

# **Fabricación y degradabilidad de biocomposites obtenidos con *Pennisetum setaceum* mediante el proceso de inyección**

**PROGRAMA DE DOCTORADO:**

**Doctorado en Ingenierías Química, Mecánica y de Fabricación**

**Autora**

Patricia del Pino Cabrera García

**Directores**

Dr. Antonio Nizado Benítez Vega

Dra. María Dolores Marrero Alemán

Mayo 2024

Las Palmas de Gran Canaria



## AGRADECIMIENTOS

---

En primer lugar, me gustaría comenzar agradeciendo a mis directores de tesis, Nizado y Mariola, quienes me brindaron la oportunidad de realizar este trabajo aun sabiendo la sobrecarga que supondría en unos años ajetreados. Gracias por todo el apoyo tanto en lo profesional como en lo personal. En aquellos momentos más complicados, no solo tuvieron buenas palabras, sino que con su ejemplo de constancia, trabajo y superación, me enseñaron el mejor camino para continuar avanzando.

Agradecer también al grupo de Fabricación Integrada y Avanzada, por compartir su conocimiento y prestarme ayuda siempre que los necesité. A la planta alta, agradecer el sentido del humor, dinamismo y característico apetito que han hecho más llevaderos los días.

Agradecer al personal del Taller de Inyección de la Industria de Plásticos de la Universidad de Zaragoza por acogerme y transmitirme conocimientos que han sido de gran utilidad para el desarrollo de este trabajo. En especial, a Jorge y Arantza por sus lecciones y consejos.

Para concluir me gustaría agradecer a toda mi familia por su apoyo incondicional. A mis padres por sus consejos y ánimos estando siempre presentes cuando me ha hecho falta, a Lean por enseñarme a cuestionarlo todo y, a Dani por motivarme a seguir y cuidarme pese a la distancia. Todos ustedes han sido una fuente de inspiración para superarme. No me olvido de Eli, Triny y Carlos quienes pese a aislarme, me ayudaban a conectar con la realidad siempre con una sonrisa. También agradecer a Inma, Emilie, Candy, Adri, a quienes ya incluyo entre mi familia: gracias por escucharme siempre que lo necesitaba. Finalmente, agradezco a mi pilar, Román, simplemente, gracias por todo.

Esta tesis doctoral ha sido cofinanciada por la Agencia Canaria de Investigación, Innovación y sociedad de la Información de la Consejería de Economía, Industria, Comercio y Conocimiento y por el Fondo Social Europeo (FSE) Programa Operativo Integrado de Canarias 2014-2020, Eje 3 Tema prioritario 74 (85%) (TESIS2020010009).

Además, se ha recibido el apoyo para el desarrollo de la investigación del proyecto Inv2Mac financiado por el Fondo Europeo para el Desarrollo Regional (FEDER), programa INTERREG MAC 2014-2020 (MAC2/4.6d/229). También se recibió apoyo del proyecto de Actualización de equipamiento para un laboratorio de caracterización de polímeros financiado por subvención directa concedida por el Cabildo de Gran Canaria, contemplado en su plan estratégico de subvenciones para la anualidad 2019, en su línea de actuación 3 (CABINFR2019-02); y del proyecto LICEM financiado por la Agencia Canaria de Investigación, Innovación y Sociedad de la Información y por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) con una tasa del 85%, en el marco del Programa Operativo FEDER Canarias 2014-2020 (EIS-2021-33).



## RESUMEN

---

El uso de plásticos petroquímicos está bastante extendido, siendo uno de los materiales más utilizados a nivel mundial. Además de requerir de combustibles fósiles para su fabricación, estos materiales contribuyen al deterioro medioambiental debido a su acumulación en los vertederos como resultado del alto volumen desechado y a su baja tasa de biodegradabilidad.

Como alternativa, en los últimos años, numerosos investigadores han trabajado en el campo de la obtención de composites con base polimérica reforzados con fibras naturales vegetales. Estos materiales se caracterizan por requerir una menor cantidad de plástico en su fabricación por lo que son más respetuosos con el medio ambiente. Sin embargo, pese a ser más ligeros y biodegradables, la compatibilidad entre la fibra natural vegetal que es hidrofílica, en contraste con la hidrofobicidad de los polímeros empleados como matriz, compromete la adhesión interfacial entre matriz y refuerzo. Como alternativa, existen tratamientos físicos y químicos que modifican estas propiedades y permiten mejorar la adhesión. Entre los tratamientos más utilizados destacan el tratamiento alcalino, con acetilo, con silano, con anhídrido maleico o con enzimas.

Las fibras vegetales más empleadas como refuerzos de materiales poliméricos provienen del lino, el cáñamo, la ortiga, el yute, el sisal y el kenaf, entre otros. Sin embargo, también se trabaja en el empleo de fibras menos comunes que estén disponibles a menor coste. La propuesta desarrollada en esta tesis consiste en el uso de fibras procedentes de plantas invasoras, concretamente el *Pennisetum setaceum*, actualmente renombrada como *Cenchrus setaceus*, considerada especie exótica preocupante en la Unión Europea. En cuanto a la matriz polimérica utilizada para la fabricación de composites, la tendencia actual es la de emplear biopolímeros como alternativa a los polímeros petroquímicos. Entre los más estudiados para esta aplicación destacan el PLA, el PVA y el colágeno, así como el PHB el PHBV, la PCL y el almidón.

El objetivo principal de la tesis es la fabricación y comparación de composites, estudiando la viabilidad de su conformación por inyección, empleando diferentes polímeros como matriz y reforzado con la fibra de la variedad *P. setaceum*. De esta forma, se conseguiría aprovechar un residuo procedente de las campañas de control y erradicación de esta especie invasora.

Para lograr el objetivo planteado se desarrollaron los siguientes objetivos específicos:

- **Tratamiento de las fibras vegetales.** Para mejorar la adhesión entre fibra y matriz y, por tanto, obtener un composite con unas buenas propiedades mecánicas, se compararon distintos tratamientos de la fibra para conseguir que disminuyera el comportamiento hidrofílico de esta.

- **Estudio de la degradabilidad de las fibras naturales.** Se estudió y comparó la degradación que sufren las fibras naturales mediante su exposición a distintos ambientes durante un cierto período de tiempo, con el propósito de determinar las condiciones óptimas de almacenamiento y conservación para su posterior procesado.
- **Formulación y obtención del composite.** Se formularon diferentes combinaciones de material compuesto variando tanto el contenido como el tratamiento previo de la fibra empleada, así como el tipo de matriz. Se trataba de analizar, por un lado, la influencia que diferentes tratamientos químicos de la fibra tenían sobre las propiedades del composite para una misma matriz plástica. Y, por otro, la posibilidad de obtención de diferentes materiales compuestos con la misma fibra aplicada a diferentes matrices termoplásticas, tanto reciclables como biodegradables. Como método de fabricación se utilizó el moldeo por inyección, por lo que se analizó la procesabilidad de las combinaciones anteriormente mencionadas, de acuerdo con los parámetros más influyentes en este tipo de procesos.
- **Caracterización de los composites obtenidos.** Para poder evaluar los composites obtenidos, se realizaron ensayos mecánicos a tracción, a flexión y a impacto, comparando los resultados obtenidos. Asimismo, también se evaluaron las propiedades térmicas y reológicas de los materiales obtenidos.
- **Estudio de la degradabilidad del composite.** Se estudiaron y realizaron varios ensayos para determinar la degradabilidad de los biocomposites en diferentes condiciones, tanto la biodegradabilidad debida a la acción de los microorganismos, como la degradación del material cuando está únicamente sometido a ciclos higrotérmicos de manera recursiva. Además, en aquellos casos en los que la matriz no era biodegradable, se evaluó la degradación de los composites tras someter a ciclos de reciclado.

Durante el desarrollo de la tesis, se evaluaron diferentes tratamientos químicos aplicados a la fibra de *P. setaceum*. Para ello se caracterizaron química y térmicamente las fibras sin tratamiento para poder comparar con las fibras tras el tratamiento. En primer lugar, se evaluó el tratamiento alcalino utilizando dos concentraciones diferentes, consiguiendo modificar la composición de las fibras al reducir las sustancias más amorfas y afines con el agua. Por otro lado, se evaluó el tratamiento con ácido acético, que únicamente modificó ligeramente la composición de las fibras eliminando los extraíbles presentes. Otro tratamiento evaluado fue el tratamiento con silano que, pese a no modificar la composición, consiguió adherir la molécula de silano a la fibra. La utilidad completa del tratamiento se evaluó tras la formulación del composite puesto que se trata de un tratamiento de acoplamiento que utiliza la molécula de silano como puente de unión entre la fibra y la matriz. Finalmente, tras someter la fibra al tratamiento combinado alcalino y silano, se obtuvo una variación de composición similar a la obtenida con el tratamiento alcalino, pero también se detectó la presencia de la molécula de silano en la fibra. En todos los casos, tras los tratamientos mencionados

anteriormente, se mejoró la resistencia térmica de las fibras, aumentando la temperatura a la que comienza la degradación de estas.

Respecto a la degradación de las fibras, se analizó la modificación en la composición de la fibra en 3 ambientes de almacenajes diferentes: almacenadas en bolsas, almacenadas al sol y almacenadas en bolsa en presencia de humedad. Tras 7 meses de ensayo, las fibras almacenadas al sol y en presencia de humedad modificaron su aspecto visual, oscureciéndose en el caso de la fibra sometida a humedad y tornándose amarillas en el caso de las fibras expuestas al sol. En el caso de la fibra almacenada en bolsa no se apreciaron diferencias visuales. Atendiendo a la composición, las fibras almacenadas en humedad sufrieron modificaciones significativas. Por todo ello, se consideró que el método óptimo de almacenaje era en bolsas sin humedad.

A la hora de formular los composites, se emplearon 3 tipos de matrices: HDPE, HDPE reciclado y PLA. Además, también se mezclaron con diferentes porcentajes de fibra, tanto tratada como sin tratar, para evaluar la influencia de los tratamientos en las propiedades del material final. Los tratamientos utilizados coincidieron con los estudiados en las fibras. La obtención de las piezas finales se llevó a cabo en dos etapas. Durante la primera etapa, se obtuvieron los pellets del composite formulado mediante el uso de una extrusora y peletizadora. Posteriormente, en la segunda etapa, se utilizó el moldeo por inyección para dar forma a la pieza final.

Todas las formulaciones de los materiales compuestos fabricados se caracterizaron empleando ensayos reológicos, químicos, mecánicos y térmicos. En el caso de ambas matrices de HDPE, se consiguió un material compuesto de hasta un 40% de fibra, cuyas propiedades mecánicas tanto a tracción como a flexión mejoraron respecto al material sin refuerzo, salvo en el caso de la deformación. De los tratamientos utilizados destacan el tratamiento combinado alcalino silano y el tratamiento alcalino, por ser los que mayores mejoras experimentaron. Por su parte, al emplear PLA como matriz, se consiguió alcanzar composites con hasta un 20% de fibra. En este caso, de manera general, las propiedades mecánicas a tracción y a flexión de los composites decayeron con respecto a la matriz sin refuerzo, no existiendo diferencias reseñables al aplicar los tratamientos seleccionados a las fibras. En todos los casos, la adición de fibra a las matrices poliméricas repercutió de manera negativa en la resistencia a impacto.

Finalmente, se realizaron ensayos de desintegración y biodegradabilidad marina, tanto en interfaz agua de mar-sedimento como en sedimento marino, para los composites con un 20% de fibra sin tratar y PLA como matriz. A raíz de los resultados obtenidos en estos ensayos se demostró que la adición de fibra fomentaba la degradación del material si se comparaba con el polímero sin fibra. Otro ensayo realizado fue la evaluación de la pérdida de propiedades tras someter los composites que utilizaban HDPE y HDPE reciclado con un 20% y 40% de fibra sin tratar, y con tratamiento alcalino a diferentes ciclos de reciclado, consiguiendo reprocesarlo hasta 5 veces.

A modo de conclusión y en base a los resultados de caracterización de composites obtenidos, la compatibilidad entre las fibras de *P. setaceum* y PLA no es tan buena como con los HDPE. Esto se evidencia en los resultados de los ensayos mecánicos, donde no se obtuvieron mejoras tan significativas como en los otros casos. Además, la aplicación de tratamiento tampoco permitió mejorar la compatibilidad. No obstante, pese a la pérdida de las propiedades mecánicas en varios casos, el uso de las fibras de *P. setaceum* para obtener un material composite empleando también PLA como matriz es viable, permitiendo obtener otras ventajas como son la reducción de cantidad de PLA necesaria y la obtención de un material más degradable que en el caso de únicamente utilizar PLA.

## ÍNDICE GENERAL

---

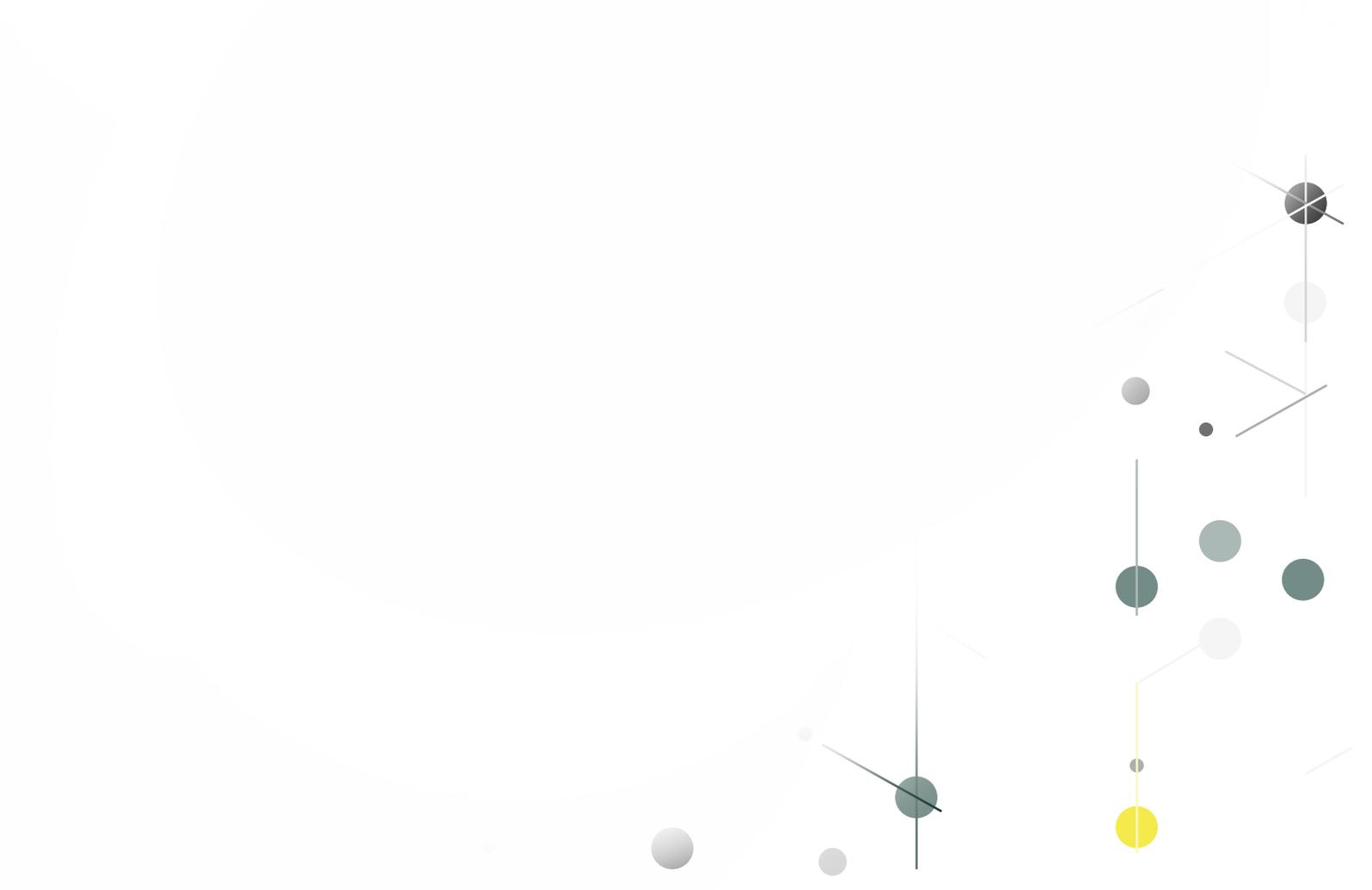
Capítulo 1: Marco de la tesis .....	1
Capítulo 2: Estado del arte.....	9
Capítulo 3: Ensayos de caracterización .....	61
Capítulo 4: Fibras.....	81
Capítulo 5: Composites.....	119
Capítulo 6: Degradación de composites .....	167
Capítulo 7: Conclusiones y líneas futuras.....	231
Anexos .....	241





# CAPÍTULO 1

## MARCO DE LA TESIS





## **CAPÍTULO 1: MARCO DE LA TESIS**

---

### **ÍNDICE CAPÍTULO 1**

1.1.	Justificación .....	5
1.2.	Objetivo .....	7
1.3.	Estructura del documento .....	8



## 1.1. Justificación

El uso de plásticos petroquímicos está bastante extendido, siendo uno de los materiales más utilizados a nivel mundial. Además de requerir de combustibles fósiles para su fabricación, estos materiales contribuyen al deterioro medioambiental debido a su acumulación en los vertederos como resultado del alto volumen desechado y a su baja tasa de biodegradabilidad. Para solucionar esta situación problemática, se plantea como alternativa un nuevo material más respetuoso con el medio ambiente y que precise de una menor cantidad de polímero para su fabricación. Por todo ello, en los últimos años, ha habido avances importantes en la comunidad científica respecto a la obtención de composites con bases poliméricas reforzados con fibras naturales.

Una de las ventajas de este tipo de materiales es que el coste de producción de las fibras naturales es menor que el de las fibras sintéticas. Además, si se comparan con los composites de fibras sintéticas, los composites de fibras naturales poseen una menor densidad, una mayor biodegradabilidad y producen una menor abrasión en los equipos utilizados durante su procesado. Dada la alta resistencia y rigidez de las fibras naturales vegetales, estas se encuentran entre las fibras naturales más utilizadas en la fabricación de composites. Sin embargo, al emplear este tipo de fibras pueden existir dificultades para conseguir una buena adhesión interfacial entre matriz y refuerzo, dado el carácter hidrofílico de las fibras vegetales en contraste con el carácter hidrofóbico de la matriz polimérica. Como alternativa, existen tratamientos físicos y químicos que modifican estas propiedades y permiten una mejor adhesión, además de alargar el tiempo de uso del material. La mejora conseguida con los tratamientos químicos es más representativa que la obtenida con los tratamientos físicos, siendo los más utilizados los tratamientos con álcali, acetilo, silano, anhídrido maleico o enzimas.

Las fibras vegetales más empleadas como refuerzos de materiales poliméricos son aquellas obtenidas de especies como el lino, el cáñamo, la ortiga, el yute, el sisal y el kenaf, entre otros. No obstante, también se está tratando de emplear fibras menos comunes de plantas que estén más disponibles a un menor coste. Por este motivo, se plantea como una alternativa el uso fibras de plantas invasoras procedentes de los residuos generados en las campañas de erradicación y control de dichas especies vegetales. Es por ello que se ha centrado la atención en la especie *Pennisetum setaceum*, recientemente renombrada *Cenchrus setaceus* y comúnmente conocida como rabogato. Esta especie vegetal es invasora en el territorio español, llegando a considerarse como especie exótica preocupante en la Unión Europea.

Pese a existir una amplia bibliografía acerca de composites con distintas matrices poliméricas empleando fibras vegetales como refuerzo, la información acerca de la fabricación de un composite utilizando fibra de la especie *P. setaceum* escasea. El *P. setaceum* es una planta originaria del nordeste de África, capaz de vivir más de 20 años, resistente a la sequía, con un rápido crecimiento y una

prolífica producción de semillas. Se trata de una planta invasora capaz de sobrevivir en distintos tipos de hábitats, pudiendo encontrarse desde Hawaii y Arizona hasta Australia, México y Sudáfrica. En la década de los 40 se introdujo en España, tanto en la Península como en las Islas Canarias, donde supone un problema en las islas capitalinas y en La Palma. Por este motivo, el Gobierno de Canarias ha publicado la Orden 2753 de 13 de junio de 2014, por la que se aprueban las Directrices técnicas para el manejo, control y eliminación del rabogato (*Pennisetum setaceum*).

Asimismo, la elección de esta especie invasora se relaciona con el proyecto en el que se integra la tesis: el proyecto Inv2Mac (MAC2/4.6d/229) desarrollado por personal investigador de los archipiélagos de Azores, Canarias y Madeira y cuyo objetivo general es la valoración de distintas plantas invasoras en la Macaronesia, entre las que se incluye el *P. setaceum*.

En cuanto a la matriz polimérica que se emplea en la fabricación de composites, la tendencia actual es la de utilizar biopolímeros como alternativa a los polímeros petroquímicos. Este material presenta múltiples ventajas ya que es biodegradable y compostable, no contribuye a las emisiones de CO<sub>2</sub> y reduce la acumulación de residuos. Sin embargo, su coste de adquisición es bastante elevado, además de ser un material sensible a la degradación térmica y tener unas propiedades mecánicas pobres comparadas con las de los polímeros a los que sustituye. Es por ello por lo que solo tiene aplicación en productos con una vida útil bastante baja. Entre los biopolímeros empleados como matriz más estudiados cabe destacar el PLA, el PVA y el colágeno, así como el PHB, el PHBV, la PCL y el almidón. La combinación de un biopolímero con fibras vegetales tiene como resultado la obtención de un biocomposite. Uno de los principales atributos de estos materiales es la degradabilidad ya que pueden perder sus propiedades en caso de estar expuesto a factores tales como la humedad, la temperatura, la radiación ultravioleta y la actividad de los microorganismos.

En base a la información de partida, se propuso un trabajo cuya innovación radica en el uso de la especie invasora *P. setaceum*, actualmente considerada un residuo procedente de las campañas de control y erradicación de especies invasoras, como refuerzo de matrices poliméricas. De esta forma, se pretende obtener y caracterizar diferentes configuraciones de materiales composites evaluando su procesabilidad mediante el método de fabricación de piezas plásticas más extendido: el moldeo por inyección. Para ello, se estudiaron y analizaron diferentes tratamientos, tales como el tratamiento con silano y con ácido acético que no se habían utilizado para este tipo de fibra. Otro aspecto diferenciador de este trabajo es el estudio de la degradabilidad del material fabricado con fibra de *P. setaceum*, pudiendo demostrar cómo el uso de fibras naturales vegetales puede ser utilizado para obtener materiales más sostenibles y amigables con el medio ambiente.

## 1.2. Objetivo

El objetivo de la tesis es la fabricación y comparación de composites, estudiando la viabilidad de su conformación por inyección, empleando distintos polímeros como matriz y reforzado con la fibra de la variedad *P. setaceum*, una especie invasora en las Islas Canarias. Con esto se contribuye al desarrollo de productos más sostenibles a la vez que se realiza un aprovechamiento de residuos biomásicos.

Para lograr el objetivo planteado se desarrollaron una serie de objetivos más concretos que se detallan a continuación:

- **Tratamiento de las fibras vegetales.** Para mejorar la adhesión entre fibra y matriz y, por tanto, obtener un composite con unas buenas propiedades mecánicas, se compararon distintos tratamientos de la fibra para conseguir que disminuyera el comportamiento hidrofílico de esta.
- **Estudio de la degradabilidad de las fibras naturales.** Se estudió y comparó la degradación que sufren las fibras naturales mediante su exposición a distintos ambientes durante un cierto período de tiempo con el propósito de determinar las condiciones óptimas de almacenamiento y conservación para su posterior procesado.
- **Formulación y obtención del composite.** Se formularon diferentes combinaciones de material compuesto variando tanto el contenido como el tratamiento previo de la fibra empleada, así como el tipo de matriz. Se trataba de analizar, por un lado, la influencia que diferentes tratamientos químicos de la fibra tenían sobre las propiedades del composite para una misma matriz plástica. Y, por otro, la posibilidad de obtención de diferentes materiales compuestos con la misma fibra aplicada a diferentes matrices termoplásticas, tanto reciclables como biodegradables. Como método de fabricación se utilizó el moldeo por inyección, por lo que se analizó la procesabilidad de las combinaciones anteriormente mencionadas de acuerdo con los parámetros más influyentes en este tipo de procesos.
- **Caracterización de los composites obtenidos.** Para poder evaluar los composites fabricados, se realizaron ensayos mecánicos a tracción, a flexión y a impacto, comparando los resultados obtenidos. Asimismo, también se evaluaron las propiedades térmicas y reológicas de estos.
- **Estudio de la degradabilidad del composite.** Se estudiaron y realizaron varios ensayos para determinar la degradabilidad de los biocomposites en diferentes condiciones, tanto la biodegradabilidad debida a la acción de los microorganismos como la degradación del material al estar únicamente sometido a ciclos higrótérmicos de manera recursiva. Además, también se evaluó la degradación de las propiedades en los composites en los que la matriz utilizada no fuera biodegradable tras someter a ciclos de reciclado.

### 1.3. Estructura del documento

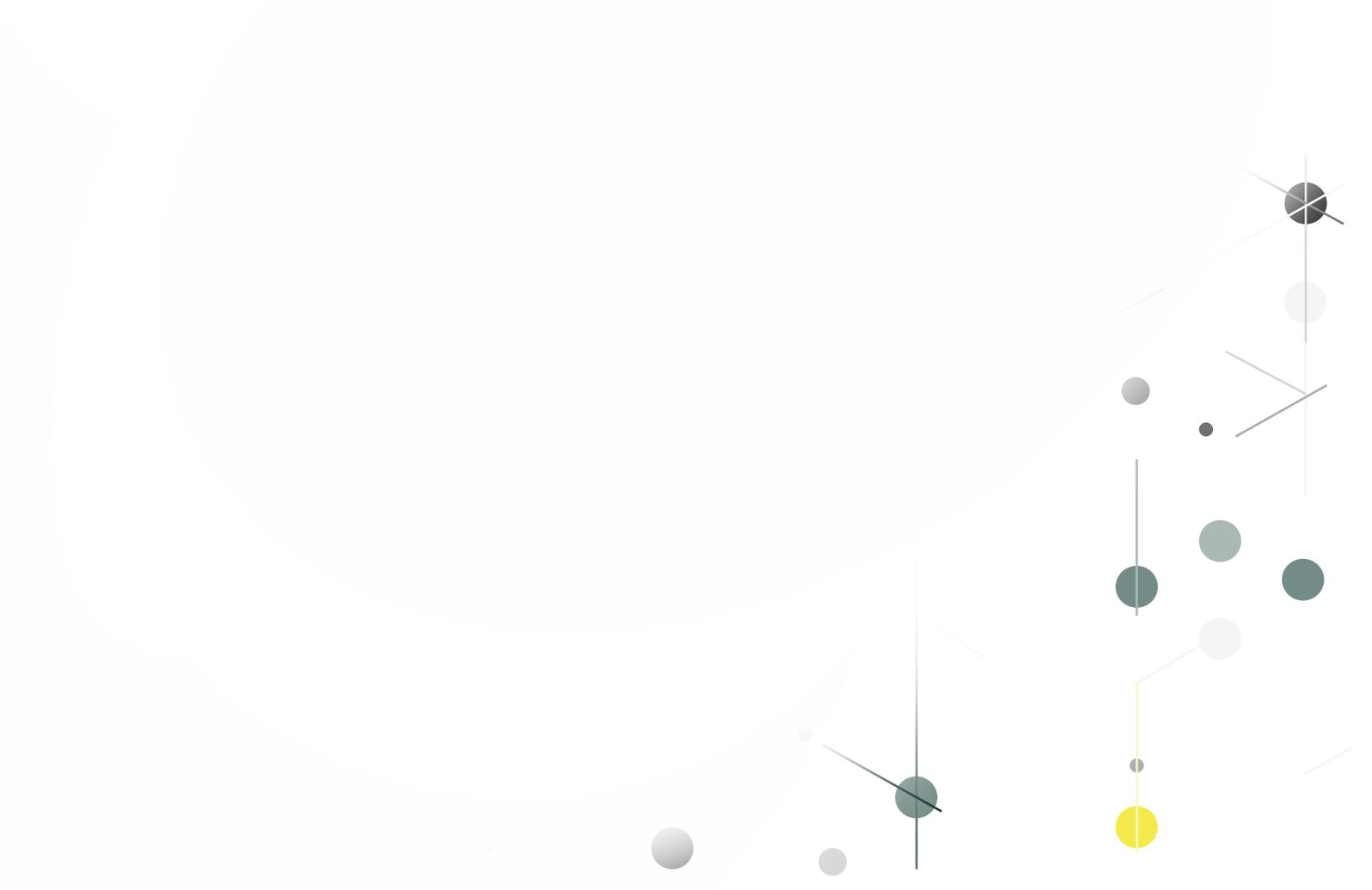
Los estudios realizados y los resultados obtenidos durante el desarrollo de la tesis se han recogido en el presente documento organizados en 7 capítulos y 1 anexo:

- **Capítulo 1: Marco de la tesis**, correspondiente al capítulo actual. En él se recoge una breve introducción para justificar el desarrollo de la tesis y la definición de los objetivos de esta.
- **Capítulo 2: Estado del arte**. En este capítulo se recopila la información más relevante encontrada sobre los estudios realizados hasta el momento tanto del uso de fibras naturales como de diferentes matrices de la formulación de composites, así como de la degradación de estos.
- **Capítulo 3: Ensayos de caracterización**. Se detallan todos los ensayos de caracterización de los diferentes materiales compuestos formulados. Esto incluye los ensayos de caracterización física, mecánica y química, además de la caracterización térmica y reológica. También se presenta la información referente a los estudios estadísticos realizados durante la elaboración de la tesis.
- **Capítulo 4: Fibras**. En este capítulo se recoge la información relativa a la fibra empleada en la fabricación del composite, desde el proceso de recolección hasta la selección de los tratamientos utilizados, englobando la extracción de la fibra y la caracterización de fibra sin tratar y tratada. Además, también se incluye un estudio sobre la durabilidad de las fibras para prever la mejor forma para su almacenaje.
- **Capítulo 5: Composites**. Como su nombre describe, en este capítulo se detalla la información referente a los composites desarrollados en la tesis, tanto de su fabricación como posterior caracterización.
- **Capítulo 6: Degradación de composites**. En el capítulo de degradación de composites se incluyen los ensayos de degradación biológica e higrotérmica de aquellos composites en los que se utilizó una matriz biodegradable. En los casos en los que la matriz utilizada no era biodegradable, se incluyó un estudio la degradación de los materiales tras estar sometido a ciclos de reciclado.
- **Capítulo 7: Conclusiones y líneas futuras**. A modo de resumen, en este capítulo se recogen las conclusiones obtenidas del resto de capítulos y, en base a las mismas, líneas futuras de investigación planteadas en las que continuar trabajando.
- **Anexos**. En esta parte del documento se recogen todos aquellos resultados adicionales que, aunque no son necesarios para la comprensión de la tesis, pueden ampliar la información de los resultados obtenidos durante la investigación al documento.



## CAPÍTULO 2

# ESTADO DEL ARTE





## CAPÍTULO 2: ESTADO DEL ARTE

---

### ÍNDICE CAPÍTULO 2

2.1.	Introducción.....	15
2.2.	Materiales plásticos .....	17
2.2.1.	Clasificación de los plásticos .....	18
2.2.2.	Propiedades de los polímeros empleados en la tesis .....	21
2.2.2.1.	Polietileno (PE).....	21
2.2.2.2.	Ácido poliláctico (PLA) .....	22
2.3.	<i>Pennisetum setaceum (Forssk.) Chiov.</i> .....	22
2.4.	Fibras naturales vegetales.....	26
2.4.1.	Constituyentes de las fibras naturales vegetales.....	27
2.4.2.	Propiedades de las fibras naturales vegetales .....	31
2.4.2.1.	Propiedades físicas .....	31
2.4.2.2.	Propiedades mecánicas .....	33
2.4.3.	Degradación de las fibras naturales vegetales .....	34
2.4.3.1.	Degradación térmica.....	35
2.4.3.2.	Absorción de humedad .....	35
2.4.3.3.	Degradación al fuego.....	35
2.4.3.4.	Degradación UV .....	36
2.4.3.5.	Degradación biológica.....	36
2.4.4.	Tratamiento de las fibras naturales vegetales .....	37
2.4.4.1.	Tratamiento físico .....	37
2.4.4.2.	Tratamiento químico.....	39
2.4.4.3.	Tratamiento biológico.....	42
2.4.5.	Extracción de las fibras naturales vegetales .....	43
2.4.5.1.	Método de extracción mecánica .....	43
2.4.5.2.	Método de extracción química.....	44
2.4.5.3.	Método de extracción mediante proceso de retting .....	44

2.5.	Fabricación de composite.....	44
2.5.1.	Extrusión.....	45
2.5.2.	Moldeo por inyección.....	45
2.6.	Degradación del composite.....	46
2.6.1.	Comportamiento del material frente a agentes externos.....	46
2.6.2.	Reciclaje .....	48
2.6.3.	Biodegradabilidad.....	48
2.7.	Referencias.....	49

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Composición de las fibras más comunes empleadas para el refuerzo de materiales poliméricos.....	30
Tabla 2.2. Propiedades físicas de las fibras naturales vegetales.....	32
Tabla 2.3. Propiedades mecánicas de las fibras utilizadas como refuerzo de composites .....	34
Tabla 2.4. Comportamiento del material frente a agentes externos .....	47
Tabla 2.5. Ensayos estandarizados para determinación de biodegradabilidad de materiales plásticos.....	49

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Consideraciones para la fabricación de un composite reforzado con fibra natural [9]..	16
Figura 2.2. Número de artículos de investigación acerca de composites y fibras naturales en ScienceDirect .....	17
Figura 2.3. Clasificación de los polímeros.....	19
Figura 2.4. Capacidad de producción global de bioplásticos en 2023. Fuente: European bioplastics [21].....	20
Figura 2.5. Planta <i>P. setaceum</i> .....	23
Figura 2.6. Distribución mundial del <i>P. setaceum</i> .....	24
Figura 2.7. Distribución del <i>P. setaceum</i> en las Islas Canarias según el Banco de Datos de Biodiversidad de Canarias [40].....	25
Figura 2.8. Clasificación de las fibras naturales vegetales [5], [18], [50]–[55].....	27
Figura 2.9. Estructura de una fibra natura. Basada en [53].....	28
Figura 2.10. Estructura química de la celulosa [52].....	28



## 2.1. Introducción

Los polímeros comúnmente conocidos como plásticos son materiales muy versátiles que destacan por su fácil procesamiento y manejo, además de por sus propiedades térmicas y resistencia mecánica y química [1]. El aumento en el consumo de estos materiales causa un incremento en la producción de residuos sólidos que se acumulan en el medio ambiente convirtiéndose en una amenaza. No solo tienen impacto visual sino que afectan a la biodiversidad y reducen la fertilidad del suelo impidiendo el crecimiento de las plantas [2]. Según PlasticEurope [3], la producción mundial de plásticos en 2021 alcanzó 390,7 millones de toneladas, siendo Europa responsable del 15% de la producción mundial. Su uso está ampliamente extendido ya que se emplea en múltiples sectores entre los que destaca el sector del embalaje, de la construcción de edificios, de la automoción y de la electrónica, entre otros. A pesar de la gran versatilidad de este material, también se suelen mezclar con fibras sintéticas, tales como la fibra de vidrio y carbono, obteniendo un material compuesto conocido como composite, con mejores propiedades para ciertas aplicaciones.

De forma general, un composite es una mezcla de materiales formado por dos o más componentes química o físicamente distintos. El primer componente es un relleno o agente de refuerzo que se encuentra de forma discontinua y, el otro componente, es una matriz compatible aglutinante que forma la fase continua. Estos dos elementos se combinan para conseguir unas características y propiedades específicas [4]. En el caso del composite formado por fibra sintética y polímero, la matriz sería el polímero y la fibra sintética el refuerzo.

Dentro del campo de los composites, se encuentran los biocomposites, que se clasifican atendiendo a tres definiciones [5]:

- Biopolímeros reforzados con fibras sintéticas, tales como fibra de carbono, fibra de vidrio o kevlar.
- Polímeros derivados del petróleo reforzados con fibras naturales.
- Biopolímeros reforzados con fibras naturales.

En la elaboración de esta tesis, se ha incentivado la investigación de biocomposites según la tercera definición mencionada, utilizando como material de refuerzo fibras naturales vegetales, con el propósito de validar materiales compuestos que permitan reducir la cantidad de plástico necesario en su formulación y crear un material más biodegradable [6].

El uso de fibras naturales vegetales como refuerzo de materiales poliméricos como alternativa a la fibra de vidrio, ofrece una serie de ventajas puesto que tienen una baja densidad, requieren de un bajo consumo energético, tienen bajo coste y, además, son menos abrasivos con los equipos de procesamiento [7]. No obstante, también presentan una mayor heterogeneidad, cuentan con

una temperatura de procesamiento limitada y muestran un comportamiento hidrofílico que impide una buena adhesión con la matriz [8].

A la hora de obtener un composite existe una serie de consideraciones a tener en cuenta (Figura 2.1). Por un lado, hay que conocer las propiedades de los componentes individuales, tanto de la matriz como de las fibras naturales, además de las particularidades del proceso de fabricación a emplear. Adicionalmente, dado que la fibra tiene un carácter hidrofílico en contraste con el carácter hidrofóbico de la matriz, se suelen utilizar tratamientos para mejorar la adhesión interfacial entre ambos elementos.

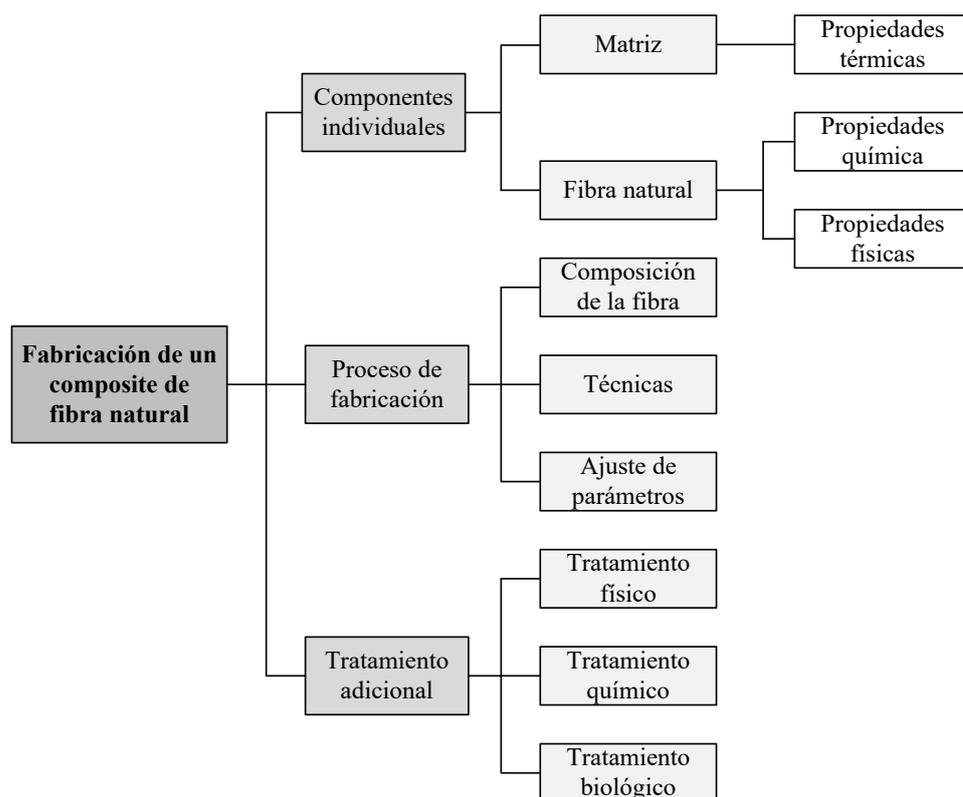


Figura 2.1. Consideraciones para la fabricación de un composite reforzado con fibra natural [9]

Existen otros factores que también afectan a las propiedades del material compuesto final entre los que destacan, la dispersión y orientación de las fibras en la matriz y la porosidad del material final. En la Figura 2.2 se muestran los resultados de la búsqueda de artículos de investigación desde el año 2000 hasta la actualidad en ScienceDirect utilizando las palabras claves *natural fiber composite*. En el gráfico se muestra cómo cada año ha ido aumentando el número de publicaciones al respecto, siendo una temática de gran interés científico en la que actualmente se continúa trabajando.



Figura 2.2. Número de artículos de investigación acerca de composites y fibras naturales en ScienceDirect

Como se mencionó anteriormente, una de las principales líneas de investigación en el campo de los composites reforzados con fibras naturales vegetales es la fibra natural que se va a emplear como refuerzo. Para el desarrollo de esta tesis se ha evaluado el uso de la fibra proveniente de la especie *Pennisetum setaceum*, recientemente renombrada como *Cenchrus setaceus* [10]. Esta planta se trata de una especie exótica preocupante para la Unión Europea por lo que, actualmente, se están promoviendo campañas de control y erradicación. Dado que los residuos obtenidos de estas campañas se acumulan en vertederos, se propone utilizar lo que actualmente es un residuo y convertirlo en un recurso que pueda ser empleado en la obtención de materiales más sostenibles.

Por todo ello, en este capítulo se presenta una recopilación de información referente a los materiales plásticos que se suelen emplear como matriz y los métodos de fabricación utilizados además de la información consultada sobre la especie vegetal empleada durante el desarrollo de la tesis doctoral. Por otro lado, se estudiarán algunos aspectos relacionados con las fibras naturales, concretamente con las fibras naturales vegetales utilizadas como refuerzo de materiales poliméricos. Finalmente, también se detallará la información disponible acerca de la degradabilidad de los materiales formulados.

## 2.2. Materiales plásticos

Los materiales plásticos son relativamente jóvenes ya que se inventaron a mediados del siglo XIX. Desde su desarrollo, y gracias a su potencial innovador ilimitado, han ofrecido soluciones a las necesidades y desafíos de la sociedad. Sin embargo, al aumentar el consumo de estos materiales también lo hace la producción de residuos sólidos. Solo un 30% de la producción de residuos plásticos generados se recicla en Europa, por lo que el 70% restante, al no ser en su mayoría biodegradables, se acumula en el medio ambiente [11]. De forma general, los residuos plásticos pueden ser partículas grandes o partículas menores de 5 mm, denominadas microplásticos. Diversos

estudios han demostrado la presencia de los microplásticos tanto en el agua embotellada como en todo el ciclo de agua urbana, habiéndose estimado que el 35% de los microplásticos acaba en el océano [12]. Estas partículas afectan negativamente a la biodiversidad. Sumado a todo lo anterior, también cabe reseñar, que la mayoría de los plásticos provienen de combustibles fósiles, por lo que su fabricación contribuye al cambio climático.

Pese a la percepción negativa, la versatilidad de este material mejora la calidad de vida de millones de personas en todo el mundo, ya que permite convertirlas en más seguras y placenteras permitiendo satisfacer necesidades tales como beber agua limpia, hacer deporte, estar conectados, disfrutar de la comodidad del hogar y la eficiencia de una movilidad limpia [13]. Por este motivo, la solución radica en abordar los desafíos a nivel global respecto al impacto negativo de este tipo de materiales.

Entre las soluciones propuestas por la Unión Europea para reducir los residuos plásticos y promover la economía circular se encuentran [11]:

- Reducir el consumo de plásticos de un solo uso, consiguiendo que para 2030 todos los envases plásticos sean reciclables.
- Prohibir a partir de 2020 los microplásticos añadidos a cosméticos, productos de cuidado personal, detergentes y productos de limpiezas.
- Aplicar normas más estrictas en productos que liberen microplásticos, tales como textiles, neumáticos, pinturas y colillas de cigarrillos.
- Prohibir a partir de 2018 ciertos plásticos de un solo uso, además de exigir a las empresas de envasado de productos que contribuyan al coste de la limpieza de los plásticos desechados.

Además, dentro de las políticas específicas para lograr aplicar estas soluciones se encuentra el abastecimiento, el etiquetado y el uso de plásticos de base biológica y el uso de plásticos biodegradables y compostables [14].

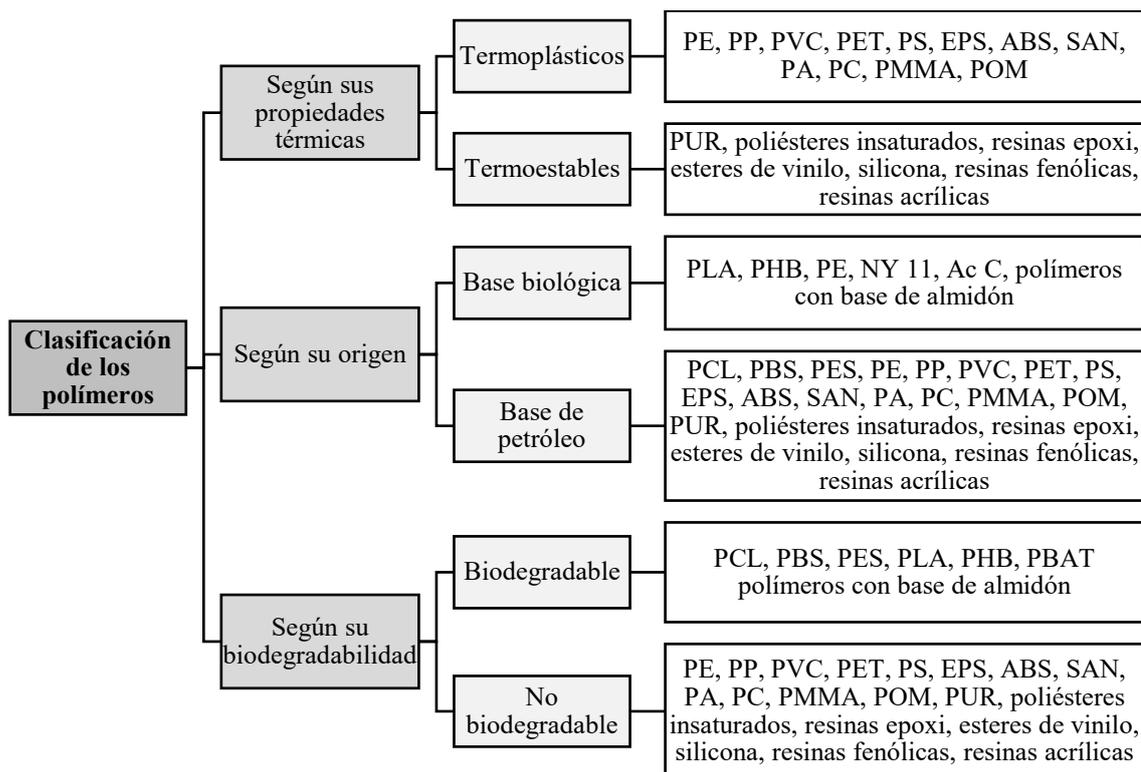
### **2.2.1. Clasificación de los plásticos**

Los plásticos se clasifican atendiendo a distintos criterios. En relación con el comportamiento térmico del material, estos se pueden dividir en termoplásticos y termoestables. Los materiales termoplásticos son aquellos que al calentarse se funden y al enfriarse se endurecen. Se trata del tipo de plástico más común y se caracteriza por requerir un menor tiempo de producción y, además, poder ser reciclados y reutilizados. Respecto a los materiales termoestables, al someterse a un calentamiento sufren un cambio químico y crean una red tridimensional, por lo que una vez se les ha dado forma ya no pueden volver a fundirse [13]. Esto conlleva que existan regulaciones

gubernamentales estrictas para su uso dada su dificultad para reciclar. Pese a ello, son polímeros con una viscosidad baja y con una alta resistencia y módulo [15].

Por otro lado, si se clasifican atendiendo al origen del material, estos se dividen en plásticos de base biológica y plásticos a base de petróleo. Cabe señalar que en el caso concreto del polietileno (PE), se ha conseguido obtener el material reemplazando los combustibles fósiles por materiales de origen biológico, por lo que se incluye en ambos grupos [16].

Finalmente, los plásticos se pueden dividir atendiendo a su descomposición en biodegradables y no biodegradables. Los plásticos biodegradables son aquellos que se descomponen por acción de los microorganismos naturales tales como hongos y bacterias [17]. Se trata de materiales respetuosos con el medio ambiente pero cuya resistencia y rigidez es baja. Por este motivo, el coste de producción de artículos con materiales biodegradables es alto, presentando complejidades en la extracción [15]. Cabe destacar dentro del grupo de materiales biodegradables, los plásticos compostables, que cumplen estándares específicos para garantizar su descomposición en condiciones de compostaje industrial y doméstico, descomponiéndose sin dejar residuos tóxicos. En la Figura 2.3 se recopilan un gran número de los polímeros que conforman cada grupo mencionado anteriormente.



\* PE: polietileno; PP: polipropileno; PVC: cloruro de polivinilo; PET: tereftalato de polietileno; PS: poliestireno; EPS: poliestireno expandido; ABS: acrilonitrilo butadieno estireno; SAN: estireno acrilonitrilo; PA: poliamida; PC: policarbonato; PMMA: polimetilmetacrilato; POM: polioximetileno; PUR: poliuretano; PLA: ácido poliláctico; PHB: polihidroxibutirato; NY 11: Nylon 11; AcC: acetilcelulosa; PCL: policaprolactona; PBS: succinato de polibutileno; PES: polietersulfona; PBAT: tereftalato de adipato de polibutileno.

Figura 2.3. Clasificación de los polímeros

Entre los polímeros sintéticos de uso más común destacan el polietileno (PE) y el polipropileno (PP), que actualmente se utilizan en la mayoría de los elementos de uso cotidiano. Sin embargo, pese a sus buenas propiedades mecánicas, no son muy apropiados para su empleo en productos de un solo uso debido a la durabilidad de este material [18]. Por este motivo, para lograr una menor contaminación medioambiental, como ya se mencionó anteriormente, se está promoviendo el uso de los biopolímeros. La palabra bioplásticos o biopolímeros se usa para referirse a dos tipos de plásticos. Por un lado, hace referencia a los plásticos de base biológica sintetizados a partir de biomasa o fuentes renovables. Por otro lado, también se conoce como bioplásticos a los plásticos obtenidos a partir de combustibles fósiles que son biodegradables [19][20]. En el caso de los materiales de base biológica, permiten reducir los combustibles fósiles necesarios en la fabricación de estos, emitiendo menos gases contaminantes durante su fabricación. Por otro lado, en el caso de los polímeros biodegradables, estos no se acumulan en el medio ambiente, aumentan la fertilidad del suelo y reducen los costes de gestión de residuos [19]. En la Figura 2.4 se muestra un gráfico de la capacidad de producción global de bioplásticos en 2023 según European bioplastics [21].

## Capacidades de producción global de bioplásticos 2023

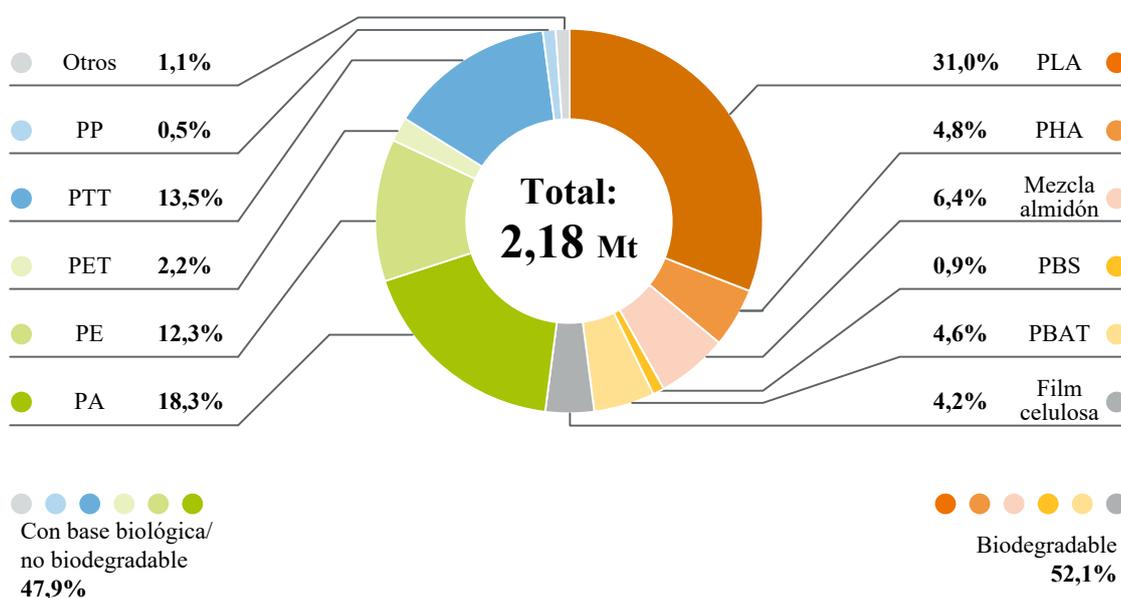


Figura 2.4. Capacidad de producción global de bioplásticos en 2023. Fuente: European bioplastics [21]

La mayoría de los biopolímeros son materiales biocompatibles, químicamente inertes, con bioactividad, alta rigidez y resistencia, y baja toxicidad. No obstante, suelen tener alto coste, ser más sensibles a la degradación térmica y tener malas propiedades mecánicas. [22]. Por este motivo, en la actualidad se implementan dos estrategias para solucionar los problemas relacionados con los biopolímeros: mezclar varios biopolímeros o reforzarlos con fibras naturales consiguiendo el doble objetivo de disminuir el coste sin que tenga repercusiones en la biodegradabilidad [23].

## 2.2.2. Propiedades de los polímeros empleados en la tesis

### 2.2.2.1. Polietileno (PE)

El polietileno es el polímero con la estructura básica más simple, ya que está constituido por cadenas de moléculas de etileno ( $C_2H_4$ )<sub>n</sub>. Pese a su simpleza, es el polímero más utilizado en todo el mundo ya que tiene un bajo coste, tiene buenas propiedades de aislamiento eléctrico, muy buena resistencia química, buena procesabilidad, tenacidad, flexibilidad y, en el caso de que se use en películas delgadas, transparencia. Este material se puede clasificar atendiendo a las temperaturas y presiones utilizadas en su método de fabricación, ya que modifican tanto la densidad como la ramificación de las moléculas. De esta forma, destacan el polietileno de ultra alto peso molecular, polietileno de alto peso molecular, polietileno reticulado, polietileno reticulado de alta densidad, polietileno de alta/media/baja/muy baja densidad, polietileno lineal de baja densidad y polietileno clorado, entre otros[24]. No obstante, los que más se comercian, son los siguientes [25], [26]:

- Polietileno de alta densidad (HDPE). Se trata de un material formado a partir de moléculas de etileno ordenadas de forma lineal, consiguiendo un material con una gran densidad, más duro y con punto de fusión alto. La densidad de este tipo de material oscila entre 0,941-0,967 g/cm<sup>3</sup>.
- Polietileno de baja densidad (LDPE). Este material está formado por una ramificación larga de los monómeros. Es el primer tipo de polietileno que se fabricó. Su densidad oscila entre 0,921-0,940 g/cm<sup>3</sup>.
- Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). En este caso, se trata de un polímero de ramificación corta, por lo que tiene propiedades y estructuras intermedias a los anteriores. Es ampliamente utilizado en la fabricación de películas. La densidad de este tipo de polietileno oscila entre 0,910-0,920 g/cm<sup>3</sup>.

Las propiedades del polietileno están muy influenciadas por la masa molar, la presencia o ausencia de ramificaciones y la cristalinidad de las moléculas.

Respecto a las aplicaciones, este material es muy versátil por lo que se puede utilizar en casi todos los sectores. Hay que destacar el uso de este material en el sector del embalaje, ya que se emplea para fabricar bolsas, bandejas y contenedores reutilizables, además de utilizarse para obtener film envolvente de alimentos. También se encuentra presente en sectores como la construcción, ya que cumple un papel fundamental en las fabricación de tuberías, en el sector de automoción, en el electrónico y eléctrico y en el deportivo [13].

### 2.2.2.2. Ácido poliláctico (PLA)

El ácido poliláctico (PLA) es el resultado de la polimerización del ácido láctico, molécula que suele ser encontrada en plantas y animales como subproducto o producto intermedio del metabolismo. La principal fuente actual para la obtención de PLA es el almidón o productos agrícolas que contengan azúcares. Esto conlleva que los productos generados de su degradación no sean tóxicos [27]. La sustancia precursora de este polímero, el ácido láctico, tiene una naturaleza quiral, es decir, existen distintas configuraciones en el espacio de la molécula: ácido L-láctico y ácido D-láctico. Por este motivo, el PLA también se puede obtener con configuraciones distintas denominadas enantiómeros. De esta forma, hay que diferenciar entre PLLA y el PDLA aunque también es usual verlo en forma de copolímero como mezcla de ambos PDLA [28].

Entre las ventajas de este material destaca su facilidad de procesado térmico en comparación con otros biopolímeros pudiendo ser conformado para obtener un film o bien, emplear los métodos de fabricación de moldeo por inyección, extrusión e hilado. Además, su fabricación también supone un ahorro energético, ya que se requiere hasta un 55% menos de energía para producir la misma cantidad de PLA que de un polímero de base de petróleo. Pese a todo, también tiene limitaciones, pues se trata de un polímero muy frágil con una baja deformación de rotura. Respecto a la tasa de degradación, es lenta y depende del tipo de PLA en cuestión, tanto del grado de cristalinidad como de la morfología y el peso molecular, entre otros factores [27].

Cuando el PLA tiene un grado de cristalinidad muy bajo es transparente, mientras que si presenta un grado de cristalinidad muy alto se convierte en opaco. Tiene una temperatura de transición vítrea de alrededor de 55 °C, por lo que su resistencia térmica es bastante baja. Sin embargo, a temperaturas inferiores a la de transición vítrea tiene un comportamiento similar al PET. Gracias a dicho parecido, el PLA tiene numerosas aplicaciones. Entre ellas destaca el uso en tres sectores claramente diferenciados: la industria de empaquetado con envases biodegradables, la industria médica y farmacéutica como material biocompatible para la fabricación de prótesis y la industria textil [27]. También, en los últimos años, su uso en forma de filamento para impresión 3D está cada vez más extendido [29].

### 2.3. *Pennisetum setaceum* (Forssk.) Chiov

La especie *Pennisetum setaceum* (Forssk.) Chiov (Figura 2.5), en adelante *P. setaceum*, ha sido recientemente renombrada como *Cenchrus setaceus* (Forssk.) Morrone. Su nombre común es rabogato, y se trata de una hierba perenne de la familia Poacea nativa del norte de África. Esta planta puede crecer rápidamente en todo tipo de suelo y alcanza hasta 130 cm de altura [30]. Las hojas son lineales, de color verde y con márgenes muy escabrosos [31]. Sus inflorescencias son panículas en

forma de espiga de color rojizo, rosado o púrpura de longitudes entre 6 y 30 cm. En cuanto al sistema radicular, se trata de un sistema fibroso que puede alcanzar los 30 cm de profundidad [32].



Figura 2.5. Planta *P. setaceum*

Acorde a su mecanismo reproductivo, se considera una especie apomítica [33], ya que puede clonarse mediante sus semillas en lugar de producirlas de forma sexual como es habitual. De hecho, las semillas que se acumulan en el suelo son viables hasta 6 años [34]. Además, esta especie vegetal utiliza una ruta metabólica C4 que permite una mayor eficiencia en el uso del agua, puesto que reduce al mínimo la fotorrespiración, desperdiciando menor cantidad de energía. Por este motivo, no solo se adapta a multitud de suelos (básicos, arcillosos, francos o arenosos,) sino que también es muy resistente a la sequía y a las altas temperaturas, habiéndose reportado que las semillas de esta planta pueden escapar al alto calor de un fuego y germinar de nuevo [35]. Además, las semillas se dispersan fácilmente con el viento así como con vehículos [36] por lo que su propagación a lo largo de las carreteras es muy característica [37]. Esta facilidad reproductiva sumada a la eficiencia de gestión de recursos ha convertido a esta planta en una especie invasora agresiva en varios lugares del mundo [38]. En el mapa de la Figura 2.6 se muestra los países en los que esta especie se considera nativa y aquellos en los que se considera una especie invasora según la información recopilada en la base de datos “*Pennisetum setaceum* (fountain grass)” publicada por CABI Compendium [39].

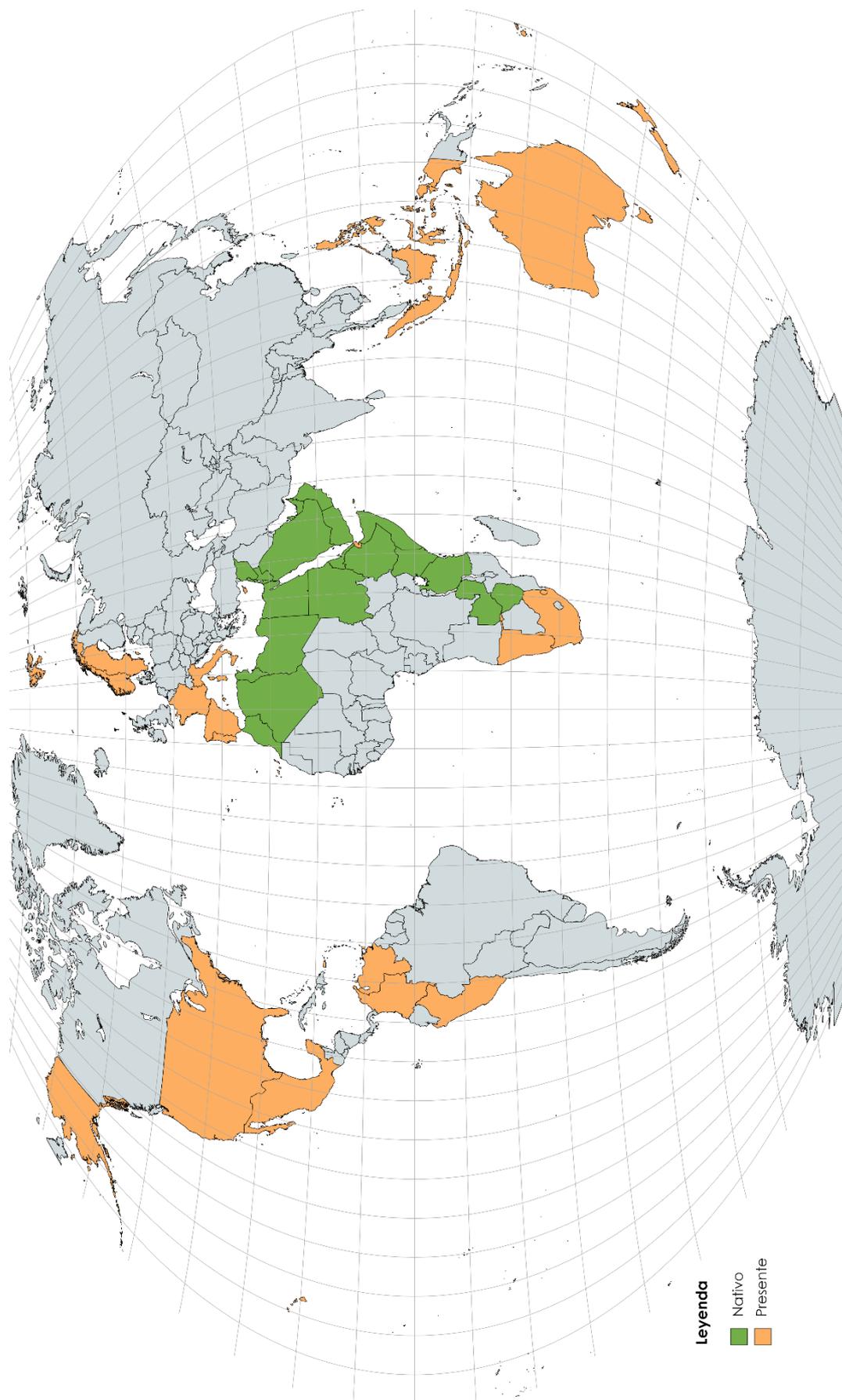


Figura 2.6. Distribución mundial del *P. setaceum*

A nivel europeo, en el Reglamento (UE) n° 1143/2014 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 22 de octubre de 2014, sobre la prevención y la gestión de la introducción y propagación de especies exóticas invasoras, se establecen los criterios para que una especie sea considerada exótica preocupante. Aparte de no ser originaria de cualquier territorio de la Unión, la especie debe ser capaz de establecer una población viable y propagarse en las condiciones de cambio climático actual. Además, debe estar demostrado científicamente que tiene efectos adversos significativos sobre la biodiversidad, el ecosistema o sobre la salud humana o la economía. Por todo el peligro que conlleva, se requiere una acción concertada a escala de la Unión Europea para prevenir su introducción, establecimiento y propagación de forma que se reduzca al máximo o mitigue de forma efectiva sus efectos adversos. Ya que la especie *P. setaceum* cumple con todos estos requisitos, ha sido incluida en la lista de especies exóticas invasoras preocupantes para la Unión Europea debido a su gran carácter invasor.

En España, esta especie se introdujo en las Islas Canarias en los años 40 como especie ornamental y se ha convertido en especie invasora tanto en la península como en Canarias, donde su impacto es bastante grave [30]. En Canarias, su dispersión descontrolada supone un problema sobre todo en las islas capitalinas y en La Palma [30], tal y como se puede observar en la Figura 2.7. Su distribución se ha registrado desde el nivel del mar hasta los 1000 m sobre el nivel del mar prevaleciendo por debajo de los 500 m [40]. Además, se ha estimado que aproximadamente el 30% de las áreas protegidas de todas las Islas Canarias cuentan con la presencia de esta especie [37]. Como medida para tratar de controlar a esta especie invasora, el Gobierno de Canarias emitió la Orden de 13 de junio de 2014 por la que se aprueban las Directrices técnicas para el manejo, control y eliminación del rabogato (*Pennisetum setaceum*) donde se establecen, paso a paso, las acciones que hay que llevar a cabo para eliminar el rabogato y evitar su propagación.

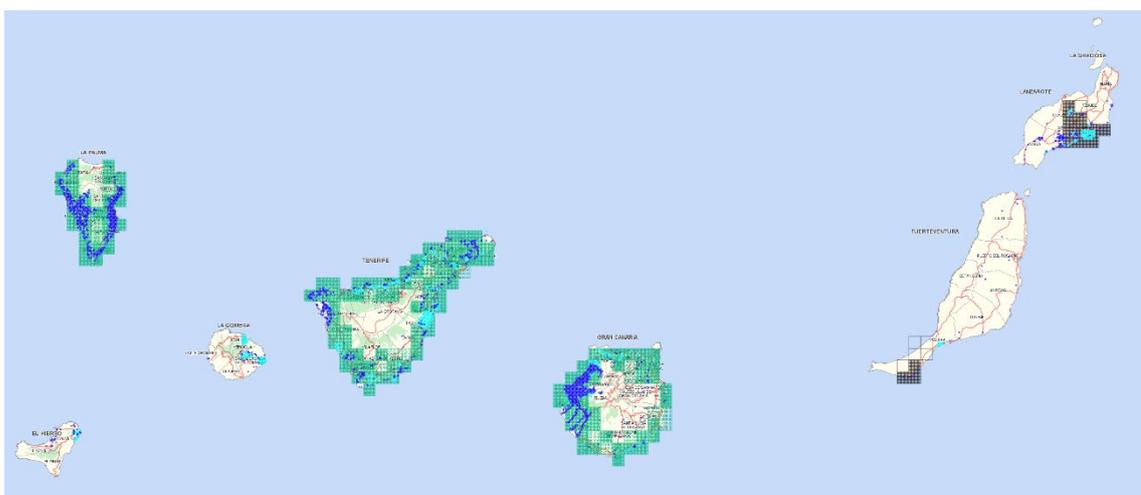


Figura 2.7. Distribución del *P. setaceum* en las Islas Canarias según el Banco de Datos de Biodiversidad de Canarias [40]

Para hacer frente a la presencia tan extendida de esta planta, se ha planteado su uso desde dos enfoques diferentes: previo a su cosechado, o posterior a su retirada. Entre las propuestas presentadas en el primer grupo, se ha investigado el cultivo de estas plantas en humedales construidos para el tratamiento de aguas residuales [41], así como la electrogénesis mediada en la rizosfera de las plantas aprovechando los compuestos liberados por la planta para mejorar el suelo durante las rizodeposiciones [32]. En cuanto al segundo tipo de uso, destaca su potencial aplicación como árido natural para morteros de cemento (hasta un 30% en peso de fibra), mediante tratamiento con agua caliente [42]. Sin embargo, este trabajo previo concluyó que se necesitaba un tratamiento químico para mejorar la compatibilidad entre el cemento y la fibra. También cabe destacar su potencial aplicación en la fabricación de adobes para construcciones modernas (hasta un 8% en peso de fibra) [43]. Finalmente, también se han llevado a cabo investigaciones para la obtención de composites por rotomoldeo con fibras de esta especie invasora, con hasta un 20% en peso de fibra [44]. En este caso se compararon los composites con fibras sin tratar con los de fibras tratadas con tratamiento alcalino 1 M, y se evaluaron las propiedades mecánicas de los composites obtenidos.

## 2.4. Fibras naturales vegetales

Las fibras naturales se definen como aquellas fibras cuyo origen está en la naturaleza, es decir, que no son sintéticas ni fabricadas por los humanos. Atendiendo al origen de las fibras naturales se pueden clasificar en minerales, animales y vegetales [5]. Actualmente, aunque este tipo de fibras son de aplicación en múltiples sectores, se continúa investigando para aumentar su uso en ámbitos tan variados como la industria textil [45], [46], la construcción [47], el sector de la medicina [48] y la industria aeroespacial [49], entre otros.

Centrando la atención en las fibras naturales de origen vegetal, estas se pueden clasificar siguiendo dos criterios. Por un lado, atendiendo a dónde se encuentran localizadas en la planta y, por otro lado, a la finalidad de la extracción. Según el primer criterio, se pueden agrupar de la forma mostrada en la Figura 2.8. Respecto al criterio de la finalidad de la extracción se distinguen dos grupos: fibras primarias y fibras secundarias. Las fibras primarias son aquellas que provienen de plantas cultivadas específicamente para la producción de fibras mientras que las fibras secundarias son aquellas que proceden de subproductos resultantes de usos primarios de la planta [50]

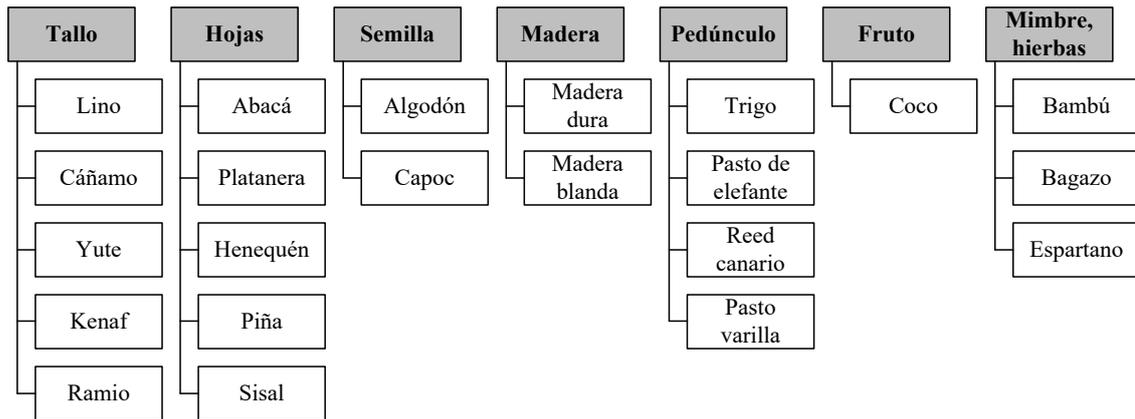


Figura 2.8. Clasificación de las fibras naturales vegetales [5], [18], [50]–[55]

### 2.4.1. Constituyentes de las fibras naturales vegetales

Las fibras naturales vegetales están constituidas fundamentalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina, así como por pectinas y otros compuestos (extraíbles y cenizas) [51]. De forma análoga, una única fibra natural puede considerarse un composite donde el refuerzo son las microfibras de celulosa y el resto de compuestos, entre los que destaca la lignina, hemicelulosa, pectinas, actúan como la matriz que permite mantener unidas las microfibras [54], [56]. Las moléculas de hemicelulosa y celulosa se relacionan mediante uniones de hidrógeno formando un material de cementación. Asimismo, la pectina y la lignina se unen con la red de celulosa y hemicelulosa y proporcionan una calidad adhesiva para mantener las moléculas unidas [4].

En la Figura 2.9 se muestra la estructura de una fibra natural vegetal. Consiste en un tubo hueco con cuatro niveles diferentes de paredes celulares: una pared celular primaria y tres paredes secundarias (designadas como S1, S2 y S3) [57]. La pared celular primaria tiene un espesor inferior a 1  $\mu\text{m}$  por lo que es bastante delgada. Respecto a las paredes secundarias, tienen menores espesores que la primaria y son los que contribuyen a las propiedades de las fibras. [52]. Cada nivel está compuesto por celulosa dispuesta en forma de microfibrillas organizadas de forma helicoidal, embebida en una matriz de hemicelulosa y lignina [50]. Cada microfibrilla tienen un diámetro del orden de 10 nm y está constituida por 30-100 moléculas de celulosa [58]. El canal abierto en el centro de la fibra se denomina lumen [18].

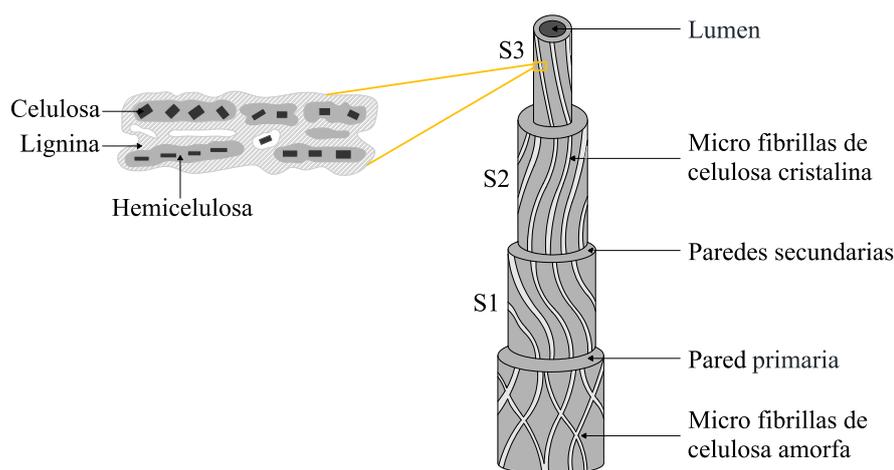


Figura 2.9. Estructura de una fibra natural. Basada en [53]

La celulosa es el componente estructural más importante de este tipo de fibras y es el responsable de proporcionar resistencia y estabilidad a las paredes celulares [9]. La mayoría de las fibras naturales vegetales suelen contener en torno al 65-70% de este compuesto [52] que está constituido por átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno [59]. Se trata de un polímero lineal sin ramificaciones que está formado por subunidades de D-glucosa unidos por uniones glucosídicas  $\beta$ -1,4 formadas con el dímero celobiosa [53] como se observa en la Figura 2.10. Los lazos de hidrógeno intra e intermoleculares a través de los grupos libres hidroxilos presentes en cada unidad repetida de la cadena de celulosa causan que la macromolécula se oriente de una manera ordenada predominantemente, por lo que se considera que es una molécula cristalina [60]. Cuando este compuesto se encuentra de forma desorganizada da lugar a regiones amorfas que reducen la cristalinidad de la celulosa [59]. De forma general, la celulosa cristalina tiene una alta resistencia a la hidrólisis mientras que la celulosa amorfa es más hidrofílica. Además, la celulosa cristalina exhibe una mayor resistencia a la degradación en ambientes alcalinos y bajo la acción de agentes oxidantes y microbios aunque en el caso de encontrarse en un ambiente ácido, se degrada convirtiéndose en azúcar soluble [60]. La celulosa se puede alterar y convertir en ésteres de celulosa tales como el acetato de celulosa, acetato propionato o butirato de celulosa, que son utilizados como compuestos principales en los termoplásticos [61].

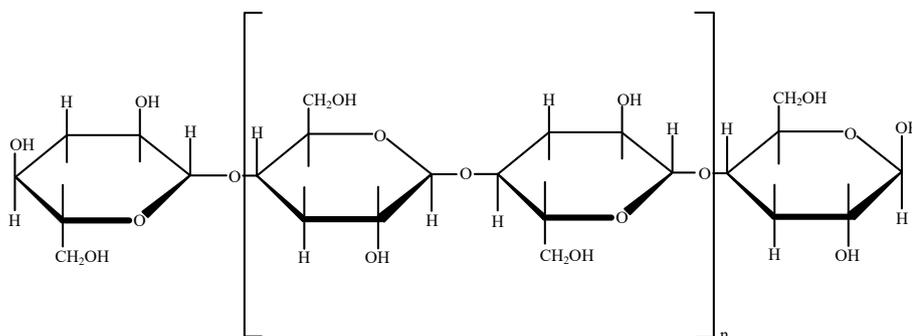


Figura 2.10. Estructura química de la celulosa. Basado en [52]

Por otro lado, las hemicelulosas son compuestos de bajo peso molecular (10-100 veces más bajo que la celulosa [60]) resultado de uniones de monosacáridos diferentes. Están formados por varios bloques que incluyen pentosas (xilosa, ramnosa y arabinosa), hexosas (glucosa, manosa y galactosa) y ácidos urónicos. Estas moléculas forman estructuras no lineales organizadas de forma aleatoria y con ramificaciones amorfas. Esto conlleva que la resistencia de la hemicelulosa sea baja, así como que sea fácilmente hidrolizable por ácidos o bases diluidos [54], [59]. En función de la finalidad que tengan en la planta se distinguen dos subtipos de hemicelulosas [62]:

- Hemicelulosas de baja hidratación, cuya función es la de estabilizar la pared celular a través de interacciones de enlaces de hidrógeno con la celulosa y la interacción covalente con la lignina. Se trata de estructuras solubles en agua debido a su estructura ramificada.
- Hemicelulosas altamente hidratadas, funcionan principalmente como un sistema de almacenamiento extracelular de energía y materia primas y como un mecanismo de retención de agua en las semillas.

Respecto a la lignina, se trata de polímeros naturales que actúan como materiales estructurales para soportar los tejidos de las plantas. Le confiere una estabilidad mecánica a la planta y su principal función es la de conectar la celulosa con la hemicelulosa, formando una barrera entre la célula de la planta. Cuando la lignina se vuelve más rígida se localiza lejos de la superficie del lumen y de las regiones porosas de la pared, manteniendo la resistencia y permeabilidad de la misma y ayudando al transporte del agua [59]. No existe una estructura real que pueda definir a la lignina ya que se trata de una sustancia heterogénea. Está compuesta de moléculas muy asimétricas y amorfas resultado de la polimerización por deshidrogenación (lignificación) facilitada por enzimas que da como resultado un material con enlaces carbono-carbono y carbono-éter, de monómeros fenilpropano además de tres monómeros de alcohol cinámico: alcohol p-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico. La proporción de cada monómero difiere según la especie vegetal de la que se origina [63]. Es una sustancia hidrofóbica por naturaleza, por lo que le permite transportar agua y algunos nutrientes[63]. Además debido a los anillos aromáticos, es resistente al ataque de la mayoría de los microorganismos y patógenos puesto que estas estructuras son resistentes a los procesos anaeróbicos y la rotura aeróbica de la lignina es lenta [54], [59], [60].

Otro componente de las fibras son las pectinas, las cuales son heteropolisacáridos compuestos por unidades de ácido poligalacturónico capaces de disolverse en agua cuando se neutralizan en ambientes alcalinos [60]. Se encuentra contenida en las paredes celulares primarias de las plantas y tiene un peso molecular de entre 60-130000 g/mol. Su principal función en la planta es conferirle flexibilidad [6].

Finalmente, los aceites y ceras son sustancias que protegen a la fibra [54]. Las ceras consisten en diferentes tipos de alcoholes y, junto con los aceites, cubren la superficie de la fibra [6]. Son insolubles en agua y en ácidos orgánicos [60].

En la Tabla 2.1 se muestra una recopilación de las composiciones de las fibras más comunes utilizadas como refuerzo de materiales poliméricos. En ella se muestra el rango con el valor mínimo y máximo del conjunto de datos recopilados. Cabe destacar que, en algunos casos, se recogieron valores atípicos por lo que el rango mostrado es bastante grande. Para minimizar el impacto de estos valores atípicos, individualmente, cuando los datos de cada una de las referencias se mostraban en rango, se determinaba el valor medio de este, mientras que, si los autores solo aportaban un valor absoluto, se mantenía. Entre paréntesis se muestra el valor medio total de todos los valores medios recogidos para cada parámetro. Por esta razón, el valor medio de cada compuesto que se muestra entre paréntesis en la tabla, en algunos casos, no se corresponde con el valor medio del rango del conjunto. El hecho de que distintos autores hayan realizado caracterización de un tipo de fibra concreto y hayan obteniendo diferentes valores se debe a múltiples factores entre los que destacan, el lugar de cultivo y la absorción de nutrientes durante la vida de la planta [64].

Tabla 2.1. Composición de las fibras más comunes empleadas para el refuerzo de materiales poliméricos

Tipo de fibra	Lignina (%)	Hemicelulosa (%)	Celulosa (%)	Pectinas (%)	Ceras (%)	Referencia
Lino	1,0-5,0 (2,3)	14,0-21,0 (18,3)	60,0-85,0 (70,7)	0,9-15,0 (2,8)	1,0-6,0 (3,2)	[53], [55], [65]–[72]
Cáñamo	2,0-13,0 (5,5)	0,9-22,4 (15,8)	55,0-90,0 (70,8)	0,8-3,0 (1,2)	0,8-6,2 (1,6)	[53], [55], [65]–[72]
Yute	9,0-26,0 (14,0)	12,0-24,0 (17,0)	41,0-72,0 (63,0)	0,2-2,3 (0,9)	0,5-2,0 (1,0)	[55], [65]–[73]
Kenaf	9,0-22,7 (16,4)	8,0-25,0 (17,8)	28,0-89,0 (55,2)	0,6-5,0 (2,2)	0,8-1,0 (0,8)	[53], [55], [65]–[68], [71], [72]
Ortiga	4,0-5,4 (4,7)	4,0-10,0 (6,5)	86,0	0,6	3,1-4,0 (3,6)	[58], [68], [72]
Sisal	7,0-13,5 (9,6)	10,0-24,0 (13,3)	47,0-78,0 (67,3)	1,2-14,0 (8,3)	2,0	[53], [55], [66], [68], [69], [71]–[74]
Bambú	5,0-31,0 (24,8)	11,4-30,0 (25,8)	24,0-54,6 (36,1)	1,0	1,0-10,0 (6,3)	[55], [65]–[67], [71], [72]
Coco	40,0-46,0 (43,1)	0,2-20,0 (2,3)	31,0-45,6 (39,1)	1,8-16,0 (4,2)	0,0-6,0 (3,5)	[55], [65]–[69], [71]
Ramio	0,4-9,1 (1,3)	5,0-16,7 (11,8)	61,8-91,0 (74,2)	0,3-2,0 (1,4)	6,0	[53], [55], [66]–[68], [70]–[73]
Hoja de piña	8,0-12,0 (10,5)	4,0-20,0 (11,3)	70,0-83,0 (77,3)	2,0-4,0 (3,0)	1,0-2,0 (1,5)	[53], [68], [71], [72]
Abacá	5,0-19,0 (10,1)	15,0-25,3 (20,5)	56,0-68,0 (61,2)	0,5-1,0 (0,8)	1,0-3,0 (3,0)	[53], [55], [65]–[68], [70], [72]
Algodón	0,7-1,6 (1,0)	1,0-5,7 (3,5)	73,6-98,0 (86,8)	0,0-6,0 (2,8)	0,4-9,0 (3,0)	[55], [66], [68], [71], [72], [75]

## 2.4.2. Propiedades de las fibras naturales vegetales

Para poder caracterizar la fibra no basta con conocer la composición química, sino también se deben tener en cuenta sus propiedades físicas y mecánicas. Aquí tiene especial relevancia la procedencia de la fibra atendiendo a la clasificación descrita en la Figura 2.8, puesto que sus propiedades deben ir acorde de a su función en la planta [66].

### 2.4.2.1. Propiedades físicas

Entre las propiedades físicas de las fibras naturales vegetales hay que destacar la humedad, la densidad y la morfología, además de la longitud, el diámetro y la porosidad. Todos estos parámetros, además de caracterizar a la fibra, afectan a la relación entre fibra y matriz de los composites.

A nivel morfológico, un único filamento de fibra natural vegetal tiene un diámetro del orden de 10  $\mu\text{m}$  [58], pero cuando se habla de fibra natural vegetal para refuerzo de composite, se hace referencia a haces de fibra, es decir, una gran cantidad de elementos fibrosos a lo largo de una matriz de lignina y hemicelulosa. Estos haces no tienen una sección regular pero se consideran circulares a efectos de cálculo del diámetro [76]. El diámetro de la fibra depende del método de extracción empleado [9], motivo por el que la dispersión de los diámetros obtenidos por los investigadores es tan amplio, como se muestra en la Tabla 2.2. En líneas generales, las fibras con un diámetro menor mejoran las propiedades finales del composite obtenido. Esto es debido a que un diámetro mayor conlleva un aumento de la sección, lo que tiene como consecuencia un aumento de defectos donde se concentra la tensión [9]. Respecto a la longitud de la fibra, es uno de los principales parámetros que determina las propiedades y la procesabilidad de las fibras para su uso en la fabricación de un composite [77]. Este parámetro depende tanto de la especie como del método de extracción que se emplee, siendo las fibras de sisal y agave americana de las más largas alcanzando distancias de hasta 2,8 m [78]. El valor de este parámetro debe ser superior a la longitud crítica, parámetro que indica la longitud mínima de una fibra para fabricar un composite de un determinado material empleando un proceso de fabricación concreto [9]. La longitud crítica se trata de la longitud necesaria para que la transferencia de carga desde la matriz polimérica hasta la fibra sea efectiva [79]. Para terminar de caracterizar morfológicamente las fibras naturales vegetales, se debe tener en cuenta la porosidad del material, es decir, la fracción de volumen de huecos sobre el volumen total del material [80].

Otro parámetro característico de las fibras naturales vegetales es la densidad. Una de las ventajas del uso de estas fibras como refuerzo de materiales composites frente a las fibras sintéticas es que la densidad es mucho menor. El valor común de densidad de las fibras oscila entre

1,2 - 1,6 g/cm<sup>3</sup> [52], llegando a conseguir valores por debajo de la densidad del agua como se muestra en la Tabla 2.2.

El contenido en humedad de la fibra natural vegetal se encuentra entre el 8 y el 12,6% [18]. También existen valores fuera de este rango como se muestra en la Tabla 2.2 (obtenida siguiendo el mismo procedimiento que la Tabla 2.1 del apartado 2.4.1 Constituyentes de las fibras naturales vegetales). Este es el caso de la fibra de ortiga que alcanza el 17% de humedad y de la fibra de algodón que tiene un 1%. No obstante, de forma general, las fibras tienen un alto contenido en humedad que dificulta la adhesión interfacial entre fibra y matriz y, por tanto, empeora las propiedades finales del material. Ello conlleva que sea uno de los parámetros que impliquen más inconvenientes para la aplicación propuesta.

Tabla 2.2. Propiedades físicas de las fibras naturales vegetales

Tipo de fibra	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Diámetro (µm)	Humedad (%)	Referencia
Lino	1,40-1,53 (1,47)	12,0-600,0 (167,3)	8,0-12,0 (10,0)	[18], [52], [81], [82], [55], [58], [61], [65], [69], [70], [72], [74]
Cáñamo	1,40-1,60 (1,48)	25,0-600,0 (215,4)	8,0	[8], [52], [83], [84], [55], [58], [61], [69], [70], [72], [81], [82]
Yute	1,15-1,50 (1,36)	20,0-350,0 (103,0)	8,0-12,0 (10,0)	[15], [18], [72]–[74], [80]–[85], [52], [55], [58], [61], [65], [68]–[70]
Kenaf	0,60-1,50 (1,14)	45,8-400,0 (173,8)	-	[55], [58], [68], [70], [74], [81], [83]–[85]
Ortiga	1,51-1,60 (1,54)	25,0-40,0 (32,5)	11,0-17,0 (14,0)	[58], [68], [72], [74]
Sisal	1,30-1,50 (1,42)	8,0-500,0 (160,7)	11,0	[8], [15], [72]–[74], [80]–[85], [18], [52], [55], [58], [61], [68]–[70]
Bambú	0,60-1,25 (0,91)	25,0-125,0 (57,2)	-	[15], [55], [56], [58], [61], [68], [74], [81]
Coco	1,15-1,50 (1,24)	10,0-460,0 (219,7)	10,0	[15], [18], [80], [81], [83], [85], [52], [55], [58], [68]–[70], [72], [74]
Ramio	1,00-1,55 (1,44)	20,0-280,0 (80,5)	-	[52], [55], [83], [58], [68], [70], [72]–[74], [80], [82]
Hojas de piña	0,80-1,60 (1,41)	5,0-300,0 (58,7)	-	[52], [55], [56], [58], [68], [72], [74], [76], [80], [84]
Abacá	1,50	10,0-30,0 (20,0)	-	[55], [58], [68], [72], [74]
Algodón	1,21-1,60 (1,49)	10,0-378,0 (65,2)	1,0	[18], [52], [74], [82]–[84], [55], [56], [58], [61], [67], [68], [70], [72]
Fibra de vidrio	2,50-2,60 (2,53)	9,8-17,0 (13,4)	-	[15], [18], [74], [81], [83], [84], [52], [55], [56], [58], [61], [68]–[70]

### 2.4.2.2. Propiedades mecánicas

Se entiende por propiedades mecánicas aquellas relacionadas con el comportamiento del material durante la acción de cargas. Al contrario que en el caso de las fibras sintéticas, las fibras naturales presentan una gran variabilidad en las propiedades mecánicas debido a diversos factores tales como el tipo de fibra, la variabilidad de una fibra a otra debido a que cada espécimen se ve afectado y modificado por las condiciones a las que se ha expuesto durante su vida [59], y el estado de la fibra tras el proceso de extracción [50]. En la Tabla 2.3 se muestra una recopilación de las propiedades mecánicas de las fibras vegetales más utilizadas y las de la fibra de vidrio, siguiendo la misma metodología que la descrita para la Tabla 2.1 del apartado 2.4.1 Constituyentes de las fibras naturales vegetales. Aunque la resistencia de las fibras naturales es baja si se compara con la de las fibras sintéticas, el módulo de elasticidad y la elongación de rotura de las fibras naturales muestra la posibilidad de emplear estas fibras para remplazar a las fibras sintéticas en los composites poliméricos [4].

Según Azwa et al. [54], las propiedades mecánicas de las fibras naturales vienen determinadas por el espesor de la pared secundaria, viéndose bastante influenciado por el contenido en celulosa [9]. No obstante, otro de los parámetros más importantes que afectan a estas propiedades es el ángulo micro fibrilar, que se define como el ángulo que forman las microfibras con el lumen [54]. Dado que las fibras naturales presentan regiones amorfas, este parámetro se ve comprometido disminuyendo la cristalinidad de las fibras y modificando las propiedades mecánicas [81]. Asimismo, la presencia de hemicelulosa y lignina puede causar un entrelazamiento de las fibras de celulosa cristalina, por lo que la resistencia aumenta al disminuir el contenido de estos compuestos [60].

Teóricamente, la celulosa tiene un módulo elástico de 140 GPa, estimado utilizando la difracción de rayos X. Este valor aumenta en el caso del cálculo considerando la estructura química del cristal, la resistencia de los enlaces covalentes y el estiramiento de los enlaces con hidrógeno. Sin embargo, de forma experimental, los valores del módulo elástico son menores debido a que la fibra no es cristalina al 100% [59].

En general, las propiedades mecánicas de fibras que pertenecen al mismo grupo son similares, siendo el grupo de fibras bastas el que tiene una resistencia y un módulo de elasticidad alto (700 MPa y 70 GPa, respectivamente). En el caso de las fibras de hojas, el valor de la resistencia es alto (300-700 MPa) pero el módulo de elasticidad es bajo (10-30 GPa) y en el caso de las semillas, ambos son bajos (100-500 MPa la resistencia y 15 GPa el módulo de elasticidad) [50].

Tabla 2.3. Propiedades mecánicas de las fibras utilizadas como refuerzo de composites

Tipo de fibra	Resistencia a tracción (MPa)	Módulo de elasticidad (GPa)	Elongación de rotura (%)	Referencia
Lino	343-2000 (951)	26,5-103,0 (52,6)	1,2-4,0 (2,3)	[18], [52], [74], [81], [82], [55], [58], [61], [65], [68]–[70], [72]
Cáñamo	270-900 (692)	10,2-90,0 (62,7)	1,0-4,8 (2,2)	[8], [18], [74], [81]–[84], [52], [55], [58], [61], [68]–[70], [72]
Yute	29-800 (637)	0,1-78,0 (24,4)	1,0-14,0 (2,0)	[15], [18], [72]–[74], [80]–[85], [52], [55], [58], [61], [65], [68]–[70]
Kenaf	163-1527 (744)	2,9-60,0 (44,4)	1,5-12,4 (3,3)	[18], [52], [85], [55], [58], [68], [70], [74], [81], [83], [84]
Ortiga	650-650 (650)	1,7-128,0 (40,6)	1,7-1,7 (1,7)	[15], [18], [52], [55], [58], [68], [72], [74]
Sisal	31-900 (517)	8,9-87,3 (24,8)	2,0-14,8 (5,1)	[8], [15], [72]–[74], [80]–[86], [18], [52], [55], [58], [61], [68]–[70]
Bambú	140-800 (332)	6,0-36,0 (18,2)	0,6-25,0 (5,8)	[15], [55], [56], [58], [61], [68], [74], [81], [87]
Coco	15-327 (178)	2,2-6,0 (4,8)	15,0-51,4 (28,3)	[15], [18], [81], [83], [85], [52], [55], [58], [68]–[70], [72], [74]
Ramio	205-1000 (612)	19,6-128,0 (68,5)	1,2-4,0 (2,8)	[18], [52], [83], [55], [58], [68], [70], [72]–[74], [82]
Hojas de piña	170-1627 (854)	1,4-82,5 (53,6)	0,8-14,5 (6,0)	[18], [52], [84], [55], [56], [58], [68], [72], [74], [76], [80]
Abacá	400-980 (624)	6,2-61,1 (57,6)	1,0-10,0 (5,6)	[18], [55], [58], [68], [72], [74]
Algodón	200-800 (466)	1,1-13,0 (8,3)	0,3-12,0 (6,9)	[18], [52], [74], [82]–[84], [55], [56], [58], [61], [67], [68], [70], [72]
Fibra de vidrio	1200-3500 (2811)	63,0-76,0 (71,0)	0,5-4,8 (2,9)	[15], [18], [74], [81], [83], [84], [52], [55], [56], [58], [61], [68]–[70]

Cabe destacar que las propiedades físicas y mecánicas están interrelacionadas entre ellas. Prueba de ello es que las fibras con una porosidad alta permiten una mayor absorción del agua [88]. Esta agua es capaz de penetrar en las regiones amorfas de la celulosa y eliminar los enlaces de hidrógeno por lo que, tanto el valor del módulo de elasticidad como el de resistencia a tracción, serán menores [59].

### 2.4.3. Degradación de las fibras naturales vegetales

Uno de los principales impedimentos del uso de fibras naturales vegetales en la industria es que son muy susceptibles de degradarse. El proceso de degradación se puede acelerar por varios factores como son el ambiente húmedo, la inmersión en agua, la influencia de bacterias, hongos, insectos, la radiación UV, la exposición al fuego o la descomposición debido a altas temperaturas [89].

De forma individual, cada compuesto presente en las fibras naturales vegetales no se ve alterado de la misma forma frente a los distintos factores. Respecto a la lignina, esta es susceptible

de degradación en presencia de radiación UV y si se expone al fuego. Por otro lado, la hemicelulosa es la responsable de la degradación térmica y de humedad, además de la biológica, que también comparte con la celulosa más amorfa [54].

#### **2.4.3.1. Degradación térmica**

La degradación térmica de la fibra es uno de los principales problemas a la hora de utilizar las fibras naturales vegetales como refuerzo de materiales poliméricos. Esto se debe a que, para la fabricación del material, suele ser común el empleo de métodos de fabricación que incluyan el fundido de los materiales poliméricos a altas temperaturas. La degradación térmica de las fibras vegetales suele tener lugar en torno a los 200 °C aunque depende de las proporciones de los constituyentes y del tiempo que esté expuesta la fibra a la temperatura [59].

El proceso de degradación térmica comienza por las regiones amorfas. De forma individual, la hemicelulosa comienza a degradarse a partir de 180 °C, mientras que la celulosa se degrada a 240 °C y la lignina a 280 °C [90]. En base a esta información, cabe esperar que las fibras que tengan un mayor contenido en hemicelulosa y celulosa amorfa comiencen a degradarse a menor temperatura. No obstante, se debe tener en cuenta que, al estar todos los compuestos mezclados, la degradación de cada tipo de fibra será el resultado de los fenómenos que coexisten.

#### **2.4.3.2. Absorción de humedad**

La composición de las fibras naturales vegetales permite absorber la humedad del ambiente, siendo este un factor importante en la degradación de las fibras [81] ya que fomenta la acción de los microorganismos y la pérdida de propiedades físicas [91]. Por este motivo, la aplicación de los materiales reforzados con fibras naturales vegetales está condicionada a conseguir reducir este parámetro [92].

La absorción de humedad altera las dimensiones de las fibras, por lo que, en caso de que se usen para la fabricación de composites con humedad, puede derivar en una interfaz entre fibra y matriz bastante débil que no permita la transferencia efectiva de cargas y fomente el deterioro del material final [71].

#### **2.4.3.3. Degradación al fuego**

Las fibras naturales vegetales tienen varias flamabilidades debido, en parte, a las diferencias existentes en su composición química. De esta forma, las fibras con un mayor contenido en celulosa

son más inflamables que aquellas con un alto contenido en hemicelulosa. No obstante, la formación de llama es mejor en el caso de un alto contenido en lignina. Por otro lado, la presencia de sílice o cenizas es indicador de una mejor resistencia al fuego de la fibra [58].

Para analizar la degradación al fuego se suele estudiar el color de la llama, si la fibra continúa quemándose cuando se elimina la llama y el olor que se desprende [78]. Como solución para mejorar la resistencia al fuego se contempla la opción de añadir diferentes retardantes de llama [74].

#### **2.4.3.4. Degradación UV**

La degradación UV, o fotodegradación, se debe fundamentalmente a que la fotorradiación en la superficie del material puede interrumpir los enlaces químicos y causar decoloración y deterioro de propiedades físicas y mecánicas. En el caso de las fibras naturales vegetales, esta degradación se produce debido a la absorción de la radiación UV por parte de la lignina presente, que desarrolla estructuras quinoides a partir de los compuestos aromáticos de la lignina, reacciones de Norrish y reacciones fotoquímicas. Tras someter a degradación UV, las fibras se quedan amarillentas, ya que se forman grupos cromóforos, quinonas, ácidos carboxílicos y radicales hidroperoxi como resultado de las reacciones fotoquímicas. Estos compuestos son los responsables del color amarillo característico del papel asociado con el envejecimiento [54].

Finalmente, cabe destacar que en aquellos casos en los que la fibra se encuentre en presencia de humedad o microorganismos, la radiación UV puede acelerar el procesos de degradación de la fibra [93].

#### **2.4.3.5. Degradación biológica**

Las fibras naturales vegetales son fácilmente atacables por una variedad de microorganismos a una alta humedad y temperatura, que fomentan la aparición de mohos y podredumbre [52], [94]. Entre los principales responsables de la degradación biológica se encuentran el grupo hidroxilo y los grupos que contienen oxígeno, puesto que tienen la tendencia de atraer moléculas de agua a través de enlaces de hidrógeno causando el hinchamiento de las células. Como resultado, las fibras se exponen a ataques microbianos que degradan la celulosa, comenzando por la celulosa amorfa, causando un aumento de la cristalinidad de la fibra. A medida que aumenta el tiempo de degradación, también se produce una reducción de la resistencia [95].

A partir de la descomposición de la celulosa debido a la acción bacteriana se pueden obtener tres tipos de productos distintos: material de células bacterianas, limo de polisacáridos extracelulares producidos por la bacteria y productos metabolizados, como son el dióxido de carbono, metano,

ácidos orgánicos y alcoholes. En el caso de las fibras únicamente constituidas por celulosa, estas se pueden degradar completamente de forma rápida, sin embargo, las fibras que contienen lignina son más resistentes a los microorganismos [96]. Para minimizar la degradación por acción de los microorganismos una de las estrategias que se suele emplear es tratar de reducir los grupos hidrofílicos bloqueando el radical libre hidroxilo mediante la aplicación de tratamientos de copolimerización por injerto y con silano [97].

#### **2.4.4. Tratamiento de las fibras naturales vegetales**

Para mejorar la durabilidad de la fibra y la adhesión de la fibra con la matriz se utilizan diferentes tratamientos de las fibras [59], tanto físicos, como químicos y biológicos [68].

Los tratamientos físicos contribuyen a la limpieza de la superficie y mejoran las características superficiales consiguiendo una mejor unión fibra-matriz [98], [99]. Sin embargo, tienen la desventaja de necesitar un equipo sofisticado [100]. Por otro lado, los tratamientos químicos emplean agentes químicos para modificar la composición química y las propiedades de la superficie de las fibras naturales. Dependiendo del agente químico empleado se puede eliminar la capa límite débil, producir un cambio de acidez a alcalinidad en las fibras o construir una capa resistente y flexible encima de la fibra. Por su parte, en el caso de los tratamientos biológicos, se utilizan enzimas para reaccionar con las fibras naturales y cambiar las propiedades [68].

Comúnmente, todos los tratamientos que se mencionan en este apartado mejoran las propiedades del composite final. Sin embargo, debido a la gran variabilidad que existe de una fibra a otra, es necesario un estudio detallado para cada caso que incluya el análisis de las condiciones del tratamiento, la duración del mismo, así como posibles combinaciones de tratamientos. Los resultados no dependen exclusivamente de la proporción de los constituyentes en las fibras, ya que el tipo de celulosa en las fibras también afecta a dichos resultados.

##### **2.4.4.1. Tratamiento físico**

###### **2.4.4.1.1. Descarga por corona**

El tratamiento por corona utiliza el plasma generado por la aplicación de un alto voltaje a dos electrodos reforzados con aluminio separados por un cuarzo espaciador dieléctrico. Todo ello a baja temperatura y presión atmosférica [65], [68]. Tras la aplicación del tratamiento, se consigue reducir las impurezas de la superficie [57]. Entre las desventajas de este tipo de tratamiento destaca que las fibras tratadas por corona tienen diferentes propiedades puesto que el tratamiento superficial no se realiza de manera homogénea a lo largo de toda la fibra [67].

#### **2.4.4.1.2. Tratamiento por descarga de plasma**

El tratamiento por descarga de plasma se emplea para eliminar las impurezas de la superficie de la fibra vegetal mediante descargas en una atmósfera dieléctrica [57]. Su funcionamiento es similar al tratamiento por corona salvo que se emplea una cámara de vacío con una proporción de gas molecular determinada para mantener la presión y la composición del gas apropiadas [65]. Actualmente, el gas más común para este tratamiento es el oxígeno, aunque se está trabajando en el desarrollo del proceso con otros gases. Tras las descargas, se produce un cambio en los electrones, iones y radicales de la superficie de la fibra [67] cuyo resultado es una mejora en la hidrofobicidad de las fibras, así como en la resistencia térmica. Por consiguiente, la resistencia interfacial entre fibra y matriz aumenta y se consigue un composite con propiedades finales mejores [101].

#### **2.4.4.1.3. Irradiación UV al vacío**

Se trata de una técnica relativamente nueva que se emplea para eliminar las impurezas de las fibras. Durante el tratamiento, las fibras se introducen en una cámara de acero inoxidable y se irradia con radiación UV [57]. Aunque la radiación degrada la fibra, considerando que la lignina es la que capta más radiación, tal y como se explicó en el apartado 2.4.3.4, la lignina puede actuar de protector del resto de componentes celulósicos y evitar una fotodegradación excesiva si no se emplean tiempos largos de tratamiento. Tras la aplicación de este tratamiento se consigue mejorar la humectabilidad de la fibra [99].

#### **2.4.4.1.4. Tratamiento con ozono**

El tratamiento con ozono se basa en la oxidación de la superficie de la fibra mediante la circulación del gas de forma continua [57]. Este tratamiento es capaz de oxidar la lignina y la hemicelulosa presentes en las fibras para producir compuestos solubles de bajo peso molecular de una forma ecológica [87]. Sin embargo, la aplicación de este tratamiento se continúa investigando ya que se han publicado resultados sobre el tratamiento de fibras de yute, sisal y hojas de maíz en los que, aunque se demostró que el contenido en celulosa de la fibra aumentaba, también lo hacía el comportamiento hidrofílico de las mismas y se obtenía una disminución de las propiedades mecánicas [102].

#### **2.4.4.1.5. Tratamiento con ultrasonido**

El constituyente principal responsable de la absorción de agua de las fibras naturales son los sacáridos. Con el tratamiento con ultrasonido, se forman pequeñas burbujas que colapsan y generan

ondas de choques que al impactar con la superficie de la fibra erosionan la superficie y provocan ruptura de partículas [103]. Este tratamiento realizado a distintas temperaturas elimina lignina, pectina, hemicelulosa y otras impurezas superficiales. Todo ello conlleva una mejora en la adhesión interfacial y un aumento de la estabilidad térmica e hidrofobicidad [104].

#### **2.4.4.2. Tratamiento químico**

##### **2.4.4.2.1. Tratamiento alcalino**

El tratamiento alcalino, también conocido como mercerización, consiste en la inmersión de las fibras naturales en una disolución concentrada de hidróxido de sodio (NaOH) durante un cierto periodo de tiempo. El NaOH reacciona con los grupos hidroxilos, consiguiendo reducir el comportamiento hidrofílico de la fibra [52]. Debido a la rápida hidrólisis de la hemicelulosa y la depolimerización de la lignina [105], el tratamiento elimina la hemicelulosa, la lignina, las ceras y aceites de la superficie externa de la fibra, lo que se traduce en una fibra de menor diámetro y densidad, además de mayor rugosidad debido a la formación de poros en la superficie [51][106]. Al eliminar estos compuestos aumenta la cantidad de celulosa que se expone en la superficie de la fibra así como la cristalinidad de la fibra, por lo que mejora la adhesión interfacial [82].

Entre las desventajas de este tipo de tratamiento cabe destacar que se producen aglomeraciones de fibras, ya que ocurre un proceso de fibrilación en la fibra, es decir, el desdoblamiento longitudinal de una fibra para producir microfibras. Por otro lado, si la fibra se expone durante un tiempo mayor que el óptimo a la disolución, se puede producir una deslignificación de la fibra, lo que se traduce en debilitamiento o daño de dichas fibras [4].

Dado que las propiedades finales de las fibras dependen del tiempo y concentración del tratamiento, existen diversas investigaciones sobre determinación de estas variables para un tipo específico de fibra. Recientemente, aunque su uso no está extendido, se han aportado resultados comparables al tratamiento con NaOH utilizando otros compuestos del grupo hidróxido tales como LiOH y KOH [67].

Dado los buenos resultados obtenidos con este tratamiento, su aplicación también favorece una mejor interacción de las fibras con los reactivos de otros tratamientos. Por este motivo, se utiliza como pretratamiento en muchos casos, siendo bastante común su uso antes de utilizar cualquiera de los otros tratamientos.

##### **2.4.4.2.2. Tratamiento con silano**

El silano se utiliza como agente de acoplamiento, es decir, permite a la fibra natural adherirse a la matriz polimérica reduciendo el número de grupos hidroxilos en la interfase del composite. Para

que una molécula actúe como agente de acoplamiento debe tener dos grupos funcionales por lo que, en el caso concreto del silano, se debe utilizar un compuesto cuya fórmula genérica sea  $R_{4-n} - Si - (R'X)_n$  ( $n = 1,2$ ), donde  $R$  es un grupo funcional alcoxi,  $X$  representa un grupo organofuncional y  $R'$  es un puente alquilo. Los grupos organofuncionales con silanos ( $X$ ) más comunes son los aminosilanos que sirven como agentes de acoplamiento entre las fibras naturales y matrices tanto termoplásticas como termoestables. No obstante, también se utilizan Vinyl- y acryl-silanos que pueden formar enlaces covalentes con matrices poliméricas en presencia de iniciadores de peróxido, y grupos funcionales metacrilato que muestran altos niveles de reactividad con matrices de poliéster insaturado. En cuanto a los grupos alcoxi ( $R$ ) estos no reaccionan con los grupos hidroxilos de la celulosa de manera espontánea por lo que deben activarse mediante la presencia de agua obteniéndose silanoles. Los grupos alcoxi más comunes son ethoxy y methoxy siendo el más rápido en hidrolizar el grupo methoxy [94].

Los silanoles reaccionan con los grupos hidroxilos de la fibra y forman enlaces covalentes estables con la pared celular que son quimisorbidos en la superficie de la fibra. Las cadenas de hidrocarburos que acompañan al grupo funcional de silano restringen el hinchamiento de la fibra al crear una red de cadenas de hidrocarburos en la matriz influenciando la capacidad de humectabilidad de la fibra [52].

Existen diferentes maneras de aplicar el tratamiento con silano a los composites. Entre estas formas se incluyen [94]:

- Pulverización de fibras naturales vegetales con una solución de silano. Al pulverizar la superficie de la fibra directamente, la solución se evapora rápidamente, por lo que no se abren los nano poros y no penetra en la fibra. Por todo ello, este método de tratamiento tiene como resultado un revestimiento de la superficie con silano y un interior de fibra no tratado.
- Solución de silano en extrusora. En este método la solución se bombea directamente a la extrusora durante el proceso de extrusión de fibras naturales y matrices termoplásticas. Tras este proceso, se ponen en contacto con un ambiente de humedad y temperaturas altas para completar el proceso de hidrólisis y condensación. Esta segunda parte requiere bastante tiempo de procesado.
- Injerto de matrices termoplásticas. Las matrices termoplásticas se injertan con silano y posteriormente se usan como nuevo agente de acoplamiento mezclándose directamente con fibras naturales y matrices termoplásticas. Con este método los alcoxi silanos no sufren ninguna hidrólisis.
- Proceso de impregnación. Las fibras naturales son tratadas con una solución prehidrolizada de silano para que penetre en el interior del lumen de la fibra. De esta

forma, la superficie de la fibra y las paredes celulares son modificadas y se hinchan. No obstante, este tratamiento tiene la desventaja de que la impregnación puede causar problemas en algunos tipos de fibras debido a que se pueden aglomerar impidiendo la dispersión en la solución.

En líneas generales, el tratamiento con silano mejora la adhesión interfacial a la vez que mejora las propiedades térmicas y de resistencia del composite [52], [107]. La resistencia a tracción de la fibra aumenta en torno al 50% y la hidrofobicidad 60%. No obstante, también se reduce la flexibilidad y el módulo de Young de la fibra [60].

#### **2.4.4.2.3. Tratamiento de acetilación**

El tratamiento de acetilación de las fibras naturales vegetales se trata de un método de esterificación. Se emplea para eliminar los átomos de hidrógenos del grupo hidroxilo mediante el injerto y colocación de grupos acetilo [108], mejorando la estabilidad de la fibra así como la resistencia a la degradación medioambiental, ya que el agua no se puede absorber y, por tanto, no causa hinchamiento o contracción [109]. Este tratamiento consiste en la reacción de los grupos hidroxilos presentes en la pared celular con anhídrido acético o propiónico a una elevada temperatura. La reacción tiene lugar con los grupos hidroxilos de los compuestos amorfos (lignina y hemicelulosa) y tiene como resultado ácido acético como subproducto que debe ser eliminado previo a su uso [52]. Este tratamiento mejora la dispersión de las fibras en la matriz polimérica, así como la estabilidad dimensional y la interfaz de los composites [52]. Además, también reduce la naturaleza hidrofílica de la fibra [72].

#### **2.4.4.2.4. Tratamiento con permanganato**

El tratamiento con permanganato se realiza con una disolución de permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ) en acetona. Los iones permanganato reaccionan con los grupos hidroxilos dándole una estabilidad térmica a la fibra y reduciendo la naturaleza hidrofílica de las mismas [4]. Además, también se consigue un aumento de los constituyentes cristalinos [56], [110]. Todo ello conlleva a un aumento de adhesión interfacial entre la fibra y la matriz [72] y una mejora significativa en la resistencia a tracción [82].

Se trata de un tratamiento que se debe realizar con bajas concentraciones de permanganato ya que, aunque se hayan conseguido mejores resultados al aumentar la concentración, una vez superado el 1% comienza a degradarse en exceso la fibra [111].

#### **2.4.4.2.5. Tratamiento con peróxido**

El peróxido es un tratamiento que mejora la adhesión de fibra y matriz mediante la reacción de los radicales libres con el grupo hidroxilo de la fibra [4]. En caso de que el tratamiento se realice con peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), también se produce un blanqueamiento de la fibra [110]. Al igual que los anteriores tratamientos de modificación química, reduce el contenido de sustancias amorfas, además de hidrolizar las pectinas [56], mejorando la estabilidad térmica, la hidrofobicidad de la fibra y la compatibilidad entre fibra y matriz [112].

#### **2.4.4.2.6. Copolimerización por injerto**

Se trata de un método para compatibilizar químicamente las fibras naturales y las matrices poliméricas. Su fundamento se basa en la combinación de polímeros afines a la matriz con algunos grupos funcionales compatibles con constituyentes de las fibras naturales. Esta combinación de compuestos, conocido como injerto, es capaz de actuar como puente, mejorando la compatibilidad entre fibra y matriz. El grupo funcional más utilizado es el grupo anhídrido maleico (MA) por su rendimiento y bajo costo, pero también se emplean grupos metilo, isocianatos y triazina, entre otros. Entre las combinaciones más utilizadas se encuentran el polipropileno injertado con MA (MA-PP) y el polietileno injertado con MA (MA-PE). No obstante, se está investigando el injerto utilizando biopolímeros, como es el caso del MA-PLA [56], [109]. Tras la aplicación de este tratamiento se consigue mejorar las propiedades mecánicas del composite final [113].

#### **2.4.4.3. Tratamiento biológico**

##### **2.4.4.3.1. Tratamiento enzimático**

En el tratamiento enzimático las enzimas actúan como catalizadores biológicos cuya función es modificar las fibras naturales mejorando la limpieza, la homogeneidad, la finura y la suavidad de forma ecológica. Para ello se emplean proteínas compuestas por una o más cadenas de polipéptidos.

Este tratamiento es más delicado que el tratamiento químico ya que debe realizarse a presión atmosférica, a menos de 100 °C y con un pH de 4 – 8. En ocasiones, también se añade EDTA para que aumente la eficiencia de este tratamiento. Entre los inconvenientes de este método cabe destacar que las enzimas tienen un alto costo asociado, además de que la elección adecuada del tipo de enzima es bastante complicada [68].

### 2.4.5. Extracción de las fibras naturales vegetales

Para poder emplear las fibras en la fabricación de composites se deben extraer de la planta tras su recolección. El proceso de extracción consiste en eliminar gran parte de la pulpa de la fibra obteniendo una fibra lo más limpia posible. Sin embargo, existen una serie de problemas asociados a los procesos de extracción de fibra que son [59]:

- Posible contaminación biológica de la fibra. En alguno de los procedimientos de extracción de fibra, se emplean condiciones de humedad y temperatura que fomentan la aparición de microorganismos que puedan alterar las fibras.
- Aumento de la variabilidad de las propiedades de la fibra. A la variabilidad existente derivada de la diferencia entre una parte u otra de una misma planta o incluso, especímenes distintos, se añade que no se consigue que todas las fibras pasen exactamente por las mismas condiciones durante el método de extracción por lo que también varían sus características.

Para realizar la extracción de fibras en la actualidad se emplean tres métodos: la extracción mecánica, la extracción química y el proceso de retting. Independientemente del proceso de extracción empleado, las fibras se deben lavar y secar [78].

#### 2.4.5.1. Método de extracción mecánica

Este método de extracción, también conocido como decorticación, consiste en comprimir y golpear la planta para eliminar la pulpa. La operación de extracción, lavado y secado con este método debe realizarse con poco tiempo tras la recogida puesto que si no se endurece y la pulpa se adhiere a la fibra dificultando la limpieza de las fibras de manera adecuada [78].

Este método se puede llevar a cabo de forma manual, aunque consume bastante tiempo y energía, o mediante un decortificador mecánico. La ventaja del proceso de decorticación es que se trata de un proceso vigoroso que consigue eliminar las cutículas de las fibras [114]. No obstante, también presenta como desventaja que ocasiona defectos que se distribuyen de manera heterogénea en las fibras por lo que pueden sufrir variaciones en las propiedades mecánicas de las fibras [55]. Como alternativas, cabe destacar el uso de molienda de bolas o de discos. En el caso de las moliendas de bolas se coloca la fibra picada con una cantidad determinada de agua dentro del cilindro con las bolas de acero. Se tapa en ambos extremos y se impulsa para que gire durante un tiempo específico. En cuanto al proceso de molienda de discos consiste en hacer pasar la fibra seca o con agua por un molino de discos que se encuentran girando a cierta velocidad [9].

### **2.4.5.2. Método de extracción química**

La extracción química se puede realizar con ácidos, álcalis o enzimas. En el caso de emplear ácidos, durante la extracción se consigue hidrolizar la hemicelulosa por lo que se forman grupos reactivos y se forman fibrillas. Por otro lado, si se emplea compuestos alcalinos, el resultado es que se disuelve el material lignocelulósico presente entre las fibras y las uniones de lignina y celulosa consiguiendo fibras de menor diámetro [78].

### **2.4.5.3. Método de extracción mediante proceso de retting**

El proceso de retting consiste en extraer las fibras degradando la materia no fibrosa gracias a un proceso microbiano natural. Al tratarse de un proceso biológico se requiere de humedad y altas temperaturas para que tenga lugar. Este proceso puede producirse de manera natural o enzimática. Hay que tener especial cuidado de no superar la etapa de fermentación óptima ya que, si no, la fibra podría perder sus propiedades [78].

El retting natural se trata de un proceso lento, de varias semanas donde la planta recolectada o bien se sumerge en agua, o se pone en el campo donde la lluvia y el rocío caigan sobre la misma. Para que el retting realizado en el campo sea efectivo se necesita que el clima sea continental (frío por la noche y muy caluroso por el día). El retting sumergido en agua tiene mejores resultados ya que el agua penetra en la parte central de tallo e hincha las células internas consiguiendo romper la capa externa de la planta [57]. Con el proceso de retting natural los microbios consumen la parte no fibrosa de la planta, principalmente pectinas y hemicelulosas [78]. Las condiciones de agua, pH, temperatura, macronutrientes, las bacterias y la duración del proceso son algunos de los factores que influyen en el proceso de extracción [9] y deben ser evaluadas cuidadosamente para evitar que se separen las fibras individuales o se pueda debilitar la resistencia de la fibra [57].

Por otro lado, utilizando el retting enzimático se degradan los materiales no fibrosos mediante enzimas producidas a nivel industrial. Se trata de un proceso más rápido que la fermentación natural y cuenta con la ventaja de que se puede reutilizar la solución de enzimas varias veces. Entre las enzimas más utilizadas cabe destacar la pectinasas y las xilanasas [78].

## **2.5. Fabricación de composite**

Entre las variables que afectan a las propiedades finales del composite obtenido se encuentra el método de fabricación seleccionado. En el caso de emplear biocomposites, los métodos de fabricación más utilizados son el moldeo por extrusión, por inyección, por compresión, pultrusión,

por transferencia de resina o por mezcla de soluciones [18], [51]. Este tipo de métodos de fabricación son los habitualmente empleados en la fabricación de piezas plásticas, puesto que es precisamente el plástico el mayor constituyente del composite. En el trabajo desarrollado en la tesis se empleó el moldeo por extrusión y el moldeo por inyección ya que, de forma general, son los más utilizados en la producción industrial.

### **2.5.1. Extrusión**

La extrusión es un método de fabricación que se emplea para la obtención de piezas con una sección transversal constante ya que se aplica presión y temperatura a un material para hacerlo pasar a través de un orificio con la forma de la sección deseada. Su funcionamiento consiste en introducir pellets en el cilindro de la extrusora utilizando una tolva de alimentación. A medida que el tornillo va girando, el material se sitúa en los canales y, por medio de la fricción, el material va avanzando. Durante el avance del material, este se calienta como resultado de la generación de calor por fricción además del calor de los calentadores del barril. Cuando se derrite el material se transporta a lo largo del tornillo y al final se encuentra el cabezal con el orificio para darle la forma deseada.

Atendiendo al tipo de husillo, existen varios tipos de extrusoras: las de un único husillo y las de dos husillos, bien corrotantes, en caso de que ambos vayan en el mismo sentido o contrarrotante en caso de que vayan en sentido contrario. En el caso de la fabricación de composites con fibras, es más común el uso de extrusoras con husillos dobles contrarrotantes ya que permiten obtener una mayor dispersión de las fibras y conseguir un material más homogéneo [51].

En este tipo de equipo, se debe tener cuidado con el perfil de temperatura ya que afecta directamente a la viscosidad del material. En el caso de que el perfil de temperaturas sea superior al necesario, el material estará demasiado fluido y no conservará la forma de la sección que interese. Por otro lado, un perfil de temperatura muy bajo puede conllevar que el material no fluya bien y genere sobrepresiones o, en los casos más extremos, que no se funda y se integren con la fibra.

### **2.5.2. Moldeo por inyección**

Uno de los métodos más comunes de formación de termoplásticos es el moldeo por inyección [115]. Se trata de un proceso no continuo por el cual se introduce plástico fundido a presión dentro de un molde, para finalmente extraer una pieza tras haberla dejado enfriar y solidificar. Permite obtener una gran variedad de piezas con geometrías complejas de forma precisa [116]. El moldeo por inyección tiene multitud de ventajas sobre otros métodos de fabricación. Entre ellas se encuentran

el alto ratio de producción, los ciclos de producción cortos y que permite conseguir tolerancias pequeñas en piezas complicadas que no requieren de pequeños retoques posteriores [9].

En aquellos casos en los que el material a inyectar sea un composite empleando fibras naturales vegetales, antes del moldeo por inyección, se debe mezclar la fibra y la matriz a través de mezcladores mecánicos o extrusoras de doble husillo [116]. También se debe tener en cuenta una serie de aspectos además de los mencionados anteriormente. En primer lugar, se debe reducir la humedad presente en la fibra antes de emplearla en la fabricación de piezas ya que puede generar desperfectos en las piezas finales. También se debe tener en consideración la temperatura de degradación de las fibras, ya que en algunos casos, las temperaturas superiores a 150 °C pueden provocar modificaciones permanentes en las propiedades físicas y químicas de las mismas [50]. Al tratarse de un material heterogéneo, se producen variaciones en el contenido de fibra a lo largo de la pieza como consecuencia del fenómeno de separación de fases. Este hecho tiene lugar entre la fibra de refuerzo y el polímero fundido en la entrada del molde y se atribuye a las diferencias de densidades y a las dimensiones de las fibras. También hay que destacar que la presencia de fibras naturales en termoplásticos durante el moldeo por inyección conduce a un mayor encogimiento del producto final, ocasionando defectos de contracciones y deformaciones durante la fase de enfriamiento [117].

## **2.6. Degradación del composite**

Al tratarse de un material polimérico reforzado con fibras naturales vegetales, este apartado se aborda relacionándose con el material principal, es decir, la información conocida sobre los polímeros. La degradación de un polímero se define como el cambio en las propiedades debido a la influencia de uno o más factores ambientales [118]. La evaluación de esta propiedad es de importancia ya que permite tomar decisiones tales como el tiempo de vida del producto, así como usos después de la vida útil del mismo. Atendiendo al ciclo de vida del producto, la degradabilidad del mismo ocurre atendiendo a tres causas: la acción de agentes externos, el reciclado y la biodegradación.

### **2.6.1. Comportamiento del material frente a agentes externos**

Entre los agentes externos a los que puede verse sometido un material plástico durante su uso destacan la temperatura y la humedad, la radiación solar, esfuerzos y cargas cíclicas, fuego, cargas eléctricas, agentes químicos y vibraciones [120]. En la Tabla 2.4 se muestran los ensayos característicos que se usan habitualmente para evaluar estos agentes externos.

Tabla 2.4. Comportamiento del material frente a agentes externos

<b>Agente externo</b>	<b>Ensayo</b>	<b>Observaciones</b>
Temperatura y humedad	Ensayos climáticos	Las piezas son sometidas a distintos ciclos de temperatura y humedad controlada.
Radiación solar	Envejecimiento acelerado	Las piezas se exponen a radiación ultravioleta para simular de manera acelerada el agente externo a analizar.
Esfuerzos y cargas cíclicas	Ensayos de fatiga	Las piezas se someten a distintas cargas evaluando el debilitamiento del material gracias a la pérdida de propiedades medidas.
	Clasificación UL94	Las piezas se queman y se mide el tiempo que tarda la muestra en quemarse.
	Cono calorimétrico	Tras ensayar las piezas con este equipo se consigue determinar la tasa de liberación de calor, el tiempo de ignición además de la tasa de producción de humo, pérdida de masa y liberación de gases tóxicos.
Fuego	Índice de oxígeno	Tras ensayar las piezas con este equipo se puede determinar la fracción volumétrica mínima de oxígeno que soportará la combustión de probetas a unas condiciones determinadas.
Cargas térmicas	Hilo incandescente	Tras ensayar las piezas se determina la temperatura a la que se puede generar una llama o no sobre una pieza plástica.
Cargas eléctricas	Índice de resistencia a caminos conductores	Las piezas se someten a cargas eléctricas para analizar la capacidad de mantener la capacidad aislante de los plásticos analizando la formación de caminos conductores.
Agentes químicos	Compatibilidad química	Las piezas se exponen a distintos compuestos químicos. Este ensayo destaca cuando se va a emplear el material como envase de productos químicos. Las condiciones de exposición tendrán en cuenta factores como la temperatura, volumen de llenado y forma del envase.
	Resistencia a agentes químicos	Las piezas se ponen en contacto con los agentes químicos correspondiente y posteriormente se analiza la pérdida de propiedades que ha sufrido.
	Resistencia al manchado	Las piezas son sometidas a agentes químicos para analizar el efecto superficial que generan en estas al estar en contacto.
Vibraciones	Ensayos de vibraciones	Se someten las piezas a condiciones de vibración controladas para verificar que mantienen la funcionalidad tras el ensayo.

## 2.6.2. Reciclaje

Según la RAE, reciclar consiste en someter un material usado a procesos para que se pueda volver a utilizar. En el caso de los materiales plásticos y atendiendo al producto obtenido tras el proceso de reciclado, existen [121]:

- Reciclaje primario. Con este tipo de reciclaje se reprocessan los desechos plásticos para obtener un producto similar.
- Reciclaje secundario. Se reprocessan los desechos plásticos para obtener un producto con propiedades menos exigentes que el inicial del que procede.
- Reciclaje terciario. Se recuperan los productos químicos a partir de residuos plásticos.
- Reciclaje cuaternario. Se recupera energía a partir de los plásticos desechados.

Las dos primeras opciones de reciclado corresponden a un reciclado mecánico, que es la tecnología más utilizada actualmente. Consiste en clasificar el material recolectado, triturar, lavar, secar y reprocessar para fabricar pellets o bien para introducir directamente en el proceso de fabricación. Este tipo de reciclado solo se puede aplicar para los materiales termoplásticos. Por otro lado, el reciclaje terciario se relaciona con un reciclaje químico, que consiste en depolimerizar los plásticos en sus monómeros y posteriormente, volver a polimerizar y producir polímeros vírgenes. La tecnología necesaria para llevar a cabo este proceso es bastante compleja y costosa por lo que actualmente apenas se utiliza este método [122].

## 2.6.3. Biodegradabilidad

La biodegradabilidad es la capacidad de un material para descomponerse después de interactuar con elementos biológicos y producir sustancias básicas tales como agua, dióxido de carbono, metano, elementos básicos y biomasa. Los organismos capaces de descomponer la materia orgánica pertenecen al grupo de las bacterias o al grupo de los hongos. Estos grupos pueden estar presentes en múltiples entornos tales como vertederos, suelos, compostaje, ambientes marinos y acuáticos, entre otros. Por otro lado, el proceso biológico que emplean puede ser aeróbico o anaeróbico dependiendo de la disponibilidad de oxígeno [123].

Otro concepto que está relacionado con la biodegradabilidad es la desintegración que consiste en la descomposición física de un material plástico en fragmentos muy pequeños. Para ser designado como un polímero recuperable orgánicamente, se debe poder desintegrar durante un proceso de tratamiento biológico [124] por lo que el grado de desintegración también se evalúa para completar el estudio de biodegradabilidad de un material.

Debido a la gran variabilidad de un ambiente a otro, es necesario evaluar cada ambiente concreto, existiendo normas ASTM e ISO que establecen las condiciones de ensayo para cada caso permitiendo su reproducibilidad. No obstante, aparte de los ensayos normalizados, a nivel de investigación, también se utilizan ensayos no normalizados exponiendo el material a microorganismos específicos [125]. En la Tabla 2.5 se muestra un resumen de las normas ISO estandarizadas para evaluar los distintos tipos de biodegradabilidad.

Tabla 2.5. Ensayos estandarizados para determinación de biodegradabilidad de materiales plásticos

Tipo de biodegradabilidad	Ambiente	Normativa
<b>Aeróbica</b>	Compostaje	ISO 14855:2012
	Acuoso	ISO 14852:2021
	Suelo	ISO 17556:2019
	Marina	ISO 19679:2020
<b>Anaeróbica</b>	Compostaje	ISO 15985:2014
	Acuoso	ISO 14853:2016
<b>Desintegración</b>	Compostaje	ISO 20200:2015

De forma general, para evaluar el porcentaje de biodegradabilidad se mide la cantidad de dióxido de carbono (en el caso de los ensayos aeróbicos) o de metano (en el caso de los ensayos anaeróbicos) liberado durante el ensayo y se comparan con la cantidad teórica que se debería liberar si se descompusiera todo el carbono orgánico total de la muestra analizada. Además de esta medida, también se determina la biodegradación mediante inspección visual, cambios de masas y cambios de las propiedades físicas [17].

## 2.7. Referencias

- [1] C. Caceres-mendoza, P. Santander-tapia, F. A. Cruz, N. Troussier, M. Camargo, and H. Boudaoud, “Life cycle assesment of filament production in distributed plastic recycling via additive manufacturing,” *Clean. Waste Syst.*, vol. 5, no. May, p. 100100, 2023.
- [2] J. P. Maran, V. Sivakumar, K. Thirugnanasambandham, and R. Sridhar, “Degradation behavior of biocomposites based on cassava starch buried under indoor soil conditions,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 101, pp. 20–28, 2014.
- [3] Plastics Europe, “Plastics – the Facts 2022,” *Enabling a sustainable future*, no. October. 2022.
- [4] M. M. Kabir, H. Wang, K. T. Lau, and F. Cardona, “Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 43,

- no. 7, pp. 2883–2892, 2012.
- [5] T.-D. Ngo, “Natural Fibers for Sustainable Bio-Composites,” in *Natural and Artificial Fiber-Reinforced Composites as Renewable Sources*, Ezgi Günay, Ed. Rijeka, Croatia: IntechOpen, 2017.
- [6] A. L. De Lemos, C. J. Mauss, and R. M. C. Santana, “Characterization of natural fibers: Wood, sugarcane and babassu for use in biocomposites,” *Cellul. Chem. Technol.*, vol. 51, no. 7–8, pp. 711–718, 2017.
- [7] M. E. González-López, J. R. Robledo-Ortíz, R. Manríquez-González, J. A. Silva-Guzmán, and A. A. Pérez-Fonseca, “Polylactic acid functionalization with maleic anhydride and its use as coupling agent in natural fiber biocomposites: a review,” *Compos. Interfaces*, vol. 25, no. 5–7, pp. 515–538, 2018.
- [8] A. Pappu, K. L. Pickering, and V. K. Thakur, “Manufacturing and characterization of sustainable hybrid composites using sisal and hemp fibres as reinforcement of poly (lactic acid) via injection moulding,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 137, no. November 2018, pp. 260–269, 2019.
- [9] J. Jaafar, J. P. Siregar, S. Mohd Salleh, M. H. Mohd Hamdan, T. Cionita, and T. Rihayat, “Important Considerations in Manufacturing of Natural Fiber Composites : A Review,” *Int. J. Precis. Eng. Manuf. Technol.*, vol. 6, no. 3, pp. 647–664, 2019.
- [10] O. Rodríguez Delgado, A. García Gallo, GesPlan, S.A.U., E. Ojeda Land, and J. . Rodríguez Luengo, *Pennisetum setaceum (Forssk.) Chiov. Compendio de fichas de la Base de especies introducidas en Canarias (2008-2011)*. Canary Islands: Viceconsejería de Lucha contra el Cambio Climático y Transición Ecológica. Dirección General de Lucha contra el Cambio Climático y Medio Ambiente. Gobierno de Canarias., 2022.
- [11] “Cómo reducir los residuos plásticos: la estrategia de la UE | Noticias | Parlamento Europeo.” [Online]. Available: <https://www.europarl.europa.eu/news/es/headlines/society/20180830STO11347/como-reducir-los-residuos-plasticos-la-estrategia-de-la-ue>. [Accessed: 20-Jul-2023].
- [12] R. Treilles, A. Cayla, J. Gaspéri, B. Strich, P. Ausset, and B. Tassin, “Impacts of organic matter digestion protocols on synthetic, artificial and natural raw fibers,” *Sci. Total Environ.*, vol. 748, p. 141230, 2020.
- [13] PlasticsEurope, “Plastics – the Facts (2020): An analysis of European plastics production, demand and waste data,” *Association of plastics manufacture*. 2020.
- [14] “Plastics.” [Online]. Available: [https://environment.ec.europa.eu/topics/plastics\\_en](https://environment.ec.europa.eu/topics/plastics_en).

[Accessed: 20-Jul-2023].

- [15] K. Senthilkumar *et al.*, “Mechanical properties evaluation of sisal fibre reinforced polymer composites: A review,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 174, pp. 713–729, 2018.
- [16] H. Karan, C. Funk, M. Grabert, M. Oey, and B. Hankamer, “Green Bioplastics as Part of a Circular Bioeconomy,” *Trends Plant Sci.*, vol. 24, no. 3, pp. 237–249, 2019.
- [17] N. Karak, “2 - Biodegradable polymers,” in *Vegetable Oil-Based Polymers*, Woodhead Publishing, 2012, pp. 31–53.
- [18] M. Ho *et al.*, “Critical factors on manufacturing processes of natural fibre composites,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 43, no. 8, pp. 3549–3562, 2012.
- [19] Y. Tokiwa, B. P. Calabia, C. U. Ugwu, and S. Aiba, “Biodegradability of plastics,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 10, no. 9, pp. 3722–3742, 2009.
- [20] S. M. Emadian, T. T. Onay, and B. Demirel, “Biodegradation of bioplastics in natural environments,” *Waste Manag.*, vol. 59, pp. 526–536, 2017.
- [21] Europeanbioplastics, “Bioplastics market development update 2023.” [Online]. Available: <https://www.european-bioplastics.org/market/>. [Accessed: 01-Apr-2024].
- [22] N. S. Yatigala, D. S. Bajwa, and S. G. Bajwa, “Compatibilization improves physico-mechanical properties of biodegradable biobased polymer composites,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 107, pp. 315–325, 2018.
- [23] F. Sarasini *et al.*, “Biodegradable polycaprolactone-based composites reinforced with ramie and borassus fibres,” *Compos. Struct.*, vol. 167, pp. 20–29, 2017.
- [24] O. M. Basmage and M. S. J. Hashmi, “Plastic Products in Hospitals and Healthcare Systems,” *Encycl. Renew. Sustain. Mater.*, pp. 648–657, 2020.
- [25] S. Ronca, “Chapter 10 - Polyethylene,” in *Brydson’s Plastics Materials: Eighth Edition*, Butterworth-Heinemann, 2017, pp. 247–278.
- [26] W. K. Kupolati *et al.*, “16 - The use of polyolefins in geotextiles and engineering applications,” in *Polyolefin Fibres (Second Edition)*, Woodhead Publishing, 2017, pp. 497–516.
- [27] R. Hagen, “10.12 - Polylactic Acid,” in *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Amsterdam: Elsevier, 2012, pp. 231–236.
- [28] S. Farah, D. G. Anderson, and R. Langer, “Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review,” *Adv. Drug Deliv.*

*Rev.*, vol. 107, pp. 367–392, 2016.

- [29] S. Arthanari *et al.*, “Laser surface polishing of 3D printed polylactic acid (PLA) with different levels of absorption,” *J. Manuf. Process.*, vol. 98, pp. 265–276, 2023.
- [30] M. Saavedra, J. C. Hidalgo, J. Hidalgo, and C. Alcántara, “*Pennisetum setaceum*. Planta invasora con gran peligro potencial.” *consejería de Agricultura, Pesca y Desarrollo Rural, Instituto de Investigación y Formación Agraria y Pesquera, Córdoba*, pp. 1–9, 2014.
- [31] D. F. Joubert and P. Cunningham, “The distribution and invasive potential of Fountain Grass *Pennisetum setaceum* in Namibia,” *Dinteria*, vol. 27, pp. 37–47, 2002.
- [32] P. Chiranjeevi, G. Mohanakrishna, and S. Venkata Mohan, “Rhizosphere mediated electrogenesis with the function of anode placement for harnessing bioenergy through CO<sub>2</sub> sequestration,” *Bioresour. Technol.*, vol. 124, pp. 364–370, 2012.
- [33] S. J. Rahlao, S. J. Milton, K. J. Esler, and P. Barnard, “Performance of invasive alien fountain grass (*Pennisetum setaceum*) along a climatic gradient through three South African biomes,” *South African J. Bot.*, vol. 91, pp. 43–48, 2014.
- [34] M. Solms, “*Pennisetum setaceum* (Forssk.) Chiov.” 2015.
- [35] H. I. Rowe, T. A. Sprague, and P. Staker, “Comparing common fountain grass removal techniques: cost efficacy and response of native plant community,” *Biol. Invasions*, vol. 24, no. 12, pp. 3817–3830, 2022.
- [36] S. J. Milton, W. R. J. Dean, and S. J. Rahlao, “Evidence for induced pseudo-vivipary in *Pennisetum setaceum* (Fountain grass) invading a dry river, arid Karoo, South Africa,” *South African J. Bot.*, vol. 74, no. 2, pp. 348–349, 2008.
- [37] D. Da Re *et al.*, “Invasive fountain grass (*Pennisetum setaceum* (Forssk.) Chiov.) increases its potential area of distribution in Tenerife island under future climatic scenarios,” *Plant Ecol.*, vol. 221, no. 10, pp. 867–882, 2020.
- [38] F. Albuquerque, M. Á. Macías-Rodríguez, A. Búrquez, and H. Rowe, “Toward an understanding of broad-scale patterns of the habitat suitability of fountain grass (*Cenchrus setaceus* (Forssk.) Morrone, Poaceae),” *Plant Ecol.*, vol. 221, no. 11, pp. 1029–1043, 2020.
- [39] A.-B. Fabiola, “*Pennisetum setaceum* (fountain grass),” *CABI Compend.*, vol. CABI Compe, p. 116202, Jan. 2023.
- [40] A. M. González-Rodríguez, Z. Baruch, D. Palomo, G. Cruz-Trujillo, M. S. Jiménez, and D. Morales, “Ecophysiology of the invader *Pennisetum setaceum* and three native grasses in the Canary Islands,” *Acta Oecologica*, vol. 36, no. 2, pp. 248–254, 2010.

- [41] I. C. A. Luz *et al.*, “Constructed Wetlands in the Production of Crimson Fountain Grass Flower Stems,” *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 233, no. 1, p. 5, 2021.
- [42] D. Badagliacco, C. Sanfilippo, B. Megna, T. La Mantia, and A. Valenza, “Mechanical and thermal properties of insulating sustainable mortars with *ampelodesmos mauritanicus* and *pennisetum setaceum* plants as aggregates,” *Appl. Sci.*, vol. 11, no. 13, 2021.
- [43] M. Charai, M. Salhi, O. Horma, A. Mezrhab, M. Karkri, and S. Amraoui, “Thermal and mechanical characterization of adobes bio-sourced with *Pennisetum setaceum* fibers and an application for modern buildings,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 326, p. 126809, 2022.
- [44] Z. Ortega, F. Romero, R. Paz, L. Suárez, A. N. Benítez, and M. D. Marrero, “Valorization of invasive plants from macaronesia as filler materials in the production of natural fiber composites by rotational molding,” *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 13, 2021.
- [45] X. Wen, J. Xiong, S. Lei, L. Wang, and X. Qin, “Diameter Refinement of Electrospun Nanofibers: From Mechanism, Strategies to Applications,” *Adv. Fiber Mater.*, vol. 4, no. 2, pp. 145–161, 2022.
- [46] C. Zhang, M. Chen, H. Li, W. Yang, and J. Tan, “The Critical Roles of the Gas Flow in Fabricating Polymer Nanofibers: A Mini-review,” *Adv. Fiber Mater.*, vol. 4, no. 2, pp. 162–170, 2022.
- [47] J. Wei and C. Meyer, “Degradation rate of natural fiber in cement composites exposed to various accelerated aging environment conditions,” *Corros. Sci.*, vol. 88, pp. 118–132, 2014.
- [48] A. Rahmani Del Bakhshayesh, S. Babaie, B. Niknafs, A. Abedelahi, A. Mehdipour, and M. Ghahremani-Nasab, “High efficiency biomimetic electrospun fibers for use in regenerative medicine and drug delivery: A review,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 279, p. 125785, 2022.
- [49] C. Zhang, Y. Ling, X. Zhang, M. Liang, and H. Zou, “Ultra-thin carbon fiber reinforced carbon nanotubes modified epoxy composites with superior mechanical and electrical properties for the aerospace field,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 163, p. 107197, 2022.
- [50] C. Santulli, F. Sarasini, D. Puglia, and J. M. Kenny, “8 Injection moulding of plant fibre composites,” in *Advanced Composite Materials: Properties and Applications*, Warsaw, Poland: De Gruyter Open Poland, 2017, pp. 420–439.
- [51] M. Chandrasekar, M. R. Ishak, Z. Leman, S. M. Sapuan, and M. Jawaid, “A review on the characterization of natural fibres and their composites after alkali treatment and water absorption,” *Plast. Rubber Compos.*, vol. 46, no. 3, pp. 119–136, 2017.

- [52] H. M. Akil, M. F. Omar, A. A. M. Mazuki, S. Safiee, Z. A. M. Ishak, and A. Abu Bakar, “Kenaf fibre reinforced composites: A review,” *Mater. Des.*, vol. 32, no. 8, pp. 4107–4121, 2011.
- [53] F. G. Torres, S. Rodriguez, and A. C. Saavedra, “Green Composite Materials from Biopolymers Reinforced with Agroforestry Waste,” *J. Polym. Environ.*, vol. 27, no. 12, pp. 2651–2673, 2019.
- [54] Z. N. Azwa, B. F. Yousif, A. C. Manalo, and W. Karunasena, “A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres,” *Mater. Des.*, vol. 47, pp. 424–442, 2013.
- [55] M. Ramesh, K. Palanikumar, and K. H. Reddy, “Plant fibre based bio-composites: Sustainable and renewable green materials,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 79, pp. 558–584, 2017.
- [56] M. A. Fuqua, S. Huo, and C. A. Ulven, “Natural fiber reinforced composites,” *Polym. Rev.*, vol. 52, no. 3, pp. 259–320, 2012.
- [57] M. R. Sanjay, S. Siengchin, J. Parameswaranpillai, M. Jawaid, C. I. Pruncu, and A. Khan, “A comprehensive review of techniques for natural fibers as reinforcement in composites: Preparation, processing and characterization,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 207, pp. 108–121, 2019.
- [58] D. B. Dittenber and H. V. S. Gangarao, “Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 43, no. 8, pp. 1419–1429, 2012.
- [59] J. Summerscales, N. P. J. Dissanayake, A. S. Virk, and W. Hall, “A review of bast fibres and their composites. Part 1 - Fibres as reinforcements,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 41, no. 10, pp. 1329–1335, 2010.
- [60] P. Saha, S. Chowdhury, D. Roy, B. Adhikari, J. K. Kim, and S. Thomas, “A brief review on the chemical modifications of lignocellulosic fibers for durable engineering composites,” *Polym. Bull.*, vol. 73, no. 2, pp. 587–620, 2016.
- [61] D. Saravana Bavan and G. C. Mohan Kumar, “Potential use of natural fiber composite materials in India,” *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 29, no. 24, pp. 3600–3613, 2010.
- [62] G. Brunner, “Chapter 8 - Processing of Biomass with Hydrothermal and Supercritical Water,” in *Supercritical Fluid Science and Technology*, vol. 5, Elsevier, 2014, pp. 395–509.
- [63] T. A. Khan, J.-H. Lee, and H.-J. Kim, “Chapter 9 - Lignin-Based Adhesives and Coatings,” in *Lignocellulose for Future Bioeconomy*, Elsevier, 2019, pp. 153–206.

- [64] A. da Silva Moura, R. Demori, R. M. Leão, C. L. Crescente Frankenberg, and R. M. Campomanes Santana, “The influence of the coconut fiber treated as reinforcement in PHB (polyhydroxybutyrate) composites,” *Mater. Today Commun.*, vol. 18, pp. 191–198, 2019.
- [65] K. L. Pickering, M. G. A. Efendy, and T. M. Le, “A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 83, pp. 98–112, 2016.
- [66] A. Bourmaud, J. Beaugrand, D. U. Shah, V. Placet, and C. Baley, “Towards the design of high-performance plant fibre composites,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 97, pp. 347–408, 2018.
- [67] O. Adekomaya and T. Majozzi, “Sustainability of surface treatment of natural fibre in composite formation: challenges of environment-friendly option,” *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 105, no. 7, pp. 3183–3195, 2019.
- [68] B. Koohestani, A. K. Darban, P. Mokhtari, E. Yilmaz, and E. Darezereshki, “Comparison of different natural fiber treatments: a literature review,” *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 16, no. 1, pp. 629–642, 2019.
- [69] L. Yan, N. Chouw, L. Huang, and B. Kasal, “Effect of alkali treatment on microstructure and mechanical properties of coir fibres, coir fibre reinforced-polymer composites and reinforced-cementitious composites,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 112, pp. 168–182, 2016.
- [70] M. H. Hamidon, M. T. H. Sultan, A. H. Ariffin, and A. U. M. Shah, “Effects of fibre treatment on mechanical properties of kenaf fibre reinforced composites: A review,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 8, no. 3, pp. 3327–3337, 2019.
- [71] A. Ali *et al.*, “Hydrophobic treatment of natural fibers and their composites—A review,” *J. Ind. Text.*, vol. 47, no. 8, pp. 2153–2183, 2016.
- [72] S. Vigneshwaran *et al.*, “Recent advancement in the natural fiber polymer composites: A comprehensive review,” *J. Clean. Prod.*, vol. 277, p. 124109, 2020.
- [73] R. de Araujo Alves Lima, D. Kawasaki Cavalcanti, J. de Souza e Silva Neto, H. Meneses da Costa, and M. D. Banea, “Effect of surface treatments on interfacial properties of natural intralaminar hybrid composites,” *Polym. Compos.*, vol. 41, no. 1, pp. 314–325, 2020.
- [74] M. Mochane *et al.*, “Recent progress on natural fiber hybrid composites for advanced applications: A review,” *Express Polym. Lett.*, vol. 13, no. 2, pp. 159–198, 2019.
- [75] R. Vijay *et al.*, “Characterization of raw and alkali treated new natural cellulosic fibers from *Tridax procumbens*,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 125, pp. 99–108, 2019.
- [76] M. Asim, M. Jawaid, K. Abdan, and M. R. Ishak, “Effect of Alkali and Silane Treatments on

- Mechanical and Fibre-matrix Bond Strength of Kenaf and Pineapple Leaf Fibres,” *J. Bionic Eng.*, vol. 13, no. 3, pp. 426–435, 2016.
- [77] H. Ning, N. Lu, A. A. Hassen, K. Chawla, M. Selim, and S. Pillay, “A review of Long fibre thermoplastic (LFT) composites,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 65, no. 3, pp. 168–188, 2020.
- [78] A. Hulle, P. Kadole, and P. Katkar, “Agave Americana leaf fibers,” *Fibers*, vol. 3, no. 1, pp. 64–75, 2015.
- [79] K. Haag *et al.*, “Influence of flax fibre variety and year-to-year variability on composite properties,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 98, pp. 1–9, 2017.
- [80] S. S. Todkar and S. A. Patil, “Review on mechanical properties evaluation of pineapple leaf fibre (PALF) reinforced polymer composites,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 174, p. 106927, 2019.
- [81] K. Lau, P. Hung, M.-H. Zhu, and D. Hui, “Properties of natural fibre composites for structural engineering applications,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 136, pp. 222–233, 2018.
- [82] J. D. D. Melo, L. F. M. Carvalho, A. M. Medeiros, C. R. O. Souto, and C. A. Paskocimas, “A biodegradable composite material based on polyhydroxybutyrate (PHB) and carnauba fibers,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 43, no. 7, pp. 2827–2835, 2012.
- [83] M. Li *et al.*, “Recent advancements of plant-based natural fiber-reinforced composites and their applications,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 200, p. 108254, 2020.
- [84] R. Mahjoub, J. M. Yatim, A. R. Mohd Sam, and S. H. Hashemi, “Tensile properties of kenaf fiber due to various conditions of chemical fiber surface modifications,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 55, pp. 103–113, 2014.
- [85] G. Ramakrishna and T. Sundararajan, “Studies on the durability of natural fibres and the effect of corroded fibres on the strength of mortar,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 27, no. 5, pp. 575–582, 2005.
- [86] M. Cai *et al.*, “Influence of alkali treatment on internal microstructure and tensile properties of abaca fibers,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 65, pp. 27–35, 2015.
- [87] M. L. Sánchez, W. Patiño, and J. Cárdenas, “Physical-mechanical properties of bamboo fibers-reinforced biocomposites: Influence of surface treatment of fibers,” *J. Build. Eng.*, vol. 28, p. 101058, 2020.
- [88] S. M. Velásquez Restrepo, G. J. Pelaéz Arroyave, and D. H. Giraldo Vásquez, “Uso de fibras vegetales en materiales compuestos de matriz polimérica: una revisión con miras a su aplicación en el diseño de nuevos productos,” *Inf. Técnico*, vol. 80, no. 1, pp. 77–86, 2016.

- [89] N. Akter, J. Saha, S. C. Das, and M. A. Khan, “Effect of bitumen emulsion and polyester resin mixture on the physico-mechanical and degradable properties of jute fabrics,” *Fibers*, vol. 6, no. 3, 2018.
- [90] A. Jimenez, S. Betancourt, P. Gañán, and L. Cruz, “Degradación Térmica De Fibras Naturales Procedentes De La Calceta De Plátano. (Estudio Cinético),” *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.*, vol. 29, pp. 215–219, 2009.
- [91] Y. Pan and Z. Zhong, “Modeling of the mechanical degradation induced by moisture absorption in short natural fiber reinforced composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 103, pp. 22–27, 2014.
- [92] W. Wang, M. Sain, and P. A. Cooper, “Study of moisture absorption in natural fiber plastic composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 66, no. 3, pp. 379–386, 2006.
- [93] R. Siakeng, M. Jawaid, H. Ariffin, S. M. Sapuan, M. Asim, and N. Saba, “Natural fiber reinforced polylactic acid composites: A review,” *Polym. Compos.*, vol. 40, no. 2, pp. 446–463, 2019.
- [94] Y. Xie, C. A. S. Hill, Z. Xiao, H. Militz, and C. Mai, “Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 41, no. 7, pp. 806–819, 2010.
- [95] C. Chen, W. Yin, G. Chen, G. Sun, and G. Wang, “Effects of biodegradation on the structure and properties of windmill palm (*Trachycarpus fortunei*) fibers using different chemical treatments,” *Materials (Basel)*, vol. 10, no. 5, p. 514, 2017.
- [96] B. V. . Hofsten and N. Edberg, “Estimating the Rate of Degradation of Cellulose Fibers in Water,” *Wiley behalf Nord. Soc. Oikos Stable*, vol. 23, no. 1, pp. 29–34, 1972.
- [97] P. Saha, S. Manna, R. Sen, D. Roy, and B. Adhikari, “Durability of lignocellulosic fibers treated with vegetable oil-phenolic resin,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 87, no. 2, pp. 1628–1636, 2012.
- [98] T. Scalici, V. Fiore, and A. Valenza, “Effect of plasma treatment on the properties of Arundo Donax L. leaf fibres and its bio-based epoxy composites: A preliminary study,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 94, pp. 167–175, 2016.
- [99] J. Gassan and V. S. Gutowski, “Effects of corona discharge and UV treatment on the properties of jute-fibre epoxy composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 60, no. 15, pp. 2857–2863, 2000.
- [100] S. Shenoy Heckadka *et al.*, “Comparative Evaluation of Chemical Treatment on the Physical

and Mechanical Properties of Areca Frond, Banana, and Flax Fibers,” *J. Nat. Fibers*, vol. 19, no. 4, pp. 1531–1543, 2022.

- [101] U. S. Gupta, M. Dhamarikar, A. Dharkar, S. Chaturvedi, S. Tiwari, and R. Namdeo, “Surface modification of banana fiber: A review,” *Mater. Today Proc.*, vol. 43, pp. 904–915, 2021.
- [102] D. Bhattacharyya and V. Baheti, “Ozone assisted modification and pulverization of plant fibres,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 199, p. 116711, 2023.
- [103] T. D. Tavares, J. C. Antunes, F. Ferreira, and H. P. Felgueiras, “Biofunctionalization of natural fiber-reinforced biocomposites for biomedical applications,” *Biomolecules*, vol. 10, no. 1, 2020.
- [104] S. Renouard, C. Hano, J. Doussot, J.-P. Blondeau, and E. Lainé, “Characterization of ultrasonic impact on coir, flax and hemp fibers,” *Mater. Lett.*, vol. 129, pp. 137–141, 2014.
- [105] C. J. Lim, M. Arumugam, and C. K. Lim, “Mercerizing Extraction and Physicochemical Characterizations of Lignocellulosic Fiber from the Leaf Waste of *Mikania micrantha* Kunth ex H.B.K.,” *J. Nat. Fibers*, vol. 17, no. 5, pp. 726–737, 2020.
- [106] M. J. M. Ridzuan, M. S. Abdul Majid, M. Afendi, S. N. Aqmariah Kanafiah, J. M. Zahri, and A. G. Gibson, “Characterisation of natural cellulosic fibre from *Pennisetum purpureum* stem as potential reinforcement of polymer composites,” *Mater. Des.*, vol. 89, pp. 839–847, 2016.
- [107] A. G. Adeniyi, D. V. Onifade, J. O. Ighalo, and A. S. Adeoye, “A review of coir fiber reinforced polymer composites,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 176, p. 107305, 2019.
- [108] I. O. Oladele, O. S. Michael, A. A. Adediran, O. P. Balogun, and F. O. Ajagbe, “Acetylation treatment for the batch processing of natural fibers: Effects on constituents, tensile properties and surface morphology of selected plant stem fibers,” *Fibers*, vol. 8, no. 12, 2020.
- [109] J. Biagiotti *et al.*, “A systematic investigation on the influence of the chemical treatment of natural fibers on the properties of their polymer matrix composites,” *Polym. Compos.*, vol. 25, no. 5, pp. 470–479, 2004.
- [110] R. Ahmad, R. Hamid, and S. A. Osman, “Physical and chemical modifications of plant fibres for reinforcement in cementitious composites,” *Adv. Civ. Eng.*, vol. 2019, p. 5185806, 2019.
- [111] S. Kalia, B. S. Kaith, and I. Kaur, “Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites—A review,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 49, no. 7, pp. 1253–1272, 2009.
- [112] P. Madhu *et al.*, “Effect of Various Chemical Treatments of *Prosopis juliflora* Fibers as Composite Reinforcement: Physicochemical, Thermal, Mechanical, and Morphological

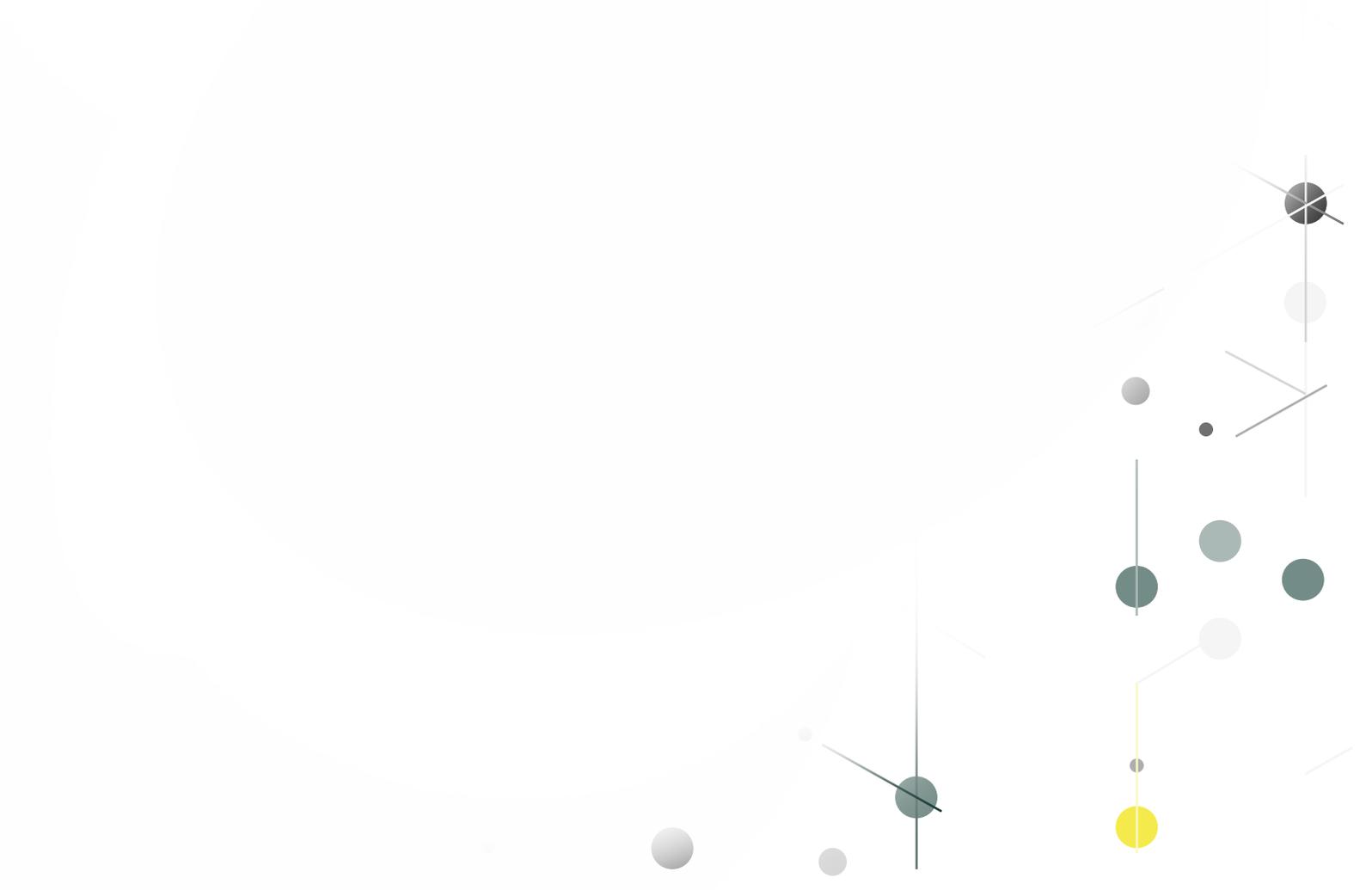
- Properties,” *J. Nat. Fibers*, vol. 17, no. 6, pp. 833–844, 2020.
- [113] R. Malkapuram, V. Kumar, and S. N. Yuvraj, “Recent development in natural fiber reinforced polypropylene composites,” *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 28, no. 10, pp. 1169–1189, 2009.
- [114] D. G. Hepworth, R. N. Hobson, D. M. Bruce, and J. W. Farrent, “The use of unretted hemp fibre in composite manufacture,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 31, no. 11, pp. 1279–1283, 2000.
- [115] D. U. Shah, “Developing plant fibre composites for structural applications by optimising composite parameters: a critical review,” *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 18, pp. 6083–6107, 2013.
- [116] M. A. Saleh, I. Taha, and S. J. Ebeid, “Correlation of injection moulding parameters with mechanical and morphological aspects of natural fibre reinforced thermoplastics,” *Materwiss. Werksttech.*, vol. 49, no. 2, pp. 193–205, 2018.
- [117] A. Elsabbagh, A. Ramzy, L. Steuernagel, and G. Ziegmann, “Models of flow behaviour and fibre distribution of injected moulded polypropylene reinforced with natural fibre composites,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 162, pp. 198–205, 2019.
- [118] J. G. Speight, “Chapter 14 - Monomers, Polymers, and Plastics,” in *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes*, Boston: Gulf Professional Publishing, 2011, pp. 499–537.
- [119] UNE-CEN/TR 15351 IN, “Plásticos. Guía terminológica en el campo de los plásticos y polímeros degradables y biodegradables.” AENOR, pp. 1–18, 2008.
- [120] “AIMPLAS - Centro Tecnológico del sector del plástico.” [Online]. Available: <https://www.aimplas.es/aimplas/#>. [Accessed: 22-Aug-2023].
- [121] M. Chanda, “Chemical aspects of polymer recycling,” *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, vol. 4, no. 3, pp. 133–150, 2021.
- [122] L. Shen and E. Worrell, “Chapter 13 - Plastic Recycling,” in *Handbook of Recycling*, Boston: Elsevier, 2014, pp. 179–190.
- [123] P. Goswami and T. O’Haire, “3 - Developments in the use of green (biodegradable), recycled and biopolymer materials in technical nonwovens,” in *Advances in Technical Nonwovens*, Woodhead Publishing, 2016, pp. 97–114.
- [124] UNE EN 14995, “Plásticos. Evaluación de la compostabilidad. Programa de ensayo y especificaciones.” pp. 1–19, 2007.
- [125] K. Encalada, M. B. Aldás, E. Proaño, and V. Valle, “An overview of starch-based biopolymers and their biodegradability,” *Cienc. e Ing.*, vol. 39, no. 3, pp. 245–258, 2018.





## CAPÍTULO 3

# ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN





## CAPÍTULO 3: ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN

### ÍNDICE CAPÍTULO 3

3.1.	Introducción.....	65
3.2.	Caracterización química .....	65
3.2.1.	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	65
3.2.2.	Cuantificación compuestos principales en fibra.....	66
3.2.2.1.	Determinación de lignina Klason .....	66
3.2.2.2.	Determinación de holocelulosa.....	67
3.2.2.3.	Determinación de celulosa.....	68
3.2.2.4.	Determinación de hemicelulosa.....	68
3.2.2.5.	Determinación de cenizas.....	69
3.2.2.6.	Reactivos empleados .....	69
3.3.	Caracterización morfológica.....	69
3.4.	Caracterización térmica .....	70
3.4.1.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	70
3.4.2.	Análisis termogravimétrico (TGA) .....	71
3.5.	Caracterización mecánica .....	71
3.5.1.	Ensayo de tracción.....	72
3.5.2.	Ensayo de flexión .....	73
3.5.3.	Ensayo de impacto .....	74
3.6.	Caracterización reológica .....	76
3.6.1.	Índice de fluidez (MFI) .....	76
3.6.2.	Viscosidad .....	77
3.7.	Prueba estadística.....	79
3.8.	Referencias .....	79

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1. Descripción de los ciclos del ensayo DSC.....	70
Tabla 3.2. Parámetros configurados en el reómetro capilar.....	78

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1. Ensayo de determinación de lignina; <b>(a)</b> ejecución; <b>(b)</b> resultado.....	67
Figura 3.2. Ensayo de determinación de holocelulosa: <b>(a)</b> ejecución; <b>(b)</b> resultado.....	67
Figura 3.3. Ensayo de determinación de celulosa.....	68
Figura 3.4. Ensayo de determinación de cenizas.....	69
Figura 3.5. Microscopio óptico.....	70
Figura 3.6. Ensayo de tracción .....	72
Figura 3.7. Ensayo de flexión.....	73
Figura 3.8. Ensayo de impacto .....	75
Figura 3.9. Medición del índice de fluidez.....	77
Figura 3.10. Ensayo de viscosidad con reómetro capilar: <b>(a)</b> equipo; <b>(b)</b> material ensayado.....	78

### 3.1. Introducción

Los resultados obtenidos en las pruebas desarrolladas en la tesis fueron evaluados mediante una serie de ensayos de caracterización que permitieron fundamentar las conclusiones extraídas. En este capítulo de la tesis titulado *Ensayos de caracterización*, se describen los procedimientos seguidos para cada uno de los ensayos. Para tratar de esquematizar la información, se han dividido en 5 grandes grupos: ensayos de caracterización química, morfológica, térmica, mecánica y reológica.

Dado que en este capítulo no se muestra información de los resultados obtenidos ni de los casos de aplicación, se trata de un capítulo auxiliar al que se referenció para hacer alusión a los procedimientos que se recogen en el mismo y definir la metodología seguida en la realización de los ya mencionados tests. Por este motivo, se incluyen ensayos de caracterización que son de aplicación para fibras o composites, o bien, para ambos casos.

Además de los ensayos de caracterización, también se ha incluido información referente a las pruebas estadísticas aplicadas a los resultados. Con ellas se consiguió establecer la probabilidad de que una conclusión obtenida a partir de una muestra fuera aplicable a la población de la cual se obtuvo. Estas pruebas estadísticas también permitieron eliminar aquellos valores atípicos resultado del trabajo experimental.

### 3.2. Caracterización química

La caracterización química es el estudio de la composición, estructura y proporciones de las fases individuales presentes en un material. Al desarrollar un material composite formado por dos elementos (fibra como refuerzo y polímero como matriz), el estudio de caracterización química permite obtener información acerca de la compatibilidad entre fibra y matriz. A continuación, se detalla la información relacionada con los ensayos de caracterización química realizados. De forma cualitativa se determinó mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y, de forma cuantitativa, mediante degradación química de los diferentes compuestos presentes en las fibras.

#### 3.2.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier se fundamenta en la exposición de una muestra a una radiación infrarroja. Cada enlace químico presente en la muestra vibra con una determinada energía por lo que al coincidir la energía del enlace con la de la luz infrarroja, esta unión

es capaz de absorber energía. Como resultado, tras el procesado de datos empleando la teoría de la transformada de Fourier, el detector proporciona un espectro donde se muestra la energía absorbida/transmitida para cada número de onda de la radiación infrarroja, permitiendo conocer los enlaces que conforman la muestra analizada [1], [2].

Durante la elaboración de la tesis los ensayos de FTIR se realizaron empleando el equipo Perkin Elmer Spectrum Two (PerkinElmer, Waltham, MA, USA), equipado con una reflectancia total atenuada (ATR). Este accesorio permite analizar muestras sólidas de forma eficaz ya que el espectro no varía significativamente con el grosor de la muestra. Cada espectro se obtuvo como la media de 12 escáneres, realizando barridos desde 4000 hasta 500  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.2.2. Cuantificación compuestos principales en fibra

Los compuestos presentes de forma mayoritaria en las fibras son la lignina, la hemicelulosa, la celulosa y restos de compuestos inorgánicos. Tanto la lignina como los compuestos inorgánicos, es decir, las cenizas, se pueden determinar de forma independiente. Para el caso de la hemicelulosa, y la celulosa, se escogió un ensayo que determina el conjunto de los dos compuestos, también llamado holocelulosa, y posteriormente, a partir de la holocelulosa, se degradó la hemicelulosa para determinar el contenido en celulosa.

#### 3.2.2.1. Determinación de lignina Klason

La determinación del contenido de lignina Klason se realizó según el método descrito en la norma ANSI/ASTM 1977a [3]. Para ello se mezcló 1 g de fibra ( $m_{\text{inicial}}$ ) de humedad conocida con 15 mL de una disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  72% y se dejó en reposo entre 12-24 h. Posteriormente, se diluyó empleando agua destilada hasta conseguir una concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 3% y se llevó a ebullición durante 4 h empleando para ello un matraz de fondo redondo conectado a un tubo refrigerante (Figura 3.1a). Transcurrido el tiempo se filtró la mezcla y se lavó empleando agua destilada caliente hasta que el pH del agua de lavado fuese neutro. El resultado de la filtración se secó en estufa a 105 °C durante al menos 12 h (Figura 3.1b). Finalmente, se determinó el contenido en materia orgánica (MO) calcinando 100 mg de la muestra filtrada a 625 °C empleando para ello una mufla.

El porcentaje de lignina se calculó empleando la Ecuación 3.1.

$$\text{Lignina (\%)} = \frac{m_{\text{filtrado}} \cdot \text{MO (\%)}}{m_{\text{inicial}} \cdot [100 - H (\%)]} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.1}$$

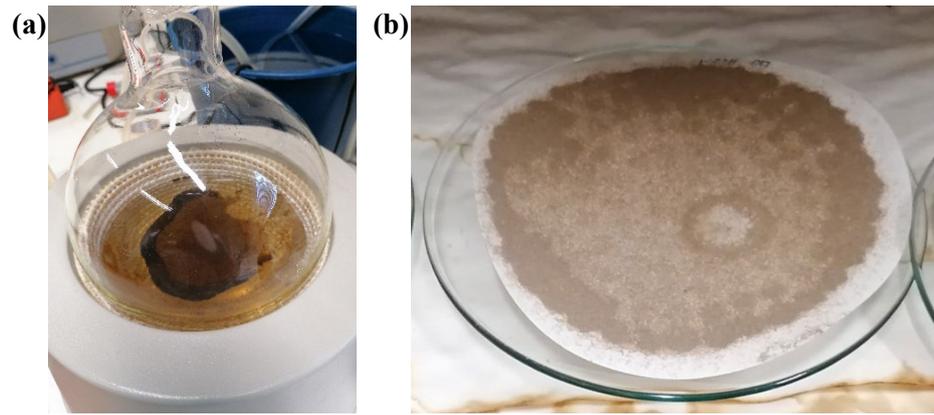


Figura 3.1. Ensayo de determinación de lignina; (a) ejecución; (b) resultado

### 3.2.2.2. Determinación de holocelulosa

Se conoce como holocelulosa a la fracción total de polisacáridos, compuesta por la combinación de celulosa y hemicelulosas. Por este motivo, para su determinación se degradó la lignina presente en la fibra empleando la técnica de Browning (1967) [4]. Para ello se pesaron 2 g de muestra ( $m_{\text{inicial}}$ ) a los que se añadieron 63 mL de agua destilada. Posteriormente, se añadieron 0,2 mL de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  y 0,6 g de  $\text{NaClO}_2$  y, tras cubrirse, se calentó en un baño termostático a 70-80 °C (Figura 3.2a). La adición de las sustancias químicas se realizó 2 veces más espaciadas 1 h. Trascorridas las 3 h, se introdujo la mezcla en un baño con agua y hielo hasta disminuir la temperatura a 10 °C y se filtró empleando agua destilada hasta eliminar el color amarillo. En este caso, el filtrado se secó en estufa a 60 °C y se pesó (Figura 3.2b). Al secarse por debajo de la temperatura de ebullición del agua, se tomó una muestra para determinar la humedad del filtrado ( $H_{\text{holo}}$ ) y se procedió a medir la materia orgánica siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.2.2.1.

El porcentaje de holocelulosa se calculó empleando la Ecuación 3.2.

$$\text{Holocelulosa (\%)} = \frac{m_{\text{filtrado}} \cdot [100 - H (\%)] \cdot \text{MO (\%)}}{m_{\text{inicial}} \cdot [100 - H (\%)]} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.2}$$

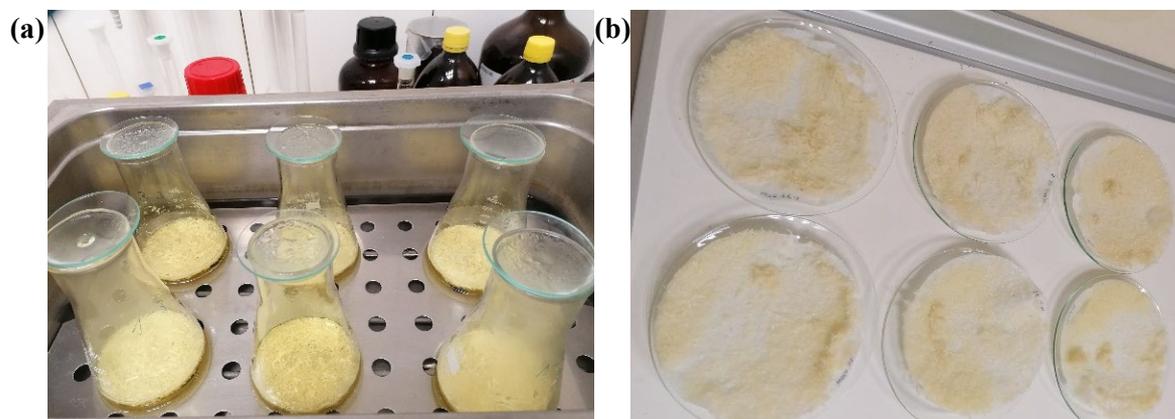


Figura 3.2. Ensayo de determinación de holocelulosa: (a) ejecución; (b) resultado

### 3.2.2.3. Determinación de celulosa

Para determinar la celulosa se utilizó el procedimiento descrito en la norma ANSI/ASTM 1977b [5]. Para ello se partió de la muestra de holocelulosa obtenida con el ensayo descrito en el apartado 3.2.2.2. Tras pesar 1 g de muestra de holocelulosa ( $m_{\text{inicial}}$ ) de humedad conocida, se añadieron 5 mL de disolución de NaOH 17,5%. Mezclando de forma continuada, cada 5 min se añadió 2,5 mL de la misma disolución hasta consumir un total de 12,5 mL, tras lo cual se dejó en reposo durante 30 min. Transcurrido este tiempo, se añadió agua destilada hasta diluir la concentración de NaOH hasta 8,3% y se dejó reposando 1 h (Figura 3.3). La mezcla se filtró haciendo 3 lavados con 50 mL de NaOH 8,3% y agua destilada. Una vez realizados los lavados, se dejó el contenido del filtro en contacto con una disolución de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  10% en volumen durante 2 min y se volvió a continuar con el filtrado, neutralizando con agua destilada. La muestra filtrada se secó en estufa a 105 °C, se pesó y se determinó el contenido de materia orgánica como se describió en el apartado 3.2.2.1.

El porcentaje de celulosa presente en la fibra se calculó empleando la Ecuación 3.3.

$$\text{Celulosa (\%)} = \frac{m_{\text{filtrado}} \cdot \text{Holocelulosa (\%)} \cdot \text{MO (\%)}}{m_{\text{inicial}} \cdot [100 - H_{\text{holo}} (\%)] \cdot \text{MO}_{\text{holo}} (\%)} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.3}$$



Figura 3.3. Ensayo de determinación de celulosa

### 3.2.2.4. Determinación de hemicelulosa

Sabiendo que la holocelulosa hace alusión al conjunto de hemicelulosa y de celulosa, el valor de la hemicelulosa se estimó haciendo uso de la Ecuación 3.4.

$$\text{Hemicelulosa (\%)} = \text{Holocelulosa (\%)} - \text{Celulosa (\%)} \quad \text{Ecuación 3.4}$$

### 3.2.2.5. Determinación de cenizas

El contenido en cenizas de la fibra se determinó mediante la calcinación de 1 g de muestra ( $m_{\text{inicial}}$ ) a 650 °C durante 24 h (Figura 3.4). El cálculo de las cenizas se realizó acorde a la Ecuación 3.5.

$$\text{Cenizas (\%)} = \left(1 - \frac{m_{\text{calcinada}}}{m_{\text{inicial}}}\right) \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.5}$$



Figura 3.4. Ensayo de determinación de cenizas

### 3.2.2.6. Reactivos empleados

Los reactivos empleados para la cuantificación de los compuestos químicos presentes en la fibra fueron el clorito sódico (80%, Honeywell Fluka™, Carolina del Norte, EEUU), hidróxido de sodio ( $\geq 98\%$ , Honeywell Fluka™, Carolina del Norte, EEUU), ácido sulfúrico (95–97%, Honeywell Fluka™, Carolina del Norte, EEUU), y el ácido acético glacial (99.8%, Labkem, Barcelona, España).

## 3.3. Caracterización morfológica

El estudio de la morfología se realizó mediante inspección visual del tamaño forma, color, y texturas. En aquellos casos en los que la muestra a analizar tuviera un tamaño pequeño, para realizar un análisis más preciso y detallado se realizaron observaciones en microscopio óptico empleando el microscopio Olympus BX51 (Figura 3.5). Aunque este tipo de equipos permite obtener imágenes con una gran resolución, presentan la dificultad de fotografiar superficies irregulares, por lo que, su uso para realizar la caracterización morfológica es limitado.



Figura 3.5. Microscopio óptico

### 3.4. Caracterización térmica

El comportamiento térmico de los materiales poliméricos es de especial relevancia debido a que permite seleccionar las aplicaciones más adecuadas para cada material, tanto por su procesabilidad durante la fase de fabricación como por las condiciones a las que vaya a estar expuesta durante la vida útil. Por este motivo, y dado que en el desarrollo de la tesis se realizaron ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétricos (TGA), a continuación, se detalla el procedimiento seguido en cada uno de ellos.

#### 3.4.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) permiten realizar estudios de transiciones de primer orden además de determinar algunas propiedades propias de los polímeros. Para realizarlos se empleó el equipo DSC 4000 (PerkinElmer, Waltham, MA, USA), bajo una atmósfera de nitrógeno. Las muestras de 10 – 12 mg se introdujeron en recipientes de aluminio y se sometieron a ciclos de calentamiento y enfriamiento a una velocidad de 10 °C/min. Como se establece en la norma UNE-EN ISO 11357 [6], se realizaron 2 ciclos de calentamiento para eliminar el historial térmico del material. La descripción de los ciclos se recoge en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Descripción de los ciclos del ensayo DSC

Ciclo	Matriz de PE	Matriz de PLA
1 <sup>er</sup> calentamiento	30 – 200 °C	30 – 200 °C
Mantenimiento	200 °C (2 min)	200 °C (2 min)
Enfriamiento	200 – 30 °C	200 – 15 °C
Mantenimiento	30 °C (2 min)	15 °C (2 min)
2 <sup>o</sup> calentamiento	30 – 200 °C	15 – 200 °C

Dado que la primera curva de calentamiento contiene el historial térmico de la muestra, los valores de temperatura de fusión ( $T_f$ ) y entalpía de fusión ( $\Delta H_f$ ) se obtuvieron a partir de la segunda curva de calentamiento. Por otro lado, a partir de la curva de enfriamiento se obtuvieron la temperatura y la entalpía de cristalización ( $T_c$  y  $\Delta H_c$ , respectivamente). En aquellos casos en los que fue posible también se determinó la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Además de los parámetros anteriormente mencionados, también se calculó el grado de cristalinidad ( $X_c$ ) del material empleando para ello la Ecuación 3.6.

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_m \cdot 100}{(1 - \%fibra) \cdot \Delta H_m^0} \quad \text{Ecuación 3.6}$$

Donde:

- $\Delta H_m$ , es el valor de entalpía de fusión del composite medida en el 2º calentamiento.
- %fibra, es el porcentaje en fibra del composite formulado expresado en tanto por uno.
- $\Delta H_m^0$ , es el valor de entalpía de fusión de la matriz empleada con una cristalinidad del 100%. En el caso del HDPE, hay coincidencia con que este valor es 293 J/g [7] mientras que en el caso del PLA este valor oscila un poco más. En este caso, se ha seleccionado el valor de 93 J/g por ser el más mencionado en la literatura [8].

### 3.4.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

Los análisis termogravimétricos permiten medir la masa de una muestra mientras se somete a una variación de temperatura en una atmósfera controlada. Por este motivo, se trata de un ensayo que permite de forma directa, conocer la temperatura a la que comienza a degradarse térmicamente un material y, de forma indirecta, la composición de las muestras.

Durante el desarrollo de la tesis, se evaluó la estabilidad térmica de las fibras utilizando el equipo TGA 4000 (PerkinElmer, Waltham, MA, USA). El ensayo se realizó con muestras cuya masa osciló entre 8–12 mg, elevando la temperatura desde 30 a 600 °C a una velocidad de 10 °C/min.

### 3.5. Caracterización mecánica

Las propiedades mecánicas son aquellas que posee un material relacionadas con sus posibilidades de transmitir y resistir fuerzas o deformaciones. Con los ensayos descritos en este apartado se pretende caracterizar mecánicamente los materiales sometiéndolos a ensayos de tracción, flexión e impacto. Los resultados obtenidos de estos ensayos proporcionaron información de utilidad

a la hora de identificar las aplicaciones potenciales a las que se puedan destinar los diferentes materiales desarrollados en la tesis.

### 3.5.1. Ensayo de tracción

El ensayo de tracción se realizó acorde a la norma UNE -EN ISO 527-1 [9], utilizando la máquina de ensayo LY-1065 (Dongguan Liyi Test equipment Co., Ltd., Dongguan, China). Para ello, previamente se midieron los espesores y anchos de las probetas según se establece en la norma ISO 16012 [10].

Posteriormente, durante el desarrollo del ensayo se colocó la probeta en las mordazas alineando el eje longitudinal de la probeta con el eje de la máquina de ensayo (Figura 3.6). Tras la fijación de estas, se desplazó la mordaza superior hasta conseguir que la probeta no estuviera sometida a esfuerzos antes del ensayo debido a la presión de apriete de las mordazas.



Figura 3.6. Ensayo de tracción

Tras realizar el ensayo a una velocidad de 10 mm/min con una célula de carga de 500 kg se obtuvo una curva de fuerza y desplazamiento que se utilizó para calcular el diagrama de tensión deformación del material, determinando la tensión mediante la Ecuación 3.7 y la deformación a partir de la Ecuación 3.8.

$$\sigma_T = \frac{F}{A} = \frac{F}{h \cdot b} \quad \text{Ecuación 3.7}$$

Donde:

- $\sigma_t$ , es el valor de la tensión a tracción, (MPa).
- F, es la fuerza medida (N).
- A, es el área de la sección transversal (mm<sup>2</sup>).
- h, es el espesor de la sección transversal (mm).
- b, es el ancho de la sección transversal (mm).

$$\varepsilon_T = \frac{L_T}{L} \quad \text{Ecuación 3.8}$$

Donde:

- $\varepsilon_T$ , es la deformación nominal, expresada como una relación adimensional.
- $L$ , es la distancia entre las mordazas al inicio del ensayo.
- $L_T$ , es el incremento en la distancia entre las mordazas desde el inicio del ensayo.

Entre los parámetros característicos de este ensayo, destaca el valor de resistencia a tracción del material ( $\sigma_{u,T}$ ), que coincide con el valor máximo de tensión a tracción, y el valor de la deformación a tensión máxima ( $\varepsilon_{u,T}$ ). Respecto al módulo elástico ( $E_T$ ), este se determinó como la pendiente de la recta de regresión lineal de la parte de la curva tensión-deformación en el intervalo de deformación  $0,0005 \leq \varepsilon_T \leq 0,0025$ . Finalmente, el límite elástico del material ( $\sigma_{y,T}$ ) se calculó como el valor de tensión a la cual el material tiene una deformación plástica de 0,2%. Para ello se trazó en el diagrama tensión-deformación una recta de pendiente  $E_T$  que corta al eje de abscisas en el valor  $\varepsilon_T = 0,002$ . El punto de corte con la curva proporcionó la tensión que se corresponde con el límite elástico.

### 3.5.2. Ensayo de flexión

El ensayo de flexión se realizó acorde a la norma UNE EN-ISO 178 [11], utilizando la misma máquina de ensayo que la correspondiente a tracción: LY-1065 (Dongguan Liyi Test equipment Co., Ltd., Dongguan, China). Al igual que en el caso anterior, previo a ensayar las probetas, estas se midieron siguiendo las indicaciones de la norma ISO 16012 [10].

La probeta se colocó de forma que descansara sobre dos soportes que se encontraban separados 64 mm y se comenzó el ensayo haciendo descender la cruceta a una velocidad de 10 mm/min con una célula de carga de 50 kg (Figura 3.7).

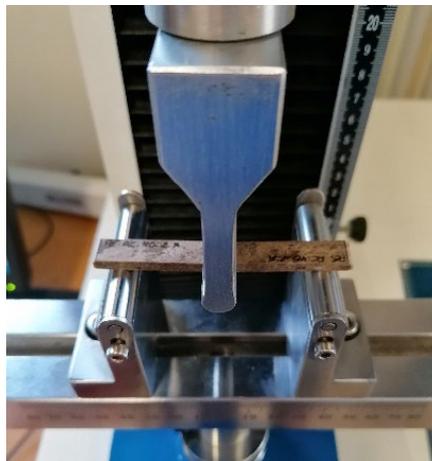


Figura 3.7. Ensayo de flexión

Tras realizar el ensayo y obtener los valores de fuerzas y flechas, se calcularon los esfuerzos de flexión empleando para ello la Ecuación 3.9.

$$\sigma_F = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad \text{Ecuación 3.9}$$

Donde:

- $\sigma_F$ , es el valor de la tensión a flexión, (MPa).
- $F$ , es la fuerza aplicada (N).
- $L$ , es la distancia entre apoyos (mm).
- $h$ , es el espesor de la sección transversal (mm).
- $b$ , es el ancho de la sección transversal (mm).

Respecto a la deformación a flexión, esta se calculó empleando la Ecuación 3.10.

$$\varepsilon_F = \frac{6 \cdot s \cdot h}{L^2} \quad \text{Ecuación 3.10}$$

Donde:

- $\varepsilon_F$ , es el valor de la deformación a flexión.
- $s$ , es la flecha (mm).

Al igual que en el ensayo a tracción, la resistencia a flexión ( $\sigma_{u,F}$ ) se correspondió con el mayor valor de tensión a flexión mientras que la deformación a flexión ( $\varepsilon_{u,F}$ ) coincidió con la deformación a tensión máxima. Por otro lado, el módulo elástico a flexión ( $E_F$ ) se determinó como la pendiente de la recta de regresión lineal de la parte de la curva tensión-deformación en el intervalo de deformación  $0,0005 \leq \varepsilon_F \leq 0,0025$ . Finalmente, el límite elástico a flexión ( $\sigma_{y,F}$ ) también se determinó como el valor de tensión a la cual el material tiene una deformación plástica de 0,2%.

### 3.5.3. Ensayo de impacto

El ensayo de impacto escogido es el tipo Izod, que se realizó de acuerdo a la norma EN ISO 180 [12]. Para ello se utilizó el equipo de ensayo de impacto Charpy e Izod modelo LY-XJJD 50 (Dongguan Liyi Test Equipment Co., Ltd., Dongguan, China) con un péndulo de 5,5 J y una velocidad de impacto de 3,5 m/s. El equipo utilizado se muestra en la Figura 3.8.

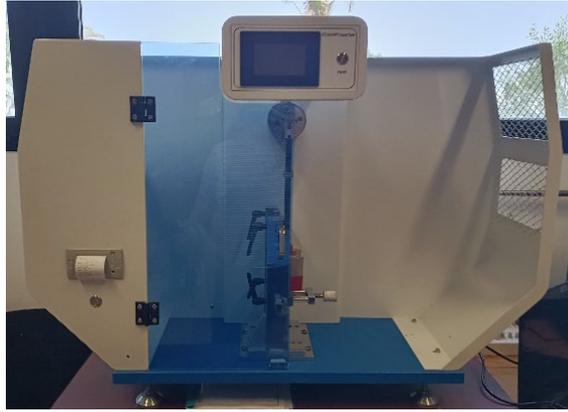


Figura 3.8. Ensayo de impacto

Al igual que en los ensayos de tracción y flexión, antes de realizar el ensayo se midieron las dimensiones de las probetas de acuerdo a la norma ISO 16012 [10].

En un primer inicio de ensayo, se calibró la máquina para eliminar la pérdida de energía debido a la fricción del propio péndulo con la máquina. Posteriormente, se colocó la probeta de forma vertical y se procedió a activar el péndulo. Una vez golpeada la probeta, la máquina proporciona el valor de la pérdida de energía descontando las pérdidas por fricción por lo que se registró este valor, así como el tipo de rotura que presentó la probeta, que pueden ser de 3 tipos:

- N (No hay rotura). En este caso no ocurre ningún tipo de rotura en la probeta.
- P (Rotura parcial). Se trata de una rotura incompleta.
- C (Rotura completa). Tras el impacto, la probeta se divide en dos fragmentos independientes.

Hay que tener en consideración que, en el ensayo de impacto, se determina la energía que se absorbe por la pieza tras recibir un impacto. En la configuración inicial del programa, se indicó un espesor y un ancho de probeta de 1 mm cada uno. De esta forma, el resultado que proporcionó la máquina se extrapola a las medidas de cada probeta haciendo uso de la Ecuación 3.11.

$$a_1 = \frac{a_{\text{equipo}}}{h \cdot b} \quad \text{Ecuación 3.11}$$

Donde:

- $a_1$ , es el valor de la energía absorbida a impacto ( $\text{kJ/m}^2$ ).
- $a_{\text{equipo}}$ , es el valor de energía absorbida que proporciona el equipo ( $\text{kJ/m}^2$ ).
- $h$ , es el espesor de la sección transversal (mm).
- $L$ , es la distancia entre apoyos (mm).

### 3.6. Caracterización reológica

La caracterización reológica estudia la relación entre el esfuerzo y la deformación de aquellos materiales que son capaces de fluir, como es el caso del composite. Conocer el comportamiento de los materiales facilita la toma de decisiones durante el proceso de fabricación. En este caso, los parámetros estudiados son el índice de fluidez y la viscosidad.

#### 3.6.1. Índice de fluidez (MFI)

El índice de fluidez mide la cantidad de material que fluye a través de un orificio de diámetro conocido en 10 min a temperatura y presión constantes. Se trata de un parámetro con una especial relevancia en los materiales termoplásticos ya que aporta información que permite no solo comparar distintos materiales, sino también evaluar la procesabilidad del material al calentarse, facilitando la selección de los métodos de fabricación más adecuados, aunque no es estrictamente un ensayo reológico en el sentido convencional. Además, el índice de fluidez está relacionado con la longitud de las cadenas poliméricas y, por tanto, con su masa molecular por lo que es habitual que este parámetro sea suministrado por los proveedores de materiales plásticos.

La medición de este parámetro se realizó acorde a la norma UNE-EN ISO 1133 [13] empleando para ello el equipo A-MELT para medición de MVI-MFR (Noselab ATS, Nova Milanese, Italia). Para ello se calentó la cámara de ensayo hasta la temperatura a la que se deseaba conocer el MFI, y se colocó el die o boquilla de diámetro 2,095 mm. Posteriormente, se introdujeron en la cámara de ensayo 5 g de la muestra a analizar, previamente secada en estufa a 50-60 °C durante 24 h. El proceso de llenado de la cámara se realizó de forma minuciosa, añadiendo pequeñas cantidades de material y presionando para compactar con la ayuda de la herramienta con forma cilíndrica designada para ello. Una vez el material estuvo compacto, se procedió a introducir el pistón al que se le adicionó la carga nominal (2,16 o 5 kg dependiendo de la fluidez de la muestra a analizar) y se comenzó el ensayo dejando que el pistón descendiera en el interior de la cámara de ensayo por gravedad. Esta primera etapa del ensayo es la que se muestra en la Figura 3.9. Cada 10 s, la máquina cortó el material que fue saliendo a través del die. Una vez concluido el ensayo, el equipo proporcionó el valor del índice de fluidez en volumen (MVR) medio de forma automática. Por otro lado, el valor del índice de fluidez en masa (MFR) se obtuvo pesando los fragmentos cortados y aplicando la Ecuación 3.12.

$$\text{MFR}(T, m_{\text{nom}}) = \frac{600 \cdot m}{t} \quad \text{Ecuación 3.12}$$

Donde:

- $\text{MFR}(T, m_{\text{nom}})$  es índice de fluidez en masa (g/10 min).

- $T$ , es la temperatura del ensayo ( $^{\circ}\text{C}$ )
- $m_{\text{nom}}$ , es la masa que ejerce la carga nominal (kg)
- $m$ , es la masa de los cortes (g)
- $t$ , es el intervalo de corte (s)



Figura 3.9. Medición del índice de fluidez

### 3.6.2. Viscosidad

El comportamiento de flujo de los materiales formulados en la tesis se evaluó mediante la obtención de las curvas de viscosidad a distintas temperaturas. Para ello se empleó un reómetro capilar Göttfeart, en concreto el Rheo-tester 1500 (GÖTTFERT Werkstoff, Buchen, Alemania) mostrado en la Figura 3.10. El funcionamiento de este equipo consiste en hacer pasar el material fundido a través de un capilar de diámetro y longitud conocida. En el caso del reómetro empleado estas medidas eran 1 mm y 20 mm, respectivamente. Para mover el material fundido se empleó un pistón que bajó a una velocidad preestablecida produciendo un aumento de presión. Como resultado de la combinación de temperatura y esfuerzo provocado en el material, a medida que el material fluyó a través del orificio se registraron valores de esfuerzos cortantes y velocidad de cizalla, utilizados para calcular la viscosidad mediante la Ecuación 3.13.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \text{Ecuación 3.13}$$

Donde:

- $\eta$ , es la viscosidad del material ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ).
- $\tau$ , es el esfuerzo cortante (Pa).
- $\dot{\gamma}$ , es la velocidad de cizalla ( $1/\text{s}$ ).

Para la ejecución del ensayo, una vez alcanzada la temperatura a la que se pretendía realizarlo, se introdujo la muestra a analizar en la cámara de la máquina. Al igual que en el ensayo de índice de fluidez, se llenó de forma progresiva compactando a medida que el material se fundía. Una vez completado este proceso, se colocó el pistón y se calibró el equipo para poner en marcha el ensayo. El pistón fue bajando a las velocidades establecidas, pasando al siguiente valor cuando se estabilizaba la medida de la viscosidad. Los parámetros de configuración del equipo son los que se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Parámetros configurados en el reómetro capilar

Parámetro	Valores configurados
Temperaturas de ensayo (°C)	190; 205; 220
Velocidad de bajada de pistón (mm/s)	0,075; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2; 3; 4; 5

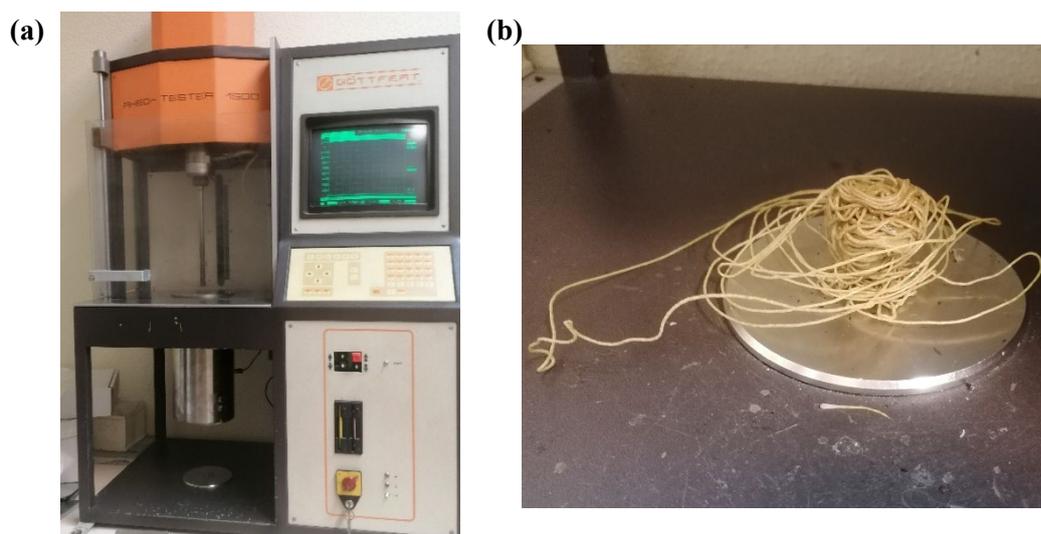


Figura 3.10. Ensayo de viscosidad con reómetro capilar: (a) equipo; (b) material ensayado

Al emplear el reómetro capilar, existen ciertas desviaciones del comportamiento real descritos por el polímero ensayado. Entre estas desviaciones se encuentra la sobrepresión que se genera por el material al pasar de un diámetro mayor a otro menor, que se ajusta utilizando la corrección de Bagley. También se ve afectado el resultado del cálculo de la velocidad en la pared del capilar ya que el fluido analizado se trata de un fluido no newtoniano, por lo que se debe ajustar la velocidad en la pared del capilar al ser superior que el definido para fluidos newtonianos. Este ajuste se realizaría utilizando la corrección de Rabinowitsch. Dado que la influencia de las correcciones en el estudio comparativo no es muy elevada, se ha optado por no considerarlas.

Para obtener el modelo matemático de viscosidad de segundo orden de MoldFlow (modelo de Klein) descrito en la Ecuación 3.14 se utilizó el programa VISDATA desarrollado por el Taller de

Inyección de la Industria de Plásticos (TIIP) de la Universidad de Zaragoza. Para ello se requirió de medidas de viscosidades y velocidades de cizalla, al menos, a 3 temperaturas.

$$\ln(\eta) = A + B \ln(\dot{\gamma}) + C T + D [\ln(\dot{\gamma})]^2 + E \ln(\dot{\gamma}) T + F T^2 \quad \text{Ecuación 3.14}$$

Donde:

- $\eta$ , es la viscosidad del material (Pa·s).
- $\dot{\gamma}$ , es la velocidad de cizalla (1/s).
- T, es la temperatura (°C).
- A – F, son coeficientes de ajuste de datos determinados a partir del programa.

### 3.7. Prueba estadística

Los resultados obtenidos fueron analizados estadísticamente utilizando el test de Kruskal Wallis con un nivel de significancia del 5%. Este tipo de test estadístico se emplea para comparar 3 o más muestras que no siguen una distribución normal. Para ello se utilizó la función de Matlab “kruskalwallis” y, en aquellos casos en los que se obtuvo un p-value menor que 0,05, la hipótesis nula fue confirmada, es decir, que no todas las muestras siguen la misma distribución y, por tanto, existen diferencias significativas. Además, a partir de los diagramas de cajas y bigotes obtenidos tras la aplicación del test de Kruskal-Wallis en Matlab, se eliminaron los valores atípicos de las muestras analizadas, determinando posteriormente el valor medio y la desviación estándar de las muestras.

En aquellos casos en los que el test Kruskal Wallis evidenció que alguna de las muestras analizadas tenía diferencias significativas, se utilizó el test Wilcoxon (función “ranksum” de Matlab) para comparar pares de muestras. De esta forma, se determinó si existían diferencias significativas evaluando cada una de las múltiples combinaciones de pares de muestras con un nivel de significancia inferior al 5%.

### 3.8. Referencias

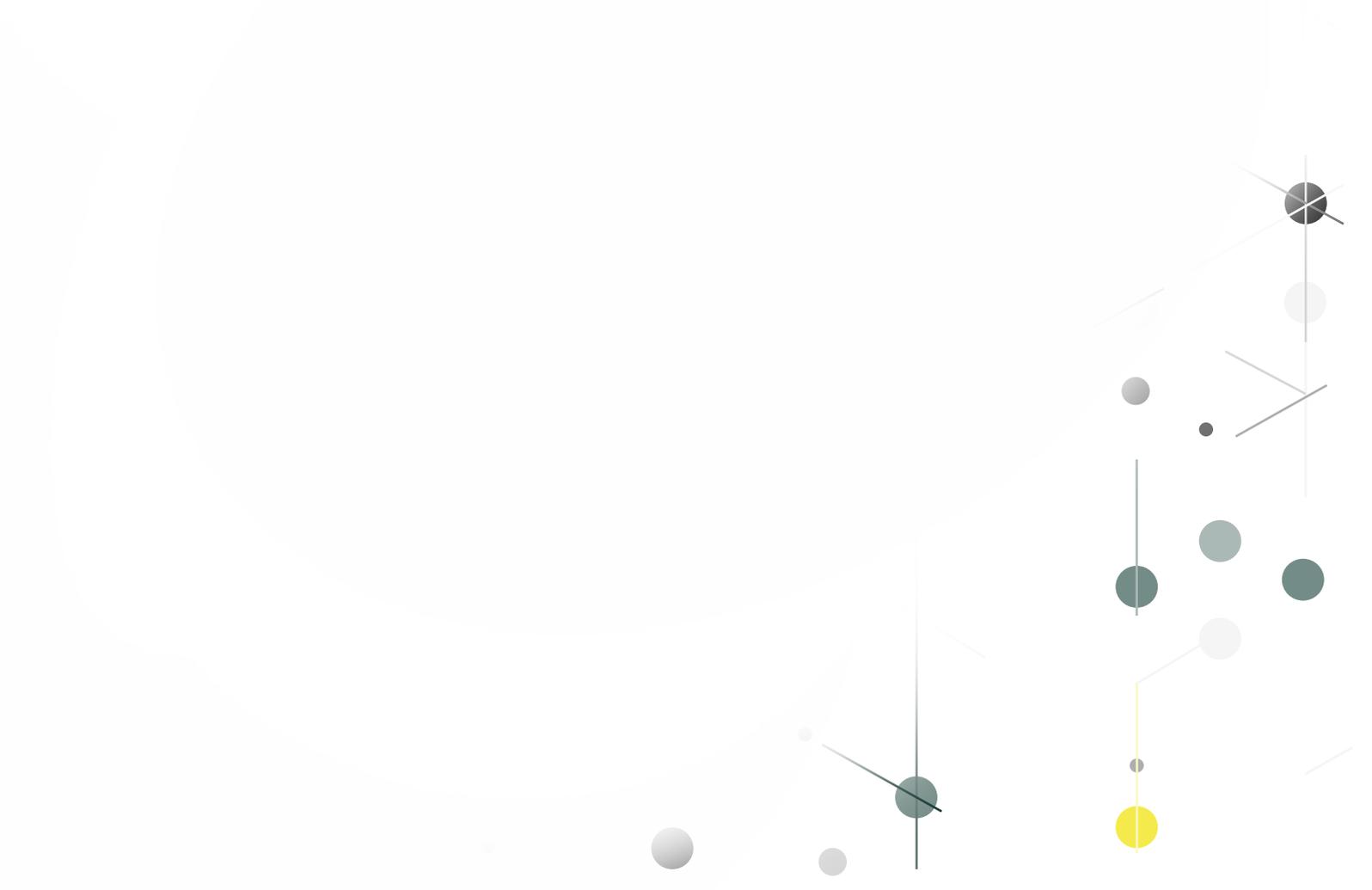
- [1] “Espectroscopia FTIR | Equipos, ejemplos y definición.” [Online]. Available: [https://www.mt.com/es/es/home/applications/L1\\_AutoChem\\_Applications/ftir-spectroscopy.html](https://www.mt.com/es/es/home/applications/L1_AutoChem_Applications/ftir-spectroscopy.html). [Accessed: 11-Oct-2023].
- [2] “Conceptos básicos de espectroscopía de FTIR | Thermo Fisher Scientific - ES.” [Online]. Available: <https://www.thermofisher.com/es/es/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-basics.html>. [Accessed: 11-Oct-2023].

- [3] “ANSI/ASTM, 1977a. Standard test methods for lignin in wood D 1106-56. American National Standard Institute, Washington DC.” .
- [4] B. L. Browing, *Methods of wood chemistry*. New York, USA: Interscience Publishers, 1967.
- [5] “ANSI/ASTM, 1977b. Standard test methods for alpha cellulose in wood D 1103-60. American National Standard Institute, Washington DC.” .
- [6] UNE-EN ISO 11357-1, “Plásticos. Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Parte 1: Principios generales,” 2017.
- [7] D. Li, L. Zhou, X. Wang, L. He, and X. Yang, “Effect of crystallinity of polyethylene with different densities on breakdown strength and conductance property,” *Materials (Basel)*., vol. 12, no. 11, 2019.
- [8] S. Farah, D. G. Anderson, and R. Langer, “Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review,” *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 107, pp. 367–392, 2016.
- [9] UNE-EN ISO 527-1, “Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 1: Principios generales,” 2020.
- [10] UNE-EN ISO 16012, “Plásticos. Determinación de las dimensiones lineales de las probetas.” 2016.
- [11] UNE-EN ISO 178, “Norma Española Plásticos Determinación de las propiedades de flexión,” 2020.
- [12] EN ISO 180, “Plastics - Determination of Izod impact strength,” 2023.
- [13] UNE-EN ISO 1133-1, “Plásticos. Determinación del índice de fluidez de materiales termoplásticos, en masa (MFR) y en volumen (MVR). Parte 1: Método normalizado.” *Madrid, AENOR*, pp. 1–34, 2012.



## CAPÍTULO 4

# FIBRAS





## CAPÍTULO 4: FIBRAS

---

### ÍNDICE CAPÍTULO 4

4.1.	Introducción.....	87
4.2.	Extracción de fibra.....	88
4.3.	Caracterización de la fibra de <i>P. setaceum</i> .....	90
4.3.1.	Cuantificación de los compuestos químicos.....	90
4.3.2.	Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) .....	91
4.3.3.	Análisis termogravimétrico (TGA) .....	93
4.3.4.	Microscopio óptico.....	94
4.4.	Tratamiento de las fibras de <i>P. setaceum</i> .....	95
4.4.1.	Procedimiento.....	96
4.4.1.1.	Tratamiento alcalino .....	97
4.4.1.2.	Tratamiento con ácido acético .....	98
4.4.1.3.	Tratamiento con silano.....	100
4.4.1.4.	Tratamiento combinado .....	102
4.4.2.	Tratamientos seleccionados.....	103
4.4.3.	Caracterización fibras tratadas .....	104
4.4.3.1.	Compuestos principales.....	104
4.4.3.2.	Análisis termogravimétrico (TGA).....	105
4.4.3.3.	Microscopio óptico .....	107
4.5.	Durabilidad de las fibras.....	108
4.6.	Referencias .....	113

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4.1. Composición de las fibras de <i>P. setaceum</i> .....	90
Tabla 4.2. Composición de las fibras de diferentes especies de la familia <i>Pennisetum</i> .....	91
Tabla 4.3. Identificación de los picos del espectro FTIR de las fibras de <i>P. setaceum</i> .....	92
Tabla 4.4. Nomenclatura y rendimientos de los tratamientos de <i>P. setaceum</i> seleccionados .....	103
Tabla 4.5. Resultados de la caracterización química de las fibras de <i>P. setaceum</i> tratadas .....	104
Tabla 4.6. Resultados del ensayo termogravimétrico de las fibras de <i>P. setaceum</i> tratadas .....	106
Tabla 4.7. Variación de la composición de las fibras almacenadas en bolsas .....	112
Tabla 4.8. Variación de la composición de las fibras almacenadas al sol .....	112
Tabla 4.9. Variación de la composición de las fibras almacenadas en humedad .....	113

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.1. Esquema resumen del capítulo 4 .....	87
Figura 4.2. Procedimiento de extracción de fibra: <b>(a)</b> a través de rodillos; <b>(b)</b> líquido extraído, <b>(c)</b> a través de rodillos con ranura V; <b>(d)</b> gavillas de fibra secándose al sol .....	89
Figura 4.3. Espectro FTIR fibras <i>P. setaceum</i> .....	92
Figura 4.4. Curvas termogravimétricas de las fibras de <i>P. setaceum</i> .....	94
Figura 4.5. Observaciones en el microscopio óptico de fibra de <i>P. setaceum</i> .....	95
Figura 4.6. Tratamiento de las fibras: <b>(a)</b> Tratamiento alcalino; <b>(b)</b> Tratamiento con silano .....	96
Figura 4.7. Comparación de espectro FTIR tratamiento alcalino 4% .....	97
Figura 4.8. Comparación de espectro FTIR tratamiento alcalino 1% y 2% .....	98
Figura 4.9. Comparación de espectro FTIR tratamiento ácido acético tiempo constante (1 h) .....	99
Figura 4.10. Comparación de espectro FTIR tratamiento ácido acético a concentración constante (10%) .....	99
Figura 4.11. Comparación de espectro FTIR tratamiento silano con disolvente etanol y agua 80:20 .....	100
Figura 4.12. Comparación de espectro FTIR tratamiento silano al 2% con variación de las disoluciones .....	101
Figura 4.13. Comparación de espectro FTIR tratamiento silano con disolvente agua .....	102

Figura 4.14. Comparación de espectro FTIR tratamiento combinado alcalino silano ..... 103

Figura 4.15. Curvas termogravimétricas de las fibras de *P. setaceum* tratadas: **(a)** curva TGA; **(b)** curva DTG..... 106

Figura 4.16. Observaciones en el microscopio óptico de fibra de *P. setaceum* tratada: **(a)** PSt; **(b)** PSta; **(c)** PStb; **(d)** PStc; **(e)**PStd..... 107

Figura 4.17. Imágenes de las muestras analizadas de durabilidad de las fibras en bolsa: **(a)** Inicio; **(b)** Mes 1; **(c)** Mes 2; **(d)** Mes 3; **(e)** Mes 4; **(f)** Mes 5; **(g)** Mes 6; **(h)** Mes 7 ..... 109

Figura 4.18. Imágenes de las muestras analizadas de durabilidad de las fibras al sol: **(a)** Inicio; **(b)** Mes 1; **(c)** Mes 2; **(d)** Mes 3; **(e)** Mes 4; **(f)** Mes 5; **(g)** Mes 6; **(h)** Mes 7 .....110

Figura 4.19. Imágenes de las muestras analizadas de durabilidad de las fibras con humedad: **(a)** Inicio; **(b)** Mes 1; **(c)** Mes 2; **(d)** Mes 3; **(e)** Mes 4; **(f)** Mes 5; **(g)** Mes 6; **(h)** Mes 7 .....111



## 4.1. Introducción

El capítulo 4, titulado *Fibras*, engloba los diferentes estudios realizados únicamente a las fibras de *P. setaceum*. En el inicio de este se aborda la obtención de la fibra, detallando el procedimiento seguido en la extracción de la ya mencionada fibra desde la recolección de la planta. Seguidamente, se incluyen los resultados obtenidos tras caracterizar la fibra sin tratar. Estos resultados permitieron prever los tratamientos a aplicar y se utilizaron como valores de referencia para evaluar los tratamientos seleccionados en el estudio. Dichos tratamientos fueron: a) el tratamiento alcalino, donde se realizaron diferentes pruebas variando las concentraciones de las disoluciones utilizadas; b) el tratamiento con ácido acético, cuyas variables fueron tanto concentraciones como tiempos de tratamiento; c) el tratamiento con silano, donde se evaluaron concentraciones, disolventes utilizados, pH y duración del tratamiento; y d) el tratamiento combinado alcalino silano con la mejor combinación de ambos tratamientos individuales. Del mismo modo, también se realizó un estudio de durabilidad de la fibra, caracterizando mensualmente fibras almacenadas en 3 ambientes diferentes (en bolsa, al sol, y con humedad) durante 7 meses. En la Figura 4.1 se muestra esquematizada el contenido del capítulo.

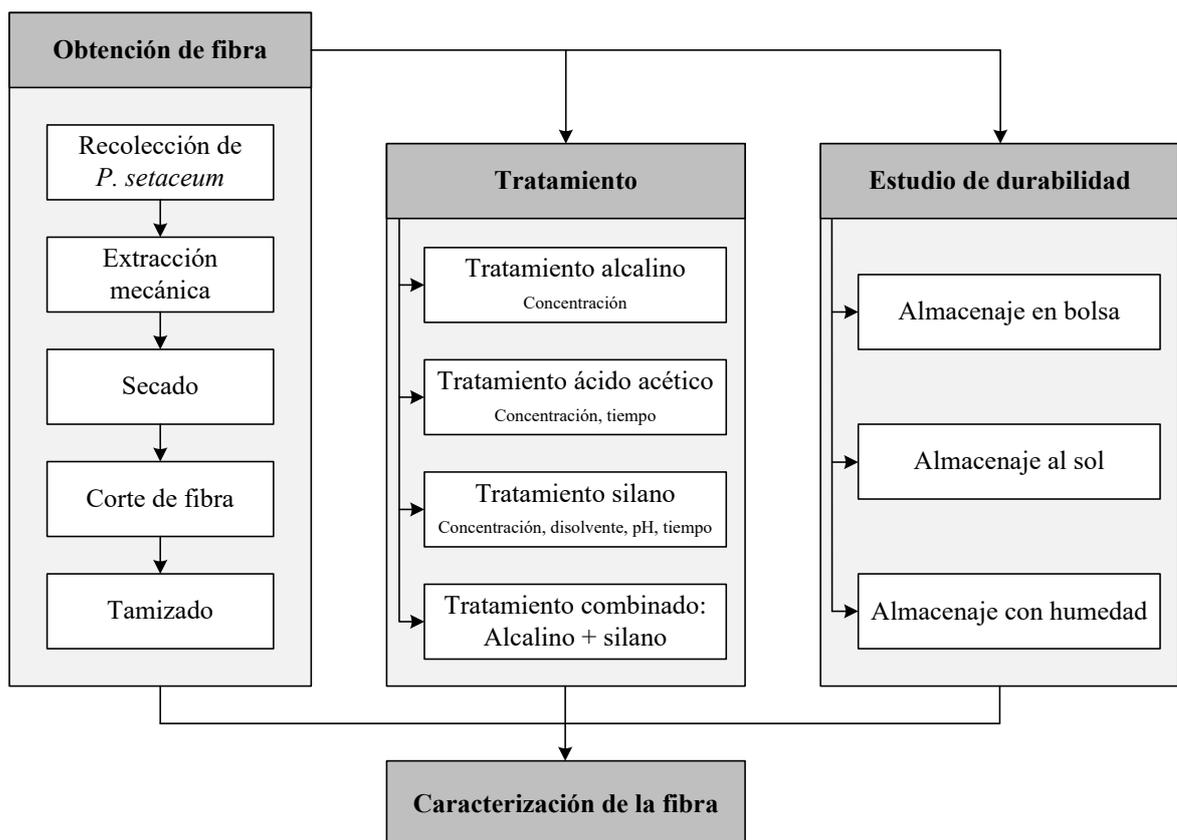


Figura 4.1. Esquema resumen del capítulo 4

## 4.2. Extracción de fibra

Las muestras de *P. setaceum* necesarias para realizar la tesis se recogieron siguiendo las directrices del Gobierno de Canarias indicadas en el BOC nº 120: Orden de 13 de junio de 2014, por la que se aprueban las Directrices técnicas para el manejo, control y eliminación del rabogato (*Pennisetum setaceum*). El procedimiento consistió en eliminar las espigas de la planta delicadamente, evitando su dispersión mediante el empleo de bolsas y usando tijeras para separar la parte inferior de la espiga de la planta. Una vez eliminadas la parte más crítica de la planta, se procedió a la poda de las hojas para su posterior procesado en el centro de trabajo. Finalmente, se inspeccionó el entorno para recoger las semillas que pudieran haber escapado durante todo el procedimiento de recolección evitando así su propagación.

Para asegurar que las especies no estuvieran sometidas a procedimientos de fumigación, se recogieron muestras en lugares apartados, donde el tránsito de personas y vehículos fuera bajo. De esta forma, el emplazamiento escogido fue el camino del Moreto, Moya.

Tras la recogida de la planta, se procedió a la extracción de la fibra, empleando para ello métodos mecánicos. En primer lugar, se separaron las muestras recogidas en gavillas y se pasaron a través de una máquina con tres pares de rodillos (Figura 4.2a). Estos rodillos tienen diferentes geometrías. El primer par de rodillos tiene una superficie moleteada que permite una alta tracción a la entrada. El segundo par de rodillos presenta una geometría lisa y su función es la de comprimir las hojas. Finalmente, el tercer par de rodillos está compuesto por rodillos acanalados con bordes afilados en la dirección de alimentación cuya función es la de separar las fibras. Cada gavilla se introdujo en esta máquina al menos 3 veces, trenzando la muestra. Con este trenzado se consiguió una mejor extracción ya que permitió mantener las fibras más juntas entre sí en los rodillos y aumentar el espesor. Después de este procedimiento se consiguió reducir significativamente la cantidad de agua y los compuestos de relleno que tienen las plantas en sus hojas obteniendo el líquido que se muestra en la Figura 4.2b. Entre los posibles compuestos que se encuentran en este líquido se incluyen extraíbles, pectinas, y nutrientes. El volumen de líquido obtenido dependió de la época del año en la que se llevó a cabo la recolección del *P. setaceum*, siendo mayor en el caso de los ejemplares con fibras más verdes que en los ejemplares más amarillentos.

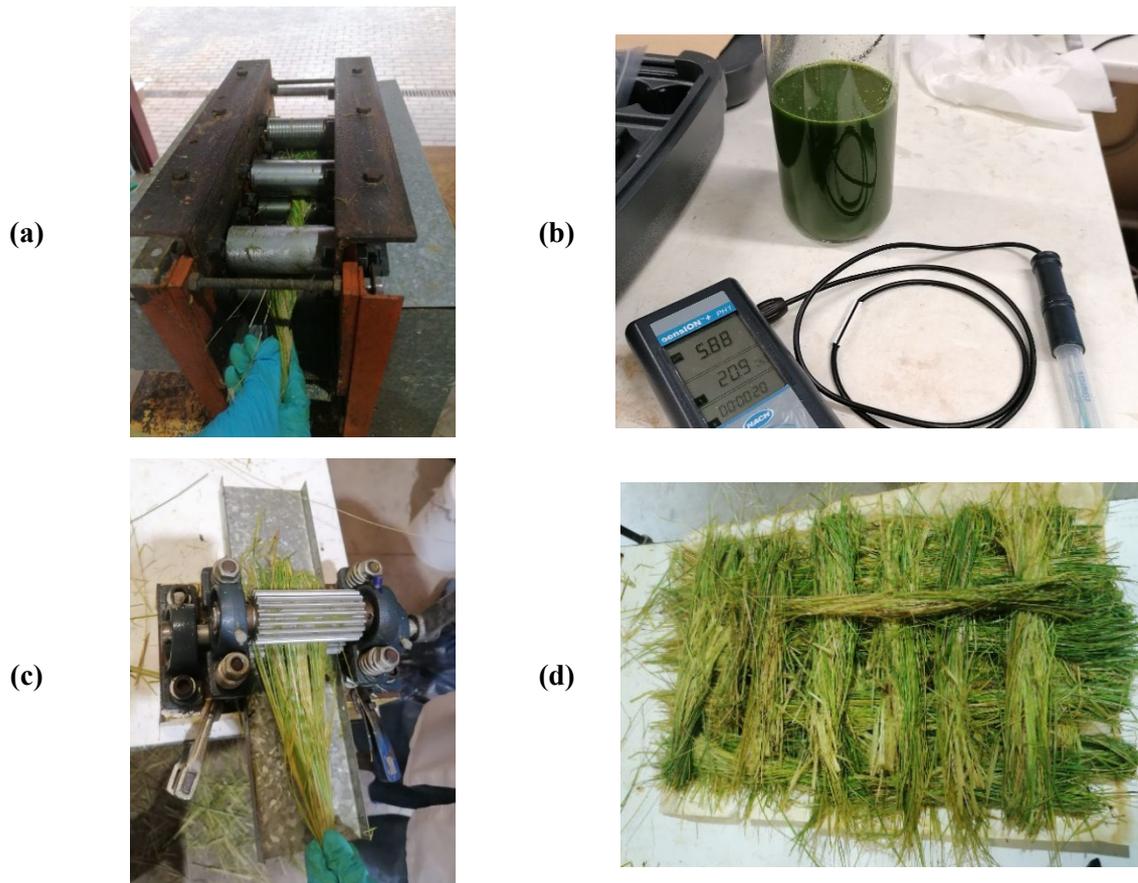


Figura 4.2. Procedimiento de extracción de fibra: (a) a través de rodillos; (b) líquido extraído, (c) a través de rodillos con ranura V; (d) gavillas de fibra secándose al sol

Para concluir con el procedimiento de extracción, las gavillas de fibra se pasaron a través de un rodillo manual con estrías en forma de V para facilitar la separación de la fibra (Figura 4.2c). Finalmente, se secaron las muestras bajo el sol (Figura 4.2d) y se cortaron. La máquina de corte empleada es una máquina de corte de fibra general diseñada y fabricada por el grupo de investigación Fabricación Integrada y Avanzada de la ULPGC. En dicho dispositivo se alimentaron las fibras de *P. setaceum* a través de unos rodillos que conducían el material hasta la hoja de corte. Mediante este proceso y ajustando la velocidad de la cuchilla de corte y los rodillos alimentadores, se obtuvieron fibras con una longitud promedio entre 1 – 2 mm. Para asegurar un tamaño más homogéneo, se tamizaron las fibras desechando aquellas fibras que no pasaron el tamiz de 2 mm. Además, también se descartó la fibra cortada en exceso que pasó a través del tamiz de 75  $\mu\text{m}$ . Cabe destacar que, dado que el diámetro de la fibra era menor que la longitud, se detectó que fibras de mayor longitud traspasaron el tamiz pasando transversalmente.

El rendimiento del proceso de extracción de la fibra, es decir, desde que se recolecta la planta hasta que se tamiza la fibra extraída y cortada es bastante variable ya que, como se mencionó anteriormente, depende de la cantidad de agua que almacene la planta, que a su vez depende tanto del clima predominante en los días cercanos a la recolección como al momento de crecimiento en el que se encontrara el espécimen. El valor medio del rendimiento obtenido es  $22,05 \pm 9,75\%$ .

### 4.3. Caracterización de la fibra de *P. setaceum*

En una primera etapa del estudio, se analizaron las propiedades de la fibra de *P. setaceum* extraída sin sufrir modificaciones por la aplicación de tratamientos. Dado que existe una gran variabilidad en las fibras naturales vegetales de una misma especie, se analizaron 5 muestras de diferentes lotes de recogida permitiendo una caracterización más aproximada a los valores medios de este tipo de fibras.

Los ensayos de caracterización escogidos fueron descritos en el capítulo 3: Ensayos de caracterización. En este caso, se realizó la determinación de la composición química tanto de forma cuantitativa y como mediante espectroscopía FTIR. También se realizaron ensayos de caracterización térmica empleando el método termogravimétrico y observaciones con el microscopio óptico como ensayo de caracterización morfológica.

#### 4.3.1. Cuantificación de los compuestos químicos

Para la obtención de los valores de composición de las fibras de *P. setaceum* se realizaron, al menos, 3 réplicas de cada uno de los ensayos descritos en el apartado 3.2.2. En la Tabla 4.1 se muestran los resultados medios obtenidos con las correspondientes desviaciones estándar.

Tabla 4.1. Composición de las fibras de *P. setaceum*

Lote de extracción	Lignina (%)	Hemicelulosa (%)	Celulosa (%)	Cenizas (%)
A	21,84 ± 0,39	37,37 ± 1,85	36,30 ± 1,05	12,95 ± 0,09
B	20,97 ± 1,71	39,64 ± 0,42	35,63 ± 0,19	12,91 ± 0,15
C	17,06 ± 0,34	38,97 ± 1,22	37,37 ± 0,46	9,89 ± 0,11
D	20,64 ± 1,50	36,28 ± 0,94	35,18 ± 0,94	12,93 ± 0,72
E	14,82 ± 0,36	38,47 ± 0,46	33,94 ± 1,18	11,61 ± 0,14
<b>PROMEDIO</b>	<b>19,25 ± 2,82</b>	<b>37,93 ± 1,61</b>	<b>35,63 ± 1,35</b>	<b>12,17 ± 1,25</b>

De forma general, se observa que las composiciones de los distintos lotes son bastante similares, destacando la variación en la cantidad de lignina que se aprecia en el lote E, donde el contenido de este compuesto es significativamente menor que en el resto de las muestras analizadas, al igual que ocurre con las cenizas del lote de extracción C. Si se compara esta composición media con la de las fibras más utilizadas como refuerzo en la fabricación de composites de matrices poliméricas recogidas en la tabla 2.1 (ubicada en el apartado 2.4.1), en el caso de la fibra de sisal y de lino, se observa que la fibra de *P. setaceum* tiene un mayor porcentaje de lignina y de hemicelulosa

y menor contenido en celulosa, respectivamente. De hecho, la mayor coincidencia de composiciones de las fibras más estudiadas ocurre en el caso del bambú, cuyo valor promedio es de 24,8% de lignina y de hemicelulosa y celulosa 25,8% y 36,1%, respectivamente. Esto parece lógico ya que el bambú se encuentra clasificada como hierba al igual que ocurre en el caso del *P. setaceum*.

Actualmente, no se han encontrado artículos donde se detalle la caracterización química de las fibras de *P. setaceum*. No obstante, sí existen investigaciones sobre la utilización de fibras de la familia *Pennisetum*, cuyos resultados se muestran en la Tabla 4.2 para facilitar la comparación con la composición obtenida durante el desarrollo de la tesis.

Tabla 4.2. Composición de las fibras de diferentes especies de la familia *Pennisetum*

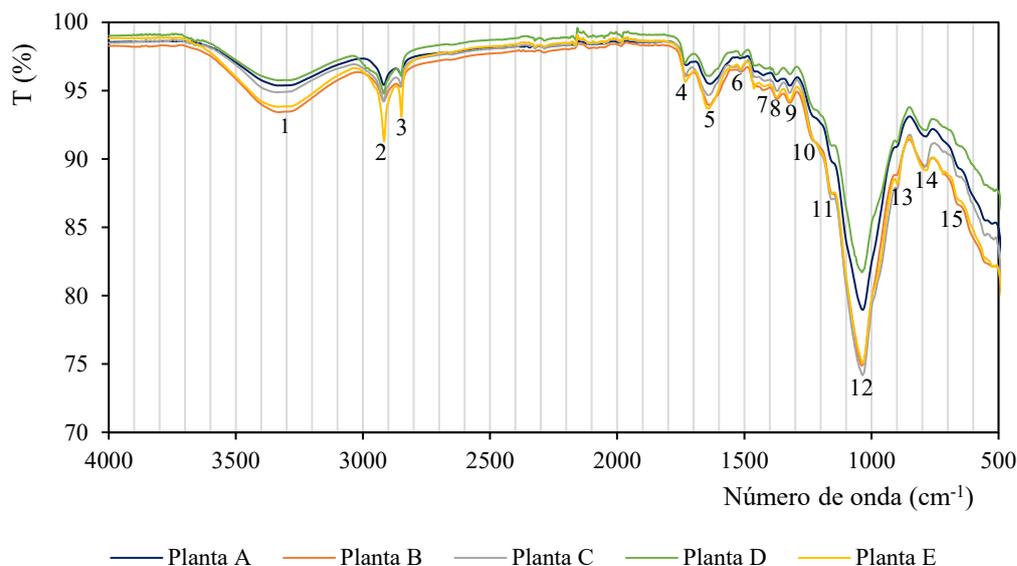
Planta	Lignina (%)	Hemicelulosa (%)	Celulosa (%)	Cenizas (%)	Referencia
<i>P. setaceum</i>	19,25	37,93	35,63	12,17	Este trabajo
<i>P. purpureum</i>	20,60	33,67	45,66	-	[1]
<i>P. orientale</i>	12,45	16	60,3	-	[2]
<i>P. alopecuroides</i>	19,66	29,5	40	6,76	[3]

En todos los casos, la obtención de lignina se ha realizado siguiendo un procedimiento similar al empleado en el desarrollo de esta tesis (hidrólisis de la lignina empleando ácido sulfúrico). Por su parte, únicamente la caracterización de hemicelulosa y celulosa del *P. purpureum* se realizó con un procedimiento similar al explicado en el capítulo 3. En el resto de los casos, se determinó la celulosa siguiendo el método de Kushner and Hoffer y la hemicelulosa con la norma NFT 120-008.

Al comparar las caracterizaciones realizadas por los otros autores para fibras de la familia *Pennisetum* con la caracterización obtenida para la fibra de *P. setaceum*, destaca el parecido en el contenido en lignina y hemicelulosa con el *P. purpureum* y en el caso de la celulosa con el *P. alopecuroides*.

### 4.3.2. Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Para comparar las diferentes muestras analizadas se muestra en la Figura 4.3 los espectros de FTIR obtenidos para cada uno de los lotes anteriormente mencionados. Las especificaciones del ensayo fueron detalladas en el apartado 3.2.1.

Figura 4.3. Espectro FTIR fibras *P. setaceum*

Se observa cómo los espectros son bastante similares, identificándose 15 picos característicos de las fibras de *P. setaceum*, cada uno de ellos relacionado con uno o varios grupos funcionales de las moléculas presentes en las fibras. En la Tabla 4.3 se detalla la relación de cada pico para poder interpretarlo de forma más sencilla.

Tabla 4.3. Identificación de los picos del espectro FTIR de las fibras de *P. setaceum*

Pico	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Descripción	Compuesto responsable	Ref.
1	~3330	Estiramiento -OH debido a la humedad	Humedad	[4]
2	~2920	Estiramiento y vibración del grupo C-H	Celulosa y compuestos orgánicos en general	[5]
3	~2850	Estiramiento y vibración del grupo CH <sub>2</sub>	Celulosa y compuestos orgánicos en general	[5]
4	~1735	Estiramiento C=O	Hemicelulosa y ácidos grasos de las ceras	[6]
5	~1650	Estiramiento C=O	Hemicelulosa y ácidos grasos de las ceras	[6]
6	~1520	Estiramiento C=C del anillo benceno	Lignina	[7]
7	~1440	Estiramiento C-O anillos aromáticos	Lignina	[5]
8	~1380	Flexión C-H	Hemicelulosa y celulosa	[4]
9	~1320	Grupo fenol	Celulosa	[8]
10	~1210	Enlace C-O	Hemicelulosa	[8]
11	~1160	Grupo C-OC	Lignina	[9]
12	~1040	Enlace C-O y estiramiento éter	Lignina	[7]
13	~900	Enlaces β-glucosídicos entre los monosacáridos	Celulosa	[10]

Pico	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Descripción	Compuesto responsable	Ref.
14	~800	Flexión de grupos aromáticos	Lignina	[11]
15	~670	Flexión C-OH	Celulosa	[4]

Al utilizar el FTIR con el accesorio ATR para obtener los espectros, la intensidad de los picos es directamente proporcional no solo a la concentración del compuesto en el que se encuentre presente el grupo funcional sino también al área de contacto de la muestra [12]. Por este motivo, al ajustarse de forma manual, una variación en la intensidad de los picos no implica que exista una modificación en la composición de la muestra que se esté analizando.

Si se compara un espectro con otro, cabe destacar que los picos 2 y 3 son ligeramente más pronunciados en el caso de la planta del lote E, lo cual, considerando que el contenido en celulosa de dicho lote se encuentra por debajo de la media, conlleva que esta muestra tenga un mayor contenido en otros compuestos orgánicos tales como extraíbles y ceras. Otra diferencia a mencionar se encuentra en el pico 14 que es ligeramente diferente para la planta del lote C. Este pico, se encuentra relacionado con el contenido en lignina que, para este lote en concreto, se verificó que estaba levemente por debajo de la media.

En el caso de comparativa de un lote de fibra con otro, este análisis no facilita la conclusión de resultados ya que las diferentes muestras analizadas son demasiado similares entre ellas. Para el caso de los tratamientos químicos, la variación entre la fibra tratada y no tratada debería ser suficiente para poder apreciar mayores diferencias entre los espectros.

### 4.3.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

Las fibras de *P. setaceum* también se sometieron a ensayos de análisis termogravimétricos siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.4.2. En este caso, se realizaron 3 réplicas de la fibra sin tratar y se obtuvo la curva promedio de la pérdida de masa y de la variación de la pérdida de masa (DTG) que facilita la detección de las temperaturas con pérdidas de masa más significativas. Las curvas se muestran en la Figura 4.4.

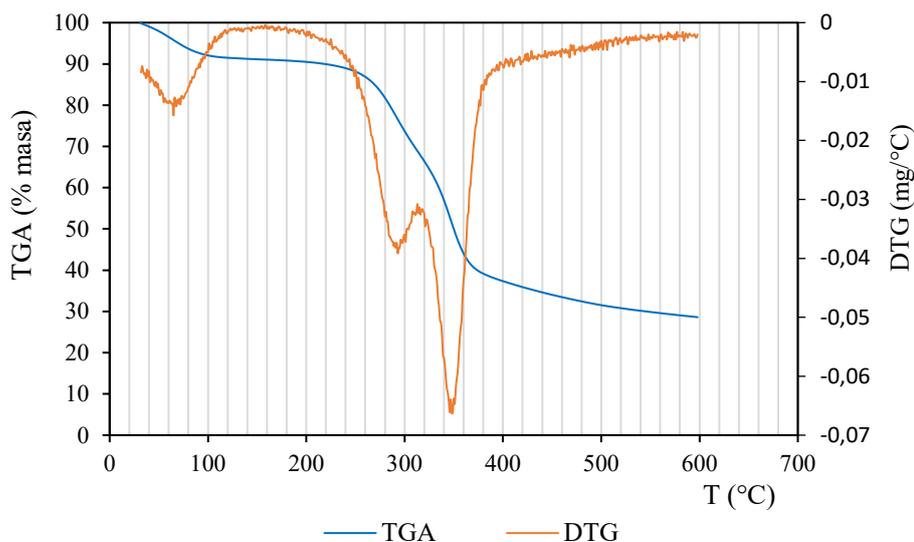


Figura 4.4. Curvas termogravimétricas de las fibras de *P. setaceum*

De forma individual, Yang et al. [13] realizaron ensayos termogravimétricos de los 3 compuestos principales en las fibras. En el caso de la celulosa, la degradación de este material ocurre entre 315-400 °C mientras que en el caso de la hemicelulosa se degrada entre 220-315 °C y la lignina entre 100-900 °C. En este último caso, disminuye la masa de forma progresiva obteniendo una masa residual considerablemente mayor que los otros compuestos. Por otro lado, según Adeniyi et al. [14], que evaluó la degradación de forma conjunta en fibra de coco, la celulosa se degrada entre 240 – 350 °C, la lignina a 280 – 500 °C y la hemicelulosa a 200 – 260 °C.

Respecto a la fibra de *P. setaceum* analizada, se puede ver cómo al comenzar el ensayo termogravimétrico, aparece una pequeña pérdida de masa hasta alcanzar los 130 °C debido a la humedad presente en las fibras. Además, en la curva DTG se observaron dos picos de máxima descomposición, el primero de ellos (290 – 320 °C) debido a la descomposición de la hemicelulosa, mientras que el segundo, y mayor, pico (348 – 380 °C) debido a la lignina y la celulosa. Esto coincide con los resultados de otros autores de la bibliografía consultada [15], [16]. Finalmente cabe destacar que la fibra de *P. setaceum* comienza a degradarse a partir de los 194 °C y que, tras el ensayo termogravimétrico queda un residuo total de 28,62%.

#### 4.3.4. Microscopio óptico

Se realizaron observaciones de las fibras de *P. setaceum* en el microscopio óptico empleando el objetivo x5. Debido a la geometría tridimensional, resultó bastante complicado enfocar la fibra entera, aunque se pudo observar que el resultado de la extracción no es una única fibra sino un haz

de fibras y, por otro lado, que la parte exterior de las fibras de *P. setaceum* presenta una superficie dentada.

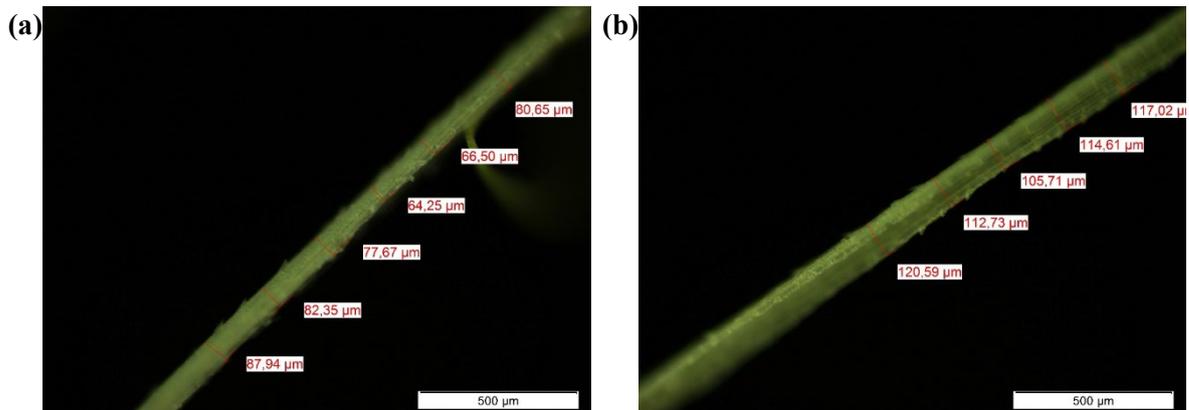


Figura 4.5. Observaciones en el microscopio óptico de fibra de *P. setaceum*

Se realizó la medición del diámetro de varias muestras de haces de fibras extraídas, aunque la variabilidad de los resultados entre las distintas fibras es amplia debido a la propia naturaleza de las muestras, tal y como se ha comentado en apartados anteriores. Esto queda evidente con el valor de media y desviación típica de las 70 mediciones de diámetro realizadas, donde el resultado del diámetro medio del haz de fibras obtenido es de  $96,71 \pm 41,55 \mu\text{m}$ .

#### 4.4. Tratamiento de las fibras de *P. setaceum*

Como se detalló en el capítulo 2: Estado del arte, el uso de las fibras de *P. setaceum* para la obtención de materiales composites no está muy extendido y solo se ha publicado acerca de la aplicación de tratamiento alcalino para mejorar las propiedades del material final. Sin embargo, existen numerosos artículos sobre el tratamiento químico de una amplia variedad de fibras naturales para mejorar la compatibilidad entre fibra y matriz, y por tanto, obtener composites con mejores prestaciones en general. Dado que cada tratamiento afecta de forma diferente a cada fibra, en este apartado se detallan las pruebas realizadas con diferentes tratamientos para tratar de conseguir, en la mayor medida posible, mejoras en la fibra. Los tratamientos escogidos han sido el tratamiento alcalino puesto que ya existen estudios donde se ha utilizado con buenos resultados, además del tratamiento con ácido acético, con silano y el tratamiento combinado de sosa y silano. Para ello se emplearon los reactivos: hidróxido de sodio ( $\geq 98\%$ , Honeywell FlukaTM, NC, USA), ácido acético (50%, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) Metacrilato de 3-(trimetoxisilil)-propilo (98%, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) y etanol ( $\geq 99.8\%$ , Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA).

#### 4.4.1. Procedimiento

Entre las variables que influyen en el resultado de los tratamientos en las fibras, destacan la concentración y la duración del tratamiento. Sin embargo, en algunos casos, también es relevante el tipo de disolvente empleado y el pH al que tiene lugar la reacción por lo que, de forma preliminar, en base a la bibliografía consultada, se seleccionaron varias configuraciones para tratar la fibra. Tras esto, se realizó una valoración rápida para saber si el tratamiento estaba modificando la fibra como se preveía, empleando la espectroscopía FTIR comparando la fibra antes y después del tratamiento. En los casos en los que no se observó ninguna modificación, se probó con otra configuración. Por el contrario, cuando se obtuvieron diferencias con respecto a las fibras sin tratar en el análisis FTIR, se consideró que el tratamiento era favorable y se procedió con la caracterización completa de la fibra mediante la determinación de los compuestos químicos de forma cuantitativa después del tratamiento, así como con la inspección visual mediante observaciones con microscopio óptico y la caracterización térmica mediante análisis termogravimétrico. Otro parámetro característico del tratamiento es el rendimiento de cada uno de ellos, habiéndose pesado las muestras secas antes y después del tratamiento para conocer las pérdidas que sufren.

En todos los casos, el tratamiento se realizó bajo agitación con una relación entre masa de fibra y volumen de disolución de 1:40, permitiendo que existiera buen contacto entre las fibras y la disolución evitando, también, aglomeraciones. En la Figura 4.6, se muestran fotografías obtenidas durante la realización de algunos de los tratamientos. Transcurrido el tiempo del tratamiento, se realizaron lavados repetidamente hasta neutralizar el pH.

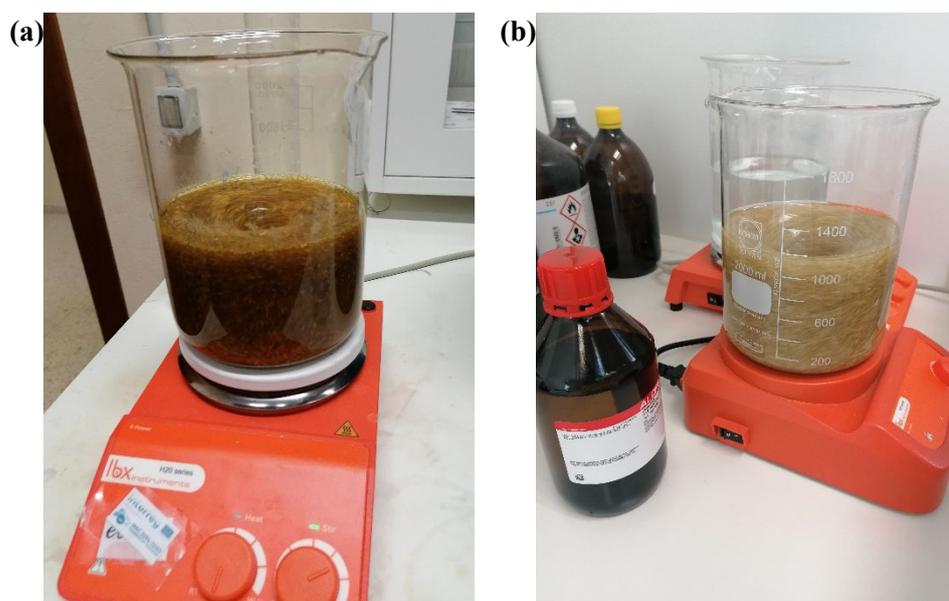


Figura 4.6. Tratamiento de las fibras: (a) Tratamiento alcalino; (b) Tratamiento con silano

#### 4.4.1.1. Tratamiento alcalino

Para realizar el tratamiento alcalino se escogió hidróxido de sodio debido a la gran disponibilidad del material y el uso tan extendido en la bibliografía consultada. Además, en el caso concreto del *P. setaceum*, se había probado ya un tratamiento 1 M (4%) durante 1 h obteniendo mejoras en las propiedades del composite obtenido por rotomoldeo [17]. Por este motivo, se decidió estudiar la repercusión de este tratamiento en las propiedades de las fibras. Tras el análisis preliminar de la fibra de *P. setaceum*, se obtuvo el espectro FTIR de la Figura 4.7 donde se compara con el espectro de la fibra sin tratar del mismo lote que el utilizado en el tratamiento. Los picos obtenidos en el espectro coinciden con los del apartado 4.3.2 (Tabla 4.3).

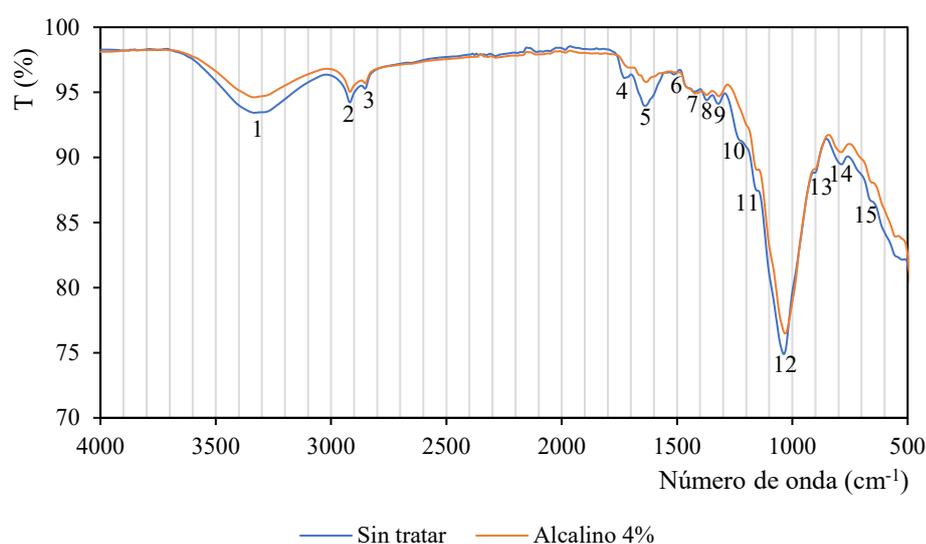


Figura 4.7. Comparación de espectro FTIR tratamiento alcalino 4%

Como se puede apreciar, tras el tratamiento alcalino al 4% disminuyeron o incluso desaparecieron, los picos relacionados con la hemicelulosa, es decir, el pico 4 desapareció completamente mientras que el 5 y el 10 disminuyeron considerablemente. Cabe recordar, que los picos 4 y 5 situados en los números de onda  $\sim 1735\text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, también se relacionan con los ácidos grasos de las ceras presentes en las fibras, los cuales, teóricamente, disminuyen tras un tratamiento alcalino. Esto coincide con lo investigado por Elmoudnia et al. [3] donde tras aplicar el tratamiento alcalino a diferentes concentraciones, siempre desaparece la banda situada en torno a  $1734\text{ cm}^{-1}$  como resultado de la eliminación de los compuestos amorfos de la fibra. También se observaron disminuciones de los picos debido a la reducción del contenido en hemicelulosa incluyendo el cercano a la banda  $1249\text{ cm}^{-1}$  (pico 10), lo que coincide con algunos estudios de tratamiento alcalino como el realizado por Senthamaraiyannan et al. [18].

De forma adicional, también se realizaron ensayos con diferentes concentraciones del tratamiento, en concreto al 1% y al 2%. Tras analizar los espectros de FTIR de la Figura 4.8, los picos correspondientes a la hemicelulosa (4, 5 y 10) sufrieron modificaciones al igual que ocurrió con el

tratamiento al 4%. Para el tratamiento alcalino al 1%, la variación de composición es menos significativa que en el caso del tratamiento alcalino al 2%.

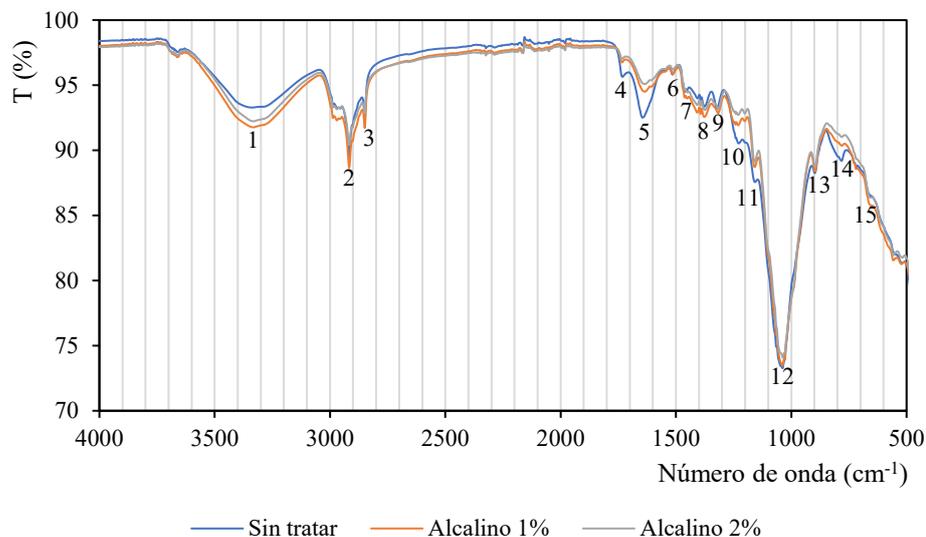


Figura 4.8. Comparación de espectro FTIR tratamiento alcalino 1% y 2%

A la vista de los resultados obtenidos, se seleccionaron 2 de los tratamientos alcalinos mencionados anteriormente. Por un lado, el tratamiento alcalino al 4% durante 1 h (PSt) dado que no solo se aprecian modificaciones en la composición de la fibra sino que, en base a la bibliografía consultada, se prevé que tenga un buen desempeño como material de refuerzo. El segundo tratamiento escogido es el tratamiento alcalino al 2% durante 1 h (PSta), ya que también se aprecia la variación de composición empleando menos cantidad de reactivo.

#### 4.4.1.2. Tratamiento con ácido acético

La lignina actúa como material estructural de las fibras por lo que, aunque sea más hidrofílica que la celulosa, se barajó la hipótesis de que la eliminación de este compuesto tuviera un efecto negativo en las propiedades finales del composite ya que se han reportado casos en los que un exceso de delignificación conllevó a pérdidas en las propiedades de las fibras [19]. Dado que la lignina es resistente a las sustancias ácidas, se decidió implementar el tratamiento con un ácido débil como el ácido acético por lo que no debe repercutir significativamente en la celulosa, aunque sí actuar directamente en la hemicelulosa que es fácilmente hidrolizable.

En unas pruebas preliminares se decidió, por un lado, realizar el tratamiento de las fibras con diferentes concentraciones 5, 10 y 15% de ácido acético durante 1 h a temperatura ambiente (Figura 4.9). Por otro lado, también se realizaron pruebas a una concentración constante del 10% y diferentes tiempos: 0,5, 1 y 2 h (Figura 4.10).

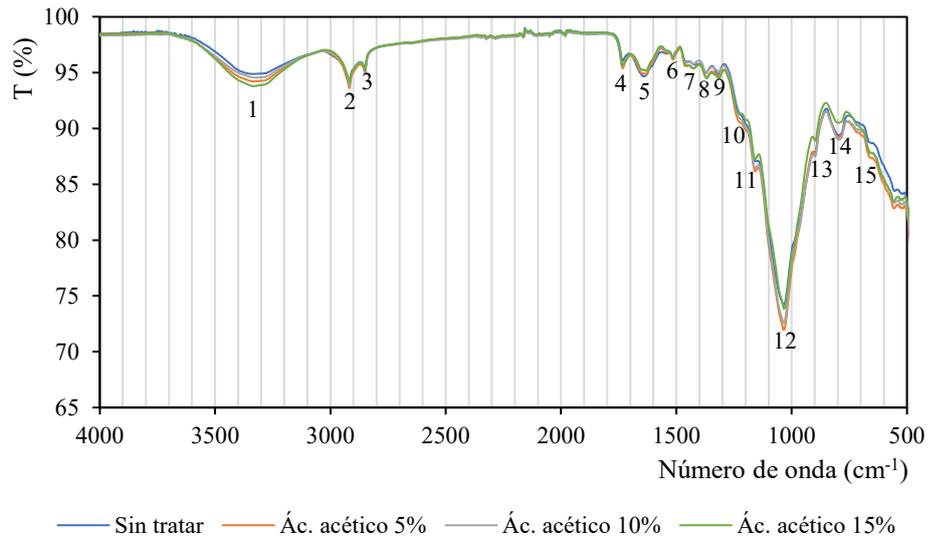


Figura 4.9. Comparación de espectro FTIR tratamiento ácido acético tiempo constante (1 h)

La aplicación de tratamiento durante 1 h no parece tener efecto significativo en la composición de las muestras ya que, al comparar el espectro de la fibra sin tratar con cualquiera de las otras concentraciones, prácticamente no se aprecian diferencias.

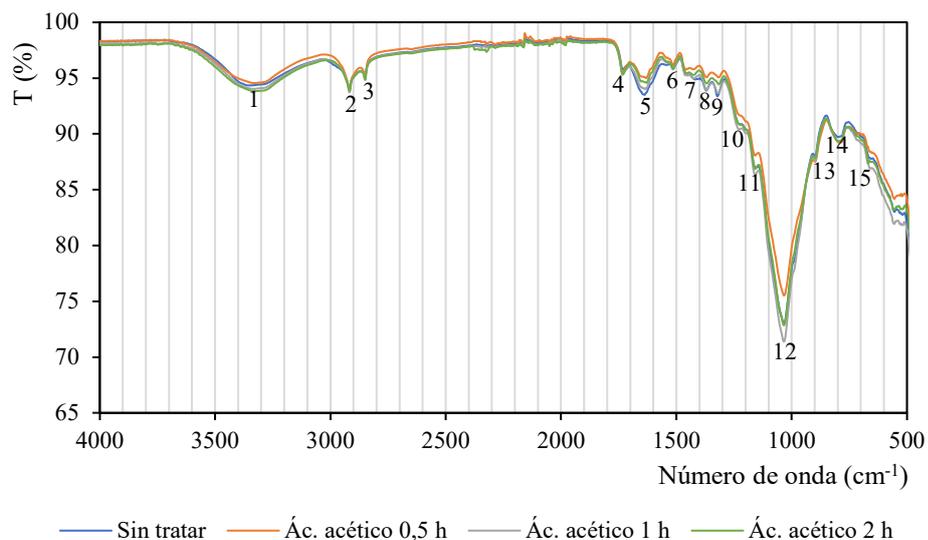


Figura 4.10. Comparación de espectro FTIR tratamiento ácido acético a concentración constante (10%)

Respecto a la variación en la duración de los ensayos, tampoco se aprecian diferencias significativas en los espectros obtenidos, únicamente reseñando una ligera disminución en el pico 5 y 7, ambos relacionados con el contenido en hemicelulosa y lignina respectivamente como se indica en la Tabla 4.3. Este tratamiento fue investigado por Kommula et al. [20] con la fibra de *P. purpureum* y, pese a cuantificar modificaciones en la composición de las fibras, al analizar los espectros FTIR no habían diferencias significativas. Por este motivo y, considerando la similitud entre las composiciones de ambas especies de la familia *Pennisetum* descrita en el apartado 4.3.1, se decidió

continuar con la caracterización de las fibras tras el tratamiento con ácido acético al 10% durante 2 h (PStb).

#### 4.4.1.3. Tratamiento con silano

Para realizar el tratamiento con silano, se realizó un proceso de impregnación empleando para ello una solución prehidrolizada de  $\gamma$ -metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPS) debido a su alta compatibilidad con matrices tanto termoplásticas (polietileno) como termoestables (poliéster) [21]. Entre las variables que afectan a este tratamiento destaca el disolvente que se emplea en la preparación de la disolución empleada en el tratamiento. Para el caso concreto del tratamiento con silano empleando MPS, es habitual utilizar una mezcla de etanol y agua y en diferentes proporciones como disolvente [22]–[27] aunque otros autores también han obtenido buenos resultados empleando únicamente agua como disolvente [28], [29]. Cabe destacar que, en las investigaciones mencionadas anteriormente, el tiempo de hidrólisis de la disolución es considerablemente menor en el caso de emplear agua como disolvente. Asimismo, el ajuste del pH de la disolución también afecta a la hidrólisis del MPS. A pH ácido se fomenta la aparición de silanoles, productos de la hidrólisis del silano, a la par que se evita que estos productos se condensen y reaccionen entre ellos, impidiendo que se unan a la fibra como cabe esperar en este tipo de tratamiento [21].

En base a lo anteriormente mencionado, se realizaron tratamientos a distintas concentraciones (0,1%, 1% y 3%) empleando como disolvente una disolución de etanol y agua 80:20 durante 1 h. Previamente, se hidrolizó la disolución en agitación continua durante 1 h a pH acidificado con ácido acético (4,5 – 5). Al igual que con los tratamientos anteriores, previo al análisis completo del tratamiento, se realizó un estudio preliminar analizando los espectros FTIR mostrados en la Figura 4.11.

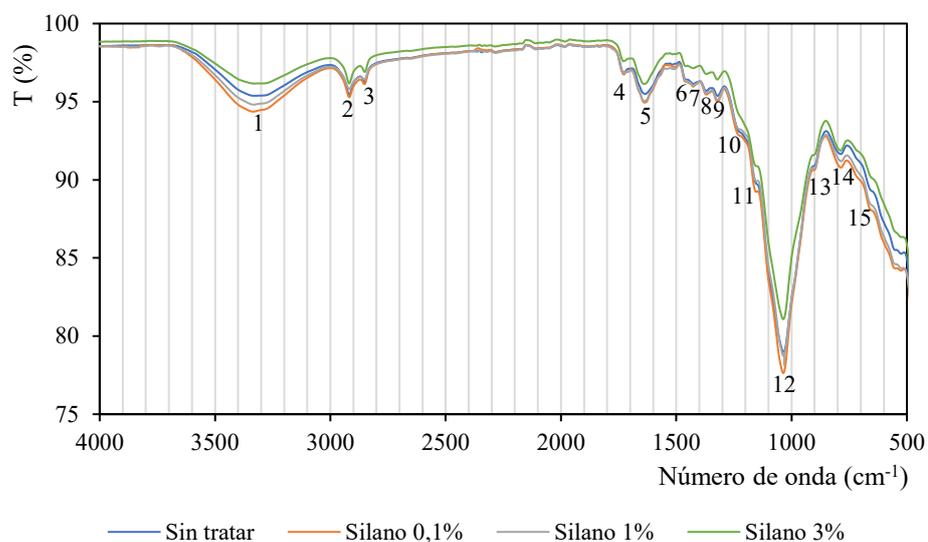


Figura 4.11. Comparación de espectro FTIR tratamiento silano con disolvente etanol y agua 80:20

Como se puede observar, los espectros son idénticos, independientemente de la variación de la concentración empleada para el tratamiento. Esto se debe a que el tratamiento con silano no estaba teniendo lugar de forma adecuada, siendo el fallo más probable la falta de hidrólisis del compuesto ya que el MPS tiene una velocidad de hidrólisis más lenta que otros compuestos de los empleados para realizar el tratamiento con silano [30].

El siguiente objetivo fue verificar que la molécula de silano se adhería a la fibra tras hidrolizarse por lo que se repitió el tratamiento a una concentración constante de MPS (2%) y modificando las condiciones de la disolución. Los casos probados fueron empleando como disolvente una disolución de etanol y agua 50:50 a pH 4,5; agua a pH 4 como disolvente y; agua sin modificar el pH. Para el caso de la mezcla etanol y agua se tuvo en agitación durante 1 h antes de introducir la fibra, mientras que en el caso de la disolución únicamente en agua se mantuvo en agitación únicamente 15 min para evitar que se condensaran los silanoles. En la Figura 4.12 se muestran los espectros obtenidos.

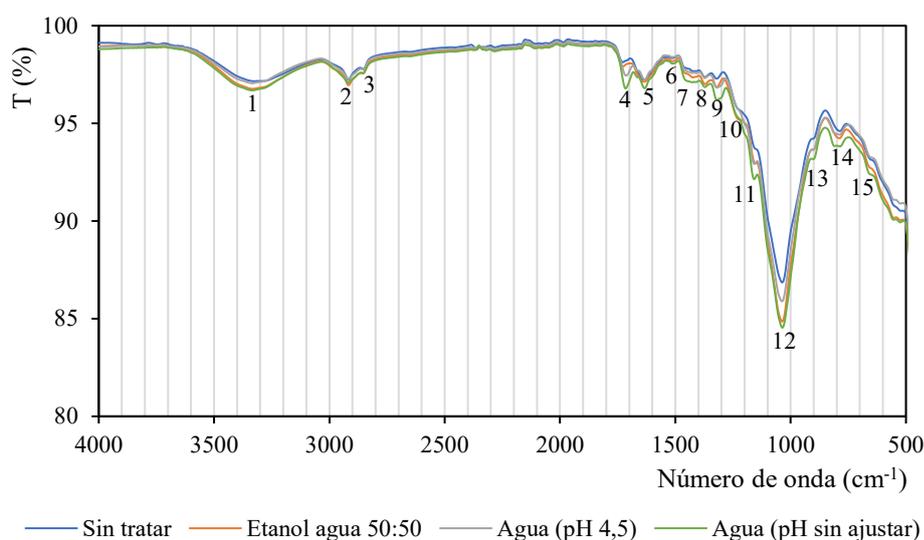


Figura 4.12. Comparación de espectro FTIR tratamiento silano al 2% con variación de las disoluciones

Los espectros obtenidos de las fibras sin tratar y las fibras tratadas con etanol 50:50 son iguales por lo que, al igual que el caso del etanol agua 80:20, la disolución MPS no se estaba hidrolizando de forma correcta. Sin embargo, sí se obtuvo diferencias al hidrolizar únicamente con agua donde se aprecian algunos picos, que bien pueden estar relacionados con una modificación en la composición de la fibra o a la presencia de la molécula de MPS. Concretamente, los picos 4 ( $\sim 1735\text{ cm}^{-1}$ ) y 5 ( $\sim 1658\text{ cm}^{-1}$ ) se corresponden con la vibración de C=O, presente en la hemicelulosa de la fibra pero también en la molécula de MPS [7]. Respecto al pico 11 ( $\sim 1160\text{ cm}^{-1}$ ) no solo se relaciona con el contenido en lignina de la muestra sino que también puede aparecer debido a la unión de Si-O-Celulosa [31], [32]. Finalmente, el pico 14 correspondiente con el número de onda  $\sim 800\text{ cm}^{-1}$  puede deberse a la unión Si-OCH<sub>3</sub>, propio de la molécula de MPS. Al comparar los dos

espectros en los que se usa agua como disolvente, no se aprecian diferencias significativas entre ajustar y no ajustar el pH. A raíz de estos resultados, se dedujo que el tratamiento utilizando agua como disolvente y con 15 min de prehidrólisis sí permite la adhesión de la molécula a la fibra.

Finalmente, se repitió el ensayo manteniendo las condiciones de hidrólisis de agua, sin ajustar el pH por simplificación y ahorro de reactivos ya que no se veía afectado el resultado, pero variando las concentraciones (0,1%, 1%, 3%). Los espectros FTIR obtenidos (Figura 4.13) se compararon para valorar la mejor configuración del tratamiento.

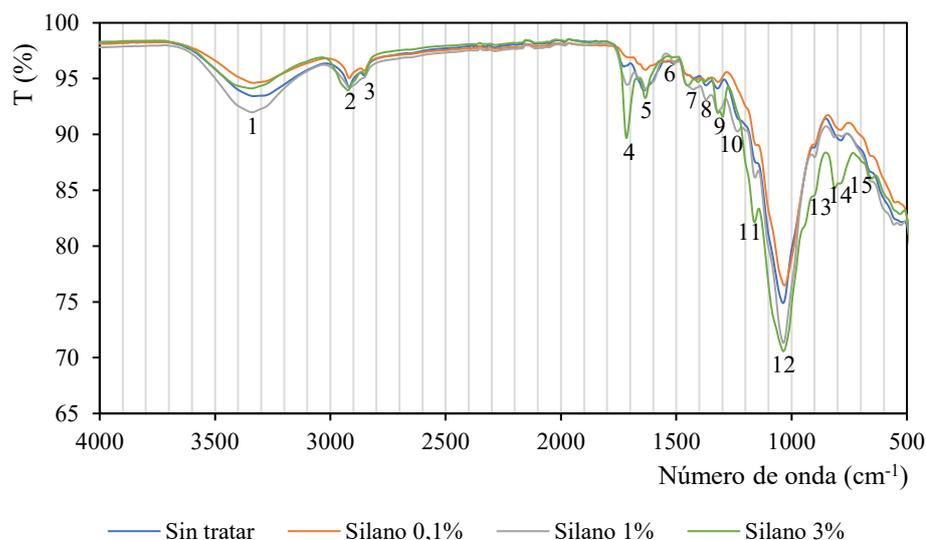


Figura 4.13. Comparación de espectro FTIR tratamiento silano con disolvente agua

Tras comparar los espectros de los tratamientos a distintas concentraciones se apreció cómo aparecen los mismos picos que se describieron en la Figura 4.13 pero más significativos conforme aumentaba la concentración del tratamiento. Al estar más presente la molécula de MPS en las fibras con el tratamiento al 3% durante 1 h y con una prehidrólisis durante 15 min empleando agua se seleccionó este tratamiento como el definitivo de los tratamientos con silano (PStc).

#### 4.4.1.4. Tratamiento combinado

Aunque existen investigaciones del uso del tratamiento con silano exclusivamente para el tratamiento de la fibra, lo más común es que este tratamiento se realice a fibras que han sido previamente modificadas mediante tratamiento alcalino [28], [33]. En el tratamiento combinado planteado se escogieron las dos mejores opciones de cada uno de los tratamientos que intervienen, es decir, en primer lugar, se realizó un tratamiento alcalino al 4% durante 1 h y, tras lavar y secar la fibra, se procedió al tratamiento con silano al 3% durante 1 h utilizando MPS prehidrolizado en agua durante 15 min (PStd).

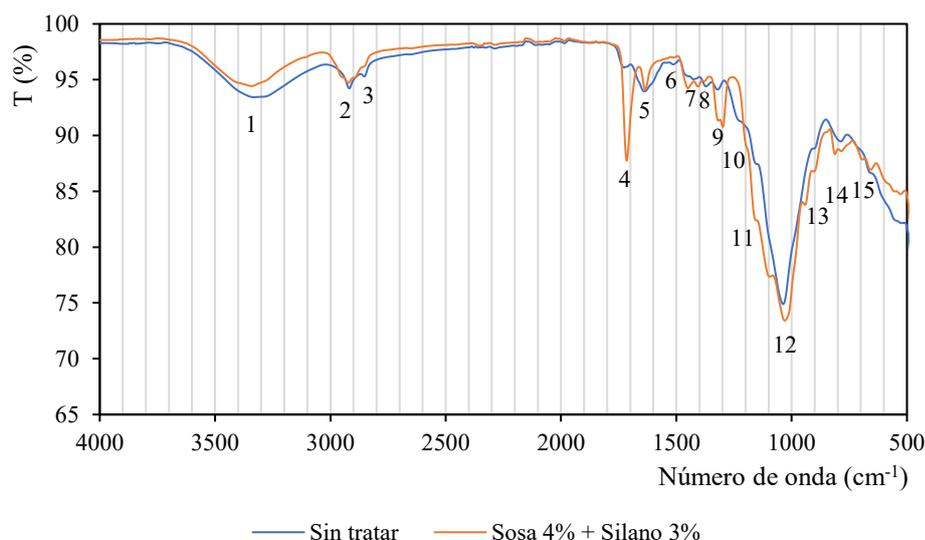


Figura 4.14. Comparación de espectro FTIR tratamiento combinado alcalino silano

En la comparativa de los espectros tras aplicar el tratamiento combinado a la fibra (Figura 4.14) se pueden ver tanto los resultados descritos en el apartado 4.4.1.1 como en el apartado 4.4.1.3. Con el tratamiento alcalino disminuían los picos 4, 5 y 10 debido a la reducción del contenido en hemicelulosa y ácidos grasos, mientras que en el caso del tratamiento con silano aumentaban los picos 4, 5, 11 y 14 debido a la presencia de la molécula MPS. En este caso, aumentaron considerablemente los picos debido al silano y se apreció una disminución en el pico 10. No obstante, es necesaria la evaluación de la composición de las fibras de forma cuantitativa ya que al coincidir algunos picos de la hemicelulosa con los del silano, se debe verificar con más ensayos.

#### 4.4.2. Tratamientos seleccionados

En base a los resultados expuestos en los apartados anteriores, se seleccionaron los tratamientos definitivos empleados en el resto de la investigación. Aunque se han ido detallando en el apartado correspondiente de cada tratamiento, en la Tabla 4.4 se recopila la nomenclatura utilizada y el rendimiento de cada uno de los seleccionados. Este rendimiento se calculó como la proporción de pérdida de masa durante el tratamiento y la masa inicial introducida.

Tabla 4.4. Nomenclatura y rendimientos de los tratamientos de *P. setaceum* seleccionados

Abreviatura	Descripción	Rendimiento (%)
PS	Fibra sin tratar.	-
PSt	Fibra tratada con tratamiento alcalino 4%, 1 h.	65,05
PSta	Fibra tratada con tratamiento alcalino 2%, 1 h.	75,83
PStb	Fibra tratada con tratamiento con ácido acético 10%, 2 h.	86,50
PStc	Fibra tratada con tratamiento con silano 3%, 1 h.	90,66
PStd	Fibra tratada con tratamiento combinado: alcalino 4%, 1 h + silano 3%, 1 h.	64,24

### 4.4.3. Caracterización fibras tratadas

#### 4.4.3.1. Compuestos principales

La caracterización de la composición química de las fibras se realizó siguiendo los procedimientos descritos en el apartado 3.2.2., realizando al menos 3 réplicas de cada muestra. Los resultados, junto con los de la fibra sin tratar de los lotes escogidos para cada tratamiento, se muestran agrupados en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Resultados de la caracterización química de las fibras de *P. setaceum* tratadas

Tratamiento	Lote de extracción	Lignina (%)	Hemicelulosa (%)	Celulosa (%)	Cenizas (%)
PS	C	17,06 ± 0,34	38,97 ± 1,22	37,37 ± 0,46	9,89 ± 0,11
	D	20,64 ± 1,50	36,28 ± 0,94	35,18 ± 0,94	12,93 ± 0,72
	E	14,82 ± 0,36	38,47 ± 0,46	33,94 ± 1,18	11,61 ± 0,14
PSt	D	14,45 ± 0,12	24,33 ± 0,93	51,23 ± 1,07	5,66 ± 0,15
PSta	E	14,23 ± 0,28	30,16 ± 1,25	45,13 ± 0,09	5,42 ± 0,09
PStb	C	18,08 ± 0,10	42,13 ± 0,79	41,33 ± 0,39	7,67 ± 0,20
PStc	D	20,71 ± 0,63	42,24 ± 1,71	36,38 ± 0,85	12,91 ± 0,41
PStd	D	14,47 ± 0,12	26,66 ± 0,26	51,13 ± 0,09	7,34 ± 0,16

El tratamiento alcalino en las fibras naturales vegetales se utiliza para reducir el contenido de los compuestos amorfos presentes en las fibras tales como hemicelulosa, lignina y los extraíbles [34]. Esto concuerda con lo observado en la Tabla 4.5, ya que, en el caso del tratamiento alcalino al 4% (PSt) realizado utilizando fibra del lote D, se observó cómo el contenido en hemicelulosa disminuyó considerablemente, pasando de un 36,28% a un 24,33% (una reducción del 33%) mientras que el contenido en lignina se redujo de 20,64% a 14,45% (una reducción del 30%). Ambas reducciones en el caso del tratamiento alcalino al 2% (PSta) realizado utilizando fibra del lote E fueron menos significativas (4% y del 21,6%, en lignina y hemicelulosa respectivamente), coincidiendo con los resultados publicados por Kabir et al. [35]. En ambos casos, también se redujo el contenido en cenizas debido a la eliminación de los extraíbles.

Respecto al tratamiento con ácido acético (PStb), no se apreciaron grandes diferencias en la composición de la fibra tratada al compararse con la fibra sin tratar. Únicamente se registraron pequeños aumentos en la proporción de todos los compuestos, posiblemente debido a la eliminación de parte de los extraíbles (no caracterizados) presentes en la fibra. Si se compara con los resultados de Kommula et al. [20] que realizó el mismo tratamiento, se observa que, por el contrario, para el caso de la fibra de *P. purpurem* sí se apreció variación en la composición, consiguiendo aumentar el

contenido en lignina y celulosa un 16,6% y un 9,2%, respectivamente y una reducción en la hemicelulosa del 25,6%.

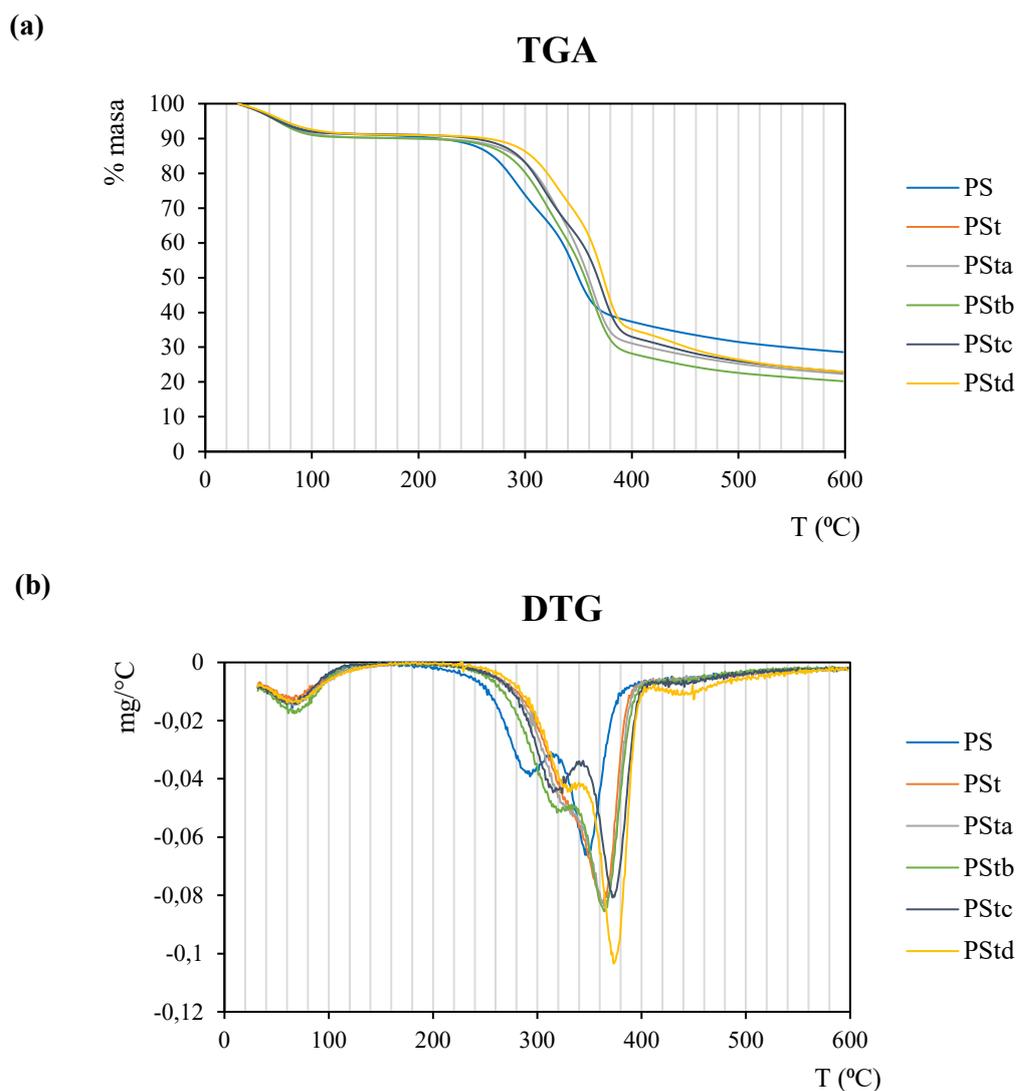
Según la bibliografía consultada, existe discrepancia con el efecto del tratamiento con silano en las fibras naturales vegetales. Algunos autores afirman que el tratamiento con silano modifica la composición de las fibras, reduciendo el contenido en los compuestos amorfos [33], [36], [37]. Sin embargo, otros investigadores han demostrado que el tratamiento con silano no modifica la composición, únicamente se adhiere a la superficie de la fibra para actuar como puente entre el refuerzo y la matriz [11]. En el caso de las fibras tratadas únicamente con tratamiento silano (PStc), no se apreció ninguna variación en la composición de las mismas. Por su parte, en el caso del tratamiento combinado (PStd), al compararse con la fibra sin tratar sí se observaron variaciones en la composición, pero, tomando como referencia la fibra sometida al tratamiento alcalino al 4%, (PSt), resultado de la primera etapa del tratamiento combinado, se observó que no había modificaciones en la composición.

#### **4.4.3.2. Análisis termogravimétrico (TGA)**

Las muestras de fibra tratada se sometieron a ensayos termogravimétricos acorde al procedimiento descrito en el apartado 3.4.2. Al igual que para la fibra sin tratar detallada en el apartado 4.3.3, se realizaron 3 réplicas del ensayo, obteniendo las curvas de pérdida de masa y la variación de la pérdida de masa (DTG) frente a la temperatura. Estas se muestran en la Figura 4.15.

En todos los casos, al inicio del ensayo hay una pequeña pérdida de masa debido a la humedad presente en las fibras. En la curva derivada de la termogravimétrica (DTG), se observó que el pico correspondiente con la hemicelulosa (290 – 320 °C) se redujo considerablemente en el caso de los dos tratamientos alcalinos, tanto al 4% (PSt) como al 2% (PSta). Esto coincide con los resultados de la caracterización química de las fibras antes y después del tratamiento detalladas en la Tabla 4.5 donde la composición de hemicelulosa se reducía tras el tratamiento alcalino.

Otros de los parámetros característicos que se pueden conocer con este ensayo es la temperatura a la que comienza la degradación térmica de las fibras ( $T_i$ ) así como la temperatura con mayor pérdida de masa es ( $T_{max}$ ) y la cantidad de residuo final después de calentar hasta 600 °C. Los valores de estos parámetros se muestran en la Tabla 4.6.

Figura 4.15. Curvas termogravimétricas de las fibras de *P. setaceum* tratadas: (a) curva TGA; (b) curva DTGTabla 4.6. Resultados del ensayo termogravimétrico de las fibras de *P. setaceum* tratadas

Tratamiento	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Residuo (%)
PS	194	348	28,62
PSt	219	363	22,75
Psta	212	366	22,33
PStb	211	364	20,29
PStc	212	374	22,87
PStd	230	373	22,98

En el caso de las fibras sin tratar, a partir de los 194 °C la fibra comenzó a degradarse mientras que, para el resto de los tratamientos, la temperatura de inicio de la degradación fue superior, destacando el tratamiento combinado (PStd) donde aumentó hasta 230 °C (una mejora del 18,5%). Esta mejora también se obtuvo para otras fibras según publicaciones de otros autores [38], [39], que lo justificaban debido a la adhesión de la molécula de silano. Respecto a la temperatura de mayor

pérdida de masa, también es superior en todos los casos en los que se aplican tratamiento, destacando en este caso el tratamiento únicamente con silano (PStc). Finalmente, si se analizan los residuos obtenidos tras el ensayo, se aprecia que también son menores para las fibras tratadas, probablemente, debido a la eliminación de compuestos extraíbles.

#### 4.4.3.3. Microscopio óptico

La morfología de las fibras tratadas se analizó empleando el microscopio óptico descrito en el apartado 3.3, analizando diferentes muestras. En la Figura 4.16 se muestra las imágenes seleccionadas para cada tratamiento.

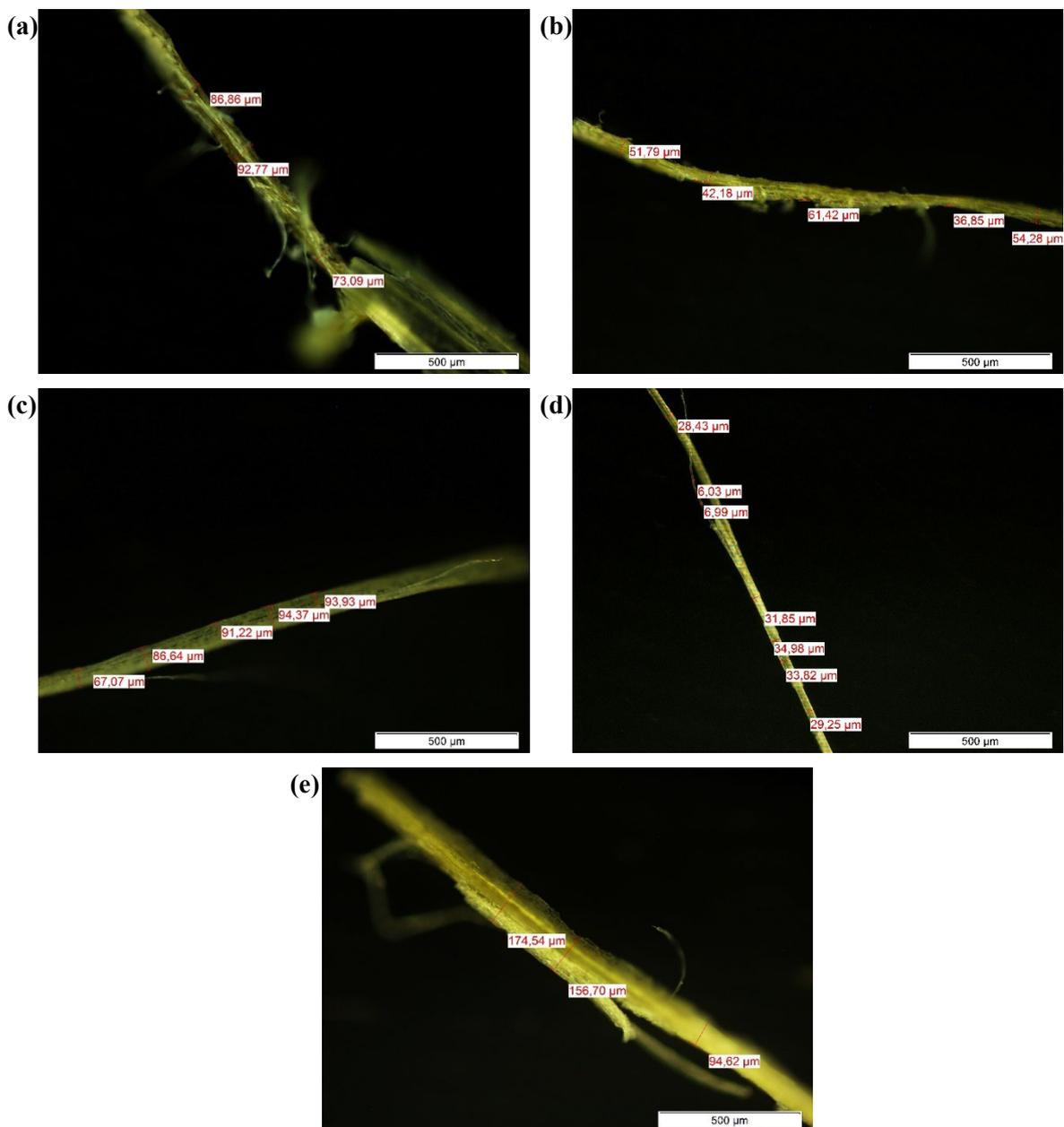


Figura 4.16. Observaciones en el microscopio óptico de fibra de *P. setaceum* tratada: (a) PSt; (b) PSta; (c) PStb; (d) PStc; (e) PStd

En las imágenes obtenidas en el microscopio óptico se pudo observar cómo las fibras sometidas a tratamiento alcalino tenían microfibras separadas debido a la eliminación de los compuestos amorfos que actúan como aglutinantes [40]. La aparición de estas microfibrillas suele tener como resultado una mejora de las propiedades del composite final ya que aumenta el área de contacto entre fibra y matriz [41]. Esta fibrilación fue mayor en el caso del tratamiento con NaOH 4% (PSt) que en el caso del tratamiento con NaOH 2% (PSta). También se observan estos resultados en el caso del tratamiento combinado (PStd). Todo ello concuerda con la modificación de la composición detallada en la Tabla 4.5. Para el resto de tratamientos no se aprecian diferencias significativas en las fibras más allá de la heterogeneidad característica de las fibras naturales vegetales [42].

## 4.5. Durabilidad de las fibras

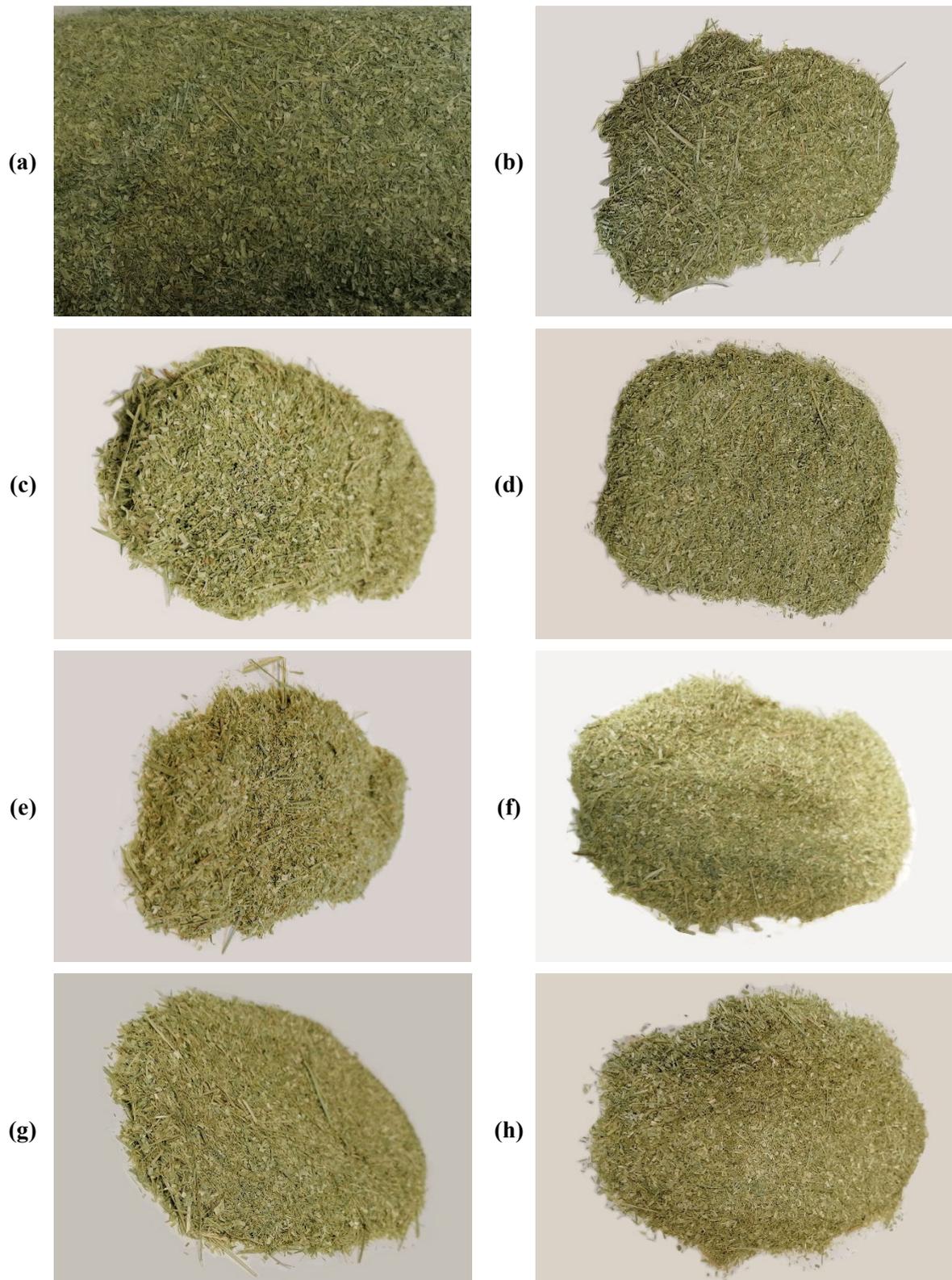
Es bastante común que, cuando se recolectan las plantas de *P. setaceum*, se aproveche para adquirir grandes cantidades de material, que se extraen directamente, obteniendo una mayor cantidad de fibra de la necesaria y almacenando el resto para futuras aplicaciones. Por este motivo, se consideró oportuno la evaluación de la durabilidad de las fibras en distintos ambientes para comprobar cuál es la mejor forma de almacenaje de las mismas.

En el caso de las fibras almacenadas en bolsas, se pesaron 90 g de fibras y se cerraron en una bolsa tipo zip intentando que se quedara la menor cantidad posible de aire atrapado. Por su parte, para evaluar el almacenaje al sol, se colocó la fibra en una bandeja y se dejó bajo techo de cristal para que pudiera recibir la radiación solar. Finalmente, para evaluar el almacenaje en presencia de humedad, se pesaron 90 g de fibra y se añadieron a una bolsa tipo zip junto con 250 mL de agua destilada. El análisis de las fibras se realizó de manera mensual, secando las muestras en estufa a 60 °C durante 24 h, y posteriormente, caracterizando su composición química mediante la cuantificación del contenido en lignina, hemicelulosa, celulosa y cenizas siguiendo los procedimientos recogidos en el apartado 3.2.2. La duración del ensayo fue de 7 meses.

En la Figura 4.17, la Figura 4.18, y la Figura 4.19 se pueden observar las imágenes de las muestras extraídas cada mes de las fibras almacenadas en bolsas, al sol y con humedad, respectivamente.

Tras el transcurso de los 7 meses, aparentemente, las fibras almacenadas en bolsa no mostraban ninguna modificación ya que continuaban con la misma coloración. Respecto a las fibras expuestas a la radiación solar, a partir del segundo mes se aprecia como las fibras comenzaron a decolorarse, adquiriendo un color amarillento debido a la radiación UV. Finalmente, en el caso de la fibra almacenada con humedad, la variación entre cada mes fue bastante significativa, ya que se fue

oscureciendo y apelmazando con el paso del tiempo. De hecho, el mes 6, se puede apreciar la aparición de hongos en el material almacenado.



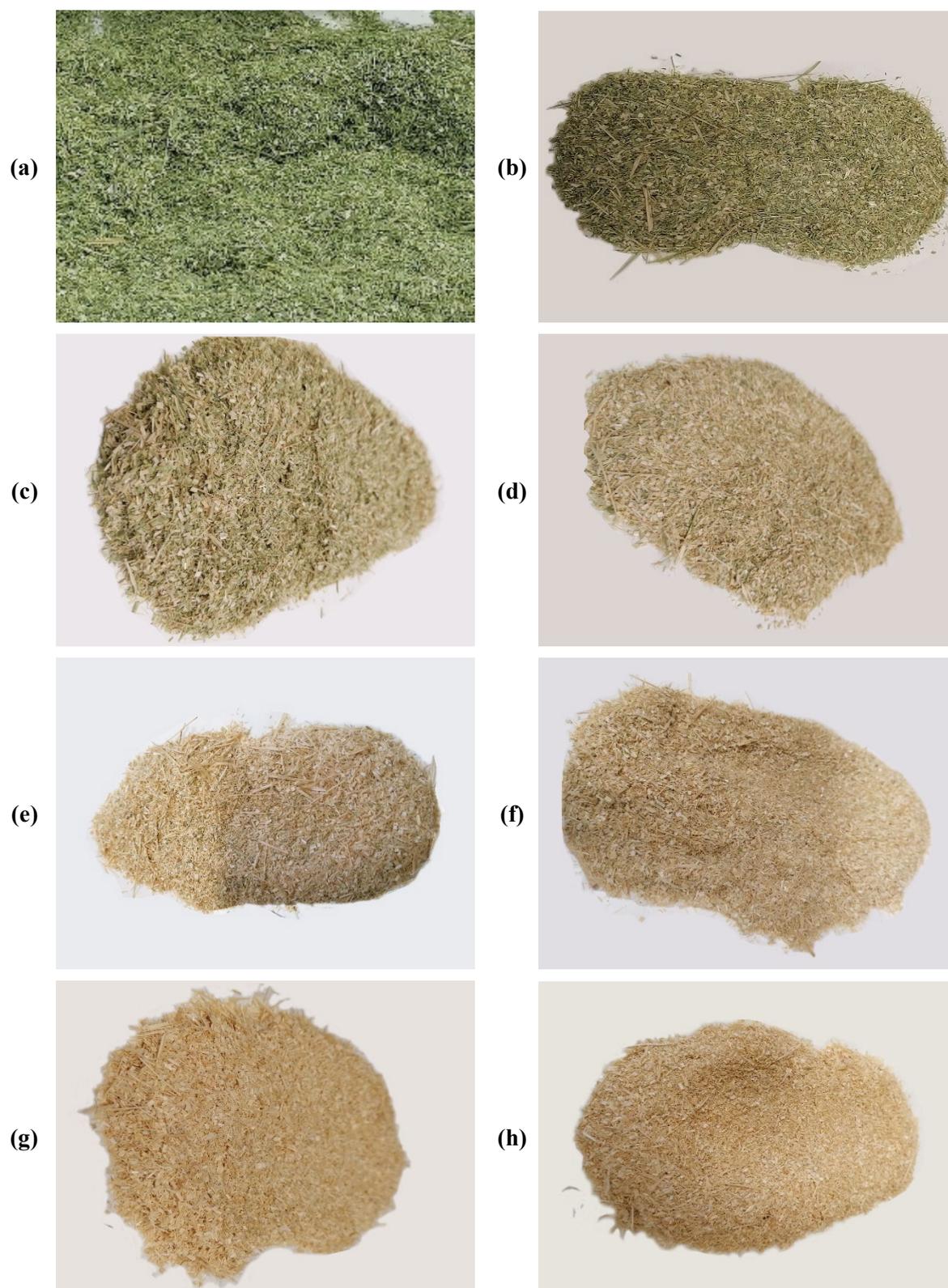


Figura 4.18. Imágenes de las muestras analizadas de durabilidad de las fibras al sol: (a) Inicio; (b) Mes 1; (c) Mes 2; (d) Mes 3; (e) Mes 4; (f) Mes 5; (g) Mes 6; (h) Mes 7

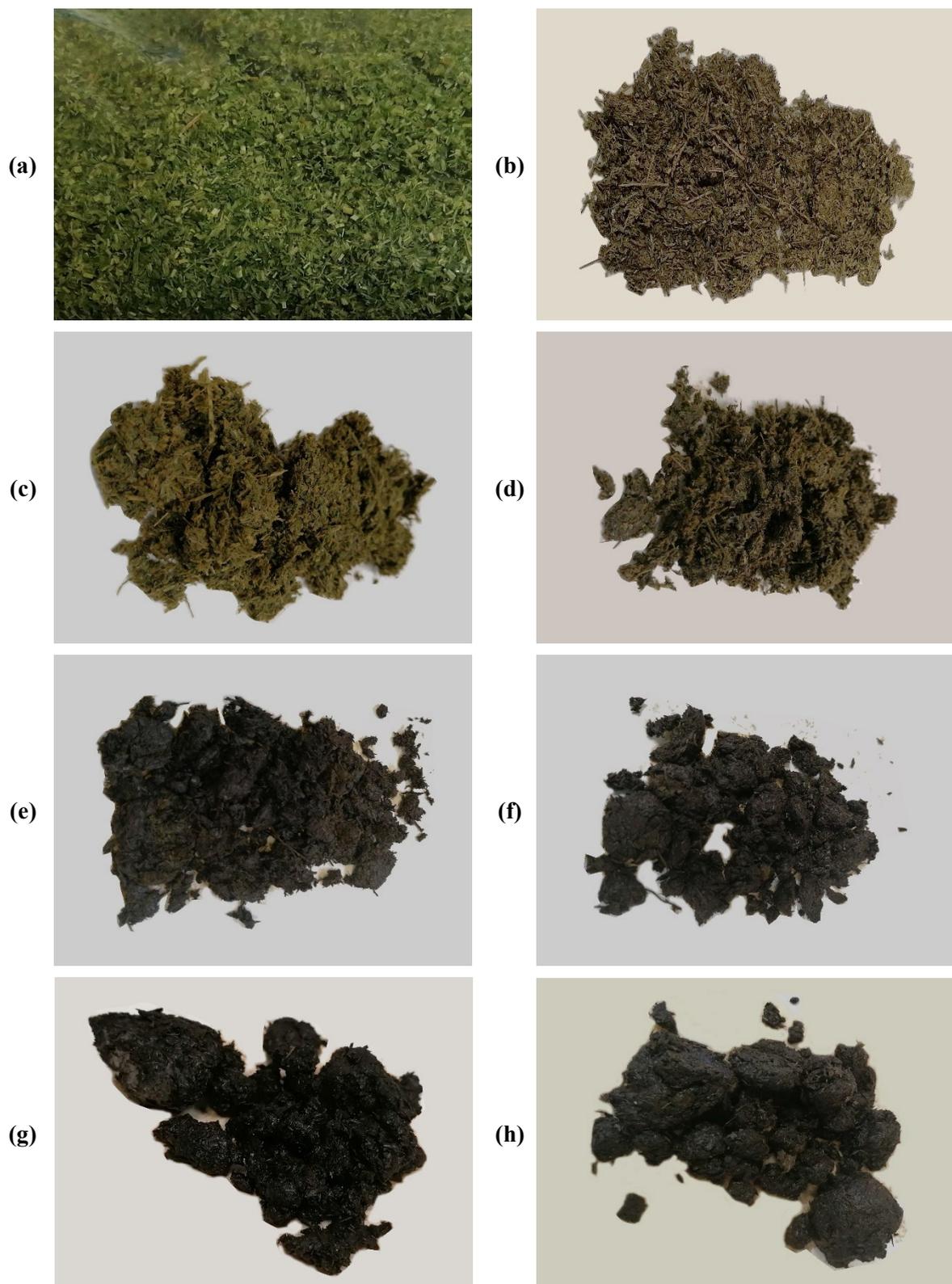


Figura 4.19. Imágenes de las muestras analizadas de durabilidad de las fibras con humedad: (a) Inicio; (b) Mes 1; (c) Mes 2; (d) Mes 3; (e) Mes 4; (f) Mes 5; (g) Mes 6; (h) Mes 7

Respecto a la variación de la composición, en la Tabla 4.7 y en la Tabla 4.8 se muestran los resultados obtenidos tras caracterizar las muestras extraídas cada mes de las fibras almacenadas en bolsas sin humedad y al sol respectivamente. Al igual que la inspección visual realizada, no se obtuvieron grandes variaciones en la composición más allá de las posibles variaciones propias de los ensayos experimentales. De esta forma, se observó un ligero descenso del contenido en celulosa y hemicelulosa. En ambos casos, el contenido en lignina y en cenizas permanece bastante similar.

Tabla 4.7. Variación de la composición de las fibras almacenadas en bolsas

<b>Tiempo (meses)</b>	<b>Lignina (%)</b>	<b>Hemicelulosa (%)</b>	<b>Celulosa (%)</b>	<b>Cenizas (%)</b>
0	18,23	41,29	44,12	10,10
1	17,54	38,31	38,27	10,01
2	16,72	37,28	35,60	10,37
3	17,03	37,59	35,64	10,46
4	17,43	39,62	37,18	10,34
5	17,00	36,94	39,54	10,66
6	16,68	43,17	33,88	11,24
7	17,47	39,12	35,84	11,55

Tabla 4.8. Variación de la composición de las fibras almacenadas al sol

<b>Tiempo (meses)</b>	<b>Lignina (%)</b>	<b>Hemicelulosa (%)</b>	<b>Celulosa (%)</b>	<b>Cenizas (%)</b>
0	18,23	41,29	44,12	10,10
1	17,35	39,45	36,95	10,09
2	17,04	37,54	35,24	10,71
3	16,14	38,93	33,85	9,73
4	16,59	40,14	36,41	10,14
5	16,55	36,08	36,95	10,95
6	17,24	37,72	35,58	10,95
7	17,06	39,99	32,94	11,20

Por su parte, en el caso de la composición de las fibras almacenadas con humedad (Tabla 4.9), sí se apreciaron diferencias significativas, reduciéndose el contenido en celulosa y hemicelulosa y aumentando el contenido en lignina y cenizas. Esto se debe a que la lignina es resistente al ataque de los microorganismos [43], al contrario de lo que ocurre con el resto de los compuestos.

Tabla 4.9. Variación de la composición de las fibras almacenadas en humedad

Tiempo (meses)	Lignina (%)	Hemicelulosa (%)	Celulosa (%)	Cenizas (%)
0	18,23	41,29	44,12	10,10
1	22,34	39,15	34,02	12,84
2	21,41	35,54	33,12	13,89
3	24,81	34,88	28,28	16,02
4	27,43	30,01	23,43	19,31
5	27,48	29,44	21,88	21,67
6	25,80	26,68	31,07	22,52
7	26,67	30,50	18,67	22,52

En base a los resultados obtenidos, se concluyó que la mejor opción para almacenar la fibra es quitarles la humedad como paso previo a almacenarlas e introducirlas en bolsas para que se modifiquen lo menos posible.

## 4.6. Referencias

- [1] K. O. Reddy, C. U. Maheswari, M. Shukla, and A. V. Rajulu, “Chemical composition and structural characterization of Napier grass fibers,” *Mater. Lett.*, vol. 67, no. 1, pp. 35–38, 2012.
- [2] R. Vijay, A. Vinod, D. Lenin Singaravelu, M. R. Sanjay, and S. Siengchin, “Characterization of chemical treated and untreated natural fibers from Pennisetum orientale grass- A potential reinforcement for lightweight polymeric applications,” *Int. J. Light. Mater. Manuf.*, vol. 4, no. 1, pp. 43–49, 2021.
- [3] H. Elmoudnia, P. Faria, R. Jalal, M. Waqif, and L. Saâdi, “Effectiveness of alkaline and hydrothermal treatments on cellulosic fibers extracted from the Moroccan Pennisetum Alopecuroides plant: Chemical and morphological characterization,” *Carbohydr. Polym. Technol. Appl.*, vol. 5, p. 100276, 2023.
- [4] L. Y. Mwaikambo and M. P. Ansell, “Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 84, no. 12, pp. 2222–2234, 2002.
- [5] A. Vinod *et al.*, “Extraction and Characterization of Natural Fiber from Stem of *Cardiospermum Halicababum*,” *J. Nat. Fibers*, vol. 18, no. 6, pp. 898–908, 2021.

- [6] N. Sumrith, L. Techawinyutham, M. R. Sanjay, R. Dangtungee, and S. Siengchin, “Characterization of Alkaline and Silane Treated Fibers of ‘Water Hyacinth Plants’ and Reinforcement of ‘Water Hyacinth Fibers’ with Bioepoxy to Develop Fully Biobased Sustainable Ecofriendly Composites,” *J. Polym. Environ.*, vol. 28, no. 10, pp. 2749–2760, 2020.
- [7] M. J. M. Ridzuan, M. S. Abdul Majid, M. Afendi, S. N. Aqmariah Kanafiah, J. M. Zahri, and A. G. Gibson, “Characterisation of natural cellulosic fibre from *Pennisetum purpureum* stem as potential reinforcement of polymer composites,” *Mater. Des.*, vol. 89, pp. 839–847, 2016.
- [8] M. Kamali Moghaddam and E. Karimi, “The effect of oxidative bleaching treatment on Yucca fiber for potential composite application,” *Cellulose*, vol. 27, no. 16, pp. 9383–9396, 2020.
- [9] M. L. Sánchez, W. Patiño, and J. Cárdenas, “Physical-mechanical properties of bamboo fibers-reinforced biocomposites: Influence of surface treatment of fibers,” *J. Build. Eng.*, vol. 28, p. 101058, 2020.
- [10] M. H. Hamidon, M. T. H. Sultan, A. H. Ariffin, and A. U. M. Shah, “Effects of fibre treatment on mechanical properties of kenaf fibre reinforced composites: A review,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 8, no. 3, pp. 3327–3337, 2019.
- [11] M. Mohan Prasad, S. M. Sutharsan, K. Ganesan, N. R. Babu, and T. Maridurai, “Role of sugarcane bagasse biogenic silica on cellulosic *Opuntia dillenii* fibre-reinforced epoxy resin biocomposite: mechanical, thermal and laminar shear strength properties,” *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 13, no. 18, pp. 17027–17037, 2023.
- [12] “ATR Precautions - Part 2 : SHIMADZU (Shimadzu Corporation).” [Online]. Available: <https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/analysis-basics/ftirtalk/atr2.html>. [Accessed: 07-Nov-2023].
- [13] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, and C. Zheng, “Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis,” *Fuel*, vol. 86, no. 12, pp. 1781–1788, 2007.
- [14] A. G. Adeniyi, D. V. Onifade, J. O. Ighalo, and A. S. Adeoye, “A review of coir fiber reinforced polymer composites,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 176, p. 107305, 2019.
- [15] A. Hasan, M. S. Rabbi, M. M. Billah, and M. A. Hasib, “Effect of Chemical Treatments on Properties of Injection Molded *Nypa Fruticans* Fiber Reinforced Polypropylene Composite,” *Heliyon*, vol. 8, no. 12, p. e11967, 2022.
- [16] Z. N. Azwa, B. F. Yousif, A. C. Manalo, and W. Karunasena, “A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres,” *Mater. Des.*, vol. 47, pp. 424–442, 2013.

- [17] Z. Ortega, F. Romero, R. Paz, L. Suárez, A. N. Benítez, and M. D. Marrero, “Valorization of invasive plants from macaronesia as filler materials in the production of natural fiber composites by rotational molding,” *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 13, 2021.
- [18] P. SenthamaraiKannan and M. Kathiresan, “Characterization of raw and alkali treated new natural cellulosic fiber from *Coccinia grandis*.L,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 186, no. January, pp. 332–343, 2018.
- [19] S. S. Todkar and S. A. Patil, “Review on mechanical properties evaluation of pineapple leaf fibre (PALF) reinforced polymer composites,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 174, p. 106927, 2019.
- [20] V. P. Kommula, K. O. Reddy, M. Shukla, T. Marwala, E. V. S. Reddy, and A. V. Rajulu, “Extraction, modification, and characterization of natural ligno-cellulosic fiber strands from napier grass,” *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, vol. 21, no. 1, pp. 18–28, 2016.
- [21] Y. Xie, C. A. S. Hill, Z. Xiao, H. Militz, and C. Mai, “Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 41, no. 7, pp. 806–819, 2010.
- [22] D. Cho, H. S. Lee, and S. O. Han, “Effect of fiber surface modification on the interfacial and mechanical properties of kenaf fiber-reinforced thermoplastic and thermosetting polymer composites,” *Compos. Interfaces*, vol. 16, no. 7–9, pp. 711–729, 2009.
- [23] M. Abdelmouleh, S. Boufi, M. N. Belgacem, and A. Dufresne, “Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, no. 7, pp. 1627–1639, 2007.
- [24] A. K. Bledzki and A. Jaszkiwicz, “Mechanical performance of biocomposites based on PLA and PHBV reinforced with natural fibres - A comparative study to PP,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 70, no. 12, pp. 1687–1696, 2010.
- [25] X. Colom, F. Carrasco, P. Pagès, and J. Canavate, “Effects of different treatments on the interface of HDPE/lignocellulosic fiber composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, no. 2, pp. 161–169, 2003.
- [26] D. M. Panaitescu *et al.*, “Influence of hemp fibers with modified surface on polypropylene composites,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 37, pp. 137–146, 2016.
- [27] D. D. Siqueira, C. B. B. Luna, E. S. B. Ferreira, E. M. Araújo, and R. M. R. Wellen, “Tailored PCL/Macaíba fiber to reach sustainable biocomposites,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 9, no. 5, pp. 9691–9708, 2020.

- [28] K. Sever, M. Sarikanat, Y. Seki, G. Erkan, and Ü. H. Erdoğan, “The mechanical properties of  $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethoxy silane-treated jute/polyester composites,” *J. Compos. Mater.*, vol. 44, no. 15, pp. 1913–1924, 2010.
- [29] M. N. Belgacem and A. Gandini, “The surface modification of cellulose fibres for use as reinforcing elements in composite materials,” *Compos. Interfaces*, vol. 12, no. 1–2, pp. 41–75, 2005.
- [30] M. C. B. Salon, G. Gerbaud, M. Abdelmouleh, C. Bruzzese, S. Boufi, and M. N. Belgacem, “Studies of interactions between silane coupling agents and cellulose fibers with liquid and solid-state NMR,” *Magn. Reson. Chem.*, vol. 45, no. 6, pp. 473–483, 2007.
- [31] F. Zhou, G. Cheng, and B. Jiang, “Effect of silane treatment on microstructure of sisal fibers,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 292, pp. 806–812, 2014.
- [32] A. Valadez-Gonzalez, J. M. Cervantes-Uc, R. Olayo, and P. J. Herrera-Franco, “Chemical modification of henequen fibers with an organosilane coupling agent,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 30, no. 3, pp. 321–331, 1999.
- [33] M. Asim, M. Jawaid, K. Abdan, and M. R. Ishak, “Effect of Alkali and Silane Treatments on Mechanical and Fibre-matrix Bond Strength of Kenaf and Pineapple Leaf Fibres,” *J. Bionic Eng.*, vol. 13, no. 3, pp. 426–435, 2016.
- [34] A. Guo, Z. Sun, and J. Satyavolu, “Impact of chemical treatment on the physiochemical and mechanical properties of kenaf fibers,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 141, p. 111726, 2019.
- [35] M. M. Kabir, M. Y. Al-Haik, S. H. Aldajah, K. T. Lau, and H. Wang, “Impact Properties of the Chemically Treated Hemp Fibre Reinforced Polyester Composites,” *Fibers Polym.*, vol. 21, no. 9, pp. 2098–2110, 2020.
- [36] R. Vijay, S. Manoharan, S. Arjun, A. Vinod, and D. L. Singaravelu, “Characterization of Silane-Treated and Untreated Natural Fibers from Stem of *Leucas Aspera*,” *J. Nat. Fibers*, vol. 18, no. 12, pp. 1957–1973, 2021.
- [37] P. Sabarinathan, K. Rajkumar, V. E. Annamalai, and K. Vishal, “Characterization on chemical and mechanical properties of silane treated fish tail palm fibres,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 163, pp. 2457–2464, 2020.
- [38] D. Puglia, M. Monti, C. Santulli, F. Sarasini, I. M. De Rosa, and J. M. Kenny, “Effect of alkali and silane treatments on mechanical and thermal behavior of Phormium tenax fibers,” *Fibers Polym.*, vol. 14, no. 3, pp. 423–427, 2013.
- [39] S. B. T. Youbi *et al.*, “Effect of alkali and silane treatments on the surface energy and

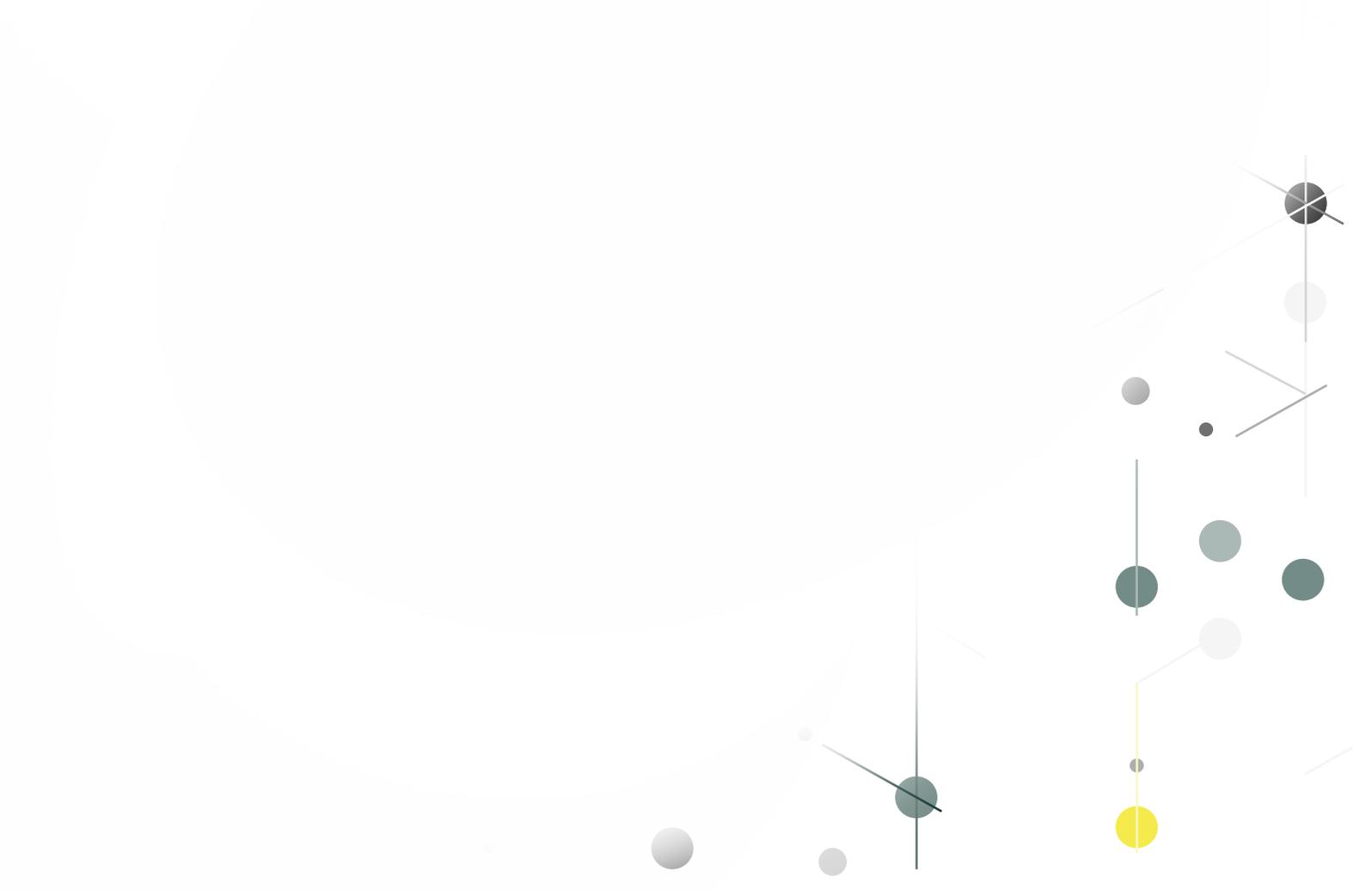
- mechanical performances of *Raphia vinifera* fibres,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 190, p. 115854, 2022.
- [40] K. Senthilkumar *et al.*, “Mechanical properties evaluation of sisal fibre reinforced polymer composites: A review,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 174, pp. 713–729, 2018.
- [41] T. H. Nam, S. Ogihara, S. Kobayashi, and K. Goto, “Effects of surface treatment on mechanical and thermal properties of jute fabric-reinforced poly(butylene succinate) biodegradable composites,” *Adv. Compos. Mater.*, vol. 24, no. 2, pp. 161–178, 2015.
- [42] A. L. De Lemos, C. J. Mauss, and R. M. C. Santana, “Characterization of natural fibers: Wood, sugarcane and babassu for use in biocomposites,” *Cellul. Chem. Technol.*, vol. 51, no. 7–8, pp. 711–718, 2017.
- [43] J. Summerscales, N. P. J. Dissanayake, A. S. Virk, and W. Hall, “A review of bast fibres and their composites. Part 1 - Fibres as reinforcements,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 41, no. 10, pp. 1329–1335, 2010.





# CAPÍTULO 5

## COMPOSITES





## CAPÍTULO 5: COMPOSITES

---

### ÍNDICE CAPÍTULO 5

5.1.	Introducción.....	125
5.2.	Matrices empleadas .....	126
5.3.	Compoundings desarrollados en la tesis.....	126
5.4.	Fabricación de composites.....	127
5.4.1.	Extrusión .....	128
5.4.2.	Inyección .....	130
5.4.2.1.	Descripción de la máquina de inyección .....	130
5.4.2.2.	Dificultades encontradas.....	131
5.4.2.3.	Parámetros de inyección.....	134
5.5.	Caracterización de los composites extruidos.....	135
5.5.1.	Viscosidad .....	135
5.5.2.	Índice de fluidez (MFI) .....	138
5.6.	Caracterización de los composites inyectados.....	140
5.6.1.	Ensayos mecánicos.....	140
5.6.1.1.	Tracción .....	140
5.6.1.2.	Flexión.....	146
5.6.1.3.	Impacto.....	150
5.6.2.	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	154
5.6.3.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	159
5.7.	Referencias .....	163

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 5.1. Descripción de la nomenclatura utilizada para composites .....	127
Tabla 5.2. Perfil de temperatura configurado en extrusora.....	128
Tabla 5.3. Parámetros de inyección para PLA L105 .....	132
Tabla 5.4. Perfiles de temperaturas para inyección .....	134
Tabla 5.5. Presiones y tiempos configurados para inyección .....	135
Tabla 5.6. Coeficientes del modelo de viscosidad de segundo orden de MoldFlow. ....	138
Tabla 5.7. Resultados del ensayo de MFI de los composites con HDPE H6081.....	139
Tabla 5.8. Resultados del ensayo de MFI de los composites con HDPE reciclado.....	139
Tabla 5.9. Resultados de los ensayos a tracción de composites con matriz HDPE H6081 .....	141
Tabla 5.10. Resultados de los ensayos a tracción de composites con matriz HDPE reciclado .....	142
Tabla 5.11. Resultados de ensayos a tracción de composites con matriz PLA INZEA®F29 HT 10.....	144
Tabla 5.12. Resultados de los ensayos a flexión de composites con matriz HDPE H6081.....	146
Tabla 5.13. Resultados de ensayos a flexión de composites con matriz HDPE reciclado.....	148
Tabla 5.14. Resultados de los ensayos a flexión de composites con matriz PLA INZEA®F29 HT 10.....	149
Tabla 5.15. Resultados de los ensayos a impacto de composites con matriz HDPE H6081 .....	151
Tabla 5.16. Resultados de los ensayos a impacto de composites con matriz HDPE reciclado .....	152
Tabla 5.17. Resultados de los ensayos a impacto de composites con matriz PLA INZEA®F29 HT 10.....	153
Tabla 5.18. Identificación de los picos del espectro FTIR de los composites con matriz PLA INZEA®F29 HT 10.....	156
Tabla 5.19. Resultados DSC de composites con matriz HDPE H6081 .....	161
Tabla 5.20. Resultados DSC de composites con matriz HDPE reciclado .....	162
Tabla 5.21. Resultados DSC de composites con matriz PLA INZEA®F29 HT 10.....	162

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 5.1. Esquema resumen del capítulo 5.....	125
Figura 5.2. Proceso de extrusión de composites: <b>(a)</b> Mezclador en forma de V; <b>(b)</b> Extrusora; <b>(c)</b> Cinta transportadora; <b>(d)</b> Peletizadora .....	129

Figura 5.3. Máquina de inyección.....	130
Figura 5.4. Resultados del moldeo por inyección: <b>(a)</b> dimensiones de las probetas de tracción; <b>(b)</b> dimensiones de las probetas de flexión e impacto .....	131
Figura 5.5. Proceso de inyección de composites: (a) molde utilizado; (b) probetas inyectadas y cortadas .....	131
Figura 5.6. Probetas PLA Luminy® L105 + nucleante Luminy® D070 inyectadas: <b>(a)</b> amorfas; <b>(b)</b> cristalinas.....	133
Figura 5.7. Probetas PLAL105.PSta.20 .....	133
Figura 5.8. Rotura de probetas durante la inyección de PLA.PS.30 .....	134
Figura 5.9. Incidencias durante la medición de la viscosidad: <b>(a)</b> expansión del composite con HDPE; <b>(b)</b> material fundido adherido a la herramienta; <b>(c)</b> acumulación del composite PE.PS.40 en la entrada del capilar .....	136
Figura 5.10. Curvas de viscosidad de los composites con HDPE H6081 .....	137
Figura 5.11. Curvas de viscosidad de los composites con HDPE reciclado .....	137
Figura 5.12. Gráficas de los resultados de los ensayos a tracción de composites con matriz HDPE H6081: <b>(a)</b> resistencia máxima; <b>(b)</b> deformación a tensión máxima; <b>(c)</b> módulo de elasticidad; <b>(d)</b> límite elástico .....	141
Figura 5.13. Gráficas de los resultados de los ensayos a tracción de composites con matriz HDPE reciclado: <b>(a)</b> resistencia máxima; <b>(b)</b> deformación a tensión máxima; <b>(c)</b> módulo de elasticidad; <b>(d)</b> límite elástico .....	143
Figura 5.14. Gráficas de los resultados de los ensayos a tracción de composites con matriz PLA INZEA®F29 HT 10: <b>(a)</b> resistencia máxima; <b>(b)</b> deformación a tensión máxima; <b>(c)</b> módulo de elasticidad; <b>(d)</b> límite elástico .....	145
Figura 5.15. Gráficas de los resultados de los ensayos a flexión de composites con matriz HDPE H6081: <b>(a)</b> resistencia máxima; <b>(b)</b> deformación a tensión máxima; <b>(c)</b> módulo de elasticidad; <b>(d)</b> límite elástico .....	147
Figura 5.16. Gráficas de los resultados de los ensayos a flexión de composites con matriz HDPE reciclado: <b>(a)</b> resistencia máxima; <b>(b)</b> deformación a tensión máxima; <b>(c)</b> módulo de elasticidad; <b>(d)</b> límite elástico .....	148
Figura 5.17. Gráficas de los resultados de los ensayos a flexión de composites con matriz PLA INZEA®F29 HT 10: <b>(a)</b> resistencia máxima; <b>(b)</b> deformación a tensión máxima; <b>(c)</b> módulo de elasticidad; <b>(d)</b> límite elástico .....	150
Figura 5.18. Gráfica de los resultados de los de resistencia a impacto de los composites con matriz HDPE H6081 .....	151

Figura 5.19. Gráfica de los resultados de los de resistencia a impacto de los composites con matriz HDPE reciclado .....	153
Figura 5.20. Gráfica de los resultados de los de resistencia a impacto de los composites con matriz PLA INZEA®F29 HT 10 .....	154
Figura 5.21. Comparación de espectros de la matriz HDPE H6081 y los composites con fibra sin tratar.....	155
Figura 5.22. Comparación de espectros de la matriz HDPE reciclado y los composites con fibra sin tratar.....	155
Figura 5.23. Comparación de espectros de la matriz PLA INZEA®F29 HT 10 y los composites con fibra sin tratar .....	156
Figura 5.24. Comparación de espectros de los composites PE.PS.40 y PE.PStd.40 .....	158
Figura 5.25. Comparación de espectros de los composites PE.Re.PS.40 y PE.Re.PStd.40 .....	158
Figura 5.26. Comparación de espectros de los composites PLA.PS.20 y PLA.PStd.20 .....	159
Figura 5.27. Curva del 2º calentamiento del ensayo de DSC de las matrices sin refuerzos.....	160

## 5.1. Introducción

En el capítulo 5 titulado *Composites* se detalla toda la información referente a la obtención y caracterización de los composites desarrollados en la tesis. Como ya se describió en el capítulo de estado del arte, el composite está compuesto por dos elementos fundamentales: la fibra y la matriz. En este caso, la fibra de *P. setaceum* utilizada fue tanto la no tratada como la tratada con los tratamientos seleccionados en el capítulo 4. En cuanto a la matriz, se utilizó HDPE virgen, HDPE reciclado y PLA.

Previo a la fabricación del material se idearon diferentes compoundings para cada una de las matrices y tratamientos combinando varias proporciones de fibra matriz. Posteriormente, se unificaron haciendo uso del procedimiento de extrusión y se obtuvieron las piezas finales mediante moldeo por inyección tras evaluar qué parámetros de fabricación permitían obtener las piezas con el acabado deseado. Además de incluir toda la información anteriormente mencionada de forma detallada, en este capítulo también se incluyó la caracterización de todas las formulaciones de composites fabricadas. En la Figura 5.1 se muestra esquematizado el contenido del documento.

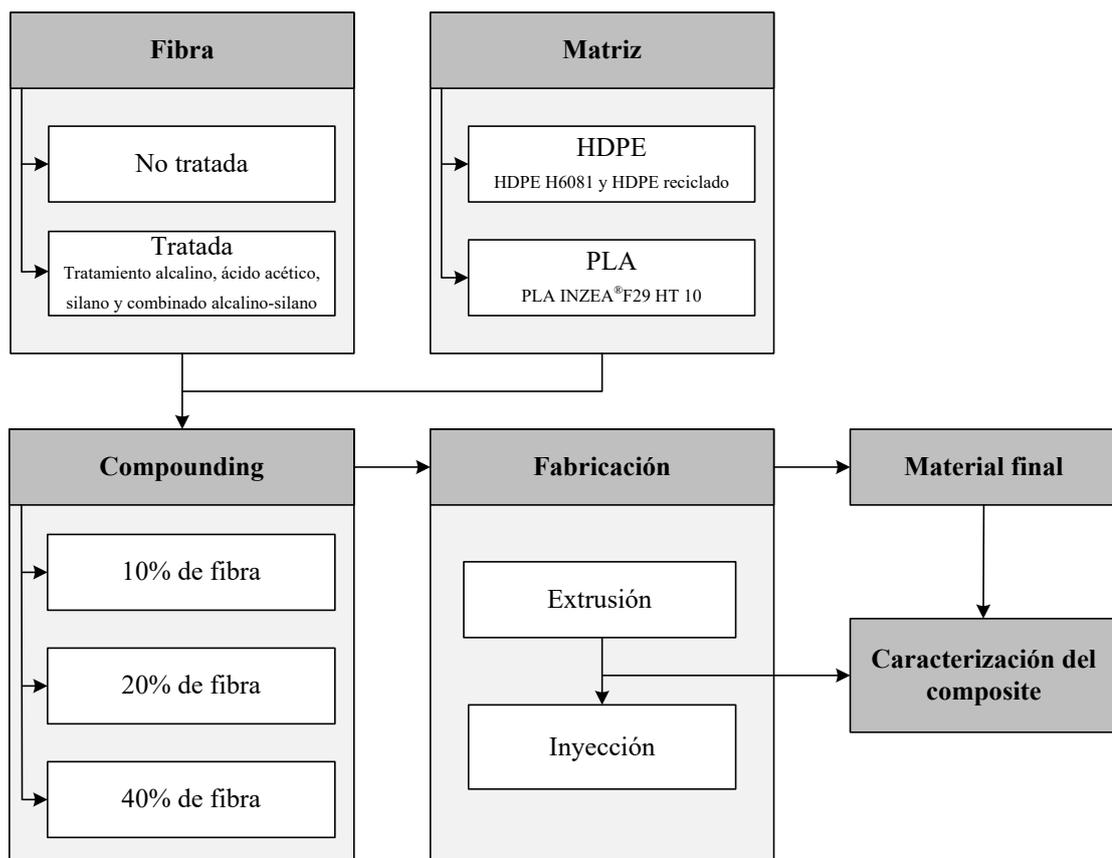


Figura 5.1. Esquema resumen del capítulo 5

## 5.2. Matrices empleadas

En la fabricación de composites se emplearon, inicialmente, 4 matrices diferentes, dos tipos de polietileno de alta densidad (HDPE) y dos tipos de ácido poliláctico (PLA). Uno de los HDPE que se utilizó fue el HDPE 6081 en formato pellets, del fabricante TotalEnergy. Se trata de un polímero con unas propiedades de rigidez y procesabilidad muy buenas, y cuya aplicación típica es la obtención de piezas mediante el moldeo por inyección. En concreto, este material tiene una temperatura de fusión de 133 °C y un índice de fluidez de 8 g/10 min (190 °C/2,16 kg) [1].

Por otro lado, también se empleó como matriz un HDPE reciclado proporcionado por la empresa Plascan SL, suministrado en forma de pellets del que no se dispone de información técnica debido a la variabilidad de la materia prima de la que se obtuvo. A la hora de tomar decisiones en las distintas etapas de procesado se partió de los mismos valores que en el caso del HDPE 6081.

Respecto al PLA, se utilizó en primer lugar el PLA Luminy® L105 del fabricante TotalEnergy Corbion. Este material se trata de un polímero de base biológica que se utiliza para la inyección de piezas de paredes delgadas. La temperatura de fusión de este material es de 175 °C y el índice de fluidez es de 70 g/10 min (190 °C/2,16 kg) [2]. Como recomendación del fabricante, se debe añadir un agente nucleante, en este caso Luminy® D070, en una proporción comprendida entre el 3% y el 7% para optimizar las propiedades generales del material, consiguiendo una mejor resistencia térmica junto con buenas propiedades mecánicas y tiempos de procesado menores. Como valor medio, se escogió añadir un 5%.

El segundo PLA utilizado, es el INZEA®F29 HT 10 suministrado por Nurel. Se trata de un polímero de base biológica con un contenido renovable del 84%. Es adecuado para utilizar en procesos de fabricación que incluyan la extrusión y el moldeo por inyección y tiene una temperatura de fusión entre 175-180 °C [3].

## 5.3. Compoundings desarrollados en la tesis

Durante la tesis se desarrollaron diferentes compoundings para comparar las propiedades y compatibilidades entre fibra y matriz. Las variables a la hora de formular los distintos composites fueron las matrices, los tratamientos aplicados a las fibras y el contenido de fibra del material final. Para simplificar la lectura, la nomenclatura que se utilizó para cada composite es la que se muestra a continuación, detallándose los posibles valores de estas tres variables en la Tabla 5.1.

**X.Y.Z**

Tabla 5.1. Descripción de la nomenclatura utilizada para composites

Variable		Nomenclatura	
Letra	Descripción	Código	Descripción
X	Matriz utilizada	PE	HDPE 6081
		PE.Re	HDPE reciclado
		PLA L105	PLA Luminy® L105+5% Luminy® D070
		PLA	PLA INZEA®F29 HT 10
		-	Sin fibra
Y	Tipo de fibra	PS	Fibra sin tratar
		PSt	Fibra con tratamiento alcalino 4%
		PSta	Fibra con tratamiento alcalino 2%
		PStb	Fibra con tratamiento ácido acético
		PStc	Fibra con tratamiento silano
		PStd	Fibra con tratamiento combinado
Z	Porcentaje fibra	-	Sin fibra
		10	10% (en peso) de fibra
		20	20% (en peso) de fibra
		30	30% (en peso) de fibra
		40	40% (en peso) de fibra

A modo de ejemplo, el composite con un 20% de fibra sometida al tratamiento combinado alcalino y silano empleando como matriz un 80% de polietileno reciclado se representaría como PE.Re.PStd.20.

Para las dos matrices de HDPE se prepararon composites con un 20% y un 40%. En el caso del PLA Luminy® L 105 se prepararon composites al 20% y, con el PLA INZEA®F29 HT 10 se trabajaron con composites al 10%, 20% y 30%. La justificación de selección de porcentajes se detalla en el apartado 5.4.

## 5.4. Fabricación de composites

Una vez preparadas las fibras siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 4 con los tratamientos correspondientes, se procedió a la fabricación de los composites. Este proceso de fabricación se dividió en 2 etapas: extrusión e inyección. En la etapa de extrusión, se produjo el mezclado de los dos materiales que conforman el composite: la fibra y el polímero, obteniéndose pellets de cada combinación. Posteriormente, en la segunda etapa, mediante moldeo por inyección, se obtuvieron las piezas con la geometría deseada para cada combinación extruida. En este apartado se describen los procedimientos seguidos para obtener los composites en ambas etapas, incluyendo las dificultades presentadas en algunos casos.

### 5.4.1. Extrusión

Previo al inicio de esta primera etapa de obtención de los diferentes compounding descritos anteriormente, tanto el polímero como la fibra de *P. setaceum* se secaron en estufa para eliminar la humedad presente y evitar posibles defectos en el material final. La temperatura de secado de las fibras fue, en todos los casos, de 105 °C, mientras que, en el caso del secado del polímero, la selección de la temperatura se realizó acorde a las especificaciones de los fabricantes: 60 °C para HDPE y 50 °C para PLA. En ambos casos, tanto para las fibras como las matrices poliméricas se mantuvieron en esas condiciones, al menos, durante 12 h.

Posteriormente, se pesaron las cantidades en las proporciones necesarias para obtener cada formulación. Para caracterizar el material se prepararon 500 g en total de composites con HDPE como matriz y 600 g en el caso del PLA, si bien, la fabricación del composite se realizó en lotes de 100 g para facilitar su procesado debido a la capacidad de las máquinas empleadas y también para asegurar un mejor mezclado entre fibra y matriz. Para realizar el mezclado se utilizó un mezclador en V (Figura 5.2a) de 1 L de capacidad girando a 28 rpm durante 10 min.

La mezcla anteriormente preparada se colocó en la zona de alimentación de la extrusora de doble husillo corrotativo Thermo Scientific™ Process 11 con una boquilla de 3 mm de diámetro (Figura 5.2b). El perfil de temperaturas configurado se adaptó a cada tipo de matriz (Tabla 5.2). El resto de los parámetros de extrusión, tanto velocidad de giro del husillo como alimentación se fueron modificando durante el proceso de extrusión tratando de mantener un flujo constante a la salida de la extrusora. En aquellos casos en los que se acumulaba en el husillo, se redujo tanto la velocidad de alimentación como la velocidad de giro del husillo para que pudiera acomodarse en el paso del tornillo. Otro de los parámetros que se controló fue la presión en la boquilla de la extrusora. Al tratarse de un material heterogéneo, se podía acumular material al final del husillo, generando una sobrepresión que llegase a alcanzar la presión máxima de la máquina (100 bar). Esta circunstancia se experimentó alguna vez para los composites con un alto porcentaje de fibra (40%).

Tabla 5.2. Perfil de temperatura configurado en extrusora

Matriz	Perfil de temperaturas (°C)							
	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6	Zona 7	Zona 8	Boquilla
HDPE H6081	165	170	170	180	180	170	160	160
HDPE reciclado	165	170	170	180	180	170	160	160
PLA L105	160	170	170	170	180	170	165	160
PLA F 29 HT10	170	175	175	185	185	175	175	170

El material extruido se transportó utilizando una cinta transportadora (Figura 5.2c) dotada de un ventilador para forzar un enfriamiento más rápido. Este método de enfriamiento fue efectivo tanto para ambas matrices de HDPE, como para el PLA INZEA<sup>®</sup>F29 HT10. Por su parte, el PLA Luminy<sup>®</sup> L105 extruido fue más complejo de enfriar debido a que la baja viscosidad dificultó la manipulación. Por este motivo, el enfriamiento de este material se realizó con más rapidez, sumergiéndolo brevemente en agua destilada.

Finalmente, cuando el material estuvo lo suficientemente frío se procedió a cortar en pellets, utilizando para ello la peletizadora VariCut mostrada en la Figura 5.2d.

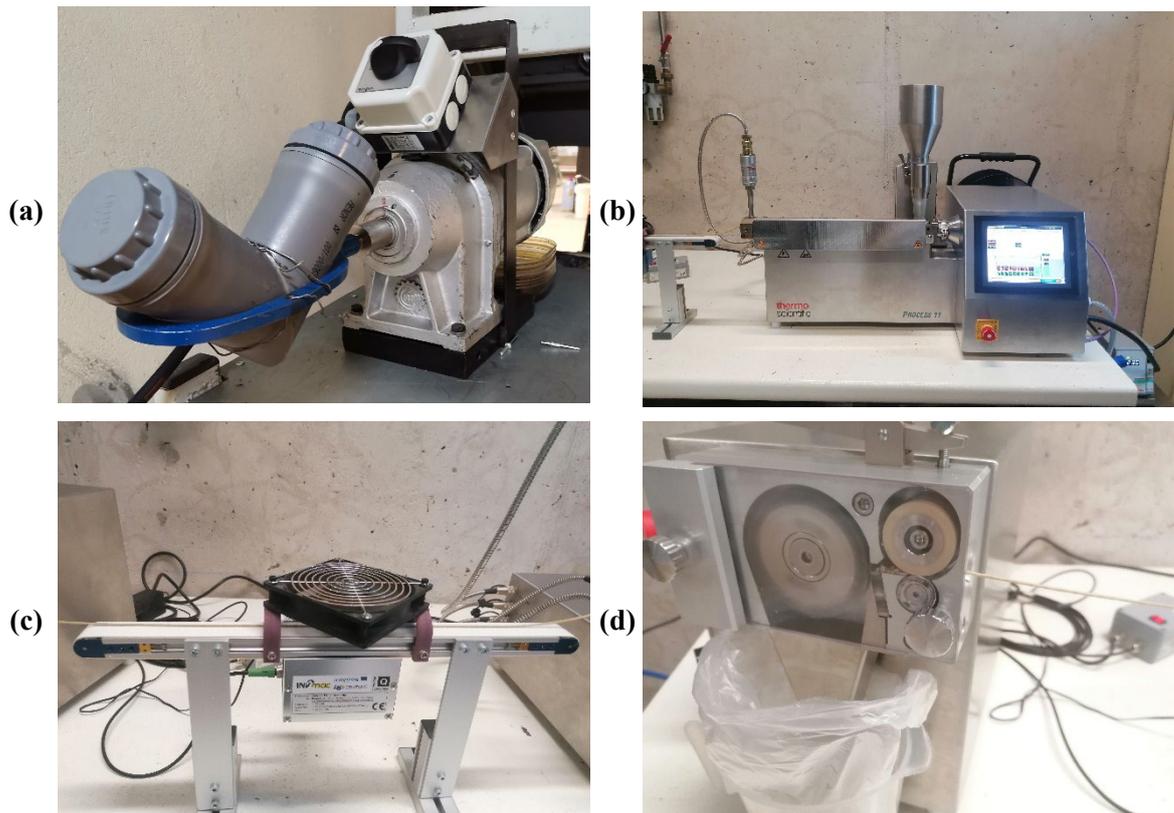


Figura 5.2. Proceso de extrusión de composites: (a) Mezclador en forma de V; (b) Extrusora; (c) Cinta transportadora; (d) Peletizadora

En primer lugar, con las matrices de HDPE, tanto virgen (HDPE H6081) como reciclado, se extruyeron composites con un 20% y 40% de fibra en peso. Las diferentes combinaciones probadas incluían fibra sin tratar y con todos los tratamientos recogidos en la Tabla 5.1. La obtención del material extruido fue satisfactoria para todos los casos salvo para los composites PE.PSt.40 y PE.Re.PSt.40, es decir, los composites con un 40% de fibra tratada con tratamiento alcalino al 4%. Como se mencionó en el capítulo anterior, concretamente en el apartado 4.4.3.3, tras el tratamiento anteriormente mencionado, se separan algunas microfibras. Esto produce que las fibras se entrelacen y se aglomeren con mayor facilidad por lo que, al 40% se acumuló en la entrada del cabezal de la extrusora y se superó la presión límite de la máquina de manera recurrente. Por este motivo, esta combinación fue desechada del estudio debido a la dificultad de su procesado.

Por otro lado, respecto a la matriz de PLA Luminy® L105, como se mencionó anteriormente, se añadió el agente nucleante Luminy® D070 al 5% para optimizar las propiedades generales del material. Esta mezcla de PLA y nucleante se extruyó junto con un 20% de fibra sin tratar para, posteriormente, realizar la prueba de inyección antes de continuar con el resto de las combinaciones. Dado las dificultades encontradas, que se detallan en el apartado 5.4.2, no se continuó con la extrusión utilizando esta matriz.

Finalmente, para la matriz PLA INZEA®F29 HT 10 se formularon composites con un 10% y un 20% de fibra tanto tratada con los tratamientos seleccionados como sin tratar. Además, también se extruyeron composites con mayores porcentajes de fibra sin tratar (30% y 40%), pero dado las dificultades encontradas en el proceso de inyección detalladas en el apartado 5.4.2, no se continuó con la obtención del resto de combinaciones.

## 5.4.2. Inyección

### 5.4.2.1. Descripción de la máquina de inyección

Para obtener la geometría deseada, se empleó el moldeo por inyección, utilizando para ello la máquina de inyección JSW J55AD-60H con una presión máxima de inyección de 2700 bar.



Figura 5.3. Máquina de inyección

Los ensayos realizados en la tesis en donde se requirió una geometría determinada fueron los ensayos de tracción, flexión e impacto. En todos los casos, las dimensiones de las probetas fabricadas fueron las especificadas según los estándares de la norma ISO 20753 [4]. En el caso de las probetas para realizar los ensayos a tracción se requirió de probetas del tipo A1 cuyas dimensiones se muestran en la Figura 5.4a mientras que, en el caso de los ensayos a flexión e impacto, las probetas necesarias fueron las probetas tipo B2, que siguen la geometría descrita en la Figura 5.4b. En todos los casos, el espesor de las probetas normalizadas fue de 4 mm.

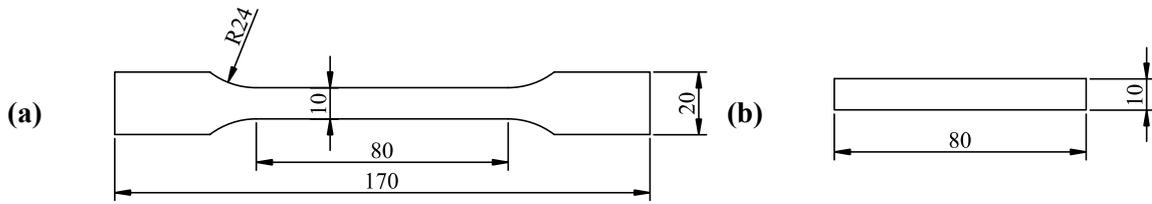


Figura 5.4. Resultados del moldeo por inyección: (a) dimensiones de las probetas de tracción; (b) dimensiones de las probetas de flexión e impacto

Al comparar la geometría de las dos tipologías de probetas, se concluyó que se podían obtener las probetas de flexión e impacto a partir de las probetas de tracción, conservando únicamente el alma de las probetas de tracción. Por este motivo, se empleó un molde con dos cavidades como el que se muestra en la Figura 5.5a. De esta forma, en cada ciclo de inyección se consiguió obtener 2 probetas con sus respectivos canales de alimentación.

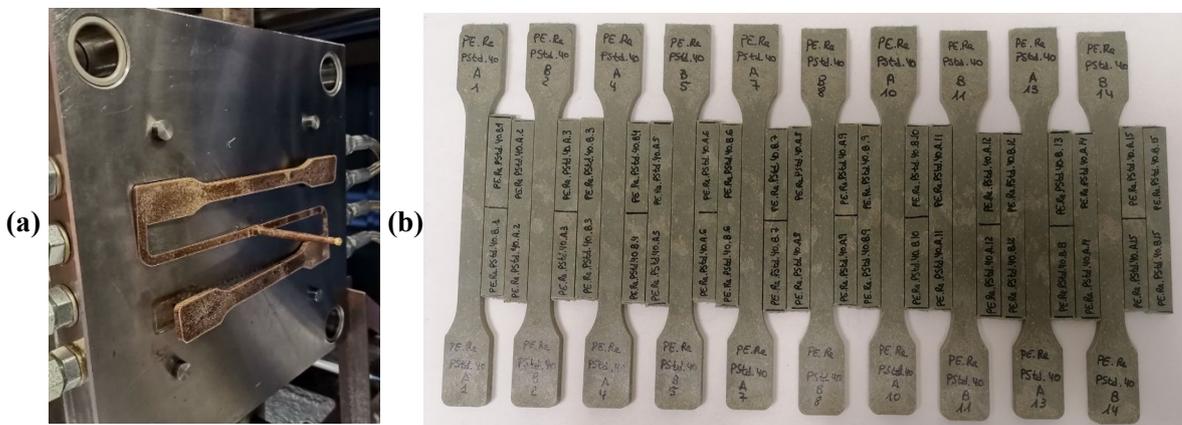


Figura 5.5. Proceso de inyección de composites: (a) molde utilizado; (b) probetas inyectadas y cortadas

El registro del ciclo de inyección se realizó de forma manual, rotulando en la pieza la abreviatura del composite, el número de ciclo de inyección y *A* para el caso de la probeta obtenida en la cavidad de molde superior y *B* para el caso de la probeta obtenida de la cavidad de molde inferior. Con ello se identificaron la pieza y los resultados de los ensayos que se aplicaron, ya que, al contener fibra, los resultados podían tener mayor variabilidad que en el caso de utilizar únicamente plástico. Además, para tratar de obtener resultados lo más homogéneos posibles, se fue rotando la asignación de las probetas de tracción, impacto y flexión, consiguiendo alternar para cada ensayo probetas que estuvieran en la cavidad A y en la cavidad B del molde (Figura 5.5b). Con ello también se mitigaron los efectos de posibles desgastes y descompensaciones en el molde debido a su uso.

### 5.4.2.2. Dificultades encontradas

Antes de inyectar una pieza de geometría conocida, es bastante común realizar una simulación previa para, sin tener que poner en funcionamiento la máquina y, por tanto, sin gastar material, poder obtener unos parámetros iniciales de inyección y obtener un resultado preliminar

bueno. De esta forma, los ajustes que habría que realizar en la máquina con esta metodología serían pocos. Sin embargo, para realizar esta simulación se requiere de parámetros específicos del material a utilizar, sobre todo, las referentes al estudio reológico del material.

Al abordar esta fase de la tesis, todavía no se disponía de los equipos necesarios para obtener los parámetros anteriormente mencionados por lo que, la primera dificultad a enfrentar fue la elección de los parámetros de inyección, ya que no se tenía una referencia que diera unos resultados buenos.

Tanto en el caso de los composites fabricados con HDPE H6081 y HDPE reciclado, se consiguieron ajustar los parámetros consiguiendo unas piezas homogéneas y con buenos acabados. Sin embargo, con el PLA Luminy® L105 no se obtuvieron los resultados deseados. Al tratarse de un material bastante fluido (con un MFI 8,75 veces mayor que el del HDPE H6081), el material era incapaz de mantenerse en el interior del husillo, escapándose parte del contenido por la puntera de la máquina. Como alternativa, se modificó la configuración de la temperatura, disminuyéndose a la altura de la puntera. En este caso, se consiguió llenar el husillo y, obviando las pequeñas pérdidas en la puntera, se comenzó con los ciclos de inyección, obteniendo piezas incompletas. En base a los malos resultados obtenidos, se decidió probar la inyección de este material en otra máquina de inyección, pudiendo realizar más pruebas en el Taller de Inyección de la Industria de los Plásticos (TIIP) perteneciente al departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Zaragoza. Se trata de un grupo con una amplia experiencia que surgió a finales de los años 80 para hacer frente a la demanda que experimentó la industria de los materiales termoplásticos de la región. En él se imparten cursos de formación, se desarrollan proyectos colaborando con empresas del sector y se investigan nuevos procesos, materiales y productos en torno al proceso de inyección.

En este centro se utilizó la máquina de inyección KM50-160C1 de la marca KraussMaffei, con una presión de inyección máxima de 2025 bar. En este caso, se mezcló de forma manual el nucleante Luminy® D070 con el resto el PLA. Dado que el PLA se trata de un polímero semicristalino, se inyectó el material a diferentes temperaturas para obtener las probetas de la forma más cristalina posible. Con temperaturas entre 220 °C y 200 °C se obtuvieron probetas amorfas completamente transparentes (Figura 5.6a). Posteriormente, se varió la temperatura al perfil descrito en la Tabla 5.3 obteniéndose probetas más homogéneas y cristalinas (Figura 5.6b).

Tabla 5.3. Parámetros de inyección para PLA L105

<b>Parámetro de inyección</b>	<b>PLA L105</b>	<b>PLA L105.PSta.20</b>
Perfil de Temperatura (°C) (Zona 1, 2, 3, 4, puntera)	180-180-185-190-190	165-170-180-185-185
Presión de mantenimiento (bar)	460	400
Tiempo de mantenimiento (s)	20	10
Tiempo de enfriamiento (s)	50	80

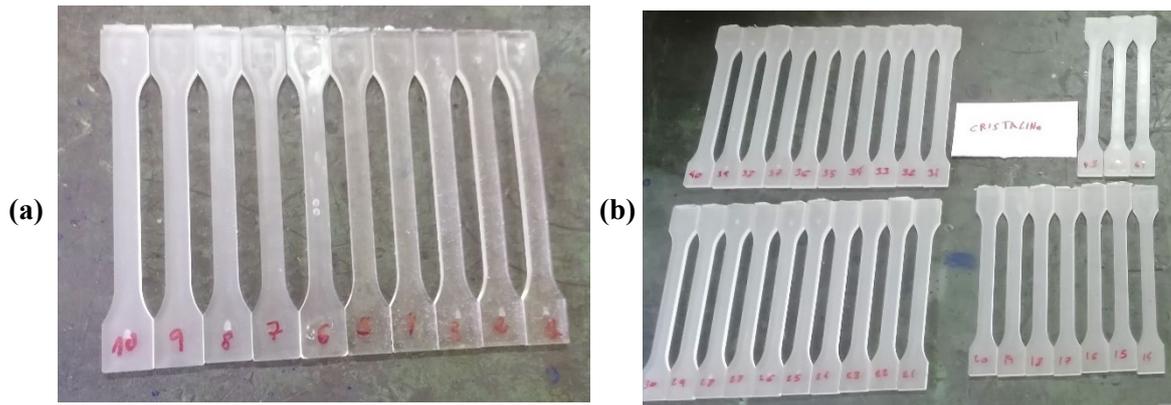


Figura 5.6. Probetas PLA Luminy® L105 + nucleante Luminy® D070 inyectadas: (a) amorfas; (b) cristalinas

Tras conseguir inyectar este PLA de forma satisfactoria, se intentó optimizar los parámetros de inyección de los composites que emplean esta matriz consiguiendo inyectar probetas de PLA L105.PSt.a.20 (Figura 5.7) utilizando los parámetros que ser recogen en la Tabla 5.3.



Figura 5.7. Probetas PLAL105.PSt.a.20

Tras conseguir los parámetros de inyección, se volvió a probar en la máquina disponible en el edificio de Fabricación Integrada y Avanzada de la ULPGC, donde se desarrolló la tesis y, al igual que había pasado anteriormente, la puntera de la máquina de inyección goteaba y no permitía el llenado del husillo. Cabe señalar que los husillos de las máquinas de inyección disponen de tres tipos de zonas (alimentación, compresión y dosificación) cuyas dimensiones varían de acuerdo con el tipo de termoplástico que se utilice. En este caso, las dificultades observadas durante la inyección se asociaron a que la geometría de husillo que dispone la máquina del edificio de Fabricación Integrada y Avanzada no parece ser el adecuado para inyectar PLA L105. Por este motivo, se descartó el uso de este material como matriz.

La alternativa fue utilizar el PLA INZEA®F29 HT 10, que, durante la fase de extrusión, presentó un comportamiento más similar al HDPE. En este caso, se consiguieron fabricar probetas de los composites al 20%. No obstante, la adición de un 40% de fibra aumentó la fragilidad del

composite y, al tratar de sacar la pieza del molde, los expulsores las rompieron, complicando su fabricación. Del mismo modo, también se probó con un porcentaje menor (30% de fibra) pero, también se rompieron las piezas inyectadas (Figura 5.8).



Figura 5.8. Rotura de probetas durante la inyección de PLA.PS.30

Por todo ello, con esta matriz se decidió fabricar materiales composites únicamente con un 10% y un 20% de fibra de *P. setaceum*, tanto sin tratar como con todos los tratamientos seleccionados en el capítulo 4.

### 5.4.2.3. Parámetros de inyección

Previo a la inyección de las distintas formulaciones, los pellets obtenidos en la fase de extrusión se secaron en estufa a 60 °C en el caso de utilizar HDPE como matriz y a 50 °C en los composites con PLA para eliminar la humedad presente y reducir los posibles fallos que podría ocasionar la humedad en las piezas finales.

Posteriormente, para cada matriz, se configuró la máquina con los perfiles de temperatura detallados en la Tabla 5.4. A la hora de la selección de los perfiles se aseguró que la temperatura estuviera por debajo de la temperatura a la que se inicia la descomposición térmica de la fibra, (194 °C en el caso más desfavorable) detallada en el apartado 4.4.3.2 del capítulo 4.

Tabla 5.4. Perfiles de temperaturas para inyección

<b>Matriz</b>	<b>Perfil de temperaturas (Zona 1, 2, 3, 4, 5, 6, puntera)</b>
PE	70-175-180-185-185-190-190
PE.Re	70-175-180-185-185-190-190
PLA	60-165-170-175-180-180-175

Respecto a los parámetros de inyección, la aplicación de tratamiento en las fibras no afectó al resultado final por lo que solo eran dependientes de la matriz utilizada y del porcentaje de fibra del composite. En la Tabla 5.5 se recogen las presiones y tiempos más relevantes del proceso.

Tabla 5.5. Presiones y tiempos configurados para inyección

Matriz	Fibra (%)	Presiones (MPa)		Tiempo (s)		
		Inyección	Compactación	Límite de inyección	Compactación	Enfriamiento
PE	-	81	73,5	1	3	35
	20	108	68,6	1	6	60
	40	148,5	68,6	1,5	10	60
PE.Re	-	121,5	73,5	1	10	60
	20	126,9	73,5	1	3	60
	40	162	98	1,5	6	60
PLA	-	148,5	73,5	1	3	40
	10	148,5	73,5	1	3	40
	20	148,5	73,5	1	3	40

## 5.5. Caracterización de los composites extruidos

Entre los parámetros característicos de los plásticos hay que destacar los parámetros reológicos que permiten conocer el comportamiento del material durante la fase de fabricación de las piezas finales. Por este motivo, tras la extrusión de los diferentes compoundings, se guardaron muestras para su caracterización, obteniendo tanto las curvas de viscosidad como el índice de fluidez (MFI) del material.

### 5.5.1. Viscosidad

Las curvas de viscosidad se obtuvieron siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.6.2. del capítulo 3 de la presente tesis. Debido a que el equipo utilizado se encontraba en Zaragoza, solo se pudieron pasar una selección de los composites analizados escogiendo los composites que empleaban matriz HDPE H6081 y HDPE reciclado con un 20 y 40% de fibra, sin tratar y sometida a tratamiento alcalino 2%. También se obtuvieron las curvas de viscosidad de las matrices sin reforzar.

Durante la ejecución de los ensayos, se observó una serie de incidencias que repercutieron en los resultados obtenidos. En primer lugar, como ya se había descrito, la máquina está dotada de un pistón que desciende a distintas velocidades y ejerce presión sobre el material obligándolo a pasar a través del orificio del capilar. Dado que el composite se trata de un material heterogéneo, para cada

velocidad de bajada de pistón configurada, el equipo tardaba un mayor tiempo en estabilizar la medida y proporcionar un valor de viscosidad. Esto conllevó que, al contrario de lo que sucedió con el polímero sin fibra, no se pudieran obtener valores de viscosidad a todas las velocidades configuradas.

Otra de las incidencias reportadas fue que al llenar la cavidad y compactar el material, la humedad del ambiente absorbida por el composite se evaporaba y aumentaba el volumen del contenido introducido en la cámara de calentamiento, complicando el llenado homogéneo de la misma (Figura 5.9a). Además, en el caso de los composites que utilizaban la matriz HDPE H6081 al introducir el cilindro para compactar, el material fundido se adhería a esta herramienta (Figura 5.9b) y, por tanto, se complicaba el llenado.

Por su parte, en el caso del composite al 40%, no se consiguió realizar ningún ensayo en el que se obtuvieran los suficientes puntos para graficar la curva. A modo de comprobación, se ensayó una única vez el material y se desmontó el equipo para ver qué ocurría en el capilar, siendo el resultado el que se muestra en la Figura 5.9c. Como se puede observar, la fibra se concentró en la entrada del capilar ya que, al ser el diámetro de este tan pequeño y la cantidad de fibra en el capilar bastante elevada, no consiguió atravesarlo. Esto tuvo como resultado que el composite que estaba en la parte superior a este tapón de fibra no pudiera entrar y, en consecuencia, no pasara de manera uniforme. Por este motivo se descartó realizar ensayos con los composites con un 40% de fibra.

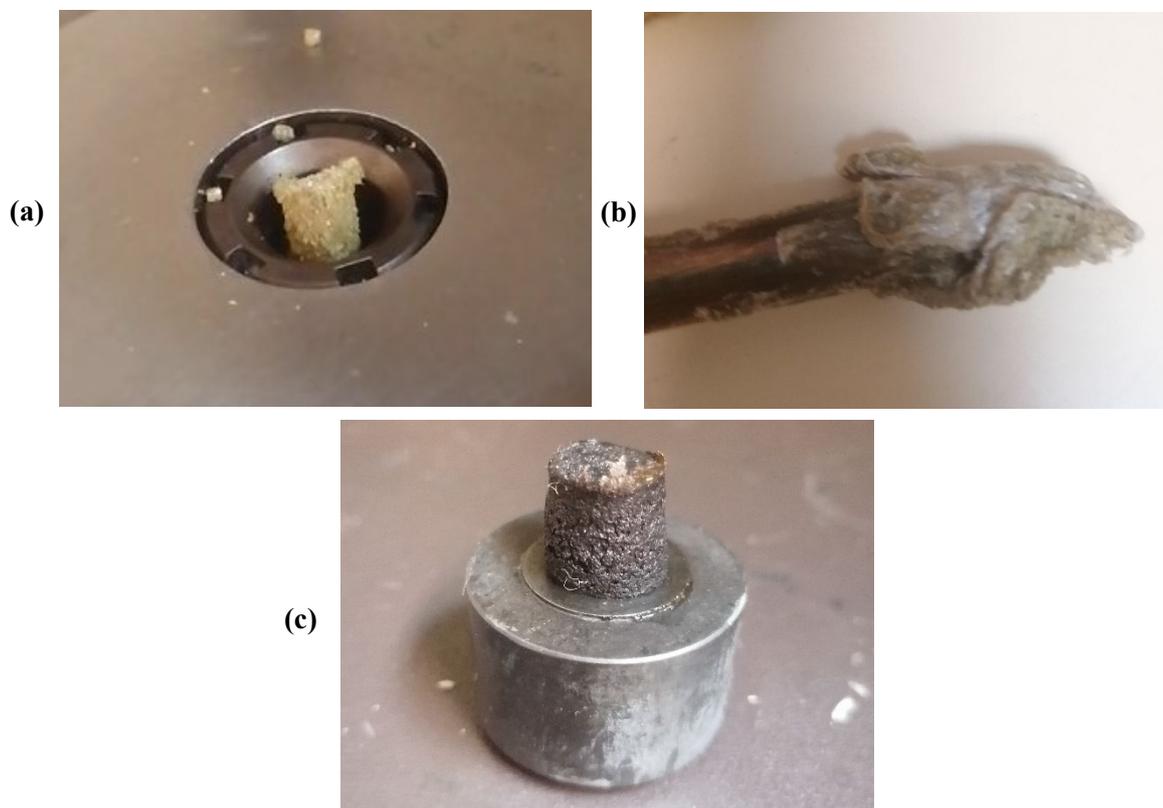


Figura 5.9. Incidencias durante la medición de la viscosidad: (a) expansión del composite con HDPE; (b) material fundido adherido a la herramienta; (c) acumulación del composite PE.PS.40 en la entrada del capilar

Partiendo de los resultados proporcionados por el reómetro capilar, se graficaron las curvas de viscosidad (Figura 5.10 y Figura 5.11). Para facilitar la comparativa de forma visual, en cada figura se agruparon los composites de una misma matriz y se graficó utilizando la misma escala. En todos los casos se obtuvieron curvas bastantes coherentes ya que, de forma general, la temperatura y la viscosidad están relacionadas de forma inversa, por lo que es razonable que los ensayos realizados a temperaturas altas tengan la curva de viscosidad con valores más pequeños que los ensayos realizados a temperaturas más bajas.

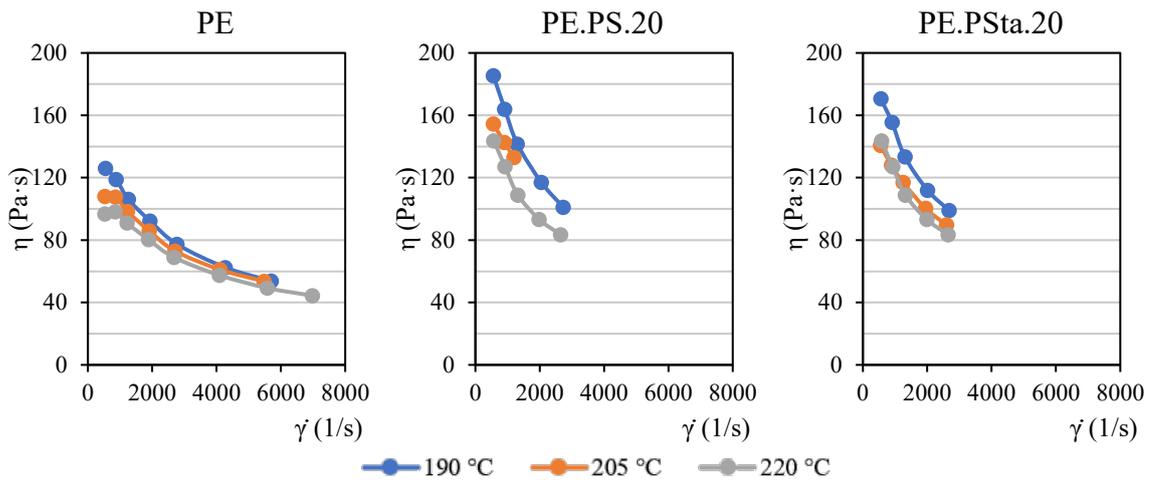


Figura 5.10. Curvas de viscosidad de los composites con HDPE H6081

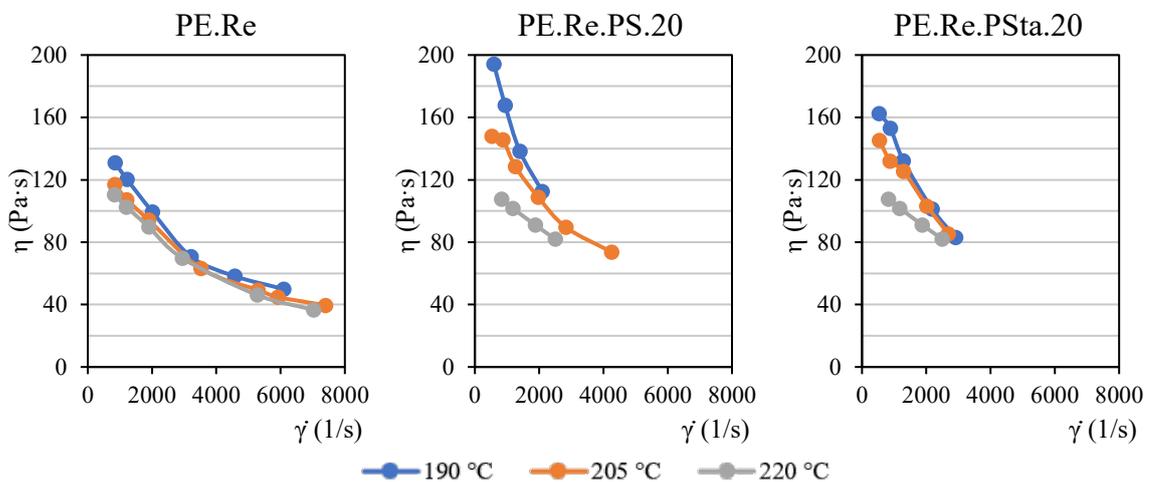


Figura 5.11. Curvas de viscosidad de los composites con HDPE reciclado

Respecto a las curvas de viscosidad tanto del HDPE como del HDPE reciclado, estas son bastante similares, disminuyendo la viscosidad más rápidamente a medida que aumentó la velocidad de cizalla en el caso del HDPE reciclado. Además, en el caso de la matriz reciclada, para velocidades de cizalla bajas existió una menor diferencia de viscosidad respecto a las temperaturas, teniendo un comportamiento más viscoso que en el caso del polietileno virgen. Por otro lado, si se compara la matriz con cualquiera de los composites con fibra, se observa que la adición de fibras aumentó

considerablemente la viscosidad del material a cualquier temperatura siendo menos notoria para los composites de polietileno reciclado a la temperatura más alta (220 °C). Finalmente, al comparar los composites en los que se utiliza fibra sin tratar y fibra tratada, no se apreciaron grandes diferencias en el comportamiento viscoso. Únicamente en la curva de viscosidad de 190 °C de la matriz reciclada, donde se puede observar que, sin tratamiento, el comportamiento a esta temperatura es más viscoso.

Como se mencionó en el apartado 5.4.2.2, dada la complejidad del moldeo por inyección, sumado con la gran producción que se puede tener empleando este método de fabricación, a nivel industrial es bastante común simular el proceso de inyección para tratar de reducir la cantidad de material que se requiere en la fabricación de una pieza, optimizando para ello los parámetros configurados en la máquina de inyección. Al no disponer de un valor absoluto certero ni aplicar las correcciones tanto de Rabinowitsch como Bagley, las curvas obtenidas no nos proporcionan los valores exactos de la viscosidad, pero sí un valor aproximado. Por este motivo, en caso de que se requiriera, se podría simular una aproximación empleando los modelos de segundo orden obtenidos utilizando el programa VISDATA (Tabla 5.6).

Tabla 5.6. Coeficientes del modelo de viscosidad de segundo orden de MoldFlow.

Composite	$\ln(\eta) = A + B \ln(\dot{\gamma}) + C T + D [\ln(\dot{\gamma})]^2 + E \ln(\dot{\gamma}) T + F T^2$					
	A	B	C	D	E	F
PE	5,664	0,848	$-2,51 \cdot 10^{-2}$	$-1,12 \cdot 10^{-1}$	$2,44 \cdot 10^{-3}$	$3,64 \cdot 10^{-6}$
PE.PS.20	7,188	1,026	$-3,76 \cdot 10^{-2}$	$-1,10 \cdot 10^{-1}$	$8,20 \cdot 10^{-4}$	$5,77 \cdot 10^{-5}$
PE.PSta.20	15,635	0,097	$-9,07 \cdot 10^{-2}$	$-7,98 \cdot 10^{-1}$	$3,60 \cdot 10^{-3}$	$1,38 \cdot 10^{-4}$
PE.Re	3,865	1,699	$-3,49 \cdot 10^{-2}$	$-1,45 \cdot 10^{-1}$	$2,30 \cdot 10^{-4}$	$6,92 \cdot 10^{-5}$
PE.Re.PS.20	5,964	-0,296	$2,33 \cdot 10^{-2}$	$-1,28 \cdot 10^{-1}$	$8,78 \cdot 10^{-3}$	$-2,41 \cdot 10^{-4}$
PE.Re.PSta.20	9,677	0,927	$-6,43 \cdot 10^{-2}$	$-1,70 \cdot 10^{-1}$	$5,74 \cdot 10^{-3}$	$4,66 \cdot 10^{-5}$

### 5.5.2. Índice de fluidez (MFI)

Como parámetro alternativo a las curvas de viscosidad, también se determinó el índice de fluidez (MFI) de algunos composites, siendo los seleccionados los mismos que en el caso anterior: los composites que empleaban matriz HDPE H6081 y HDPE reciclado con un 20 y 40% de fibra, sin tratar y sometida a tratamiento alcalino 2%.

El ensayo de índice de fluidez se realizó siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.6.1. del capítulo 3. Inicialmente, siguiendo los parámetros proporcionados por el fabricante del HDPE H6081, se escogió una temperatura de ensayo de 190 °C y una masa de ensayo de 2,16 kg. Sin embargo, al añadir un 40% de fibra, el índice de fluidez era tan pequeño, que no fluía a través

del die. Por este motivo, en el caso de la fibra al 40% se optó por utilizar una masa de 5 kg. Los resultados obtenidos para los composites de esta matriz se muestran en la Tabla 5.7.

Tabla 5.7. Resultados del ensayo de MFI de los composites con HDPE H6081

<b>Composite</b>	<b>T<sub>ensayo</sub> (°C)</b>	<b>m<sub>ensayo</sub> (kg)</b>	<b>MFR (g/10 min)</b>	<b>MVR (cm<sup>3</sup>/10 min)</b>
PE	190	2,16	8,82 ± 0,13	11,7
PE.PS.20	190	2,16	5,77 ± 0,03	6,89
PE.PSta.20	190	2,16	3,94 ± 0,01	4,68
PE.PS.40	190	5	7,47 ± 0,71	7,67
PE.PSta.40	190	5	6,98 ± 0,17	7,39

Como se puede observar, a mayor contenido en fibra, menor índice de fluidez y por tanto mayor viscosidad del material. Además, cabe destacar que, en el caso de los composites con mismo porcentaje de fibra, el valor de MFR disminuyó al utilizar fibra tratada. Esto se debe fundamentalmente a que se mejora la adhesión interfacial debido a la reducción del contenido de sustancias amorfas, empeorando la fluidez del material. Resultados similares fueron obtenidos por Islam et al.[5].

En el caso de los composites con PE.Re, en las condiciones más desfavorables descritas en la Tabla 5.7, tampoco se consiguió obtener ningún resultado por lo que se aumentó la temperatura del ensayo hasta 210 °C para conseguir disminuir la viscosidad del material y conseguir que pasara por el die y obtener resultados. Además, también fue necesaria una masa de 5 kg para caracterizar tanto la matriz como los composites con un 20% de fibra (Tabla 5.8). En el caso de los composites con un 40% no se consiguió obtener resultados y se decidió no aumentar la temperatura ya que la fibra comenzaría a degradarse.

Tabla 5.8. Resultados del ensayo de MFI de los composites con HDPE reciclado

<b>Composite</b>	<b>T<sub>ensayo</sub> (°C)</b>	<b>m<sub>ensayo</sub> (kg)</b>	<b>MFR (g/10 min)</b>	<b>MVR (cm<sup>3</sup>/10 min)</b>
PE.Re	210	5	2,78 ± 0,02	3,76
PE.Re.PS.20	210	5	2,86 ± 0,04	4,37
PE.Re.PSta.20	210	5	2,22 ± 0,09	2,99

Al igual que ocurrió en el caso de los composites con polietileno virgen, la adición de fibra a la matriz aumentó la viscosidad y por tanto, disminuyó el índice de fluidez del material. Además, también se observó una disminución en el MFR al añadir la fibra tratada con tratamiento alcalino al 2%.

## 5.6. Caracterización de los composites inyectados

Los composites obtenidos se sometieron a diferentes ensayos de caracterización. En primer lugar, para aprovechar la geometría de la pieza, se realizaron los ensayos mecánicos, tanto de tracción como flexión e impacto. Posteriormente a estos ensayos, se aprovecharon los restos de probetas ensayadas para concluir la caracterización, obteniendo los espectros FTIR para valorar la composición de las muestras y realizando ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

### 5.6.1. Ensayos mecánicos

De manera general, al aplicar una carga a un composite reforzado con fibra, la tensión se transfiere desde la matriz a las fibras utilizadas como refuerzo distribuyendo la tensión de manera eficaz y uniforme. Sin embargo, en aquellos casos en los que la cantidad de fibra añadida es poca, las fibras no pueden transferir la carga entre sí acumulándose la tensión en ciertos puntos del composite, obteniéndose un material con peores propiedades mecánicas. En el caso contrario, altos porcentajes de fibra también tienen como resultado materiales con peores propiedades mecánicas ya que se producen aglomeraciones de fibra y no existe buen contacto entre fibra y matriz, bloqueándose la transferencia de tensión [6], [7]. Además, la adición de fibra también es responsable de la disminución de la capacidad de elongación del material ya que dificulta la movilidad de las cadenas de polímero[8].

Para verificar si la fibra actúa como refuerzo, se realizaron ensayos mecánicos, tanto de tracción como flexión e impacto siguiendo los procedimientos descritos en los apartados 3.5.1., 3.5.2 y 3.5.3 del capítulo 3, respectivamente.

#### 5.6.1.1. Tracción

Todas las combinaciones de composites fabricadas mediante moldeo por inyección se sometieron a ensayos de tracción, realizando un mínimo de 10 réplicas para cada uno de los casos. Como se describió en el apartado 3.5.1, a partir de los ensayos de tracción realizados se obtuvieron los valores de resistencia a tracción ( $\sigma_{u,T}$ ) y de deformación a tensión máxima ( $\epsilon_{u,T}$ ), además del módulo de elasticidad a tracción ( $E_T$ ) y el límite elástico ( $\sigma_{y,T}$ ). También se realizó el estudio estadístico detallado en el apartado 3.7 para identificar qué muestras presentaban diferencias significativas.

Para el caso de los composites con matriz HDPE H6081 (PE), se muestran los resultados del ensayo a tracción tanto numéricamente en la Tabla 5.9, como gráficamente en la Figura 5.12, facilitando la comparación de las propiedades tanto con la aplicación de los tratamientos como con la adición de diferentes porcentajes de fibra.

Tabla 5.9. Resultados de los ensayos a tracción de composites con matriz HDPE H6081

Composite	$\sigma_{u,T}$ (MPa)	$\epsilon_{u,T}$	$E_T$ (MPa)	$\sigma_{y,T}$ (MPa)
PE.PS.20	18,74 ± 0,30*	0,0631 ± 0,0029*	830,36 ± 122,64	5,51 ± 0,71*
PE.PSt.20	20,07 ± 0,17*▲	0,0727 ± 0,0019*▲	1001,79 ± 46,29*▲	5,28 ± 0,39*
PE.PSta.20	21,87 ± 0,18*▲	0,0632 ± 0,0027*	1084,61 ± 42,55*▲	8,24 ± 0,62*▲
PE.PStb.20	20,15 ± 0,19*▲	0,0577 ± 0,0014*▲	946,73 ± 64,36*▲	5,51 ± 0,28*
PE.PStc.20	20,81 ± 0,17▲	0,0566 ± 0,0030*▲	931,69 ± 117,20*	5,86 ± 0,49*
PE.PStd.20	21,76 ± 0,10*▲	0,0604 ± 0,0019*▲	868,68 ± 90,18*	5,70 ± 0,46*
PE.PS.40	18,78 ± 0,29*	0,0302 ± 0,0012*	970,41 ± 132,97*	7,22 ± 0,79*
PE.PSta.40	21,80 ± 0,27*■	0,0369 ± 0,0017*■	1301,88 ± 184,23*■	8,51 ± 0,6*■
PE.PStb.40	19,23 ± 0,39*■	0,0291 ± 0,0010*	1155,25 ± 59,53*■	6,55 ± 0,27*■
PE.PStc.40	20,29 ± 0,14■	0,0292 ± 0,0009*	1124,46 ± 149,21*■	6,69 ± 0,57*
PE.PStd.40	21,98 ± 0,25*■	0,0332 ± 0,0014*■	1021,92 ± 66,46*	8,24 ± 0,51*■
PE	20,63 ± 0,47	0,1045 ± 0,0040	768,30 ± 111,38	4,55 ± 0,51

\* Diferencias significativas con respecto a PE; ▲ Diferencias significativas en composites con un 20% de fibras tratadas respecto a PE.PS.20; ■ Diferencias significativas en composites con un 40% de fibras tratadas con respecto a PE.PS.40.

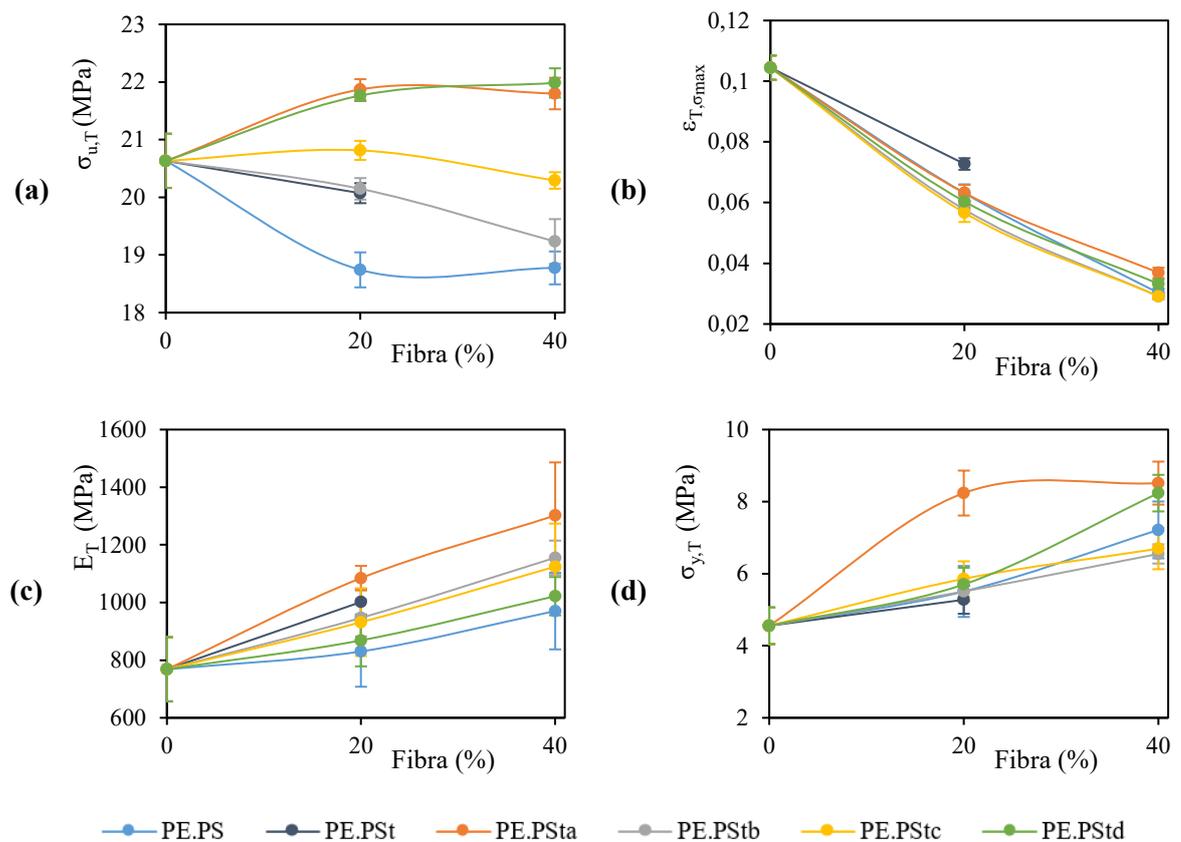


Figura 5.12. Gráficas de los resultados de los ensayos a tracción de composites con matriz HDPE H6081: (a) resistencia máxima; (b) deformación a tensión máxima; (c) módulo de elasticidad; (d) límite elástico

Analizando los resultados obtenidos, se aprecia cómo la adición de fibra rigidizó el composite final puesto que en todos los casos aumentó el valor del módulo de elasticidad. Esto

coincide con los resultados de la deformación a resistencia a tracción máxima que también disminuyeron considerablemente. Respecto a la resistencia a tracción, con la adición de fibra sin tratar, este valor disminuyó tanto para un 20% de fibra como un 40% de fibra. Sin embargo, con cualquiera de los tratamientos utilizados se mejoró este parámetro, consiguiendo el mayor aumento, tanto en los composites al 20% como al 40% cuando se utilizaron fibras tratadas con tratamiento alcalino al 2% (PSta) y con tratamiento combinado alcalino 4% y silano (PStd). Al comparar los resultados obtenidos en el test estadístico, se puede concluir que, tanto la elongación a rotura y el módulo de tracción se ven más afectados por la cantidad de fibra presente en el material, mientras que la resistencia a tracción se encuentra más relacionada con los tratamientos a los que se sometió la fibra.

Los resultados obtenidos se compararon con los analizados por Nordin et al. [9], que fabricó composites mediante moldeo por inyección utilizando una matriz de HDPE similar a la utilizada en este trabajo y fibra de racimo de palma. En su caso, obtuvo una disminución de la resistencia a tracción tras aumentar el porcentaje de fibra, asociado a la posible formación de áreas de concentración de tensiones en la pieza al incrementar el porcentaje de fibra y, por otro lado, a la disminución de compatibilidad interfacial entre la fibra y la matriz debido a la mala adhesión entre las fases. Considerando que, al aplicar tratamiento en el caso de los composites desarrollados en la tesis, el valor de la resistencia a tracción aumentó, se consideró que para esta matriz fue más relevante el efecto de la baja compatibilidad entre fibra y matriz.

En lo referente a los composites de HDPE reciclado (PE.Re), los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.10.

Tabla 5.10. Resultados de los ensayos a tracción de composites con matriz HDPE reciclado

Composite	$\sigma_{u,T}$ (MPa)	$\epsilon_{u,T}$	$E_T$ (MPa)	$\sigma_{y,T}$ (MPa)
PE.Re.PS.20	20,51 ± 0,24	0,0788 ± 0,0027*	829,01 ± 75,02*	5,16 ± 0,10
PE.Re.PSt.20	24,15 ± 0,33*▲	0,0697 ± 0,0026*▲	1084,55 ± 65,77*▲	5,89 ± 0,44▲
PE.Re.PSta.20	23,92 ± 0,28*▲	0,0713 ± 0,0022*▲	1182,00 ± 13,26*▲	7,83 ± 0,36*▲
PE.Re.PStb.20	23,10 ± 0,13*▲	0,0728 ± 0,0026*▲	1068,82 ± 48,18*▲	5,84 ± 0,14▲
PE.Re.PStc.20	23,59 ± 0,19*▲	0,0708 ± 0,0037*▲	1166,04 ± 131,14*▲	6,14 ± 0,22*▲
PE.Re.PStd.20	23,76 ± 0,17*▲	0,0740 ± 0,0027*▲	1003,98 ± 84,91*▲	5,49 ± 0,24▲
PE.Re.PS.40	20,45 ± 0,12*	0,0380 ± 0,0021*	857,55 ± 160,87	9,1 ± 4,59*
PE.Re.PSta.40	21,89 ± 0,33*■	0,0380 ± 0,0015*	1081,04 ± 104,21*■	6,91 ± 0,59*
PE.Re.PStb.40	20,44 ± 0,08*	0,0349 ± 0,0015*■	911,42 ± 109,08*	7,31 ± 0,91*
PE.Re.PStc.40	21,52 ± 0,16*■	0,0357 ± 0,0017*■	996,23 ± 116,81*	6,55 ± 0,69*
PE.Re.PStd.40	22,02 ± 0,15*■	0,0369 ± 0,0014*	994,61 ± 49,21*■	7,59 ± 0,70*
PE.Re	20,66 ± 0,2	0,1309 ± 0,0092	763,84 ± 56,93	5,19 ± 1,06

\* Diferencias significativas con respecto a PE.Re; ▲ Diferencias significativas en composites con un 20% de fibras tratadas con respecto a PE.Re.PS.20; ■ Diferencias significativas en composites con un 40% de fibras tratadas con respecto a PE.Re.PS.40.

En este caso, a la hora de caracterizar el material sin refuerzo, los valores son bastante similares a los del HDPE H6081 sin refuerzo. Sin embargo, el comportamiento al añadir la fibra difiere. Para evidenciar las diferencias con la matriz, también se graficaron los parámetros a tracción, mostrándose en la Figura 5.13.

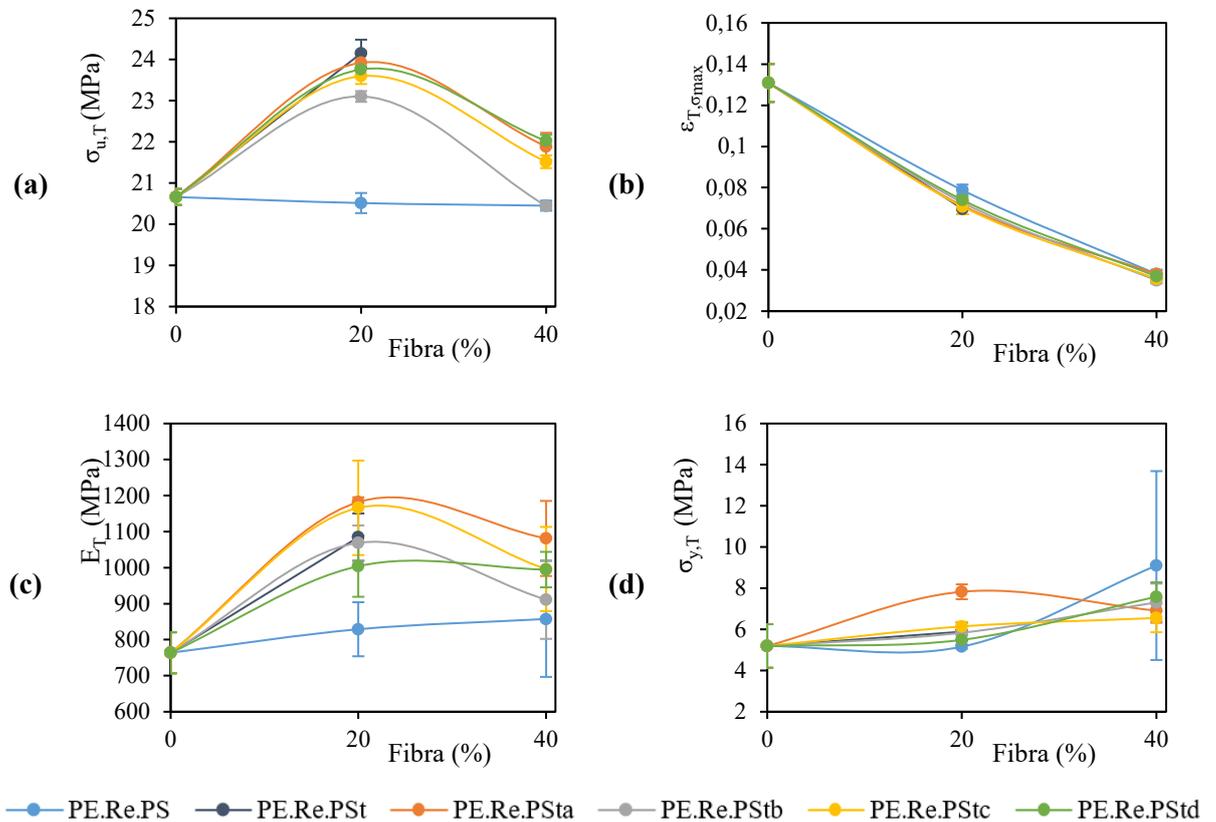


Figura 5.13. Gráficas de los resultados de los ensayos a tracción de composites con matriz HDPE reciclado: (a) resistencia máxima; (b) deformación a tensión máxima; (c) módulo de elasticidad; (d) límite elástico

En el caso de la matriz de HDPE reciclado, la adición de fibra sin tratar no tuvo un efecto tan significativo en la resistencia a tracción del material como en el caso de la matriz de HDPE virgen. Sin embargo, los composites con un 20% de fibra tratada mejoraron la resistencia si se comparan tanto con la matriz sin refuerzo (PE.Re) como con la matriz reforzada con un 20% de fibra sin tratar (PE.Re.PS.20). El mayor incremento se obtuvo en el caso del composite con fibra tratada alcalina al 4% (PE.Re.PSt.20) donde aumenta un 17,7% respecto del PE.Re.PS.20. Cabe destacar, que para esta matriz, un 40% de fibra reduce la resistencia a tracción en todos los casos, llegando a igualarse con el composite homólogo de fibra sin tratar en el caso de utilizar fibra sometida a tratamiento con ácido acético (PE.Re.PStb.40).

Respecto a la deformación a tensión máxima, es principalmente dependiente de la fibra, aunque se ve afectado por los tratamientos en menor medida al igual que ocurría con los composites obtenidos utilizando la matriz de HDPE 6081. Respecto al módulo de elasticidad, en todos los casos los composites tienen una rigidez mayor que la matriz utilizada (PE.Re) a excepción del composite

reforzado con 40% de fibra sin tratar (PE.Re.PS.40) que no presenta diferencias significativas. Sin embargo, para la matriz de HDPE reciclado, el aumento del porcentaje de fibra no se traduce en un incremento de rigidez en todos los casos, ya que al utilizar fibra con tratamientos alcalino (PSta) así como tratada con ácido acético (PStb) y tratada con silano (PStc) se reduce el módulo elástico al pasar de un contenido de fibra del 20% al 40%.

Finalmente, los resultados obtenidos para los ensayos de tracción de los composites que utilizan PLA INZEA®F29 HT 10 como matriz son los que se muestran en la Tabla 5.11.

Tabla 5.11. Resultados de ensayos a tracción de composites con matriz PLA INZEA®F29 HT 10

Composite	$\sigma_{u,T}$ (MPa)	$\epsilon_{u,T}$	$E_T$ (MPa)	$\sigma_{y,T}$ (MPa)
PLA.PS.10	31,08 ± 4,49*	0,0218 ± 0,0028	1834,26 ± 97,67*	11,50 ± 1,28*
PLA.PSt.10	34,89 ± 1,06 <sup>▲</sup>	0,0258 ± 0,0010 <sup>▲</sup>	1585,43 ± 127,84* <sup>▲</sup>	23,25 ± 10,64 <sup>▲</sup>
PLA.PSta.10	35,24 ± 2,73	0,0272 ± 0,0053	1716,33 ± 182,13	12,83 ± 0,85*
PLA.PStb.10	35,01 ± 0,89 <sup>▲</sup>	0,0264 ± 0,0022 <sup>▲</sup>	1666,46 ± 126,48* <sup>▲</sup>	12,57 ± 1,29*
PLA.PStc.10	33,43 ± 2,22*	0,0234 ± 0,0010	1684,37 ± 103,61* <sup>▲</sup>	13,82 ± 2,01
PLA.PStd.10	35,44 ± 0,82 <sup>▲</sup>	0,0272 ± 0,0014 <sup>▲</sup>	1573,30 ± 65,21* <sup>▲</sup>	19,64 ± 5,46 <sup>▲</sup>
PLA.PS.20	34,05 ± 0,98	0,0234 ± 0,0012	2239,37 ± 46,00*	14,44 ± 1,39
PLA.PSt.20	35,15 ± 0,58 <sup>■</sup>	0,0276 ± 0,0009 <sup>■</sup>	1703,52 ± 195,98* <sup>■</sup>	15,81 ± 2,13
PLA.PSta.20	35,21 ± 1,46	0,0263 ± 0,0020 <sup>■</sup>	1899,38 ± 23,11 <sup>■</sup>	12,37 ± 1,65* <sup>■</sup>
PLA.PStb.20	32,94 ± 0,91*	0,0262 ± 0,0010 <sup>■</sup>	1610,23 ± 89,45* <sup>■</sup>	20,45 ± 7,51
PLA.PStc.20	33,86 ± 0,34*	0,0257 ± 0,0009 <sup>■</sup>	1551,24 ± 79,98* <sup>■</sup>	27,92 ± 7,12* <sup>■</sup>
PLA.PStd.20	34,69 ± 0,71	0,0269 ± 0,0008 <sup>■</sup>	1646,31 ± 95,84* <sup>■</sup>	24,65 ± 7,75 <sup>■</sup>
PLA	38,03 ± 4,17	0,0269 ± 0,0052	2013,72 ± 126,19	15,66 ± 2,58

\* Diferencias significativas con respecto a PLA; <sup>▲</sup> Diferencias significativas en composites con un 10% de fibras tratadas respecto a PLA.PS.10; <sup>■</sup> Diferencias significativas en composites con un 20% de fibras tratadas con respecto a PLA.PS.20.

Al igual que se realizó en los casos anteriores, también se graficaron los resultados (Figura 5.14) para poder visualizar de forma rápida las variaciones que sufren las diferentes combinaciones al aumentar el contenido en fibra del material.

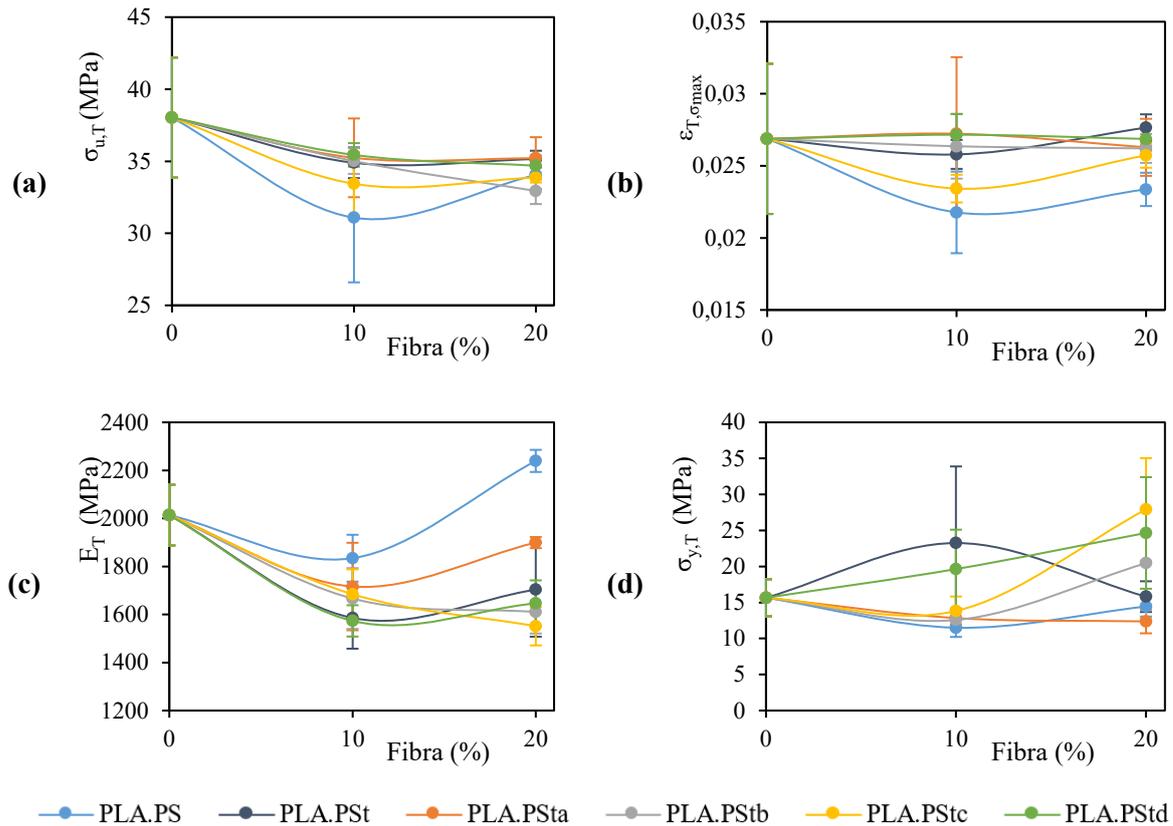


Figura 5.14. Gráficas de los resultados de los ensayos a tracción de composites con matriz PLA INZEA®F29 HT 10: (a) resistencia máxima; (b) deformación a tensión máxima; (c) módulo de elasticidad; (d) límite elástico

En el caso de los composites reforzados con PLA, al analizar los resultados se verificó que la compatibilidad entre fibra y matriz no fue tan buena como con las otras matrices dado que, en todos los casos, la resistencia a tracción disminuyó. Esta disminución fue menos considerable en el caso de los composites con fibras tratadas, aunque las mejoras no fueron muy reseñables. Como tratamiento destaca el tratamiento combinado alcalino silano que, para un composite con un 10% de fibra (PLA.PStd.10), mejoró la resistencia a tracción en un 14% respecto al homólogo sin tratar (PLA.PS.10). En el caso de la deformación a tensión máxima, al comparar los resultados con el de la matriz sin refuerzo no se apreciaron variaciones significativas. Sin embargo, para los composites con un 20% de fibra, la aplicación de tratamiento supuso un ligero aumento de las deformaciones. Finalmente, en el módulo de elasticidad, al añadir un 20% de fibra a la matriz de PLA se observó cómo el material se rigidizó, aumentando este parámetro un 11,2% si se compara el composite de fibra sin tratar (PLA.PS.20) respecto a la matriz sola (PLA). No obstante, al añadir fibra tratada y comparar con el composite de fibra sin tratar, la rigidez disminuyó con diferencias significativas (acorde al estudio estadístico) con todos los tratamientos.

Tras analizar las propiedades a tracción de todos los composites, se puede observar que los composites que utilizan PE como matriz son menos rígidos que en el caso de los que utilizan PLA, como ya ocurre al comparar únicamente las matrices. El PLA tiene una mayor resistencia a tracción y módulo de elasticidad mientras que la elongación a tensión máxima es menor.

### 5.6.1.2. Flexión

Las diferentes combinaciones de composites fabricadas mediante moldeo por inyección se sometieron a ensayos de flexión, realizando un mínimo de 10 réplicas para cada uno de los casos. Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.5.2. y partiendo de los valores medidos en el ensayo se obtuvieron la resistencia a flexión del material ( $\sigma_{u,F}$ ) y los valores de deformación a tensión máxima ( $\epsilon_{u,F}$ ), además del módulo de elasticidad a tracción ( $E_F$ ) y el límite elástico ( $\sigma_{y,F}$ ). Al igual que en el caso del ensayo a tracción, se realizó el estudio estadístico detallado en el apartado 3.7 para identificar qué muestras presentaban diferencias significativas.

Para los composites que utilizaban como matriz HDPE H6081, se muestran los resultados numéricos en la Tabla 5.11. Además, para facilitar la comparación de las propiedades a flexión debido a la adición de fibra y considerando los diferentes tratamientos, también se graficaron en la Figura 5.15.

Tabla 5.12. Resultados de los ensayos a flexión de composites con matriz HDPE H6081

Composite	$\sigma_{u,F}$ (MPa)	$\epsilon_{u,F}$	$E_F$ (MPa)	$\sigma_{y,F}$ (MPa)
PE.PS.20	31,30 ± 0,09*	0,0612 ± 0,0010*	1654,61 ± 59,85*	15,99 ± 0,63*
PE.PSt.20	29,55 ± 0,33*▲	0,0635 ± 0,0010*▲	1478,51 ± 58,94*▲	15,06 ± 1,02*▲
PE.PSta.20	32,37 ± 0,46*▲	0,0614 ± 0,0012*	1771,09 ± 78,18*▲	16,34 ± 0,96*
PE.PStb.20	34,29 ± 0,28*▲	0,0569 ± 0,0048*	1881,17 ± 89,47*▲	18,23 ± 0,77*▲
PE.PStc.20	34,20 ± 0,24*▲	0,0579 ± 0,0055*	1734,37 ± 190,84*	17,50 ± 0,90*▲
PE.PStd.20	35,30 ± 0,10*▲	0,0633 ± 0,0012*▲	1801,11 ± 139,89*▲	19,51 ± 1,37*▲
PE.PS.40	34,25 ± 0,48*	0,0303 ± 0,0017*	2574,22 ± 91,32*	22,81 ± 0,89*
PE.PSta.40	37,28 ± 0,53*■	0,0340 ± 0,0028*■	2926,12 ± 48,48*■	23,74 ± 0,28*■
PE.PStb.40	35,65 ± 0,40*■	0,0257 ± 0,0017*■	2997,64 ± 131,59*■	25,56 ± 0,17*■
PE.PStc.40	37,40 ± 0,34*■	0,0256 ± 0,0011*■	2989,24 ± 48,28*■	25,89 ± 0,41*■
PE.PStd.40	40,21 ± 0,47*■	0,0288 ± 0,0019*	3081,58 ± 153,77*■	27,59 ± 0,84*■
PE	23,78 ± 0,15	0,0692 ± 0,0010	994,68 ± 26,29	9,34 ± 0,35

\* Diferencias significativas con respecto a PE; ▲ Diferencias significativas en composites con un 20% de fibras tratadas respecto a PE.PS.20; ■ Diferencias significativas en composites con un 40% de fibras tratadas con respecto a PE.PS.40.

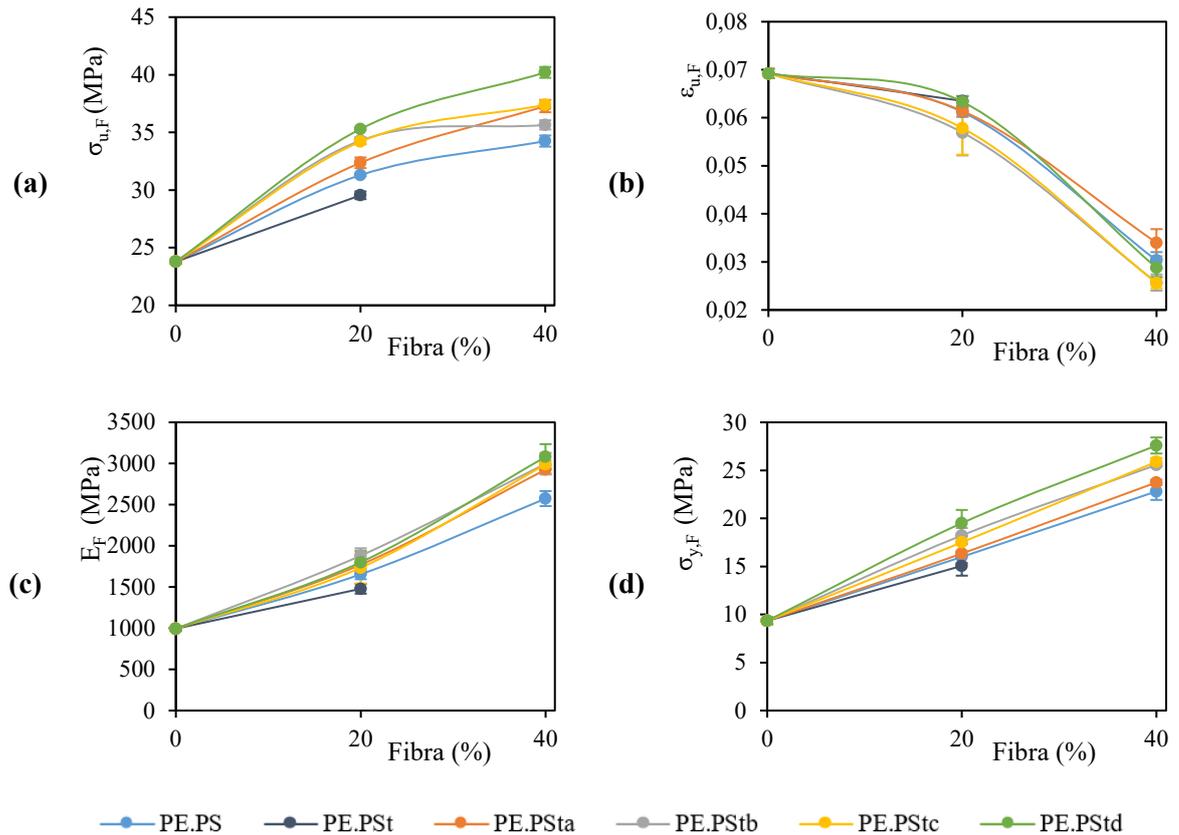


Figura 5.15. Gráficas de los resultados de los ensayos a flexión de composites con matriz HDPE H6081: (a) resistencia máxima; (b) deformación a tensión máxima; (c) módulo de elasticidad; (d) límite elástico

La adición de fibra mejoró la resistencia a flexión de los composites respecto al material sin refuerzo (PE). Además, salvo en el caso del tratamiento alcalino al 4%, todos los demás tratamientos tienen un efecto positivo en la resistencia a tracción, destacando el tratamiento combinado alcalino silano que, en el caso del composite al 20% (PE.PStd.20) mejora este parámetro en un 13,4% respecto al homólogo sin tratamiento (PE.PS.20) y, en el caso del composite con un 40% de fibra (PE.PStd.40) un 17,4% respecto al PE.PS.40. Por otro lado, al igual que ocurrió con la deformación en los ensayos de tracción, la deformación a flexión disminuyó al añadir fibra. Al disminuir la deformación y aumentar la resistencia a flexión en todos los casos en los que se aumentó el porcentaje de fibra, el módulo de elasticidad a flexión también aumentó con la carga de fibra. Por su parte, el tratamiento con peor comportamiento a flexión fue el del composite con tratamiento alcalino al 4% (PE.PSt.20), siendo el único con resistencia, módulo elástico y límite elástico menor que el composite con fibra sin tratar (PE.PS.20).

Respecto a la matriz de HDPE reciclado (PE.Re), los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.13 de forma numérica y de forma gráfica en la Figura 5.16.

Tabla 5.13. Resultados de ensayos a flexión de composites con matriz HDPE reciclado

Composite	$\sigma_{u,F}$ (MPa)	$\epsilon_{u,F}$	$E_F$ (MPa)	$\sigma_{y,F}$ (MPa)
PE.Re.PS.20	32,48 ± 0,61*	0,0653 ± 0,0017*	1561,46 ± 47,52*	16,06 ± 0,49*
PE.Re.PSt.20	40,12 ± 0,27*▲	0,0639 ± 0,0012*	2063,98 ± 48,99*▲	19,14 ± 0,46*▲
PE.Re.PSta.20	37,15 ± 0,40*▲	0,0649 ± 0,0012*	1943,92 ± 66,26*▲	17,17 ± 0,55*▲
PE.Re.PStb.20	38,12 ± 0,30*▲	0,0662 ± 0,0018*	1972,85 ± 49,69*▲	15,98 ± 0,57*
PE.Re.PStc.20	38,22 ± 0,49*▲	0,0660 ± 0,0011*	1894,43 ± 43,37*▲	16,84 ± 0,79*▲
PE.Re.PStd.20	38,26 ± 0,57*▲	0,0656 ± 0,0019*	1937,21 ± 64,99*▲	17,27 ± 0,66*▲
PE.Re.PS.40	38,92 ± 0,89*	0,0454 ± 0,0034*	2909,92 ± 48,14*	22,90 ± 0,21*
PE.Re.PSta.40	42,93 ± 0,71*■	0,0407 ± 0,0036*■	3087,03 ± 19,42*■	26,16 ± 0,30*■
PE.Re.PStb.40	41,28 ± 0,54*■	0,0426 ± 0,0029*■	3008,99 ± 119,9*■	23,54 ± 0,86*■
PE.Re.PStc.40	42,76 ± 0,36*■	0,0417 ± 0,0026*■	2998,76 ± 88,29*■	25,13 ± 0,53*■
PE.Re.PStd.40	43,78 ± 0,68*■	0,0430 ± 0,0036*■	3215,25 ± 72,74*■	25,46 ± 0,58*■
PE.Re	25,88 ± 0,29	0,0771 ± 0,0011	890,75 ± 34,03	9,96 ± 0,59

\* Diferencias significativas con respecto a PE.Re; ▲ Diferencias significativas en composites con un 20% de fibras tratadas respecto a PE.Re.PS.20; ■ Diferencias significativas en composites con un 40% de fibras tratadas con respecto a PE.Re.PS.40.

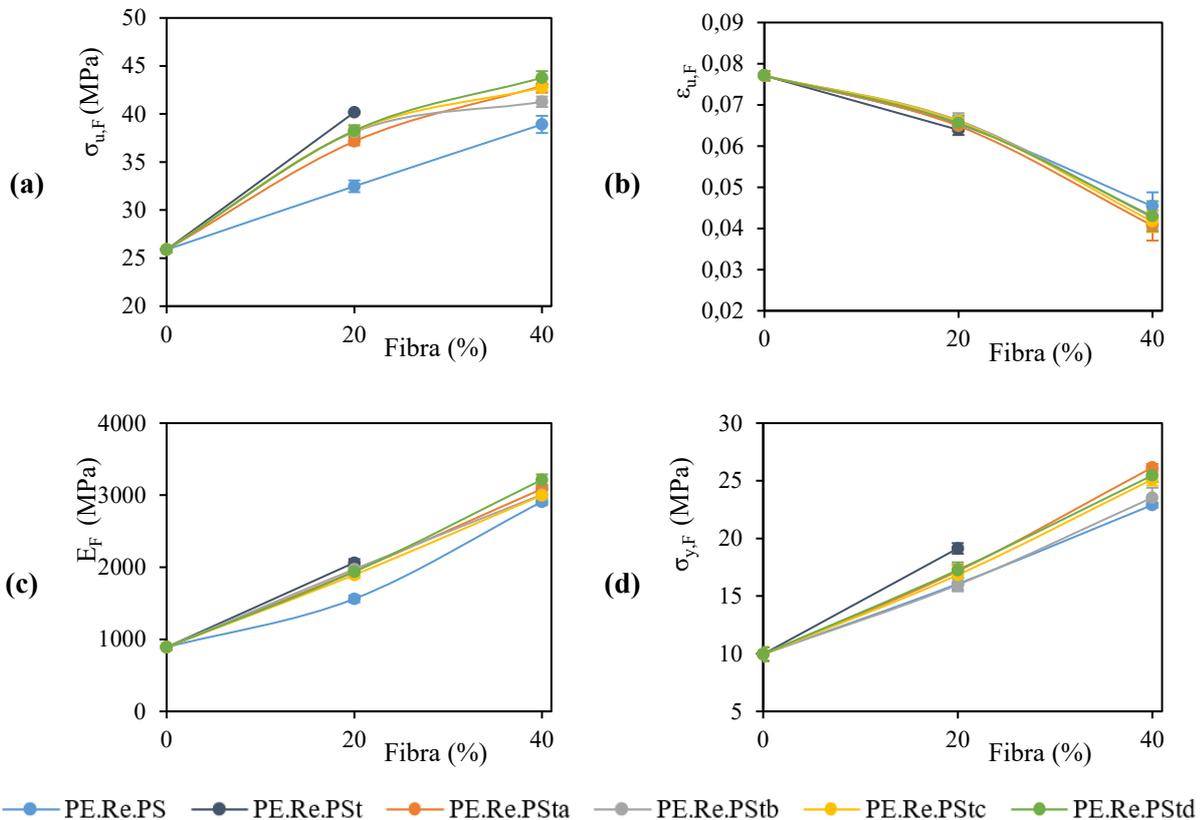


Figura 5.16. Gráficas de los resultados de los ensayos a flexión de composites con matriz HDPE reciclado: (a) resistencia máxima; (b) deformación a tensión máxima; (c) módulo de elasticidad; (d) límite elástico

Aunque las tendencias en los cuatro parámetros analizados coinciden con los descritos para los composites con matriz HDPE virgen (PE), los valores absolutos de las propiedades son ligeramente superiores en todos los casos, evidenciando que la compatibilidad con la matriz reciclada es ligeramente mejor. También hay que reseñar que el comportamiento del composite con fibra tratada con tratamiento combinado alcalino silano (PStd) también fue el que mejor comportamiento a flexión mostró, pero, en este caso, el tratamiento alcalino al 4% utilizado en el composite al 20% (PE.Re.PSt.20) también tuvo buen comportamiento a flexión, al contrario de lo que ocurrió con la matriz de HDPE H6081.

Para la última matriz utilizada, PLA INZEA®F29 HT 10, al igual que se ha realizado en los anteriores casos, los resultados se muestran tanto en la Tabla 5.14 como en la Figura 5.17

Tabla 5.14. Resultados de los ensayos a flexión de composites con matriz PLA INZEA®F29 HT 10

<b>Composite</b>	<b><math>\sigma_{u,F}</math> (MPa)</b>	<b><math>\epsilon_{u,F}</math></b>	<b><math>E_F</math> (MPa)</b>	<b><math>\sigma_{y,F}</math> (MPa)</b>
PLA.PS.10	67,90 ± 4,09*	0,0213 ± 0,0020*	4016,33 ± 107,05*	63,64 ± 4,64
PLA.PSt.10	71,96 ± 1,16*▲	0,0238 ± 0,0011*▲	4077,83 ± 118,65*	63,84 ± 1,58*
PLA.PSta.10	72,92 ± 1,42▲	0,0246 ± 0,0020▲	3954,70 ± 227,82*	65,14 ± 3,18
PLA.PStb.10	70,15 ± 2,33*	0,0247 ± 0,0030	3829,71 ± 69,26*▲	62,88 ± 2,24*
PLA.PStc.10	69,89 ± 1,84*	0,0233 ± 0,0030*	3905,30 ± 110,58*	63,87 ± 1,72*
PLA.PStd.10	70,76 ± 1,07*	0,0251 ± 0,0015▲	3768,42 ± 208,22▲	63,16 ± 1,84*
PLA.PS.20	65,91 ± 1,08*	0,0212 ± 0,0013*	4347,35 ± 72,33	59,13 ± 1,63*
PLA.PSt.20	68,85 ± 0,38*■	0,0245 ± 0,0018■	4132,25 ± 311,42*	60,30 ± 2,00*
PLA.PSta.20	69,16 ± 1,30*■	0,0235 ± 0,0014*■	4132,69 ± 21,54*■	61,61 ± 1,52*■
PLA.PStb.20	63,95 ± 1,29*■	0,0228 ± 0,0017*	3909,54 ± 276,56*■	54,19 ± 1,81*■
PLA.PStc.20	65,02 ± 1,25*	0,0226 ± 0,0013*	3969,51 ± 146,29*■	59,01 ± 2,26*
PLA.PStd.20	67,03 ± 0,64*■	0,0248 ± 0,0013*■	3984,46 ± 198,10*■	58,71 ± 1,78*
PLA	74,56 ± 1,11	0,027 ± 0,0022	3545,09 ± 168,66	69,28 ± 3,07

\* Diferencias significativas con respecto a PLA; ▲ Diferencias significativas en composites con un 10% de fibras tratadas respecto a PLA.PS.10; ■ Diferencias significativas en composites con un 20% de fibras tratadas con respecto a PLA.PS.20.

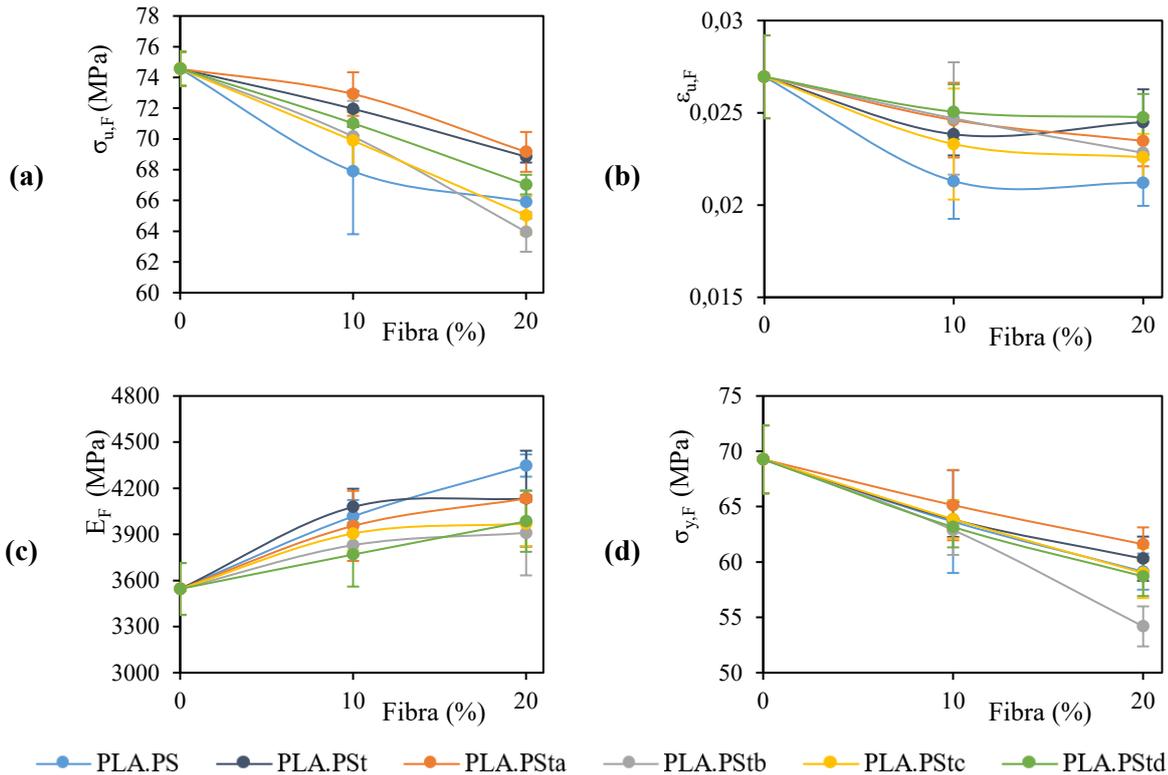


Figura 5.17. Gráficas de los resultados de los ensayos a flexión de composites con matriz PLA INZEA®F29 HT 10: (a) resistencia máxima; (b) deformación a tensión máxima; (c) módulo de elasticidad; (d) límite elástico

Al contrario de lo que ocurrió con los composites de HDPE, la resistencia a flexión al añadir fibra disminuyó, evidenciando una mala compatibilidad entre fibra y matriz que impidió una transferencia de carga efectiva. Por su parte, los tratamientos a las fibras mejoraron la resistencia a flexión, destacando el tratamiento alcalino al 2%, que consiguió acercarse bastante a la resistencia del PLA cuando se utiliza en un composite del 10% (PLA.PSta.10). Respecto a la deformación, con la adición de fibra también disminuye mientras que el módulo de elasticidad a flexión aumenta con la adición de fibra. En el caso del módulo, los resultados más altos se obtienen para el composite con tratamiento alcalino 4% y un 10% de fibra (PLA.PSt.10) y para el composite con un 20% de fibra sin tratar (PLA.PS.20).

### 5.6.1.3. Impacto

Al igual que en los anteriores ensayos, se realizaron al menos 10 réplicas del ensayo a impacto para cada combinación de composite inyectado siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.5.3. Posteriormente, a los resultados obtenidos se les aplicó el test estadístico descrito en el apartado 3.7. Para facilitar la comprensión se muestran los resultados de cada matriz por separado comenzando con los resultados obtenidos para los composites de matriz HDPE H6081 (PE), mostrados en la Tabla 5.15 y en la Figura 5.18.

Tabla 5.15. Resultados de los ensayos a impacto de composites con matriz HDPE H6081

Composite	$a_I$ (kJ/m <sup>2</sup> )	Tipo de rotura
PE.PS.20	12,65 ± 1,80*	45% Completa; 55% Parcial
PE.PSt.20	14,70 ± 1,24*▲	100% Parcial
PE.PSta.20	13,67 ± 0,98*	100% Parcial
PE.PStb.20	10,05 ± 1,33*▲	100% Parcial
PE.PStc.20	10,31 ± 0,86*▲	100% Parcial
PE.PStd.20	12,21 ± 1,16*	100% Parcial
PE.PS.40	5,05 ± 0,42*	20% Completa; 80% Parcial
PE.PSta.40	6,75 ± 0,25*■	100% Parcial
PE.PStb.40	4,49 ± 0,27*■	100% Parcial
PE.PStc.40	4,58 ± 0,06*■	100% Parcial
PE.PStd.40	6,00 ± 0,34*■	100% Parcial
PE	30,17 ± 1,18	100% No rompe

\* Diferencias significativas con respecto a PE; ▲ Diferencias significativas en composites con un 20% de fibras tratadas respecto a PE.PS.20; ■ Diferencias significativas en composites con un 40% de fibras tratadas con respecto a PE.PS.40.

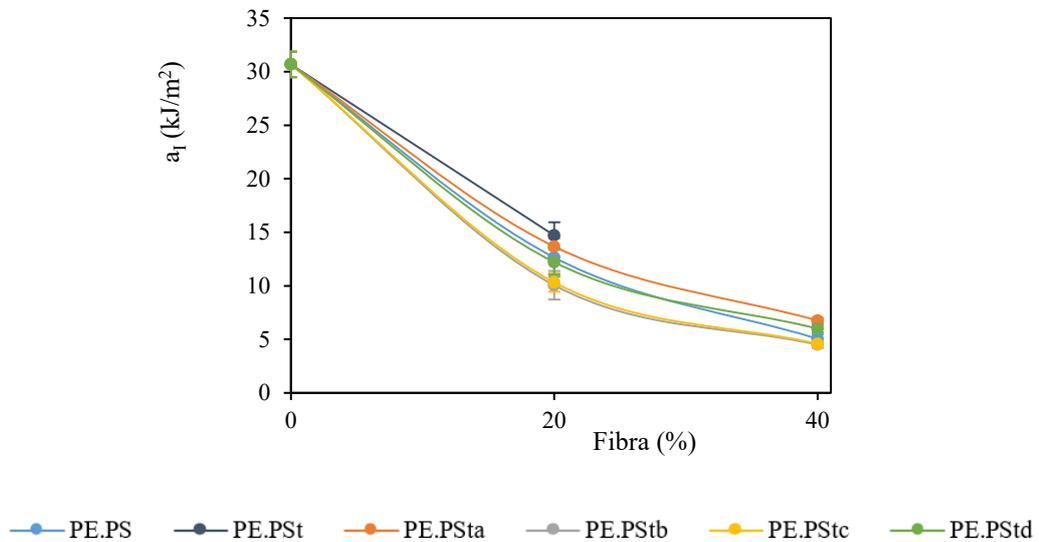


Figura 5.18. Gráfica de los resultados de los de resistencia a impacto de los composites con matriz HDPE H6081

En todos los casos, la adición de fibra redujo la resistencia al impacto del material considerablemente. Si se compara con la matriz virgen, en los casos del composite de fibra no tratada disminuyó un 58% y un 83% con el 20% (PE.PS.20) y el 40% (PE.PS.40) de fibra respectivamente. Aunque los composites con diferentes tratamientos mejoran las propiedades a impacto, como es el caso del tratamiento alcalino al 2%, la mejora se podría considerar despreciable frente al empeoramiento por la carga de fibra. Según Hasan et al [10], cuando no existe una buena adhesión interfacial, los espacios ocupados por las fibras actúan como huecos vacíos disminuyendo la

resistencia a impacto. Al tratar las fibras, bien por eliminación de impurezas como por la aparición de una molécula de acoplamiento, se mejora la relación interfacial y aumenta ligeramente la resistencia a impacto, aunque no se consigue igualar la del polímero sin fibra.

Respecto al tipo de rotura, en todos los casos fue parcial salvo para el composite que contenía un 20% y un 40% de fibra sin tratar (PLA.PS.20 y PLA.PS.40, respectivamente). En el primer caso, un 45% de las probetas ensayadas se rompieron completamente y en el segundo un 20% de las probetas. En el caso de la matriz sin fibra no se produjo ninguna rotura tras los ensayos.

En el caso de los composites obtenidos utilizando HDPE reciclado (PE.Re) como matriz, los resultados obtenidos (Tabla 5.16 y Figura 5.19), son bastante similares a los descritos para la matriz de HDPE virgen: la adición de fibra disminuye considerablemente la resistencia a impacto. Sin embargo, en este caso, los mayores valores de este parámetro en los composites con 20% y 40% de fibra se corresponden con la fibra sin tratamiento. Por otro lado, ninguno de los ensayos tuvo como resultado una rotura completa, sino que todos fueron roturas parciales salvo la matriz, que no se rompió.

Tabla 5.16. Resultados de los ensayos a impacto de composites con matriz HDPE reciclado

Composite	$a_I$ (kJ/m <sup>2</sup> )	Tipo de rotura
PE.Re.PS.20	14,91 ± 0,92*	100% Parcial
PE.Re.PSt.20	13,52 ± 1,12*▲	100% Parcial
PE.Re.PSta.20	13,34 ± 0,81*▲	100% Parcial
PE.Re.PStb.20	12,59 ± 1,21*▲	100% Parcial
PE.Re.PStc.20	13,33 ± 1,04*▲	100% Parcial
PE.Re.PStd.20	13,48 ± 1,08*▲	100% Parcial
PE.Re.PS.40	13,49 ± 0,10*	100% Parcial
PE.Re.Psta.40	8,58 ± 0,75*■	100% Parcial
PE.Re.PStb.40	6,97 ± 0,39*■	100% Parcial
PE.Re.PStc.40	7,36 ± 0,51*■	100% Parcial
PE.Re.PStd.40	8,13 ± 0,82*■	100% Parcial
PE.Re	30,32 ± 0,34	100% No rompe

\* Diferencias significativas con respecto a PE.Re; ▲ Diferencias significativas en composites con un 20% de fibras tratadas respecto a PE.Re.PS.20; ■ Diferencias significativas en composites con un 40% de fibras tratadas con respecto a PE.Re.PS.40.

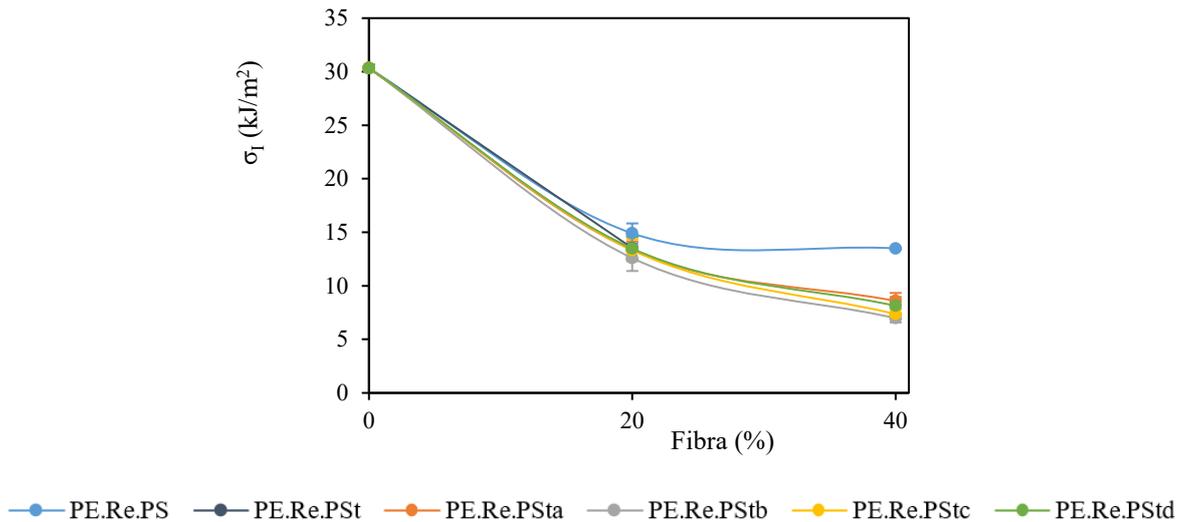


Figura 5.19. Gráfica de los resultados de los ensayos de resistencia a impacto de los composites con matriz HDPE reciclado

Finalmente, para los composites en los que se utiliza PLA INZEA® F29 HT 10 se obtuvieron los resultados que se muestran en la Tabla 5.17 y en la Figura 5.20.

Tabla 5.17. Resultados de los ensayos a impacto de composites con matriz PLA INZEA® F29 HT 10

Composite	$a_I$ (kJ/m <sup>2</sup> )	Tipo de rotura
PLA.PS.10	10,02 ± 1,21*	100% Completa
PLA.PSt.10	10,22 ± 1,33*	100% Completa
PLA.PSta.10	10,96 ± 0,88*	100% Completa
PLA.PStb.10	9,88 ± 1,21*	100% Completa
PLA.PStc.10	9,56 ± 0,95*	100% Completa
PLA.PStd.10	10,49 ± 1,01*	100% Completa
PLA.PS.20	8,75 ± 0,45*	100% Completa
PLA.PSt.20	8,74 ± 0,55*	100% Completa
PLA.PSta.20	8,48 ± 0,72*	100% Completa
PLA.PStb.20	7,54 ± 1,65*	100% Completa
PLA.PStc.20	8,31 ± 0,43*	100% Completa
PLA.PStd.20	8,74 ± 0,66*	100% Completa
PLA	28,86 ± 7,19	100% Completa

\* Diferencias significativas con respecto a PLA; ▲ Diferencias significativas en composites con un 10% de fibras tratadas respecto a PLA.PS.10; ■ Diferencias significativas en composites con un 20% de fibras tratadas con respecto a PLA.PS.20.

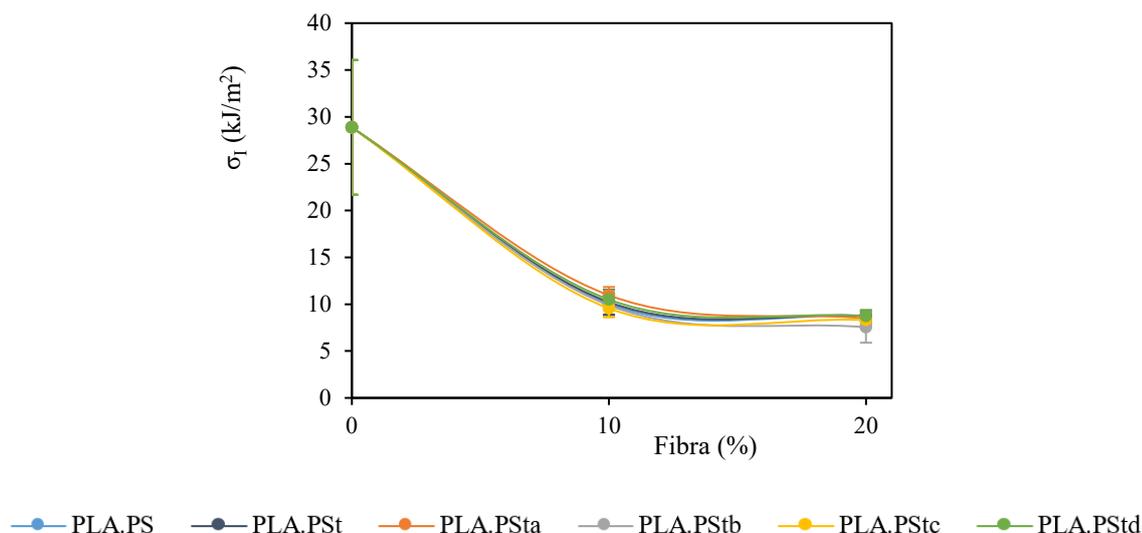


Figura 5.20. Gráfica de los resultados de los de resistencia a impacto de los composites con matriz PLA INZEA®F29 HT 10

Al igual que ocurrió con las otras matrices, la resistencia a impacto disminuyó con la adición de fibra al material. Sin embargo, para la matriz de PLA no se obtuvieron diferencias significativas al comparar la resistencia a impacto de los composites de fibra sin tratar frente a los composites de fibra tratadas. También cabe señalar que el PLA es un material bastante frágil por lo que, en todos los casos, hubo rotura completa de las probetas utilizadas. Esto se corresponde con las dificultades obtenidas durante la inyección del material ya que, al extraer la probeta era muy frecuente que los canales se rompieran.

### 5.6.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Para completar la caracterización de los composites inyectados, también se analizó el espectro FTIR de cada una de las formulaciones siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.2.1. En el caso de los composites en los que se empleaba como matriz el HDPE H6081 y el polietileno reciclado se cortaron secciones prismáticas de las probetas y se midió la composición en cada uno de los 6 lados del prisma. Por su parte, en el caso del PLA INZEA®F29 HT 10, al ser un material más rígido, con este procedimiento no se consiguió un buen contacto entre el ATR y el material por lo que se optó por cortarlo en láminas de un espesor muy pequeño que permitiera obtener alguna señal al analizar en el FTIR.

En un primer análisis, se compararon los espectros obtenidos de la matriz, con los composites obtenidos con fibra sin tratar. Los resultados obtenidos en el caso del HDPE 6081 (Figura 5.21) y en el caso del HDPE reciclado (Figura 5.22) resultaron bastante similares.

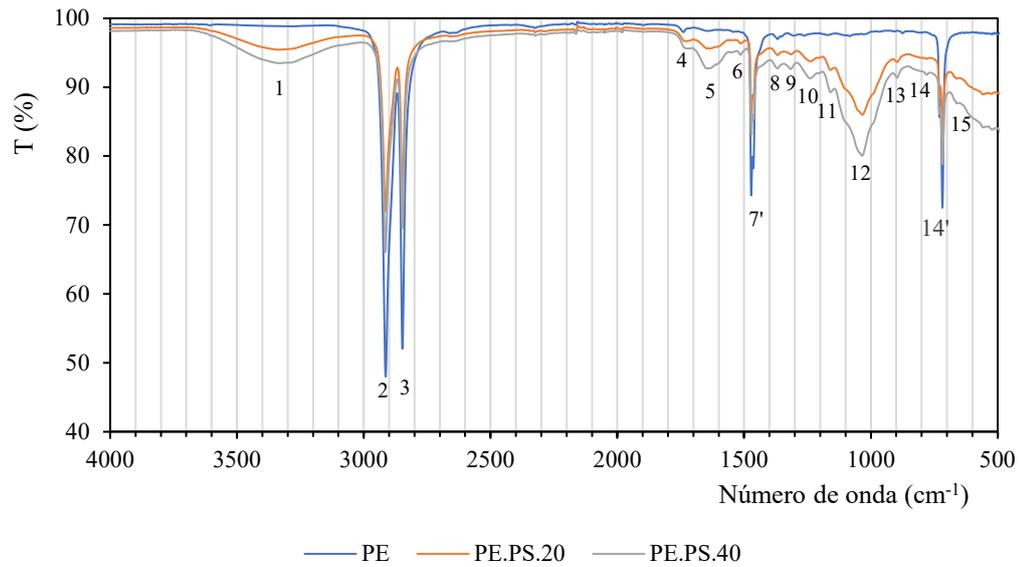


Figura 5.21. Comparación de espectros de la matriz HDPE H6081 y los composites con fibra sin tratar

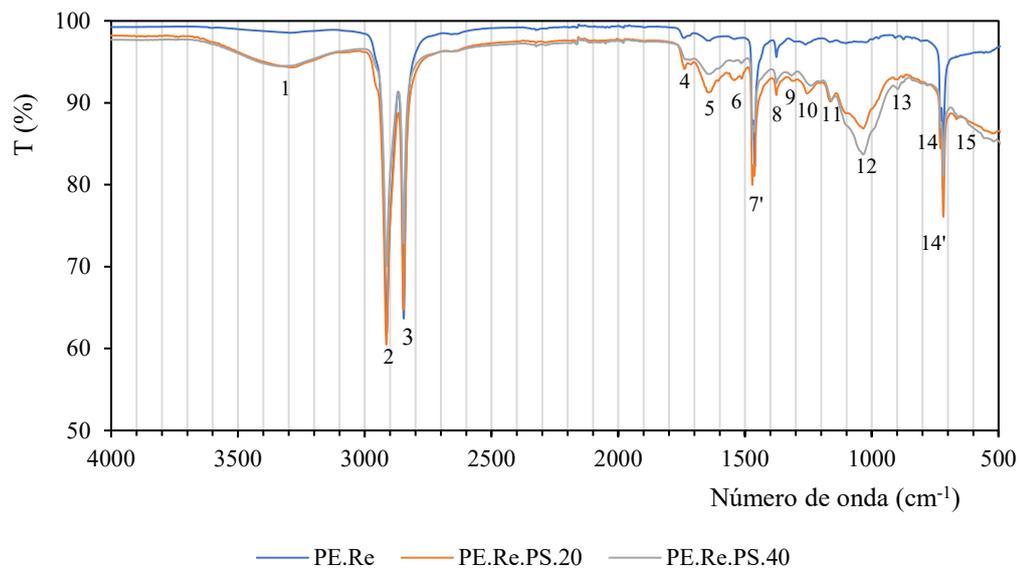


Figura 5.22. Comparación de espectros de la matriz HDPE reciclado y los composites con fibra sin tratar

Tanto en el caso del polietileno como del polietileno reciclado, aparecen los mismos picos característicos del polietileno de alta densidad: 2, 3, 7' y 14' ( $\sim 2915 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 2847 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1470 \text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 718 \text{ cm}^{-1}$ ) [11]. Los dos primeros valores se corresponden con los enlaces CH y  $\text{CH}_2$  y coinciden con los presentes en los espectros de las fibras detallado en el apartado 4.3.2. del capítulo anterior. En el caso de los otros dos picos, el que se encuentra ubicado en el número de onda  $\sim 1470 \text{ cm}^{-1}$  se corresponde con la unión C-C y el pico ubicado en  $\sim 718 \text{ cm}^{-1}$  a la unión  $\text{CH}_2$ . Ambos picos no coinciden con los de la fibra por lo que se han marcado con el superíndice  $\square'$  (7' y 14' respectivamente). En el caso de los composites, se puede observar la aparición de los picos característicos de la fibra que se indicaron en la Figura 4.3 y en la Tabla 4.3, del apartado 4.3.2, donde

se detalló la información del FTIR de las fibras. Al incrementar el contenido en fibra del composite, la intensidad de los picos también aumenta.

Al contrario del espectro de PE, el espectro del PLA INZEA®F29 HT 10 (Figura 5.23) es bastante más complejo ya que, al tratarse de un compuesto con aditivos, intervienen muchos más grupos funcionales. Por este motivo, la identificación de picos se ha realizado empleando otra nomenclatura independiente de la anterior, ya que el espectro final no se puede relacionar tan fácilmente con el espectro de las fibras.

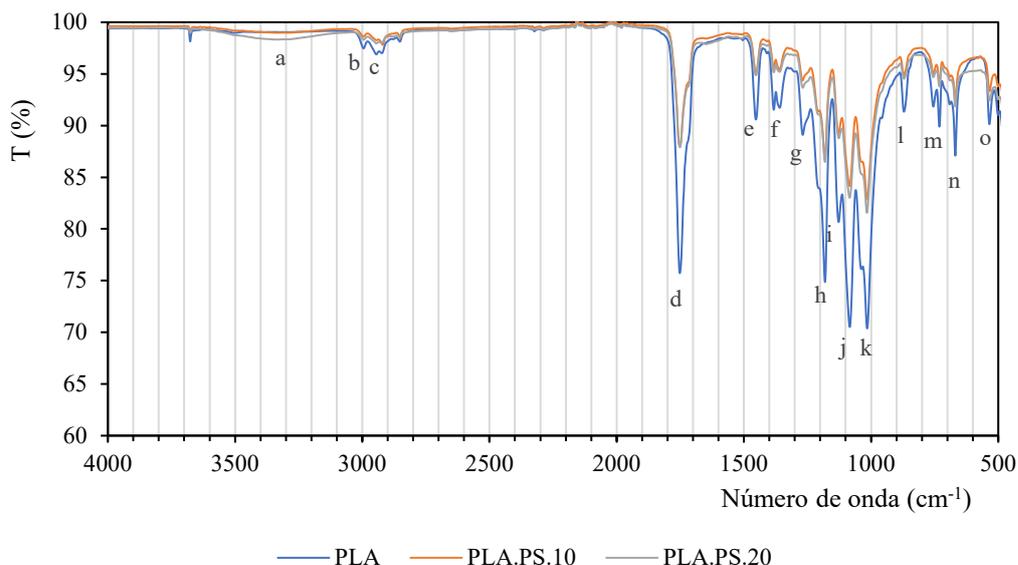


Figura 5.23. Comparación de espectros de la matriz PLA INZEA®F29 HT 10 y los composites con fibra sin tratar

Consultada la bibliografía se verificó que cada pico obtenido en el espectro se relacionaba con moléculas presentes en este tipo de compuesto. Esta información se encuentra detallada en la Tabla 5.18.

Tabla 5.18. Identificación de los picos del espectro FTIR de los composites con matriz PLA INZEA®F29 HT 10

Pico	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Descripción	Ref.
a	~3330	Estiramiento -OH debido a la humedad	[12]
b	~2998	Estiramiento asimétrico CH <sub>3</sub>	[13]
c	~2936	Estiramiento simétrico CH <sub>3</sub>	[13]
d	~1751	Estiramiento C=O	[14]
e	~1451	Flexión -CH <sub>3</sub>	[13]
f	~1380	Flexión C-H	[12]
g	~1270	Flexión CH y estiramiento C-O-C	[15]
h	~1183	Estiramiento asimétrico C-O	[15]
i	~1127	Flexión C-O-O	[14]

Pico	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Descripción	Ref.
j	~1084	Estiramiento asimétrico C-O	[14]
k	~1016	Estiramiento CH <sub>3</sub>	[15]
l	~870	Estiramiento C-COO	[15]
m	~732	Flexión C=O	[15]
n	~669	Flexión C-OH	[12]
o	~535	Flexión C-CH <sub>3</sub> y flexión C-O-C	[15]

Respecto a la comparación de espectros entre la matriz sin refuerzo y los composites al 10% y 20% de fibra de *P. setaceum*, cabe destacar que no se apreciaron diferencias significativas salvo en la aparición del pico *a* en los composites con fibra debido a la aparición de humedad. El motivo por el que no se apreció una variación tan significativa entre los espectros puede deberse a que la cantidad de fibra contenida en las láminas utilizadas en la medición no fuera representativa.

Por otro lado, también se realizó una comparación entre los espectros FTIR de los composites con fibras tratadas frente a fibra sin tratar. A modo ilustrativo se muestran los espectros de los composites con mayor porcentaje de fibra, tanto sin tratar y con la fibra sometida al tratamiento combinado alcalino silano (PStd). La elección de este tratamiento se realizó en base a los espectros FTIR de las fibras detallados en el capítulo 4, siendo el tratamiento combinado el que más variaciones mostró por ser una combinación de los dos tratamientos con grandes modificaciones.

En los casos de los composites con HDPE como matriz, tanto virgen (Figura 5.24) como reciclado (Figura 5.25), los resultados fueron bastantes similares. Únicamente se observó una ligera reducción del pico 4 y 10 que se relacionaban con el contenido en hemicelulosa presente en la fibra, el cual disminuyó con el tratamiento alcalino como se discutió en el apartado 4.3.2. Cabe reseñar que, en el espectro obtenido para la fibra tratada con tratamiento combinado (PStd), la intensidad del pico 4 aumentaba debido a la presencia de la molécula MPS. Esto no ocurre en el caso del composite tratado con el citado tratamiento. Probablemente, la molécula se adhiriera también a la matriz ya que se trataba de una molécula de acoplamiento, no detectándose en el espectro FTIR.

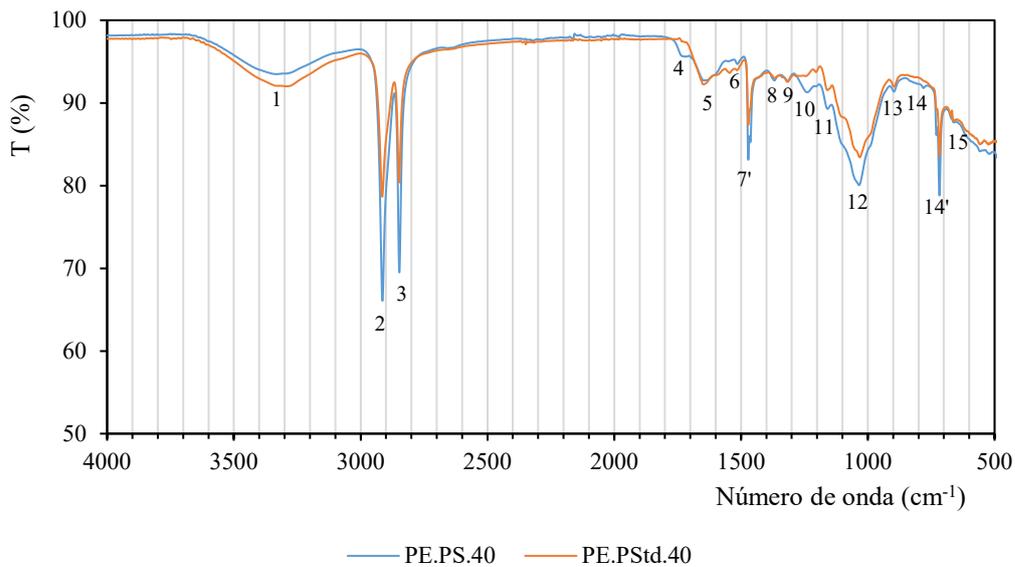


Figura 5.24. Comparación de espectros de los composites PE.PS.40 y PE.PStd.40

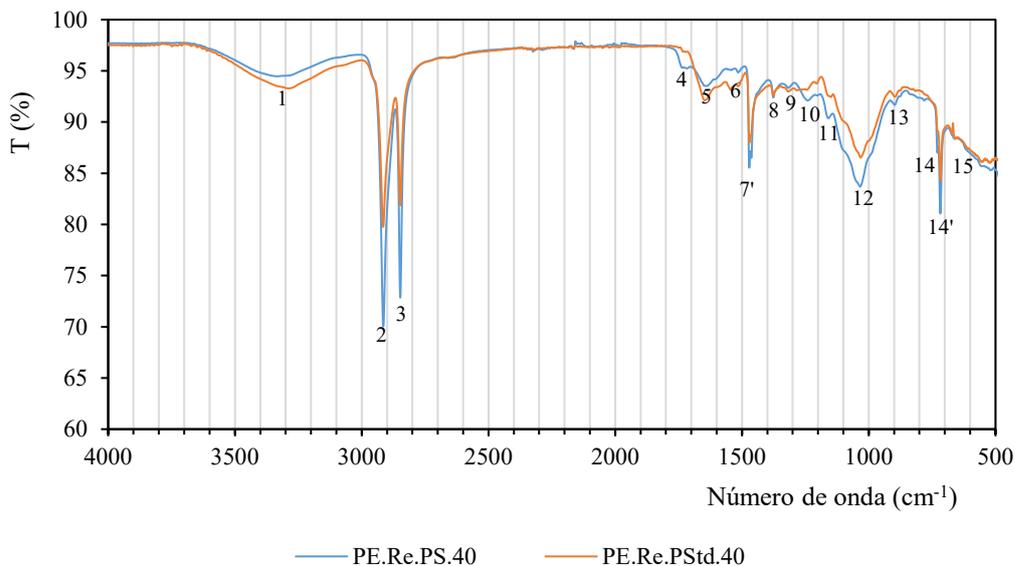


Figura 5.25. Comparación de espectros de los composites PE.Re.PS.40 y PE.Re.PStd.40

Respecto a los composites que emplean PLA como matriz (Figura 5.26), no se apreció ninguna diferencia al comparar los composites que utilizan fibra sin tratar frente a la fibra tratada. Destacar que el porcentaje de fibra de este composite es menor que el utilizado para las otras matrices por lo que también puede influir en la intensidad de los picos obtenidos.

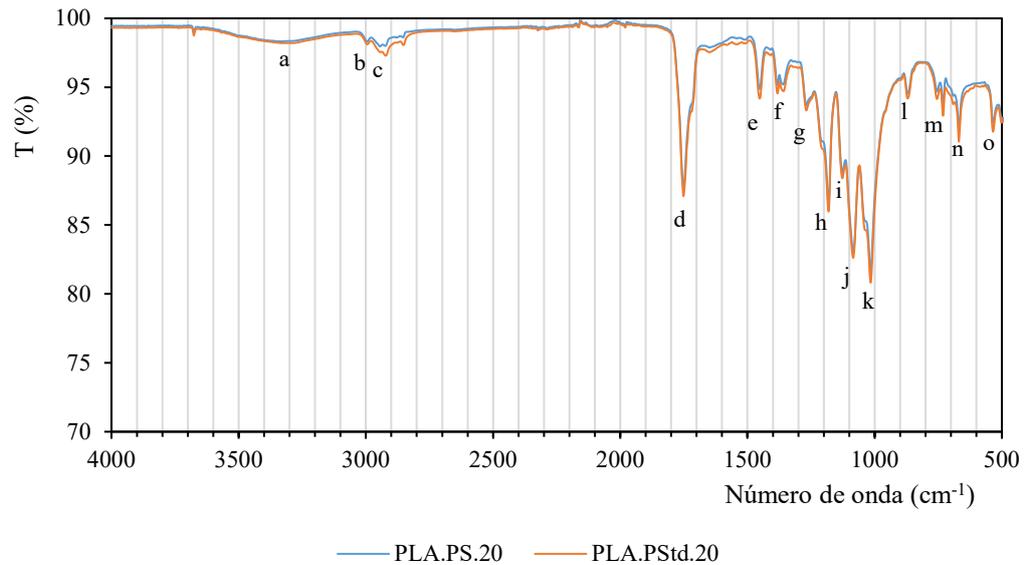


Figura 5.26. Comparación de espectros de los composites PLA.PS.20 y PLA.PStd.20

### 5.6.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El comportamiento térmico de cada composite se caracterizó mediante ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.4.1. Para cada combinación se realizó un mínimo de 4 réplicas, utilizando muestras de diferentes probetas para validar los resultados.

Tras obtener las curvas correspondientes se realizaron las mediciones teniendo en cuenta las siguientes especificaciones. Dado que en el primer calentamiento el historial térmico no permite obtener una medición representativa, no se incluyeron los resultados obtenidos durante el mismo. Durante el enfriamiento, en todos los composites apareció un pico de cristalización a partir del cual se tomaron las mediciones de la temperatura y entalpía de cristalización ( $T_c$  y  $\Delta H_c$ , respectivamente). Finalmente, en el segundo calentamiento, tanto para el HDPE virgen como el reciclado apareció un pico debido a la fusión del material a partir del cual se midió la temperatura y la entalpía de fusión ( $T_f$  y  $\Delta H_f$ , respectivamente) del material analizado. En el caso del PLA, en la etapa de fusión aparecieron dos picos superpuestos como se muestra en la Figura 5.27. Tras realizar varias pruebas realizando modificaciones en las rampas de temperaturas utilizadas durante el ensayo, se observó que con una rampa de 20 °C/min se unificaban, obteniendo un único valor de temperatura de fusión. Sin embargo, para facilitar la comparación de los resultados, se optó por continuar con la rampa de 10 °C/min que se había utilizado en el resto de composites. Estos picos superpuestos en el caso del PLA también se mencionan en el artículo escrito por Agüero et al. [16], y lo atribuyen a la reorganización de los cristales al fundirse ya que inicialmente, a una temperatura determinada,

comienzan a fundir los cristales imperfectos y las regiones amorfas se ordenan en esferulitas con espesores mayores que posteriormente funden a temperaturas más altas.

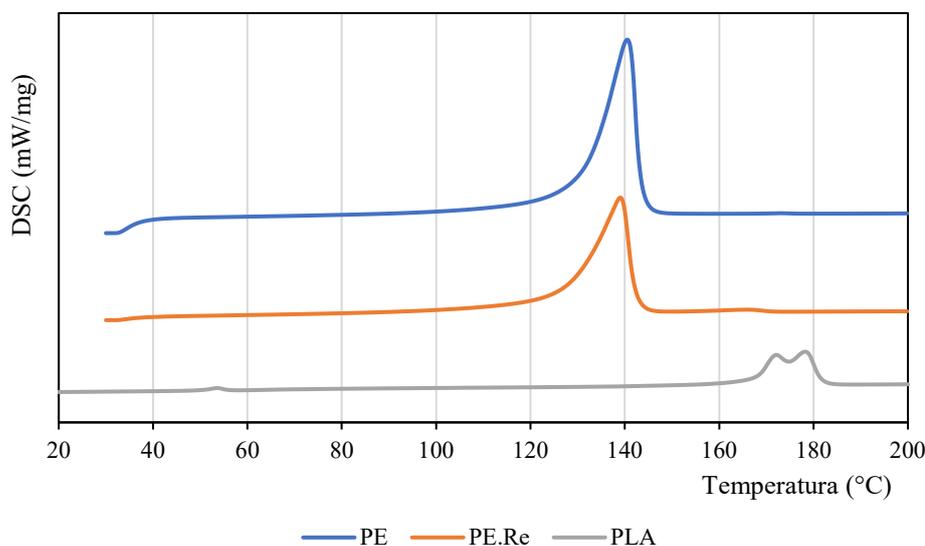


Figura 5.27. Curva del 2º calentamiento del ensayo de DSC de las matrices sin refuerzos

En el caso del PLA, también apareció una ligera oscilación de la curva tanto en el enfriamiento como en el 2º calentamiento, entre 40 – 60 °C debido a la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). En este segundo caso, dado que el salto energético en el calentamiento no era suficientemente pronunciado como para que el programa suministrado por el fabricante del equipo pudiera proporcionar un valor exacto de esta temperatura, se optó por realizar su medición en el enfriamiento.

Además de los resultados anteriormente descritos, también se determinó el grado de cristalinidad ( $X_C$ ) a partir de la entalpía de fusión del segundo calentamiento haciendo uso de la Ecuación 3.6. Para cada parámetro se realizó el test estadístico descrito en el apartado 3.7, señalando aquellos valores que presentaban diferencias significativas. En el caso de las entalpías, al ser dependientes del contenido en fibra, solo se compararon los composites con igual carga de fibra, obviando la comparación con las entalpías obtenidas únicamente para la matriz.

En líneas generales, según lo reportado por otros autores, una disminución de la temperatura de fusión y cristalización es un indicativo de interacción débil entre fibra y matriz [17], al igual que lo es una disminución en el grado de cristalinidad [18]. En contraposición, el aumento de la temperatura de cristalización podría estar motivado por la actuación de la fibra como agente nucleante en el proceso de cristalización [19]. En este último caso, se mejoraría el crecimiento de cristales en la masa fundida del polímero proporcionando un mayor grado de cristalinidad.

Al igual que se realizó con los ensayos de caracterización mecánica, los resultados se agruparon en función de la matriz utilizada, mostrándose en la Tabla 5.19 los valores obtenidos para los composites de matriz HDPE H6081.

Tabla 5.19. Resultados DSC de composites con matriz HDPE H6081

Composites	Enfriamiento		2° Calentamiento		X <sub>c</sub> (%)
	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	
PE.PS.20	117,0 ± 0,4*	-129,6 ± 22,0	134,6 ± 0,5*	130,7 ± 22,0	55,8 ± 9,4
PE.PSt.20	116,3 ± 0,5	-148,1 ± 9,7	135,0 ± 0,3*	149,0 ± 8,9	63,5 ± 3,8
PE.PSta.20	116,7 ± 0,2	-157,4 ± 12,9	135,0 ± 0,7	157,2 ± 13,1	67,1 ± 5,6
PE.PStb.20	116,6 ± 0,1	-154,7 ± 13,6	134,8 ± 0,2*	152,6 ± 11,7	65,1 ± 5,0
PE.PStc.20	116,6 ± 0,1	-148,6 ± 11,7	135,0 ± 0,3*	147,9 ± 12,5	63,1 ± 5,3
PE.PStd.20	116,5 ± 0,3	-149,3 ± 14,3	134,9 ± 0,3	149,5 ± 14,8	63,8 ± 6,3
PE.PS.40	117,6 ± 0,7*	-95,2 ± 14,4	134,4 ± 0,6*	96,9 ± 15,1	55,1 ± 8,6
PE.Psta.40	114,9 ± 1,5* <sup>■</sup>	-120,6 ± 17,9	136,5 ± 2,2	120,6 ± 17,8	68,6 ± 10,1
PE.PStb.40	116,8 ± 0,6	-109,8 ± 5,7	134,2 ± 0,6*	109,0 ± 4,9	62,0 ± 2,8
PE.PStc.40	116,6 ± 0,5	-104,9 ± 7,0	134,6 ± 0,8	105,9 ± 8,7	60,3 ± 5,0
PE.PStd.40	117,2 ± 0,2*	-114,2 ± 10,2	134,0 ± 0,2*	113,9 ± 10,5	64,8 ± 6,0
PE	116,1 ± 0,3	-196,1 ± 21,4	135,6 ± 0,3	196,4 ± 22,6	63,3 ± 2,7

\* Diferencias significativas con respecto a PE; ▲ Diferencias significativas en composites con un 20% de fibras tratadas respecto a PE.PS.20; ■ Diferencias significativas en composites con un 40% de fibras tratadas con respecto a PE.PS.40.

Al comparar las temperaturas de cristalización y de fusión de los composites respecto a la matriz sin fibra se pudo observar que, aunque existieron diferencias significativas en algunos casos tales como el composite reforzado con un 20% y un 40% de fibra sin tratar, los incrementos no fueron muy altos. A modo de ejemplo, en los casos anteriormente mencionados, las temperaturas de cristalización aumentaron un 0,7% y un 1,29% respectivamente. Por este motivo, en este caso se consideró que no existían diferencias reseñables en los resultados de DSC obtenidos.

Por otro lado, los resultados tras realizar los ensayos de DSC para el caso de los composites con matriz de HDPE reciclado se muestran en la Tabla 5.20. En este caso, tras la evaluación de los resultados del test estadístico, únicamente se apreciaron variaciones significativas en la temperatura de cristalización del composite con un 20% de fibra tratada con tratamiento alcalino al 4% (PE.Re.PSt.20) y un 40% de fibra sin tratar (PE.Re.PS.40) respecto a la matriz sin fibra (PE.Re). No obstante, al igual que ocurrió con la otra matriz de HDPE utilizada, las variaciones obtenidas fueron bastante bajas por lo que se podría considerar despreciable.

Tabla 5.20. Resultados DSC de composites con matriz HDPE reciclado

Composites	Enfriamiento		2° Calentamiento		X <sub>c</sub> (%)
	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	
PE.Re.PS.20	116,1 ± 0,9	-127,6 ± 13,3	134,6 ± 0,9	123,3 ± 15,0	52,6 ± 6,4
PE.Re.PSt.20	115,0 ± 0,7*	-135,6 ± 18,4	135,1 ± 0,7	139,0 ± 17,3	59,3 ± 7,4
PE.Re.PSta.20	116,0 ± 0,9	-130,2 ± 5,7	134,8 ± 0,6	131,4 ± 6,2	56,1 ± 2,7
PE.Re.PStb.20	116,2 ± 0,6	-130,5 ± 4,9	134,6 ± 0,5	127,6 ± 3,7	54,4 ± 1,6
PE.Re.PStc.20	116,4 ± 0,9	-139,6 ± 21,6	134,4 ± 0,7	134,2 ± 20,4	57,3 ± 8,7
PE.Re.PStd.20	115,5 ± 1,1	-136,3 ± 17,0	135,2 ± 1,0	133,3 ± 19,3	56,9 ± 8,3
PE.Re.PS.40	114,8 ± 1,0*	-96,9 ± 9,5	135,8 ± 1,0	97,5 ± 12,4	55,4 ± 7,0
PE.Re.PSta.40	115,6 ± 0,8	-104,4 ± 10,0	135,4 ± 0,8	99,5 ± 9,6	56,6 ± 5,5
PE.Re.PStb.40	116,8 ± 1,2	-103,7 ± 10,6	134,0 ± 0,9	101,3 ± 11,3	57,6 ± 6,4
PE.Re.PStc.40	116,1 ± 0,8	-97,6 ± 5,4	134,8 ± 0,7	94,5 ± 7,3	53,8 ± 4,1
PE.Re.PStd.40	115,8 ± 0,7	-92,3 ± 8,9	135,1 ± 0,7	87,9 ± 8,5	50,0 ± 4,9
PE.Re	116,7 ± 0,2	-158,0 ± 10,5	134,3 ± 0,2	160,2 ± 9,7	54,7 ± 3,3

\* Diferencias significativas con respecto a PE.Re; ▲ Diferencias significativas en composites con un 20% de fibras tratadas respecto a PE.Re.PS.20; ■ Diferencias significativas en composites con un 40% de fibras tratadas con respecto a PE.Re.PS.40.

Por último, en la Tabla 5.21 se muestran los resultados de los composites que utilizan PLA INZEA®F29 HT 10 como matriz. Como ya se mencionó anteriormente, al tener dos picos superpuestos en la curva del segundo calentamiento, se detallaron las dos temperaturas de fusión medidas.

Tabla 5.21. Resultados DSC de composites con matriz PLA INZEA®F29 HT 10

Composites	Enfriamiento			2° Calentamiento		X <sub>c</sub> (%)
	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	
PLA.PS.10	111,8 ± 1,5	-31,4 ± 4,6	44,5 ± 0,2	161,8 ± 2,2* 167,6 ± 2,2*	36,4 ± 3,9	43,5 ± 4,7
PLA.PSt.10	114,4 ± 0,5▲	-31,8 ± 2,4	44,1 ± 0,4*	167,2 ± 0,6▲ 173,5 ± 0,4▲	35,6 ± 2,2	42,8 ± 3,1
PLA.PSta.10	114,5 ± 0,8	-29,8 ± 2,6	44,2 ± 0,8	166,9 ± 0,3▲ 173,0 ± 0,7▲	35,2 ± 1,9	42,1 ± 2,3
PLA.PStb.10	114,3 ± 0,5▲	-31,1 ± 3,2	43,4 ± 0,1	167,7 ± 0,5 174,2 ± 0,5	35,9 ± 1,6	42,9 ± 1,9
PLA.PStc.10	114,2 ± 0,6	-28,1 ± 1,7	44,2 ± 0,7	167,6 ± 1,3▲ 173,9 ± 1,5▲	32,5 ± 2,5	38,8 ± 3,0
PLA.PStd.10	114,7 ± 0,5	-28,9 ± 3,9	43,1 ± 0,3	168,6 ± 0,5▲ 174,7 ± 0,6▲	33,3 ± 4,2	39,8 ± 5,0

Composites	Enfriamiento			2° Calentamiento		X <sub>c</sub> (%)
	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	
PLA.PS.20	105,6 ± 3,6*	-27,7 ± 2,9	44,5 ± 0,2	154,6 ± 4,4* 162,0 ± 3,7*	31,0 ± 2,1	41,6 ± 2,9
PLA.PSt.20	113,9 ± 0,6 <sup>■</sup>	-30,7 ± 2,0	43,6 ± 0,5*	166,1 ± 0,3 <sup>■</sup> 172,1 ± 0,7 <sup>■</sup>	33,5 ± 0,9	45,0 ± 1,4
PLA.PSta.20	111,7 ± 2,3	-26,5 ± 1,8	43,1 ± 0,6* <sup>■</sup>	162,8 ± 4,7* 168,6 ± 4,5*	30,1 ± 1,8	40,4 ± 2,4
PLA.PStb.20	113,4 ± 0,8	-27,5 ± 1,9	43,3 ± 0,4	167,1 ± 0,1 <sup>■</sup> 173,6 ± 0,2 <sup>■</sup>	33,2 ± 0,3	44,6 ± 0,4
PLA.PStc.20	113,7 ± 0,5 <sup>■</sup>	-26,0 ± 1,5	42,8 ± 0,3* <sup>■</sup>	167,1 ± 1,0 <sup>■</sup> 173,0 ± 1,2 <sup>■</sup>	29,9 ± 1,8	40,2 ± 2,5
PLA.PStd.20	114,9 ± 0,4 <sup>■</sup>	-28,3 ± 4,6	43,6 ± 0,1* <sup>■</sup>	167,5 ± 0,8 <sup>■</sup> 173,6 ± 0,9 <sup>■</sup>	32,5 ± 4,8	43,7 ± 6,5
PLA	114,1 ± 1,1	-38,0 ± 3,9	44,8 ± 0,4	166,4 ± 0,7 172,8 ± 0,7	42,4 ± 2,5	45,6 ± 2,6

\* Diferencias significativas con respecto a PLA; <sup>▲</sup> Diferencias significativas en composites con un 10% de fibras tratadas respecto a PLA.PS.10; <sup>■</sup> Diferencias significativas en composites con un 20% de fibras tratadas con respecto a PLA.PS.20.

En este caso, la temperatura de cristalización mostró alguna variación en el caso de los composites con un 20% en fibra. En concreto, el composite obtenido con fibra tratada con el tratamiento combinado alcalino silano (PLA.PStd.20), presentó un aumento de este parámetro de un 8% respecto al homólogo sin tratar (PLA.PS.20). Este aumento en la temperatura de cristalización también ocurrió en las temperaturas de fusión, aumentando un 7,6% y un 7,1% respecto al valor para PLA.PS.20. Aunque este aumento de temperatura confirma que la fibra tratada actúa como agente nucleante, esto no se ve reflejado en las propiedades mecánicas descritas en el apartado 5.6.1. En el caso de la temperatura de transición vítrea las modificaciones no son muy reseñables pese a mostrar diferencias significativas en el test estadístico. Por su parte, el grado de cristalinidad tampoco se ve afectado por la adición y tratamiento de las fibras.

## 5.7. Referencias

- [1] “HD 6081 | Polymers.” [Online]. Available: <https://polymers.totalenergies.com/hd-6081>. [Accessed: 23-Nov-2023].
- [2] “PRODUCT DATA SHEET LUMINY® L105 Product Data Sheet Luminy® L105.” 2022.
- [3] Nurel Biopolymers., “The sustainable choice biopolymer solutions,” pp. 1–11, 2020.
- [4] UNE-EN ISO 20753, “Plásticos. Probetas,” 2018.
- [5] M. R. Islam, M. D. H. Beg, and A. Gupta, “Characterization of alkali-treated kenaf fibre-

- reinforced recycled polypropylene composites,” *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 27, no. 7, pp. 909–932, 2012.
- [6] S. Öztürk, “Effect of fiber loading on the mechanical properties of kenaf and fiberfrax fiber-reinforced phenol-formaldehyde composites,” *J. Compos. Mater.*, vol. 44, no. 19, pp. 2265–2288, 2010.
- [7] M. Jacob, S. Thomas, and K. T. Varughese, “Mechanical properties of sisal/oil palm hybrid fiber reinforced natural rubber composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 64, no. 7, pp. 955–965, 2004.
- [8] H. Chandekar, V. Chaudhari, S. Waigaonkar, and A. Mascarenhas, “Effect of chemical treatment on mechanical properties and water diffusion characteristics of jute-polypropylene composites,” *Polym. Compos.*, vol. 41, no. 4, pp. 1447–1461, 2020.
- [9] N. A. Nordin, N. M. M. Abd Rahman, and A. Hassan, “Thermal and mechanical properties of injection moulded heat-treated oil palm empty fruit bunch fibre-reinforced high-density polyethylene composites,” *Plast. Rubber Compos.*, vol. 48, no. 9, pp. 410–421, 2019.
- [10] A. Hasan, M. S. Rabbi, M. M. Billah, and M. A. Hasib, “Effect of Chemical Treatments on Properties of Injection Molded Nypa Fruticans Fiber Reinforced Polypropylene Composite,” *Heliyon*, vol. 8, no. 12, p. e11967, 2022.
- [11] R. P. D’Amelia, S. Gentile, W. F. Nirode, and L. Huang, “Quantitative Analysis of Copolymers and Blends of Polyvinyl Acetate (PVAc) Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Elemental Analysis (EA),” *World J. Chem. Educ.*, vol. 4, no. 2, pp. 25–31, 2016.
- [12] L. Y. Mwaikambo and M. P. Ansell, “Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 84, no. 12, pp. 2222–2234, 2002.
- [13] B. W. Chieng, N. A. Ibrahim, W. M. Yunus, and M. Z. Hussein, “Poly(lactic acid)/poly(ethylene glycol) polymer nanocomposites: Effects of graphene nanoplatelets,” *Polymers (Basel)*, vol. 6, no. 1, pp. 93–104, 2014.
- [14] S. Lv, Y. Zhang, J. Gu, and H. Tan, “Physicochemical evolutions of starch/poly (lactic acid) composite biodegraded in real soil,” *J. Environ. Manage.*, vol. 228, pp. 223–231, 2018.
- [15] C. M. B. Gonçalves, J. A. P. Coutinho, and I. M. Marrucho, “Optical Properties,” in *Poly(Lactic Acid)*, Wiley Online Books, 2010, pp. 97–112.
- [16] Á. Agüero *et al.*, “Evaluation of Different Compatibilization Strategies to Improve the Performance of Injection-Molded Green Composite Pieces Made of Polylactide Reinforced

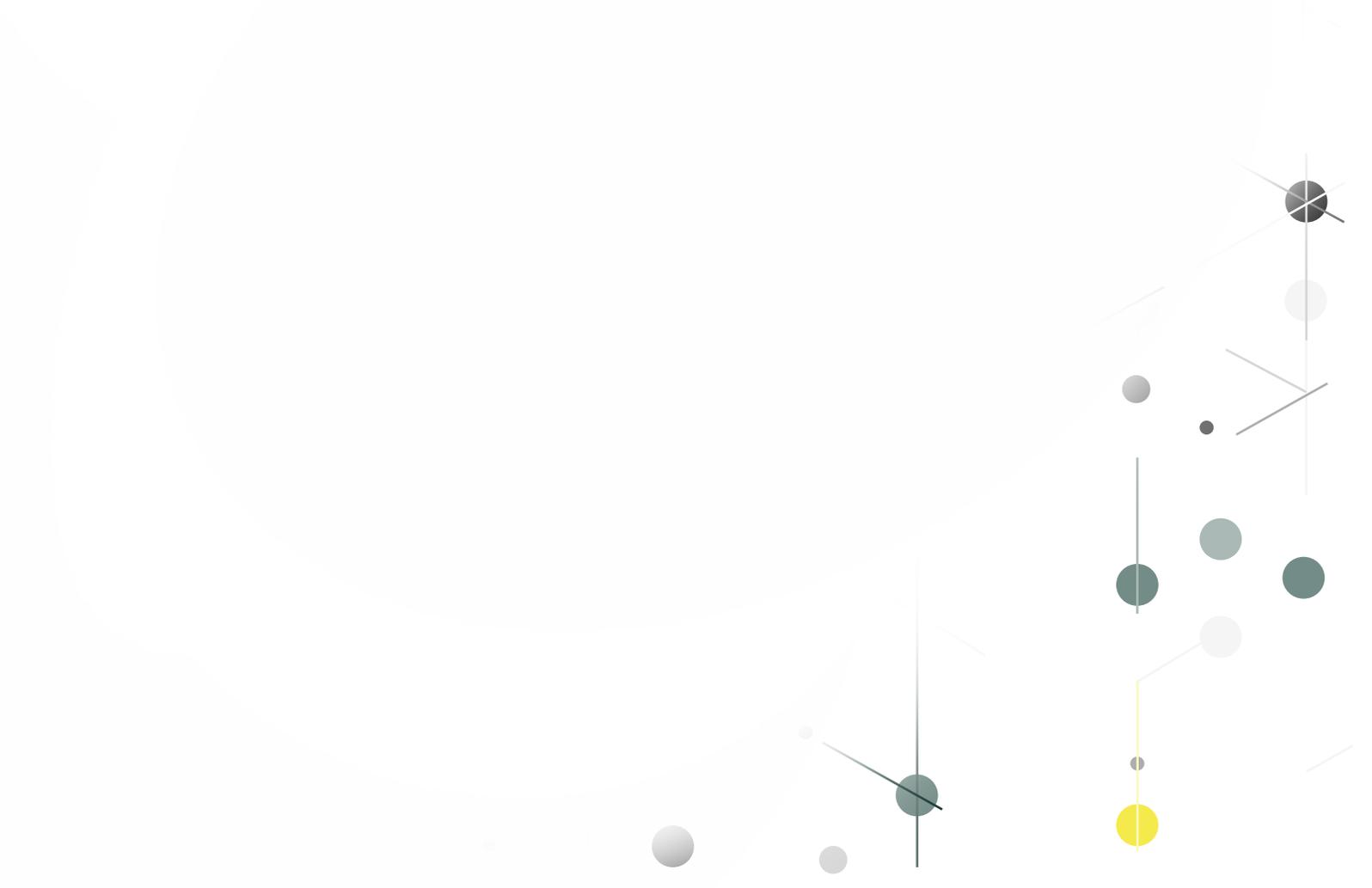
- with Short Flaxseed Fibers,” *Polymers (Basel)*., vol. 12, no. 4, 2020.
- [17] N. S. Yatigala, D. S. Bajwa, and S. G. Bajwa, “Compatibilization improves physico-mechanical properties of biodegradable biobased polymer composites,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 107, pp. 315–325, 2018.
- [18] D. Li, L. Zhou, X. Wang, L. He, and X. Yang, “Effect of crystallinity of polyethylene with different densities on breakdown strength and conductance property,” *Materials (Basel)*., vol. 12, no. 11, 2019.
- [19] L. Suryanegara, A. N. Nakagaito, and H. Yano, “The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, no. 7, pp. 1187–1192, 2009.





## CAPÍTULO 6

# DEGRADACIÓN DE COMPOSITES





## CAPÍTULO 6: DEGRADACIÓN DE COMPOSITES

---

### ÍNDICE CAPÍTULO 6

6.1.	Introducción.....	175
6.2.	Desintegración.....	176
6.2.1.	Descripción del ensayo.....	176
6.2.2.	Resultados .....	179
6.2.2.1.	Inspección visual .....	180
6.2.2.2.	Grado de desintegración .....	183
6.2.2.3.	Propiedades mecánicas .....	184
6.2.2.4.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	186
6.3.	Biodegradabilidad marina.....	187
6.3.1.	Biodegradabilidad en interfaz agua de mar-sedimento .....	187
6.3.1.1.	Descripción del ensayo.....	187
6.3.1.2.	Resultados.....	191
6.3.2.	Biodegradabilidad en sedimento .....	196
6.3.2.1.	Descripción del ensayo.....	196
6.3.2.2.	Resultados.....	197
6.4.	Envejecimiento higrotérmico.....	202
6.4.1.	Descripción del ensayo.....	203
6.4.2.	Resultados .....	204
6.4.2.1.	Propiedades mecánicas .....	204
6.4.2.2.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	206
6.5.	Reciclabilidad .....	208
6.5.1.	Descripción del ensayo.....	208
6.5.2.	Resultados .....	209
6.5.2.1.	Propiedades mecánicas .....	209
6.5.2.2.	Índice de fluidez (MFI).....	212
6.5.2.3.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	214

6.6.	Reciclabilidad con envejecimiento higrotérmico .....	216
6.6.1.	Descripción del ensayo .....	217
6.6.2.	Resultados .....	217
6.6.2.1.	Propiedades mecánicas .....	217
6.6.2.2.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	219
6.7.	Comparativa de los ensayos de degradación.....	220
6.7.1.	Ensayo de biodegradación .....	220
6.7.2.	Ensayos de reciclabilidad.....	221
6.8.	Capacidad reproductiva del <i>P. setaceum</i> dentro del composite.....	221
6.8.1.	Descripción del ensayo .....	222
6.8.2.	Resultados .....	223
6.8.2.1.	Crecimiento de planta .....	223
6.8.2.2.	Degradación .....	225
6.9.	Referencias.....	227

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 6.1. Composición del residuo sólido sintético para ensayo de desintegración.....	177
Tabla 6.2. Control de humedad del ensayo de desintegración .....	177
Tabla 6.3. Reducción del contenido en sólidos volátiles en el ensayo de desintegración.....	180
Tabla 6.4. Resultados de pérdida de masa del ensayo de desintegración.....	183
Tabla 6.5. Resultados de los ensayos de DSC con probetas de PLA.PS.20 en el ensayo de desintegración .....	186
Tabla 6.6. Resultados de los ensayos de DSC en probetas de PLA en el ensayo de desintegración .....	186
Tabla 6.7. Organización del ensayo de biodegradabilidad en interfaz mar-sedimento .....	188
Tabla 6.8. Resultados de pérdida de masa del ensayo de biodegradabilidad interfaz mar-sedimento.....	195
Tabla 6.9. Resultados de DSC tras ensayo de biodegradabilidad interfaz mar-sedimento .....	196
Tabla 6.10. Resultados de pérdida de masa del ensayo de biodegradabilidad marina en sedimento .....	200
Tabla 6.11. Resultados de los ensayos en DSC de probetas de PLA.PS.20 procedentes del ensayo de biodegradabilidad marina en sedimento.....	202
Tabla 6.12. Resultados de los ensayos en DSC de probetas de PLA procedentes del ensayo de biodegradabilidad marina en sedimento.....	202
Tabla 6.13. Detalle de las etapas del ensayo higrotérmico.....	204
Tabla 6.14. Resultados de los ensayos a tracción de probetas sometidas al ensayo de envejecimiento higrotérmico.....	205
Tabla 6.15. Resultados de los ensayos a flexión de probetas sometidas al ensayo de envejecimiento higrotérmico.....	206
Tabla 6.16. Resultados de los ensayos de DSC de los composites sometidos al envejecimiento higrotérmico.....	207
Tabla 6.17. Resultados del índice de fluidez de los composites reciclados con matriz HDPE H6081 .....	213
Tabla 6.18. Resultados del índice de fluidez de los composites reciclados con matriz HDPE reciclado.....	214
Tabla 6.19. Resultados de los ensayos en DSC de los composites reciclados con matriz HDPE H6081 .....	215

Tabla 6.20. Resultados de los ensayos de DSC de los composites reciclados con matriz HDPE reciclado.....	216
Tabla 6.21. Resultados de los ensayos de DSC del composite reciclado combinando con envejecimiento higrotérmico.....	219
Tabla 6.22. Registro de las macetas después del ensayo de capacidad reproductiva del composite.....	223
Tabla 6.23. Pérdida de masa en el ensayo de capacidad reproductiva del composite .....	225

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 6.1. Esquema resumen del capítulo 6.....	175
Figura 6.2. Disposición de las probetas antes de enterrar en el ensayo de desintegración: (a) PLA.PS.20; (b) PLA .....	178
Figura 6.3. Hongo con estructura micelial desarrollado durante el ensayo de desintegración.....	179
Figura 6.4. Evolución del pH en los ensayos de desintegración .....	180
Figura 6.5. Imágenes de las probetas de PLA.PS.20 sometidas a ensayo de desintegración durante: (a) 7 días; (b) 12 días; (c) 15 días; (d) 19 días; (e) 22 días; (f) 26 días; (g) 29 días; (h) 33 días ...	181
Figura 6.6. Observaciones al microscopio de las probetas de PLA sometidas a ensayo de desintegración durante: (a) 7 días; (b) 12 días; (c) 15 días; (d) 19 días; (e) 22 días; (f) 26 días; (g) 29 días; (h) 33 días.....	182
Figura 6.7. Propiedades a tracción de las piezas sometidas a desintegración .....	184
Figura 6.8. Propiedades a flexión de las piezas sometidas al ensayo de desintegración .....	185
Figura 6.9. Ensayo de biodegradabilidad marina interfaz mar-sedimento: (a) montaje; (b) ejecución.....	189
Figura 6.10. Desmontaje del ensayo de biodegradabilidad en interfaz mar-sedimento .....	192
Figura 6.11. Biodegradabilidad alcanzada en el ensayo de biodegradabilidad en interfaz mar-sedimento .....	192
Figura 6.12. Biodegradabilidad alcanzada en el ensayo de biodegradabilidad en interfaz mar-sedimento (sin control positivo).....	193
Figura 6.13. Imágenes del microscopio tras ensayo de biodegradabilidad marina interfaz mar-sedimento: (a) PLA.PS.20; (b) PLA .....	194
Figura 6.14. Probetas dispuestas para el ensayo de biodegradabilidad marina en sedimento: (a) PLA.PS.20; (b) PLA.....	197

Figura 6.15. Imágenes de las probetas de PLA.PS.20 sometidas al ensayo de biodegradabilidad marina en sedimento: **(a)** mes 1; **(b)** mes 2; **(c)** mes 3; **(d)** mes 4; **(e)** mes 5; **(f)** mes 6 ..... 198

Figura 6.16. Imágenes del microscopio de las probetas de PLA sometidas al ensayo de biodegradabilidad marina en sedimento: **(a)** mes 1; **(b)** mes 2; **(c)** mes 3; **(d)** mes 4; **(e)** mes 5; **(f)** mes 6 ..... 199

Figura 6.17. Propiedades a tracción de las piezas sometidas al ensayo de biodegradabilidad marina en sedimento ..... 200

Figura 6.18. Propiedades a flexión de las piezas sometidas al ensayo de biodegradabilidad marina en sedimento ..... 201

Figura 6.19. Distribución de las probetas en la cámara climática..... 203

Figura 6.20. Trituradora GP 20 ..... 208

Figura 6.21. Esquema del ensayo de reciclabilidad ..... 209

Figura 6.22. Propiedades a tracción de los composites reciclados con matriz HDPE H6081 ..... 210

Figura 6.23. Propiedades a flexión de los composites reciclados con matriz HDPE H6081 ..... 210

Figura 6.24. Propiedades a tracción de los composites reciclados con matriz HDPE reciclado.....211

Figura 6.25. Propiedades a flexión de los composites reciclados con matriz HDPE reciclado ..... 212

Figura 6.26. Esquema ensayo de reciclabilidad con envejecimiento higrotérmico ..... 217

Figura 6.27. Propiedades a tracción de los composites reciclados combinando con envejecimiento higrotérmico ..... 218

Figura 6.28. Propiedades a flexión de los composites reciclados combinando con envejecimiento higrotérmico ..... 218

Figura 6.29. Disposición de las muestras en la maceta en el ensayo de reproducción: (a) fibra *P. setaceum*; (b) trozos de composite ..... 222

Figura 6.30. Planta crecida durante el ensayo de capacidad reproductiva: **(a)** antes de desenterrar; **(b)** después de desenterrar ..... 224

Figura 6.31. Fotografía de una hoja: **(a)** *P. setaceum*; **(b)** planta crecida durante el ensayo de reproducción..... 224

Figura 6.32. Imágenes al microscopio de una hoja de: (a) *P. setaceum*; (b) planta crecida durante el ensayo de reproducción..... 225

Figura 6.33. Imágenes de composites sometidas al ensayo de capacidad reproductiva: **(a)** PE.PStb.40; **(b)** PE.PStc.40; **(c)** PE.PStd.40; **(d)** PE.Re.PStb.40; **(e)** PE.Re.PStc.40; **(f)** PE.Re.PStd.40 ..... 226

Figura 6.34. Imágenes de composites sometidas al ensayo de capacidad reproductiva:  
**(a)** PLA.PS.20; **(b)** PLA.PSt.20; **(c)** PLA.PSta.20; **(d)** PLA.PStb.20; **(e)** PLA.PStc.20;  
**(f)** PLA.PStd.20 ..... 227

## 6.1. Introducción

En este capítulo se detallan los diferentes estudios de degradación a los que fueron sometidos los composites formulados, entendiendo degradación como un proceso irreversible que conduce a un cambio significativo en la estructura de un material. Este proceso está típicamente caracterizado por un cambio de propiedades y/o mediante fragmentación [1]. De forma general, los estudios realizados se clasificaron en función de la biodegradabilidad de la matriz plástica empleada. Así, en aquellos composites en los que se utilizó PLA (material biodegradable) como matriz se realizaron ensayos de desintegración en condiciones de compostaje simuladas, ensayos de biodegradabilidad marina, tanto en interfaz agua de mar-sedimento como únicamente en sedimento marino y, finalmente, se sometieron a un ensayo de envejecimiento higrotérmico. Por otro lado, en el caso de los composites en los que se utilizaron matrices no biodegradables (HDPE), se determinó la degradación como pérdida de propiedades que experimentaba el material compuesto tras reprocesarlo hasta 5 veces. Además, se realizó un ensayo para estudiar la influencia de la reciclabilidad en el envejecimiento higrotérmico, tratando de simular lo que le sucedería al material si se recicla tras estar en uso. Para evaluar las modificaciones que sufrieron los materiales sometidos a los diferentes ensayos de degradación, se caracterizaron tras la ejecución de los mismos y se compararon con los valores iniciales, los que poseían antes de los ensayos de degradación y reciclabilidad, que se detallaron en el capítulo anterior. En la Figura 6.1 se muestra esquematizado el contenido del capítulo.

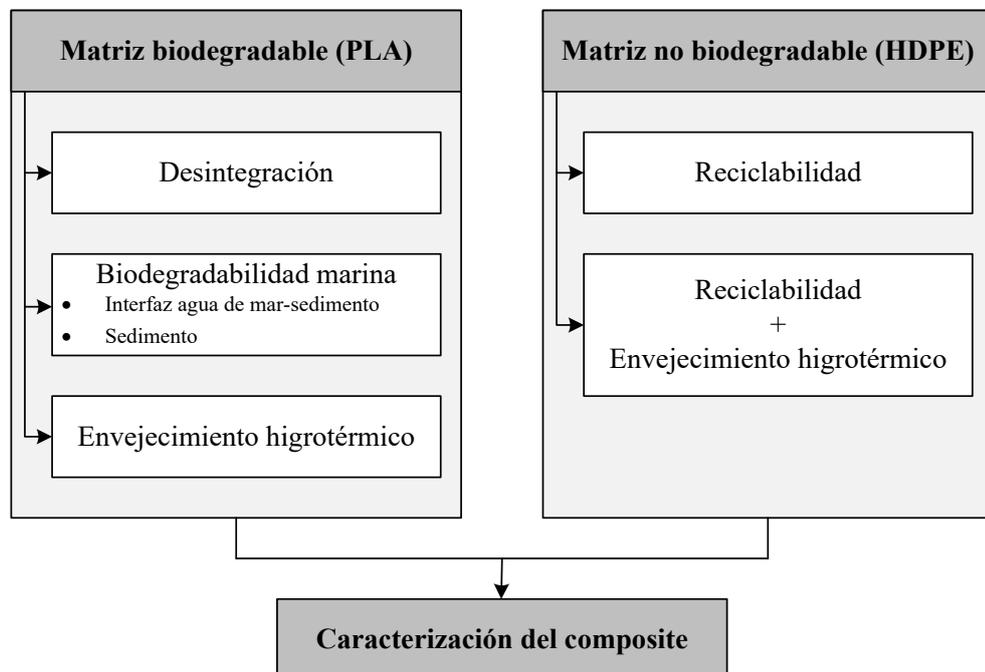


Figura 6.1. Esquema resumen del capítulo 6

Además de los ensayos de degradación anteriormente descritos, se estudió la viabilidad reproductiva del *P. setaceum* una vez procesado y formando parte del composite.

## 6.2. Desintegración

### 6.2.1. Descripción del ensayo

Se realizó un estudio del grado de desintegración de los composites formulados con PLA INZEA®F29 HT 10 como matriz. En concreto, se seleccionó el composite con un mayor porcentaje de fibra (20%) sin tratar, es decir, PLA.PS.20, además de realizar el mismo estudio empleando únicamente la matriz sin refuerzo (PLA) para poder comparar y verificar la influencia de la fibra en el proceso de desintegración.

Para realizar este ensayo, se simuló un proceso de compostaje aeróbico intensivo, tomando como referencia la norma UNE EN ISO 20200:2015 [2] para la determinación del grado de desintegración de materiales plásticos bajo condiciones de compostaje simuladas en un ensayo de laboratorio. En este caso, además de determinar el grado de desintegración mediante la inspección visual y la determinación de pérdida de masa de las muestras, se usaron como testigos probetas estandarizadas para ensayos de tracción y de flexión que fueron analizadas en distintos instantes de tiempo, permitiendo la cuantificación de la pérdida de propiedades mecánicas respecto del tiempo.

El ensayo consistió en enterrar las muestras en un reactor de compostaje formado por un residuo sólido sintético ubicado en una caja cubierta con una tapa para evitar la evaporación excesiva y dotado de 2 orificios de 5 mm de diámetro ubicados por encima de la cota máxima de residuo. Estos orificios facilitaron el intercambio de gases entre el interior y el exterior del recipiente. En este caso, se utilizaron cajas rectangulares de dimensiones 37 x 26 x 14 cm con 1,4 kg de residuo sólido sintético en las que se dispusieron 8 probetas de tracción y 8 probetas de flexión por cada réplica del ensayo. Además, se decidió realizar el ensayo en un período de incubación termofílico, por lo que se realizó a una temperatura constante de  $58 \pm 2$  °C con ayuda de una estufa.

La composición del residuo sólido sintético empleado se encuentra detallada en la Tabla 6.1, junto con una breve descripción del material utilizado. En concreto, el compost maduro proporcionado por el complejo ambiental Juan Grande (Ecoparque G.C. Sur) fue obtenido mediante la fermentación aeróbica de residuos de naturaleza orgánica, y no contenía impurezas, patógenos ni semillas de malas hierbas. La mezcla de todos los materiales fue realizada reuniendo inicialmente los distintos materiales secos y posteriormente, el agua destilada, removiendo todo el conjunto hasta uniformizar el resultado.

Tabla 6.1. Composición del residuo sólido sintético para ensayo de desintegración

<b>Material</b>	<b>Masa seca (%)</b>	<b>Masa húmeda (%)</b>	<b>Producto utilizado</b>
Serrín	40,0	18,0	Vitalkraft virutas de madera
Alimento para conejos	30,0	13,5	Vitalkraft Menú Vital para conejos
Compost maduro	10,0	4,5	Compost Juan Grande
Almidón	10,0	4,5	Almidón, soluble, Sigma Aldrich
Sacarosa	5,0	2,2	Azúcar blanca común
Aceite	4,0	1,8	Aceite de girasol
Urea	1,0	0,8	Urea 99,0-100,5%, Sigma Aldrich
Agua destilada	-	55,0	-

Una vez preparado el residuo sólido sintético, se dispuso en los reactores especialmente acondicionados para este fin y se dejó reposar durante 24 h a temperatura ambiente para asegurar que la mezcla estuviera activada. La activación se comprobó con la subida espontánea de la temperatura y el aumento del pH, pasando de ser ligeramente ácido a pH básico. Dado que a las 24 h solo había aumentado la temperatura de 19 °C (temperatura ambiente) a 22 °C, se dejó otras 24 h de reposo a una temperatura controlada de 25 °C para favorecer el crecimiento de los microorganismos de la mezcla. Tras el tiempo descrito, la temperatura en el interior de los recipientes alcanzó los 40 °C por lo que se comenzó el ensayo enterrando las probetas dispuestas como se muestra en la Figura 6.2, sin presionar el compost para que continuara aireado. Todos los recipientes se introdujeron en estufa a la temperatura fijada para el ensayo, es decir, 58 °C. Periódicamente, se verificó la humedad del residuo, siguiendo las indicaciones recogidas en la Tabla 6.2, y se realizaron observaciones de olor y aspecto visual del contenido del reactor. Semanalmente se midió el pH del residuo sólido sintético extrayendo 3 g de la mezcla y diluyéndolo en 30 mL de agua destilada.

Tabla 6.2. Control de humedad del ensayo de desintegración

<b>Duración desde el comienzo del ensayo (días)</b>	<b>Operación</b>
1, 2, 3, 4, 7, 9, 11, 14	Se añadió agua para restituir la masa inicial del reactor y se mezcló la materia de compostaje.
8, 10, 16, 18, 21, 23, 25, 28	Únicamente se añadió agua para restituir la masa inicial del reactor, no se mezcló la materia de compostaje.
30 y hasta fin de ensayo (2 veces por semana)	Se añadió agua para restituir la masa al 80% de la masa inicial del reactor y se mezcló la materia de compostaje.



Figura 6.2. Disposición de las probetas antes de enterrar en el ensayo de desintegración: (a) PLA.PS.20; (b) PLA

Tanto en el caso del PLA como del composite PLA.PS.20, se realizaron 4 réplicas del ensayo de desintegración para validar los resultados obtenidos. Inicialmente, se previó, para cada réplica, desenterrar una probeta de tracción y otra de flexión cada semana. Sin embargo, basándose en los resultados de los ensayos mecánicos de la primera semana, se decidió continuar extrayendo 2 veces por semana, por lo que los intervalos de tiempos durante el ensayo fueron de 7, 12, 15, 19, 22, 26, 29 y 33 días. Tras lavar las probetas de forma concienzuda utilizando agua destilada y secarlas en estufa a 58 °C durante al menos 24 h, se pesaron para realizar el cálculo del grado de desintegración, que se determinó utilizando la Ecuación 6.1:

$$D = \frac{m_i - m_r}{m_i} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 6.1}$$

Donde:

- $m_i$ , es la masa seca inicial del material de ensayo.
- $m_r$ , es la masa seca del material tras el ensayo.

Como se comentó anteriormente, también se realizó una inspección visual de las probetas y se ensayaron mecánicamente siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.5.1 para el caso del ensayo a tracción y del apartado 3.5.2 para el caso del ensayo a flexión. Además, posteriormente, los restos de las probetas se utilizaron para realizar un ensayo DSC acorde a las especificaciones detalladas en el apartado 3.4.1.

Una vez concluido el ensayo, para verificar la validez de este, se determinó la reducción del contenido en volátiles (R) de la mezcla de residuo sólido sintético, puesto que en la norma se indica que el ensayo de desintegración se considera válido si este parámetro es igual o superior al 30%. Para el cálculo de este parámetro se utilizó la Ecuación 6.2.

$$R = \frac{[m_i \cdot (DM)_i \cdot (VS)_i] - [m_f \cdot (DM)_f \cdot (VS)_f]}{[m_i \cdot (DM)_i \cdot (VS)_i]} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 6.2}$$

Donde:

- $m_i$ , es la masa inicial del residuo sintético húmedo introducido en el reactor.
- $(DM)_i$ , es la masa seca inicial del residuo sintético, expresada en porcentaje, dividida entre 100, cuantificado secando una muestra en estufa a 105 °C durante 24 h.
- $(VS)_i$ , es el contenido inicial en sólidos volátiles del residuo sintético, expresado en porcentaje, dividido entre 100, cuantificado utilizando la mufla a 625 °C durante 24 h.
- $m_f$ , es la masa final del compost.
- $(DM)_f$ , es la masa seca final del compost, expresada en porcentaje, dividida entre 100, cuantificado secando una muestra en estufa a 105 °C durante 24 h.
- $(VS)_f$ , es el contenido final en sólidos volátiles del compost, expresado en porcentaje, dividido entre 100, cuantificado utilizando la mufla a 625 °C durante 24 h.

## 6.2.2. Resultados

De manera general, el comportamiento de los reactores fue bastante similar en todas las réplicas, comenzando con un olor ácido que se prolongó durante las 2 primeras semanas del ensayo. También se reportó la presencia de hongos blancos de estructura micelial (Figura 6.3) en varios de los reactores, indicativo de la actividad microbiana que ocurría en su interior. Respecto al residuo sólido sintético, a lo largo de la primera semana de ensayo fue oscureciéndose. Tanto la aparición de los micelios como el oscurecimiento de la mezcla fueron reportados por Balaguer et al. [3] al realizar el ensayo de desintegración siguiendo la misma norma ISO 20200.



Figura 6.3. Hongo con estructura micelial desarrollado durante el ensayo de desintegración

Debido a la activación de la mezcla, el pH pasó de ser ligeramente ácido a básico en todos los reactores. En la Figura 6.4 se muestra el valor medio del pH teniendo en cuenta las 4 réplicas de cada ensayo. El resto del tiempo que duraron los ensayos, el pH medio osciló entre 8 – 8,5, siendo

mayor al inicio del ensayo y disminuyendo progresivamente el resto del tiempo. El comportamiento fue bastante similar en ambos casos, tanto con probetas de PLA.PS.20 enterradas como de PLA sin fibra.

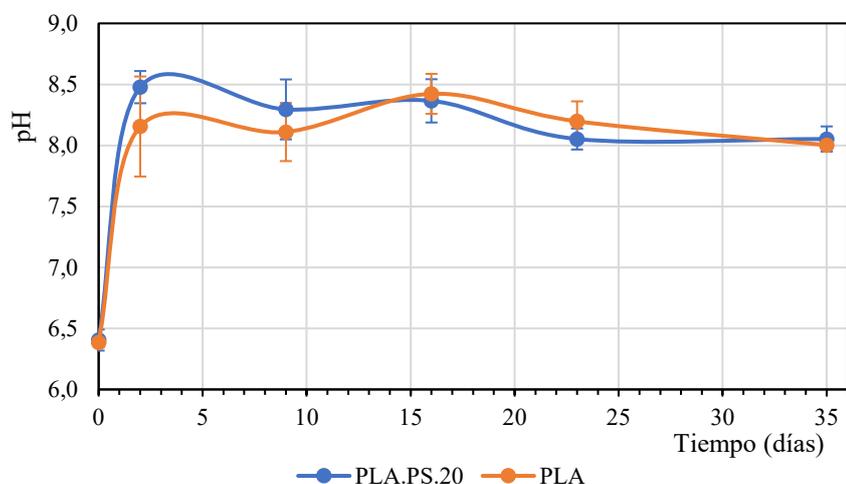


Figura 6.4. Evolución del pH en los ensayos de desintegración

Los resultados obtenidos de reducción de contenido en sólidos volátiles del compost final tras el proceso de compostaje se muestran en la Tabla 6.3. El valor promedio en el caso de los reactores donde se enterraron las probetas de PLA.PS.20 fue de 52,39 %, con una desviación de  $\pm 1,39\%$ . Por otro lado, en el caso de los reactores donde se encontraban las probetas de PLA fue 48,48 %, con una desviación de  $\pm 4,13\%$ . Como se puede verificar, en todas las réplicas este valor se encontraba por encima del 30% por lo que se consideró que los ensayos fueron válidos.

Tabla 6.3. Reducción del contenido en sólidos volátiles en el ensayo de desintegración

Reactor	R (%)	
	PLA.PS.20	PLA
1	52,85	43,01
2	51,14	51,83
3	54,14	47,56
4	51,42	51,53

### 6.2.2.1. Inspección visual

A medida que se desenterraron las probetas se realizó una inspección visual para evaluar el grado de desintegración de estas. En el caso del PLA.PS.20, la rotura de las probetas fue evidente, tal y como se indica en la Figura 6.5 aunque en ninguno de los casos la rotura fue completa. Además, se pudo observar cómo a medida que transcurría un mayor número de días enterradas en el ensayo de desintegración, las grietas eran más significativas. Respecto a la coloración, con el transcurso del

tiempo se fueron oscureciendo debido al contacto con el residuo sólido sintético. Cabe destacar que también aparecieron grietas en la sección transversal de las probetas.

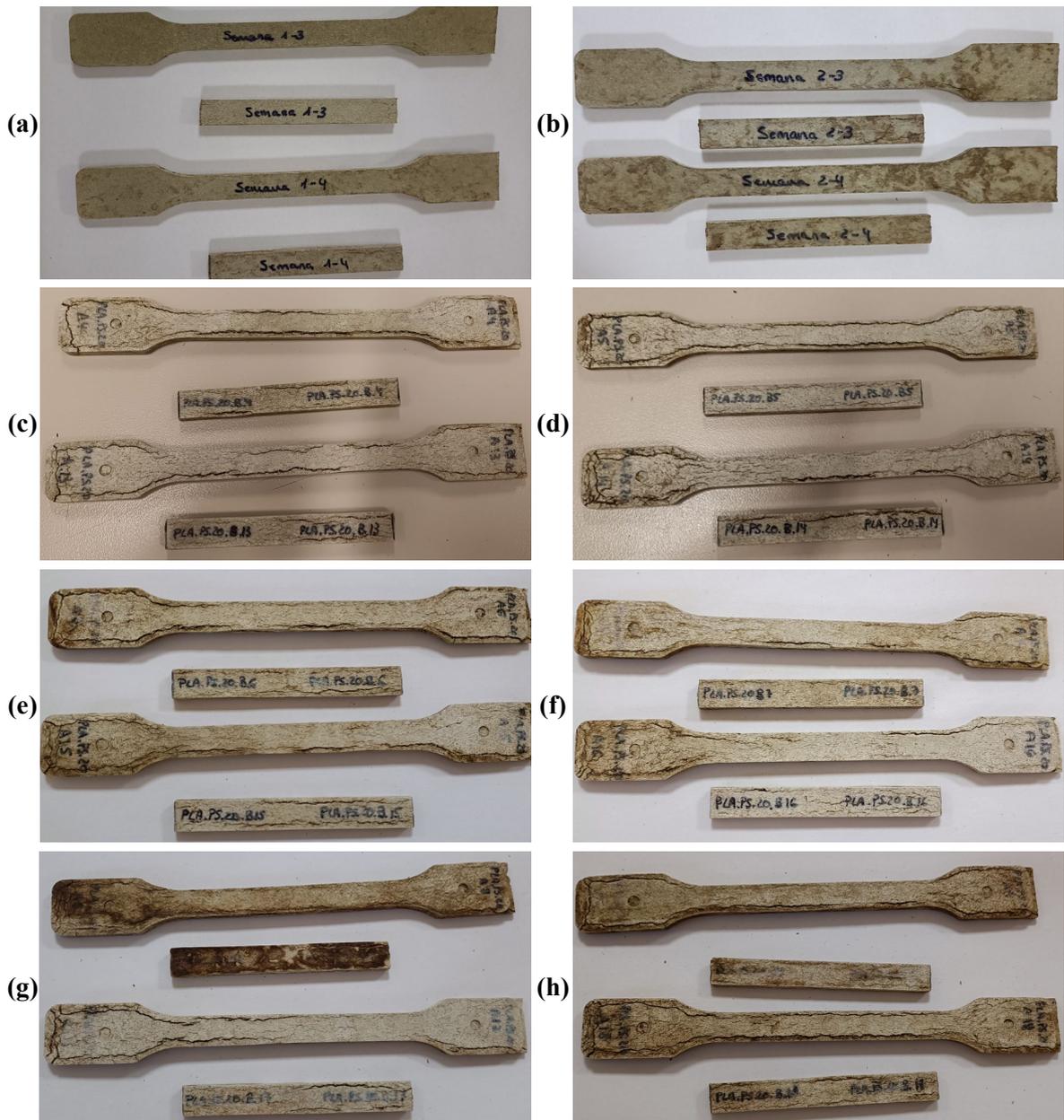


Figura 6.5. Imágenes de las probetas de PLA.PS.20 sometidas a ensayo de desintegración durante: (a) 7 días; (b) 12 días; (c) 15 días; (d) 19 días; (e) 22 días; (f) 26 días; (g) 29 días; (h) 33 días

Sin embargo, en el caso de la matriz de PLA, el resultado a simple vista no permitió apreciar ninguna modificación de las piezas ni grietas. Por este motivo se decidió realizar observaciones en el microscopio (descrito en el apartado 3.3) para detectar cualquier imperfección que no se apreciara en una fotografía estándar. Los resultados son los que se muestran en la Figura 6.6. La primera grieta pequeña se detecta a partir del día 15, apareciendo nuevas grietas en las probetas desenterradas posteriormente. También se observaron cambios en la coloración de estas, siendo más notables en las probetas desenterradas en los días 29 y 33.

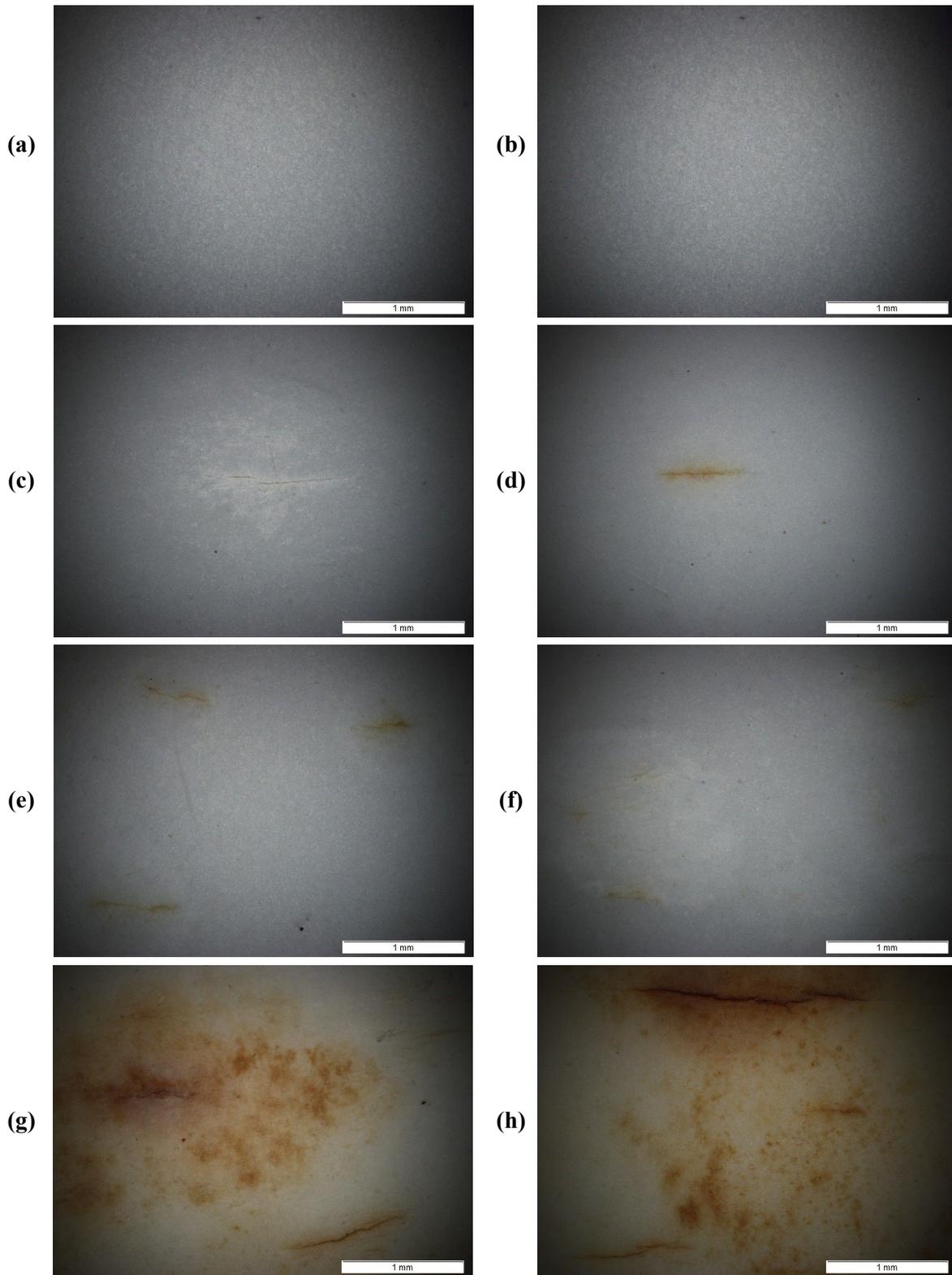


Figura 6.6. Observaciones al microscopio de las probetas de PLA sometidas a ensayo de desintegración durante: (a) 7 días; (b) 12 días; (c) 15 días; (d) 19 días; (e) 22 días; (f) 26 días; (g) 29 días; (h) 33 días

La desintegración del PLA comenzó con la difusión de agua en la pieza, reduciendo su peso molecular mediante escisiones aleatorias. De esta forma, los microorganismos pudieron procesar de forma más rápida las moléculas de peso molecular más bajo, convirtiéndolas en dióxido de carbono,

agua y humus [4]. Además, dado que el ensayo se realizó a 58 °C, temperatura superior a la temperatura de transición vítrea del PLA utilizado como matriz (determinada en el apartado 5.6.3.), se aumentó la movilidad de las cadenas poliméricas, lo que fomentó la formación de estructuras porosas en las superficies de las muestras que facilitaron la erosión del polímero por el ataque microbiano [4].

### 6.2.2.2. Grado de desintegración

Para determinar el grado de desintegración, las probetas desenterradas y lavadas se dejaron secar en estufa durante 24 h a 58 °C para eliminar la humedad presente. El mismo procedimiento de secado se empleó con las muestras antes de ser enterradas para poder conocer la masa inicial de la probeta sin humedad. Tras realizar este procedimiento y utilizando la Ecuación 6.1, se obtuvieron los resultados que se muestran en la Tabla 6.4.

Tabla 6.4. Resultados de pérdida de masa del ensayo de desintegración

Día	Grado de desintegración (%)	
	PLA.PS.20	PLA
7	1,11 ± 0,78	0,06 ± 0,09
12	2,29 ± 0,95	0,05 ± 0,07
15	3,12 ± 0,85	-0,03 ± 0,04
19	3,58 ± 1,10	-0,06 ± 0,21
22	3,53 ± 1,83	0,09 ± 0,17
26	4,62 ± 1,48	0,10 ± 0,13
29	5,14 ± 1,87	0,33 ± 0,08
33	5,47 ± 2,41	0,23 ± 0,18

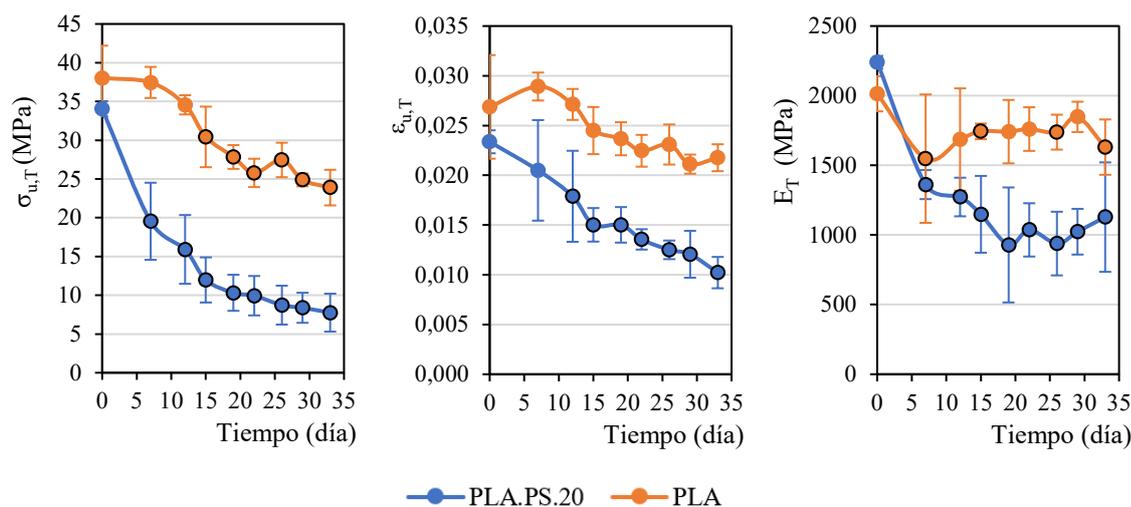
En el caso del PLA, los grados de desintegración fueron despreciables, obteniéndose en algunos casos valores negativos, debido a la ganancia de peso de la muestra final por posibles restos del residuo sólido seco en el que se encontraba enterrada. En la bibliografía consultada, tras realizar el ensayo de desintegración acorde a la norma ISO 20200 sí se consiguió desintegrar completamente las muestras de PLA en menos de 30 días [3]–[5]. Sin embargo, cabe destacar que, en esos casos, las muestras analizadas tenían una morfología diferente con dimensiones mucho más pequeñas que facilitaban la fragmentación del material.

Respecto a los resultados obtenidos en el caso del composite con fibra, a medida que aumentó el tiempo que se encontraban enterradas se consiguió un mayor grado de desintegración, llegando a

alcanzar un valor de 5,47%. Esto concuerda con la comparativa realizada por Sarasa et al. [6], que consiguió un grado de desintegración mayor para el caso del composite de PLA con fibra de maíz que para el caso del PLA sin fibra debido a que el material vegetal era más accesible para los microorganismos que el material polimérico.

### 6.2.2.3. Propiedades mecánicas

Periódicamente, las probetas extraídas de PLA y PLA.PS.20 se sometieron a ensayos a tracción y flexión. Para facilitar la comparación, los resultados se graficaron frente al tiempo, destacando aquellos casos en los que el estudio estadístico, realizado conforme a lo descrito en el apartado 3.7, reveló que existían diferencias significativas con respecto al día 0, es decir, a las piezas obtenidas sin ser sometidas al ensayo de desintegración. En el caso del ensayo a tracción, los resultados de tensión máxima a tracción ( $\sigma_{T\max}$ ), deformación a tensión máxima ( $\varepsilon_{T,\sigma_{\max}}$ ) y módulo de elasticidad a tracción ( $E_T$ ) se muestran en la Figura 6.7.



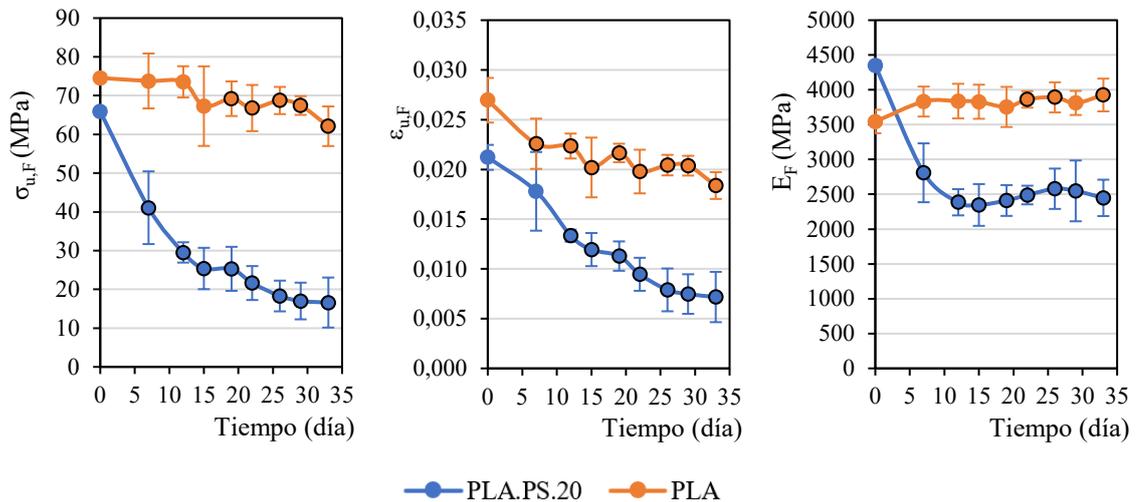
● Diferencias significativas con respecto a PLA.PS.20 en día 0; ● Diferencias significativas con respecto a PLA en día 0.

Figura 6.7. Propiedades a tracción de las piezas sometidas a desintegración

En líneas generales, al estar sometido a un ambiente que favorecía la desintegración, el material perdió propiedades a tracción en ambos casos. En el caso del PLA, esta pérdida de propiedades se evidenció en los resultados de resistencia a tracción (a partir del día 15) mientras que la deformación a tensión máxima del material no presentó diferencias significativas. Respecto al módulo elástico a tracción, aunque no en todos los días hubiera diferencias significativas respecto al material sin desintegrar acorde al estudio estadístico, en líneas generales, el valor decreció conforme transcurrió el ensayo. En el caso del composite con fibra (PLA.PS.20), desde la primera muestra extraída (el día 7), ya se apreciaron diferencias significativas en la resistencia a tracción y en el

módulo de elasticidad a tracción. Por su parte, la pérdida de deformación a tensión máxima fue significativa a partir del día 15 de ensayo.

Para el caso del ensayo a flexión de las muestras extraídas, los resultados de tensión máxima a flexión ( $\sigma_{u,F}$ ), deformación a tensión máxima ( $\varepsilon_{F,\sigma_{max}}$ ) y módulo de elasticidad a flexión ( $E_F$ ) se muestran en la Figura 6.8.



● Diferencias significativas con respecto a PLA.PS.20 en día 0; ● Diferencias significativas con respecto a PLA en día 0.

Figura 6.8. Propiedades a flexión de las piezas sometidas al ensayo de desintegración

En el caso de las propiedades a flexión, en todos los parámetros graficados del composite PLA.PS.20, se obtuvo una pérdida significativa tanto de resistencia como de deformación y módulo elástico. Sin embargo, en el caso del PLA, aunque se obtuvo una pérdida de resistencia a flexión (a partir del día 19) y una pérdida de la deformación a tensión máxima a partir del día 7, el módulo elástico aumentó ligeramente en los últimos días de estar sometido al ensayo de desintegración.

Cabe destacar que, en algunos casos, la desviación con respecto a la media fue bastante grande puesto que las réplicas de este ensayo se llevaron a cabo en reactores biológicos diferentes, lo que puede significar que los microorganismos no se desarrollaran de la misma forma en cada uno de ellos. De hecho, en función de la ubicación en la estufa, se comenzaron a observar diferencias en las humedades del contenido, por lo que se fueron rotando para evitar posibles dispersiones.

Tanto de los resultados obtenidos en los ensayos a tracción como a flexión, la pérdida de propiedades fue mucho mayor para el caso del PLA.PS.20 que para el caso de PLA, por lo que se pudo concluir que la presencia de la fibra favoreció la desintegración del material, deteriorándolo y, por tanto, disminuyendo sus propiedades mecánicas más rápidamente. Esto también se corresponde con la inspección visual realizada ya que las probetas de PLA.PS.20 mostraron más desperfectos que las de PLA.

#### 6.2.2.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Finalmente, para terminar de caracterizar las distintas muestras que se extrajeron durante el ensayo de desintegración, se realizó un ensayo de DSC para cada día en el que se extrajo muestra siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.4.1. Al tener valores de los parámetros térmicos a diferentes tiempos de ensayo, aunque no se dispusiera de réplicas, se pudo evidenciar la tendencia de cada uno de ellos. En la Tabla 6.5 y en la Tabla 6.6 se muestran los resultados obtenidos tras las mediciones de las curvas de DSC del PLA.PS.20 y del PLA, respectivamente. Dado que solo se realizó una réplica, no se dispone de valor de desviación de la medida por lo que, a modo de simplificación, en el día 0 únicamente se puso el valor medio medido al caracterizar el composite (Tabla 5.21). Al igual que ocurrió al caracterizar el composite de PLA con diferentes formulaciones (apartado 5.6.3), en este caso, en la curva de DSC también se obtuvieron 2 picos de temperatura en el segundo calentamiento.

Tabla 6.5. Resultados de los ensayos de DSC con probetas de PLA.PS.20 en el ensayo de desintegración

Día	Enfriamiento			2° Calentamiento		X <sub>c</sub> (%)
	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	
0	105,6	-27,7	44,5	154,6 / 162,0	31,0	41,6
7	110,6	-27,1	41,3	168,2 / 173,8	31,2	41,9
12	111,8	-24,5	41,6	166,9 / 171,6	28,4	38,1
15	111,1	-26,4	41,5	166,4 / 171,6	31,3	42,1
19	110,5	-25,2	41,8	167,5 / 172,8	29,5	39,7
22	110,6	-27,2	41,5	164,1 / 169,3	32,7	43,9
26	111,6	-28,2	41,7	164,8 / 169,9	33,9	45,6
29	110,3	-25,8	41,9	164,0 / 169,3	30,9	41,6
33	109,5	-29,2	41,9	166,4 / 170,8	34,5	46,4

Tabla 6.6. Resultados de los ensayos de DSC en probetas de PLA en el ensayo de desintegración

Día	Enfriamiento			2° Calentamiento		X <sub>c</sub> (%)
	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	
0	114,1	-38,0	44,8	166,4 / 172,8	42,4	45,6
7	118,9	-32,3	44,1	168,9 / 173,8	36,8	39,6
12	118,0	-30,8	43,6	169,3 / 172,1	34,9	37,5
15	120,7	-36,7	43,5	169,7 / 173,9	39,8	42,8
19	118,5	-33,2	43,3	168,9 / 173,2	36,6	39,3
22	117,6	-36,9	43,5	167,9 / 172,9	40,1	43,1
26	118,1	-38,4	43,4	167,9 / 172,3	41,8	45,0
29	119,4	-37,5	43,5	169,2 / 173,0	41,8	44,9
33	118,3	-38,0	43,7	167,5 / 172,3	41,0	44,1

En el caso del PLA.PS.20, la temperatura de cristalización aumentó ligeramente tras el transcurso del ensayo de desintegración mientras que la temperatura de transición vítrea disminuyó levemente como resultado de la degradación de las cadenas poliméricas [7]. Además, en el caso del 2º calentamiento, se apreció un aumento considerable de la temperatura de fusión desde la primera muestra extraída a los 7 días. Respecto al grado de cristalinidad, permaneció bastante constante salvo en el día 26 y 33 donde se apreció un aumento del 9,6 y 11,5%, respectivamente. Aunque normalmente una mejor reorganización de los cristales conlleva una mejora en las propiedades mecánicas del material, los desperfectos que aparecieron en las probetas tras estar sometidas al ensayo de desintegración tuvieron una mayor repercusión en los resultados mecánicos.

Por otro lado, en el caso de la PLA sin refuerzo se observó un pequeño aumento de la temperatura de cristalización del material a partir del día 7. En el caso de la temperatura de transición vítrea, así como en las entalpías de fusión y cristalización, no se apreciaron diferencias reseñables.

### **6.3. Biodegradabilidad marina**

Según un estudio publicado por el Parlamento Europeo en 2020, la cantidad de plástico que acaba anualmente en los océanos se estima entre 4,8 y 12,7 millones de toneladas [8]. En el caso concreto del PLA, dado que su densidad es superior a la del agua [9], se sumergirá a diferentes alturas de la zona pelágica. Una vez alcanzado este punto, dependiendo de las mareas y las corrientes, se hundirá más pudiendo alcanzar el fondo oceánico. Por este motivo, es interesante la realización de un estudio de la biodegradabilidad del material en este entorno, tratando de minimizar el impacto negativo de la acumulación de estos materiales en el mismo.

#### **6.3.1. Biodegradabilidad en interfaz agua de mar-sedimento**

##### **6.3.1.1. Descripción del ensayo**

El estudio de biodegradabilidad en interfaz agua de mar-sedimento se realizó tomando como referencia la norma UNE EN ISO 19679 [10], donde se especifica el procedimiento para la determinación de la biodegradabilidad aeróbica de los materiales plásticos no flotantes en una interfaz agua de mar / sedimentos siguiendo el método por el análisis del dióxido de carbono liberado. Para ello, fue necesario recoger muestras de sedimento arenoso y de agua de mar. La muestra de sedimento arenoso fue extraída por debajo de la línea de agua base, considerando que esto favorecería la actividad microbiana frente a la muestra de arena que no estuviera húmeda. Tanto el agua de mar como la arena fueron recogidas en los días previos al inicio del ensayo, en concreto 3 días antes, y se almacenaron en nevera a 4 °C.

De forma simplificada, en un recipiente hermético se introdujeron agua y sedimentos marinos (arena) junto con 3 piezas a ensayar. Al igual que en el ensayo de desintegración, se evaluó la biodegradabilidad marina del PLA INZEA®F29 HT 10 (PLA) y del composite fabricado con esta matriz y el mayor porcentaje de fibra de *P. setaceum* posible (PLA.PS.20). Dentro del mismo recipiente se incluyó una disolución de NaOH que absorbió el CO<sub>2</sub> liberado debido tanto a la descomposición del material como a la actividad del agua y sedimento. Por tanto, fue necesario incluir un blanco, es decir, una réplica del ensayo en la que no se introdujo ningún material a evaluar para tener una referencia. Del mismo modo, para verificar que el ensayo estaba teniendo lugar, se preparó un control positivo en el que se introdujo celulosa y un control negativo con HDPE H6081 (PE). De cada combinación se realizaron 3 réplicas.

Respecto a las muestras a analizar tanto de PLA, como PLA.PS.20 y PE se utilizaron restos de probetas con dimensiones 32 x 20 x 4 mm que fueron previamente secadas en estufa a 50 °C durante 24 h y pesadas para conocer su masa sin humedad. En el caso de los controles positivos en los que se utilizaba celulosa, se emplearon filtros de laboratorio de diámetro 125 mm. De forma esquemática, en la Tabla 6.7 se muestra la organización de los diferentes recipientes utilizados en el ensayo.

Tabla 6.7. Organización del ensayo de biodegradabilidad en interfaz mar-sedimento

<b>Recipiente</b>	<b>Designación</b>	<b>Contenido</b>
1	PLA.PS.20-1	3 x PLA.PS.20
2	PLA.PS.20-2	3 x PLA.PS.20
3	PLA.PS.20-3	3 x PLA.PS.20
4	PLA-1	3 x PLA
5	PLA-2	3 x PLA
6	PLA-3	3 x PLA
7	Blanco-1	-
8	Blanco-2	-
9	Blanco-3	-
10	Negativo-1	3 x PE
11	Negativo-2	3 x PE
12	Negativo-3	3 x PE
13	Positivo-1	1 x celulosa
14	Positivo-2	1 x celulosa
15	Positivo-3	1 x celulosa

Para realizar el cálculo del porcentaje de biodegradabilidad del material se debe conocer el Carbono Orgánico Total (COT) de las muestras. Dado que no se disponía de equipos que midieran este parámetro, se decidió calcular de forma teórica partiendo de la fórmula química tanto en el caso de las muestras de PLA como de PE y celulosa. En el caso del composite con fibra, dado que no hay una formulación exacta para el caso de la fibra, se realizó una aproximación aplicando la Ecuación 6.3.

$$COT_{PLA,PS,20}(\%) = 0,8 \cdot COT_{PLA} + 0,2 \cdot \frac{\% MO_{fibra}}{100} \cdot COT_{celulosa} \quad \text{Ecuación 6.3}$$

Donde:

- $COT_{PLA}$ , es el carbono orgánico total del PLA estimado a partir de la fórmula química.
- $\%MO_{fibra}$ , es el porcentaje de materia orgánica promedio presente en la fibra de *P. setaceum*, calculada a partir de las cenizas de la fibra obtenida en el apartado 4.3.1.
- $COT_{celulosa}$ , es el carbono orgánico total de la celulosa estimado a partir de la fórmula química.

Para realizar el ensayo, se colocó en el interior de cada recipiente hermético 150 g del sedimento previamente filtrado para eliminar el exceso de agua. En cada réplica del ensayo se introdujeron 3 muestras sobre el sedimento y se puso una red plástica por encima para evitar que flotarán durante la ejecución del ensayo. La red se fijó utilizando el soporte donde se ubicó la disolución de NaOH en el interior del vaso de precipitado (Figura 6.9). A continuación, se añadió 350 mL de agua de mar en el recipiente cubriendo las piezas y 10 mL de la disolución de sosa 0,5 M encargada de absorber el CO<sub>2</sub> en el vaso de precipitado. Los recipientes se cerraron y la solución se dejó reposar a temperatura constante y en oscuridad. Periódicamente, se retiró disolución de NaOH para valorarla y se repuso, utilizando disolución nueva. Durante este procedimiento se dejó airear el contenido de los tarros durante 15 min. Las valoraciones se realizaron, durante los primeros 15 días de forma diaria y, posteriormente, se fue espaciando progresivamente hasta distanciar las medidas 2 semanas.

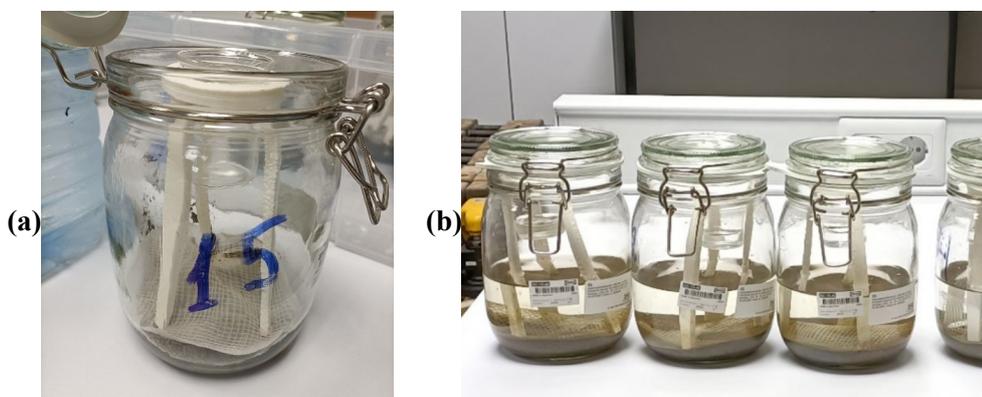


Figura 6.9. Ensayo de biodegradabilidad marina interfaz mar-sedimento: (a) montaje; (b) ejecución

El CO<sub>2</sub> liberado reaccionó con el NaOH como se describe en la Reacción 6.1.



Para valorar la disolución de NaOH se utilizó una disolución 0,05 M de HCl que reaccionó con el NaOH a pH 7 como se indica en la Reacción 6.2. Sin embargo, el HCl también reaccionó a pH 8,4 con el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> formado de la reacción de absorción de CO<sub>2</sub> mediante la Reacción 6.3.



Debido a la cercanía de pH entre ambas reacciones, fue necesario continuar con la valoración hasta pH 4, ya que a ese pH se consiguió que el producto formado de la Reacción 6.3 reaccionara acorde a la Reacción 6.4.



Por tanto, para cada recipiente se realizó una valoración con dos puntos de cambio, utilizando como indicador la fenolftaleína para conseguir determinar el volumen consumido de HCl hasta que tuviera lugar la Reacción 6.2 y la Reacción 6.3, y el naranja de metilo para conocer el volumen de HCl requerido para que la Reacción 6.4 ocurriera. En este caso, el número de equivalentes consumidos en la Reacción 6.4 y, por tanto, en la Reacción 6.3 corresponde con el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> producido en la Reacción 6.1, que a su vez coincide con el CO<sub>2</sub> absorbido. Por todo ello, para cuantificar la cantidad de CO<sub>2</sub> absorbido se utilizó la Ecuación 6.4:

$$\text{mmol CO}_2 = V_{\text{HCl } 2^{\text{av}}} \cdot M_{\text{HCl}} \quad \text{Ecuación 6.4}$$

Donde:

- $V_{\text{HCl } 2^{\text{av}}}$ , es el volumen de HCl utilizado en la segunda parte de la valoración.
- $M_{\text{HCl}}$ , es la molaridad del HCl utilizado en la valoración, es decir, 0,05.

La duración del ensayo de biodegradabilidad marina en la interfaz mar-sedimento fue de 6 meses. Una vez transcurrido ese tiempo, se acidificó el contenido de cada recipiente con 5 mL de HCl concentrado para descomponer los carbonatos y bicarbonatos, continuando con el ensayo durante 24 h. Para asegurar que absorbía todo el CO<sub>2</sub> liberado, en estas últimas 24 h se utilizaron 20 mL de disolución de NaOH 2 M.

Una vez concluido el ensayo, partiendo de los valores del COT de cada una de las muestras que se introdujeron en los recipientes, se determinó la cantidad de CO<sub>2</sub> teórico (ThCO<sub>2</sub>) que podría liberar cada una de las muestras, utilizando para ello la Ecuación 6.5.

$$\text{ThCO}_2 = m \cdot \text{COT}(\%) \cdot \frac{M_{\text{mCO}_2}}{M_{\text{mC}}} \quad \text{Ecuación 6.5}$$

Donde:

- $m$ , es la masa de la muestra (mg).
- $COT(\%)$  es el COT del material plástico dividido por 100.
- $Mm_{CO_2}$ , es la masa molecular del  $CO_2$  (44 g/mol).
- $Mm_C$ , es la masa molecular del C (12 g/mol).

Finalmente, se determinó el porcentaje de biodegradación comparando el  $CO_2$  liberado durante el ensayo con el  $CO_2$  teórico que podría liberar la muestra según la Ecuación 6.6. Cabe destacar que a la hora de determinar el contenido de  $CO_2$  liberado, se descontó el  $CO_2$  liberado por el propio entorno en el que se llevó a cabo el ensayo ( $CO_2$  liberado en los blancos).

$$B (\%) = \frac{CO_2}{ThCO_2} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 6.6}$$

Además de la determinación del porcentaje de biodegradabilidad, también se caracterizó la pérdida de masa de las muestras analizadas, secándolas en estufa a 50 °C durante, al menos, 24 h. Además, se realizó una inspección visual de las mismas mediante observaciones en el microscopio como se detalla en el apartado 3.3 y se realizaron mediciones en el equipo de DSC siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.4.1.

### 6.3.1.2. Resultados

Durante la ejecución del ensayo, el tarro 4, donde se encontraban ubicadas 3 muestras de PLA, se rompió ligeramente. Tras intentar tapar el agujero que se formó en la tapa, se continuó analizando el  $CO_2$  liberado pero presentaba valores bastante diferentes a los obtenidos en los otros dos casos por los que no se incluyeron en el cálculo del porcentaje de biodegradabilidad. Sin embargo, puesto que los demás parámetros del ensayo no se vieron afectados, las muestras sí se utilizaron para el resto de los ensayos de caracterización desarrollados tras el mismo.

Entre las observaciones realizadas durante el desarrollo del ensayo destacó la aparición de olor ácido a partir del cuarto mes al abrir los tarros que contenían los filtros de celulosa. Además, en los tarros con probetas de PLA.PS.20, apareció moho en las patas que soportaban el vaso donde se encontraba la disolución de NaOH encargada de absorber el  $CO_2$  y en la red que evitaba que las probetas flotaran.

Finalmente, cabe destacar que, al concluir el ensayo, a medida que se desmontaba la instalación, se observaron algunas burbujas en el agua de mar (Figura 6.10) debido, probablemente, a que el  $CO_2$  no se había liberado del todo, por lo que el porcentaje de biodegradabilidad calculado fue ligeramente inferior al real.



Figura 6.10. Desmontaje del ensayo de biodegradabilidad en interfaz mar-sedimento

### 6.3.1.2.1. Biodegradabilidad

En la Figura 6.11 se muestran las curvas de biodegradabilidad media obtenidas a partir de las valoraciones realizadas. Además, por cada curva se muestra un punto en último lugar que hace alusión al resultado final del ensayo ya que, como se detalló en la descripción, el día antes de concluir el ensayo se añadieron 5 mL de HCl que liberó el CO<sub>2</sub> acumulado en el entorno, produciéndose un aumento significativo en la biodegradabilidad.

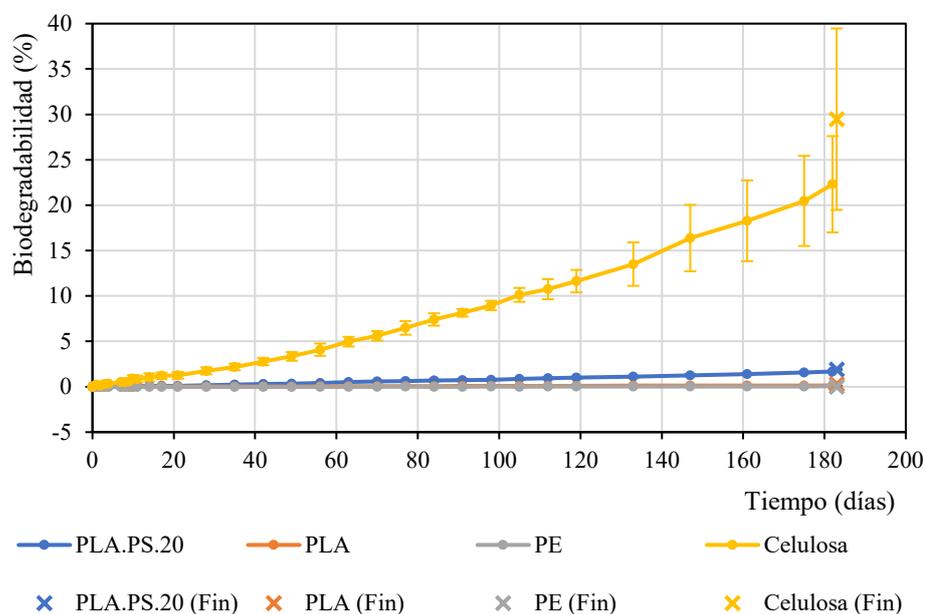


Figura 6.11. Biodegradabilidad alcanzada en el ensayo de biodegradabilidad en interfaz mar-sedimento

Tras analizar los resultados, se observó que, para el caso de los controles positivos, es decir, los tarros que contenían celulosa, se consiguió una biodegradabilidad de  $29,47 \pm 10,00\%$ . Aunque este porcentaje es menor del esperado, hay que reseñar que la liberación de CO<sub>2</sub> seguía con una

tendencia al alza cuando se desmontó el ensayo por lo que, de haber continuado, la biodegradabilidad conseguida hubiera sido mayor. Otra particularidad de la curva obtenida para la celulosa es que la desviación aumentó a medida que transcurrió el tiempo de ensayo, evidenciando que los entornos evolucionaron ligeramente diferentes en los 3 casos, aunque con una tendencia similar.

Dada la diferencia de escala entre los valores de biodegradabilidad de la celulosa frente al de resto de muestras, fue necesario graficar con un rango menor los valores de biodegradabilidad. Por este motivo, en la Figura 6.12, se representan los resultados de biodegradabilidad sin el control positivo.

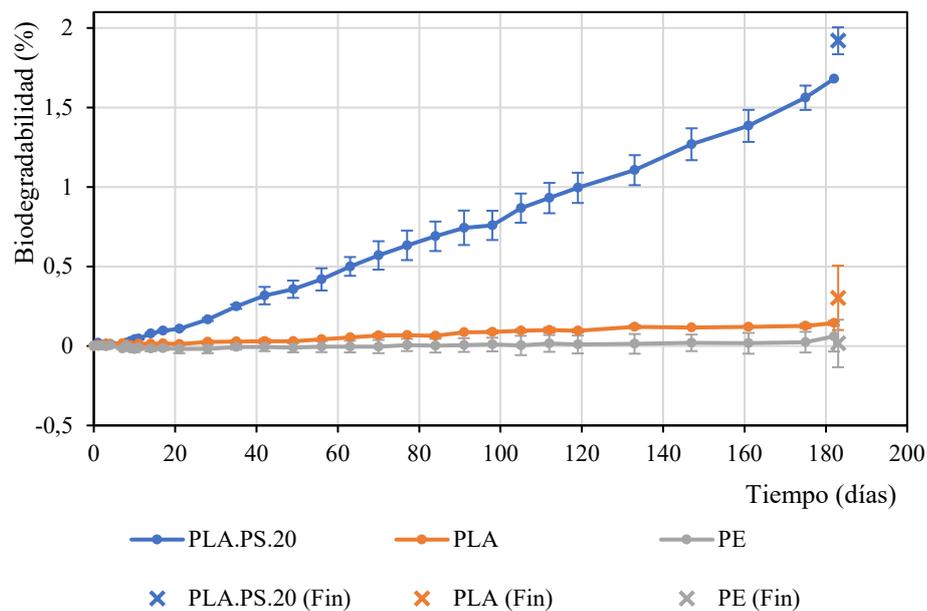


Figura 6.12. Biodegradabilidad alcanzada en el ensayo de biodegradabilidad en interfaz mar-sedimento (sin control positivo)

En este caso, se puede concluir que la adición de fibras al PLA facilita la biodegradación en el medio marino, al igual que ocurrió en el ensayo de desintegración, alcanzando durante los 6 meses que duró el ensayo un porcentaje de biodegradabilidad de  $1,92 \pm 0,08\%$ . Al igual que en el caso de la celulosa, la liberación de  $\text{CO}_2$  continuaba con una tendencia al alza por lo que, de haber continuado, probablemente hubiera sido mayor. En el caso de la matriz sola, vemos que la biodegradabilidad que alcanza es bastante baja ( $0,30 \pm 0,20\%$ ) aunque ligeramente superior a la del control negativo cuyo valor al final del ensayo es  $0,02 \pm 0,15\%$ , llegando a estar por debajo de 0% en algunos casos debido, probablemente, a errores experimentales cometidos durante la preparación y valoración de las disoluciones.

Aunque los resultados obtenidos de biodegradabilidad del PLA.PS.20 en la interfaz agua de mar-sedimento son bastante bajos, hay que destacar que se utilizaron trozos de probetas inyectadas de dimensiones bastante superiores a las que se suelen utilizar en este tipo de ensayo. Esto se traduce

en que se requerirá mucho más tiempo para conseguir biodegradar el material frente a un material con un espesor mucho menor que permitiera un mayor contacto de la superficie con el entorno.

### 6.3.1.2.2. Inspección visual

Tras concluir el ensayo, no se apreciaron variaciones a simple vista de las piezas introducidas en el ensayo. Por este motivo, se analizaron utilizando el microscopio óptico para tratar de localizar algún defecto que pudiera haber aparecido. En el caso del PLA.PS.20, se observaron algunas pequeñas grietas poco profundas como las que se muestran en la Figura 6.13a. Sin embargo, en el caso del PLA, no se apreció ninguna diferencia significativa.

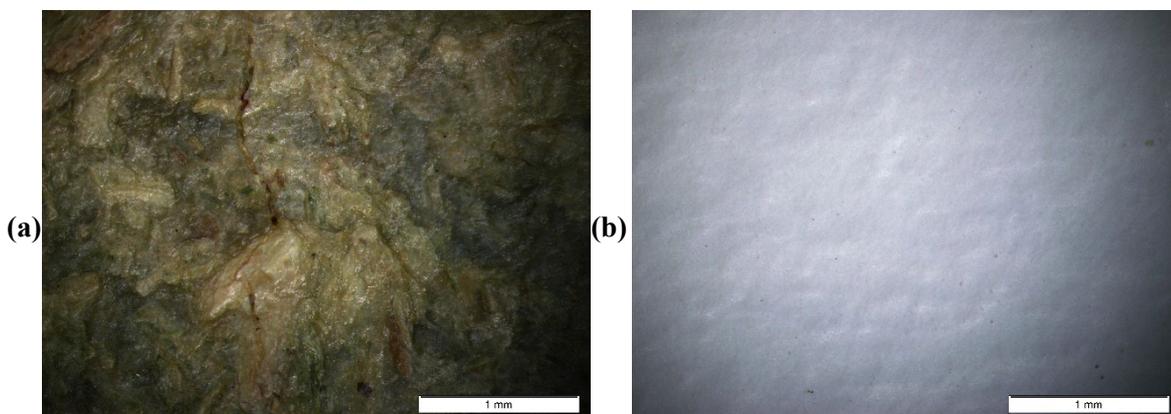


Figura 6.13. Imágenes del microscopio tras ensayo de biodegradabilidad marina interfaz mar-sedimento: (a) PLA.PS.20; (b) PLA

### 6.3.1.2.3. Pérdida de masa

La pérdida de masa se determinó como la diferencia entre la masa inicial de las muestras y la masa tras someterlas al ensayo y dejarlas secar durante 24 h a 50 °C. En el caso de los filtros de celulosa que se introdujeron en los tarros de control positivo, fue imposible extraerlos sin romperlos. De todas formas, se intentó rescatar al máximo posible, pero a la hora de lavarlo se deshizo por lo que no se pudo determinar su masa final. En la Tabla 6.8 se muestran los resultados obtenidos. En el caso de la pérdida de masa promedio de cada tarro, esta se calculó a partir de las pérdidas de masa obtenidas en cada muestra introducida en el tarro.

Tabla 6.8. Resultados de pérdida de masa del ensayo de biodegradabilidad interfaz mar-sedimento

Recipiente	Designación	Pérdida de masa (%)	Pérdida de masa promedio (%)
1	PLA.PS.20-1	2,28 ± 0,12	2,79 ± 0,66
2	PLA.PS.20-2	3,03 ± 0,54	
3	PLA.PS.20-3	3,07 ± 0,91	
4	PLA-1	0,05 ± 0,02	0,01 ± 0,04
5	PLA-2	0,01 ± 0,02	
6	PLA-3	-0,03 ± 0,02	
10	Negativo-1	-0,01 ± 0,02	-0,01 ± 0,02
11	Negativo-2	-0,01 ± 0,01	
12	Negativo-3	-0,02 ± 0,03	
13	Positivo-1	-	-
14	Positivo-2	-	
15	Positivo-3	-	

La pérdida de masa es proporcional al porcentaje de biodegradabilidad alcanzado ya que, tanto en el caso de la pérdida de masa del PLA y el PE (negativo) se ve que es bastante próxima a 0. De hecho, en algunos casos hasta se obtuvieron valores negativos debido a posibles restos de sedimentos presentes en las muestras. Sin embargo, en el caso del PLA.PS.20 sí se consiguió degradar un poco el material alcanzando un 2,79% de pérdida de masa.

#### 6.3.1.2.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Para el análisis térmico, se utilizó la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) descrita en el apartado 3.4.1 en el que se realizaron 3 réplicas tanto del composite como de la matriz. Para cada réplica se utilizaron piezas de diferentes recipientes, tratando de obtener unos resultados más representativos. En la Tabla 6.9 se muestran los resultados obtenidos tras el análisis de las curvas, además de los valores de referencia de los composites no sometidos al ensayo de biodegradabilidad. Al tratarse de muestras de PLA INZEA®F29 HT10, con la rampa de calentamiento de 10 °C/min aparecen dos picos superpuestos durante el segundo calentamiento por lo que se obtuvieron 2 temperaturas de fusión. Los dos picos característicos de esta matriz, así como los valores de referencia utilizados aquí, se detallaron en el apartado 5.6.3. del capítulo 5. En este caso, la terminación BM hace alusión a las muestras tras el ensayo de biodegradabilidad marina.

Tabla 6.9. Resultados de DSC tras ensayo de biodegradabilidad interfaz mar-sedimento

Muestra	Enfriamiento			2° Calentamiento		X <sub>c</sub> (%)
	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	
PLA.PS.20	105,6 ± 3,6	-27,7 ± 2,9	44,5 ± 0,2	154,6 ± 4,4 162,0 ± 3,7	31,0 ± 2,1	41,6 ± 2,9
PLA.PS.20.BM	112,7 ± 0,2	-26,2 ± 3,2	41,8 ± 0,6	168,8 ± 0,9 175,3 ± 0,9	29,5 ± 3,0	39,7 ± 4,1
PLA	114,1 ± 1,1	-38,0 ± 3,9	44,8 ± 0,4	166,4 ± 0,7 172,8 ± 0,7	42,4 ± 2,5	45,6 ± 2,6
PLA.BM	113,3 ± 1,2	-30,3 ± 2,3	43,9 ± 0,3	168,1 ± 1,1 174,4 ± 0,9	34,5 ± 2,7	37,1 ± 2,9

En el caso del PLA.PS.20 se observó un aumento de la temperatura de cristalización y de fusión y una disminución de la temperatura de transición vítrea tras estar sometida al proceso de degradación. Por su parte, en el caso del PLA, no se apreciaron diferencias significativas en las temperaturas, pero sí una disminución de la entalpía de cristalización y de fusión, con la consiguiente disminución del grado de cristalinidad del material.

## 6.3.2. Biodegradabilidad en sedimento

### 6.3.2.1. Descripción del ensayo

En el ensayo de biodegradabilidad en sedimento, se pretende evaluar el nivel de degradación de las piezas al quedar enterradas en el fondo marino, cubiertas íntegramente por sedimentos marinos. Para ello, se ha tomado como referencia el ensayo realizado por Tosin et al. [11] que a su vez se basa en la norma UNE-EN ISO 16292, sustituyendo el residuo sólido sintético por arena húmeda.

Para realizar el ensayo se dispuso de dos recipientes de 62 x 45 x 18 cm con tapa, donde se introdujeron 8,2 kg de sedimento arenoso con una humedad aproximada del 20%. Al igual que en el ensayo de biodegradabilidad en interfaz agua de mar-sedimento, el sedimento arenoso fue extraído por debajo de la línea de agua base en los días previos al inicio del ensayo, en concreto 3 días antes, y se almacenaron en nevera a 4 °C.

El material a evaluar fue el composite con matriz biodegradable y mayor porcentaje de fibra conseguido (PLA.PS.20) y también se analizó el PLA sin reforzar para poder comparar cómo afectaba la fibra a la biodegradación. En cada uno de los recipientes se enterraron 18 probetas de tracción y 18 probetas de flexión: en una misma caja se enterraron todas las probetas de PLA.PS.20 y en la otra caja todas las probetas de PLA tal y como se muestra en la Figura 6.14.

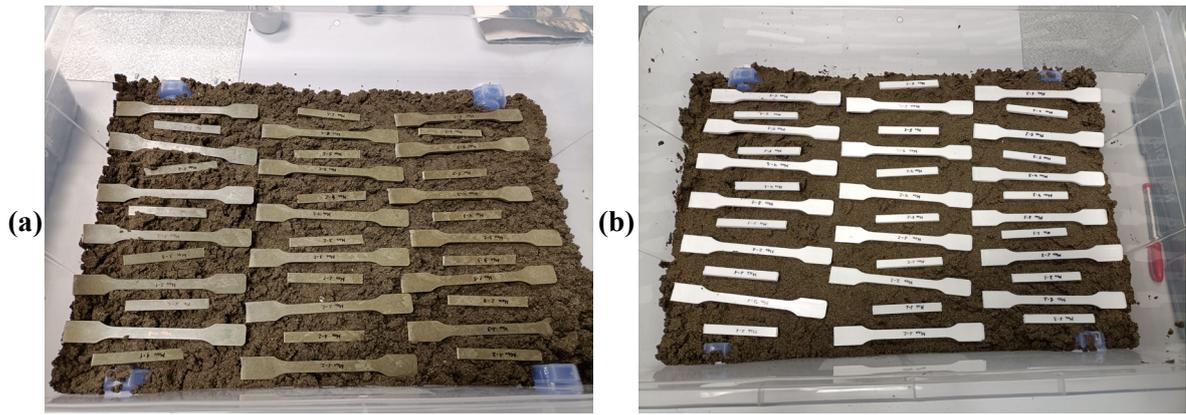


Figura 6.14. Probetas dispuestas para el ensayo de biodegradabilidad marina en sedimento: (a) PLA:PS:20; (b) PLA

Mensualmente, se extrajo una triada de probetas de cada tipo pesando previamente el contenido de la caja y añadiendo agua destilada hasta restablecer la humedad inicial del sedimento arenoso. Para tratar de verificar la biodegradabilidad, se pesaron las probetas previamente secadas en estufa a 50 °C durante al menos 24 h antes y después del ensayo para determinar la pérdida de masa. Además, se realizó una inspección visual de las muestras empleando el microscopio óptico como se describe en el apartado 3.3, se determinaron las propiedades tanto a tracción siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.5.1, como a flexión siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.5.2, y se caracterizó térmicamente mediante ensayos de DSC como se describió en el apartado 3.4.1.

### 6.3.2.2. Resultados

Durante la ejecución del ensayo, al realizar el mantenimiento de forma mensual, y estar el ensayo en condiciones de temperatura y humedad controladas, las pérdidas de humedad fueron bastante constantes, siendo aproximadamente un 25% de la humedad inicial. En todos los casos se restableció hasta el valor de humedad inicial. El resto del ensayo transcurrió sin incidencias reseñables.

#### 6.3.2.2.1. Inspección visual

Tras desenterrar y lavar las probetas, se procedió a la inspección visual. En la Figura 6.5 se muestra una recopilación de las imágenes tomadas a las probetas de PLA:PS:20 mensualmente. Como se puede apreciar, desde el primer mes comenzaron a verse algunos desperfectos, siendo evidente la presencia de grietas a partir del tercer mes.

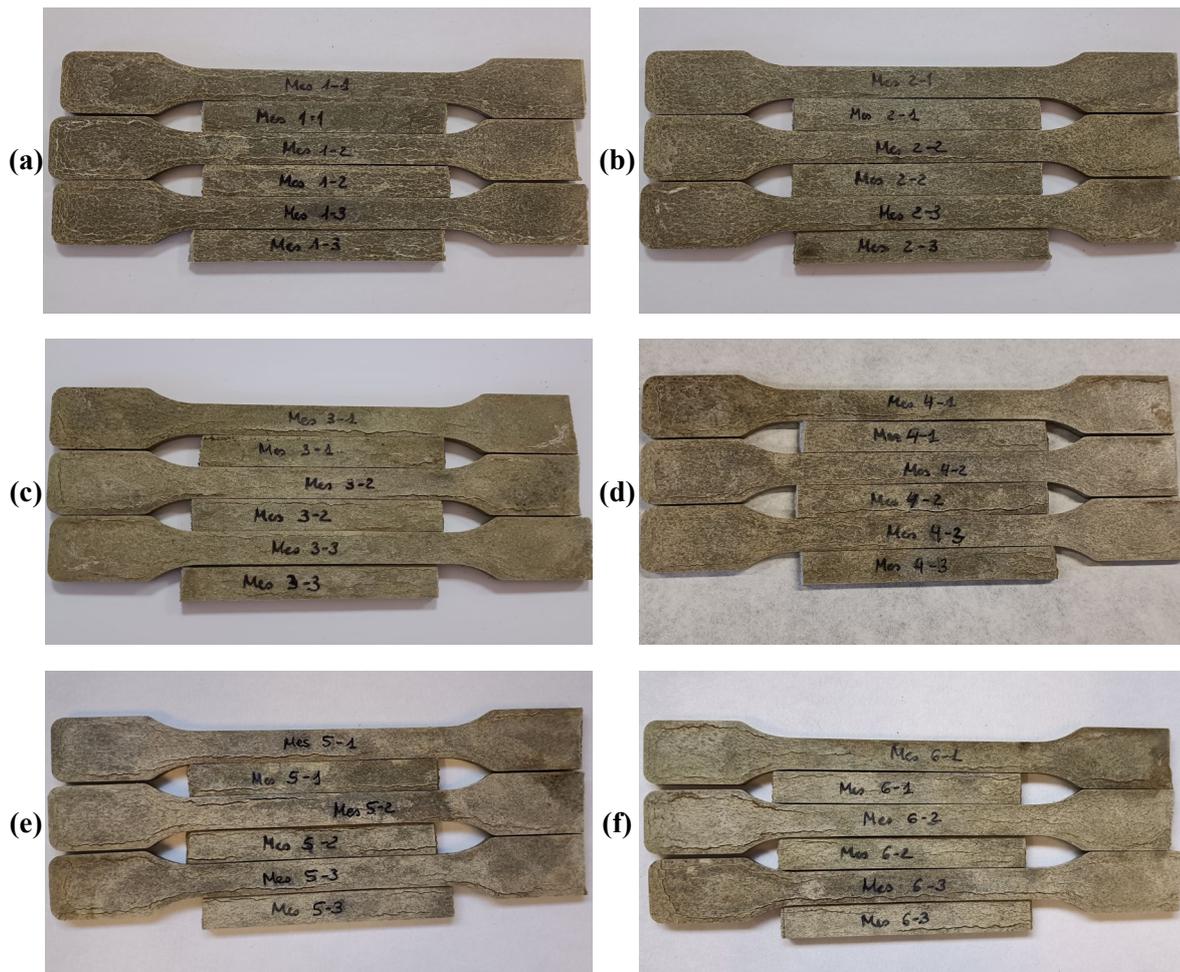


Figura 6.15. Imágenes de las probetas de PLA.PS.20 sometidas al ensayo de biodegradabilidad marina en sedimento: (a) mes 1; (b) mes 2; (c) mes 3; (d) mes 4; (e) mes 5; (f) mes 6

En el caso de las probetas de PLA, no se apreció ninguna modificación a simple vista en las probetas. Por este motivo, se observaron en el microscopio, obteniéndose las imágenes que se muestran en la Figura 6.16. Durante el primer mes no se observó ninguna modificación en las probetas, pero a partir del segundo mes se observaron erosiones en algunos puntos superficiales, probablemente debido a la abrasión de la arena utilizada como sedimento marino.

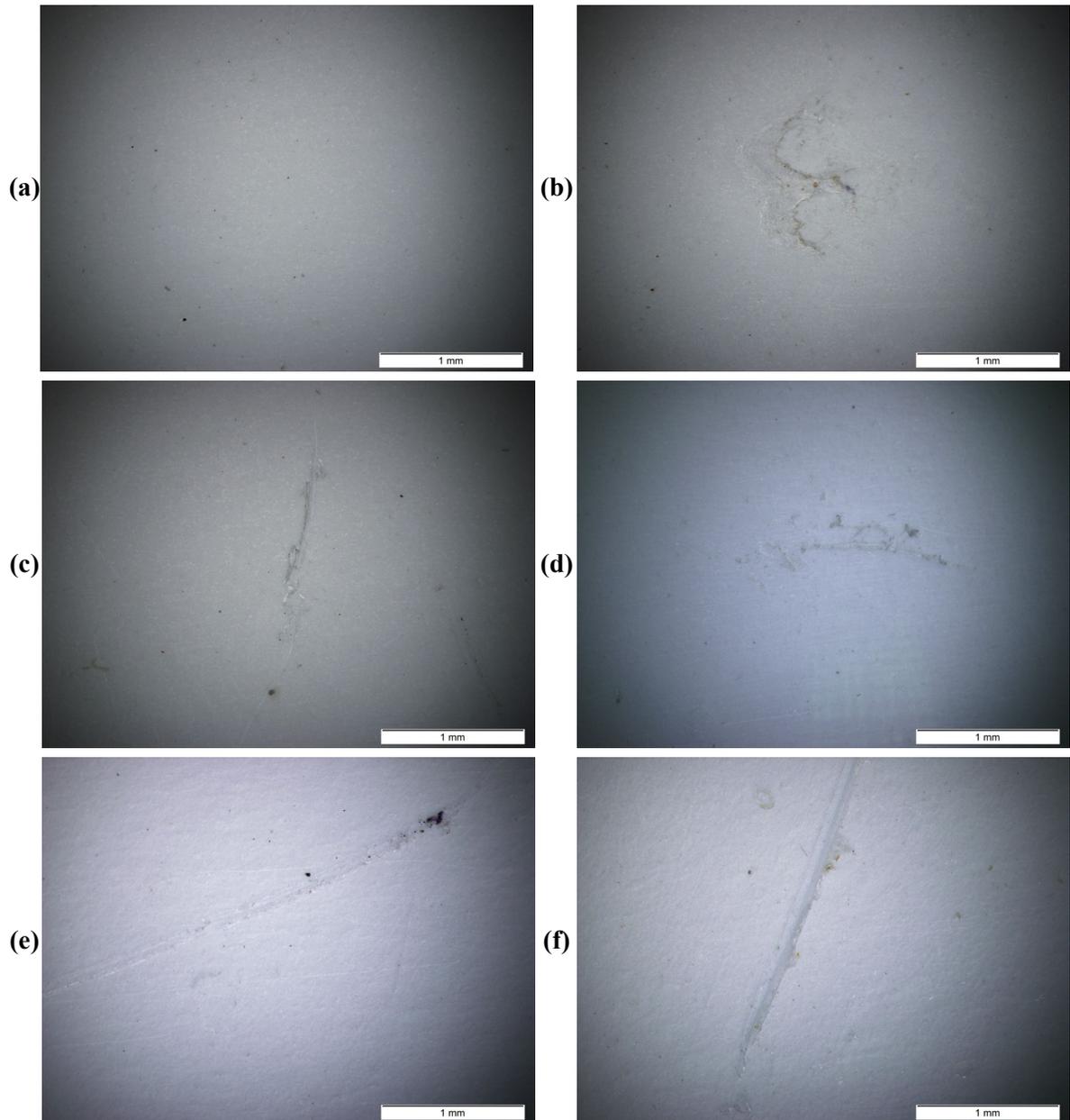


Figura 6.16. Imágenes del microscopio de las probetas de PLA sometidas al ensayo de biodegradabilidad marina en sedimento: (a) mes 1; (b) mes 2; (c) mes 3; (d) mes 4; (e) mes 5; (f) mes 6

#### 6.3.2.2.2. Pérdida de masa

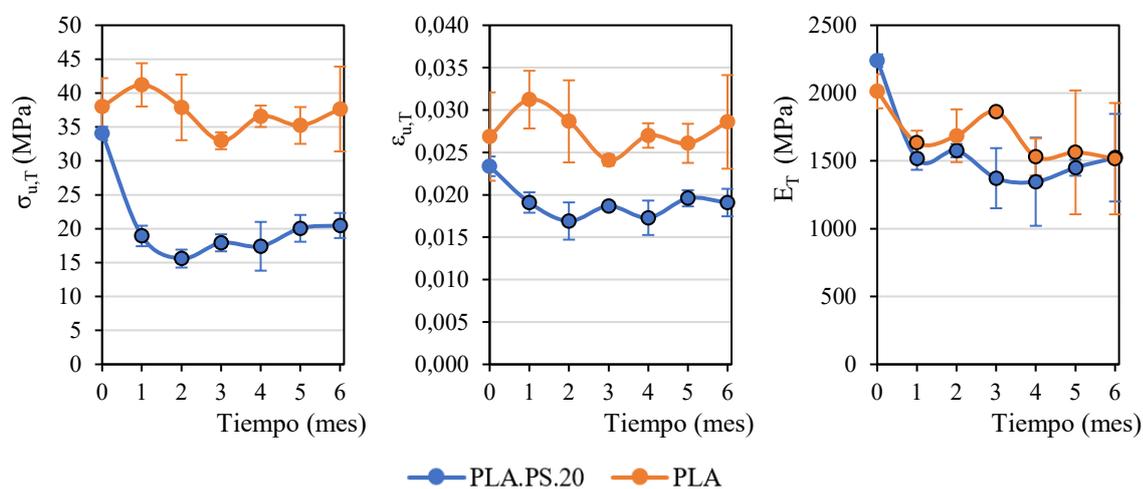
La pérdida de masa de las probetas en cada mes de ensayo es la que se recoge en la Tabla 6.10. Al igual que ocurrió con el ensayo de biodegradabilidad en interfaz mar-sedimento, en el caso del PLA, no se perdió masa durante el ensayo. Es más, en algunos casos este valor fue negativo, asociándose a una ganancia de peso debido a posibles residuos del ensayo que se quedaron en las probetas. Respecto al composite PLA.PS.20, se apreció una ligera pérdida de masa a medida que transcurrieron los meses de ensayo.

Tabla 6.10. Resultados de pérdida de masa del ensayo de biodegradabilidad marina en sedimento

Mes	Pérdida de masa (%)	
	PLA.PS.20	PLA
1	0,72 ± 0,42	0,04 ± 0,04
2	1,82 ± 0,24	0,04 ± 0,02
3	1,88 ± 0,42	-0,16 ± 0,02
4	2,52 ± 0,29	0,05 ± 0,02
5	2,89 ± 0,63	0,15 ± 0,76
6	3,56 ± 0,76	-0,06 ± 0,02

### 6.3.2.2.3. Propiedades mecánicas

Como ya se comentó, las probetas extraídas de PLA y PLA.PS.20 cada mes se sometieron a ensayos a tracción y a flexión. Para facilitar la comparación, los resultados se graficaron frente al tiempo, destacando aquellos casos en los que el estudio estadístico, realizado conforme a lo descrito en el apartado 3.7, reveló que existían diferencias significativas con respecto al mes 0, es decir, a las piezas obtenidas sin ser sometidas al ensayo de desintegración. En el caso del ensayo a tracción, los resultados de tensión máxima a tracción ( $\sigma_{T \max}$ ), deformación a tensión máxima ( $\varepsilon_{T, \sigma_{\max}}$ ) y módulo de elasticidad a tracción ( $E_T$ ) se muestran en la Figura 6.17.



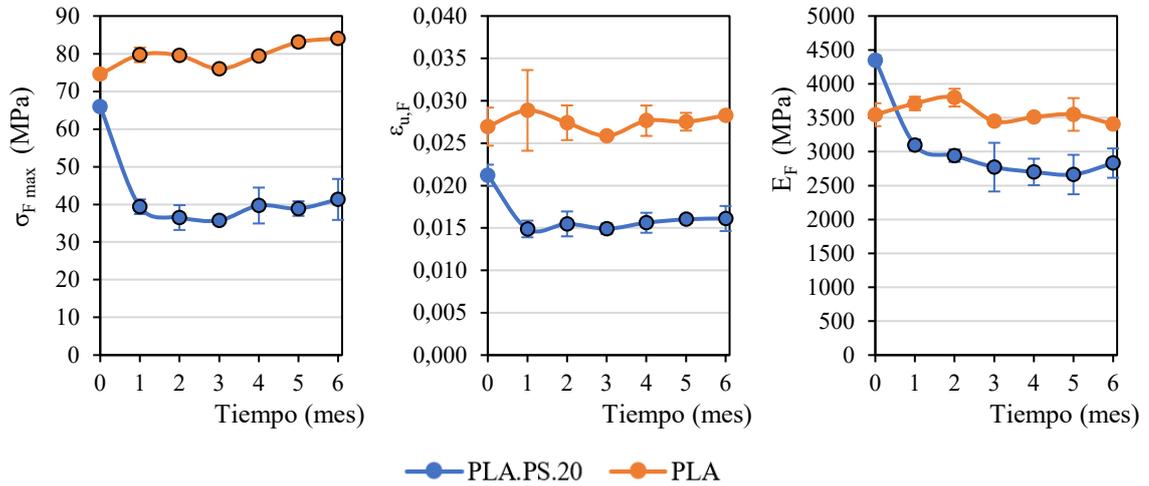
● Diferencias significativas con respecto a PLA.PS.20 en mes 0; ● Diferencias significativas con respecto a PLA en mes 0.

Figura 6.17. Propiedades a tracción de las piezas sometidas al ensayo de biodegradabilidad marina en sedimento

En el caso del PLA.PS.20, todas las propiedades a tracción disminuyeron tras estar un mes enterradas en sedimento marino. Esto se corresponde con los desperfectos observados en la probeta tras observar las grietas que aparecieron. Por otro lado, coincidiendo con la inspección visual del PLA, no se apreciaron diferencias significativas en las propiedades a tracción de las piezas salvo una

menor rigidez acorde a la disminución del módulo elástico. En este último caso, la reducción del módulo elástico fue mayor en el caso del composite que en la matriz sin fibra.

Para el caso del ensayo a flexión de las muestras extraídas, los resultados de tensión máxima a flexión ( $\sigma_{F\ max}$ ), deformación a tensión máxima ( $\epsilon_{u,F\ \sigma_{max}}$ ) y módulo de elasticidad a flexión ( $E_F$ ) se muestran en la Figura 6.18.



● Diferencias significativas con respecto a PLA.PS.20 en mes 0; ● Diferencias significativas con respecto a PLA en mes 0.

Figura 6.18. Propiedades a flexión de las piezas sometidas al ensayo de biodegradabilidad marina en sedimento

Tras estar sometidas al ensayo de biodegradabilidad en sedimento, las propiedades a flexión de las probetas de PLA.PS.20, al igual que ocurrió en el ensayo a tracción, disminuyeron tras el primer mes del ensayo. Por su parte, las muestras de PLA no denotan diferencias significativas, salvo en la resistencia a flexión, donde se observa un ligero aumento a medida que transcurre el ensayo.

### 6.3.2.2.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Para terminar de comprender la degradación sufrida por el material, se realizó una caracterización térmica utilizando el ensayo de calorimetría diferencial de barrido (DSC) siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.4.1. En este caso, se analizó una única muestra de PLA y PLA.PS.20 de las desenterradas mensualmente. En la Tabla 6.11 y en la Tabla 6.12 se muestran los resultados obtenidos para el composite (PLA.PS.20) y la matriz sin refuerzo (PLA), respectivamente. Al igual que se detalló en el apartado 5.6.3, en la curva del segundo calentamiento se obtuvieron 2 picos superpuestos por lo que se detallaron ambos valores picos.

Tabla 6.11. Resultados de los ensayos en DSC de probetas de PLA.PS.20 procedentes del ensayo de biodegradabilidad marina en sedimento

Mes	Enfriamiento		2° Calentamiento			X <sub>c</sub> (%)
	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	
0	105,6	-27,7	44,5	154,6 / 162,0	31,0	41,6
1	113,7	-23,0	41,8	168,2 / 174,3	26,6	35,7
2	112,7	-26,1	40,9	169,6 / 175,4	27,7	37,3
3	113,1	-27,4	41,4	168,4 / 173,8	31,3	42,1
4	113,0	-24,1	41,0	168,9 / 175,1	28,0	37,6
5	112,9	-28,3	40,9	169,1 / 174,9	32,5	43,7
6	112,5	-28,2	41,1	169,2 / 175,4	31,1	41,9

Para el caso de las probetas de PLA.PS.20, en el mes 1 se observó un aumento de la temperatura de cristalización y de fusión, así como una disminución de la temperatura de transición vítrea. En el resto de los meses no se apreciaron diferencias reseñables al comparar los resultados con los obtenidos para el mes 1.

Tabla 6.12. Resultados de los ensayos en DSC de probetas de PLA procedentes del ensayo de biodegradabilidad marina en sedimento

Mes	Enfriamiento		2° Calentamiento			X <sub>c</sub> (%)
	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	
0	114,1	-38,0	44,8	166,4 / 172,8	42,4	45,6
1	113,4	-36,2	43,7	167,2 / 174,0	40,3	43,3
2	114,2	-28,1	44,4	167,5 / 174,1	33,5	36,1
3	114,5	-28,1	44,2	168,8 / 175,1	31,3	33,6
4	113,2	-35,2	44,2	167,4 / 174,1	37,9	40,8
5	115,3	-31,1	43,5	169,7 / 175,9	36,1	38,8
6	113,4	-33,4	44,0	167,6 / 174,2	36,5	39,3

Por su parte, en los resultados obtenidos para las muestras de PLA, no se apreciaron diferencias reseñables en las temperaturas de cristalización y fusión, al igual que tampoco varió la temperatura de transición vítrea tras permanecer enterradas 6 meses en sedimento marino. Por su parte, sí se apreció una reducción del grado de cristalinidad del material, relacionado con la difusión del agua en el interior de las cadenas poliméricas [12].

#### 6.4. Envejecimiento higrotérmico

La vida útil de un material depende de la duración de las propiedades relevantes del mismo. Por este motivo, evaluar cómo se degradan las propiedades del material debido a la exposición

ambiental es de gran utilidad para conocer las posibles aplicaciones de este. Para ello, se realizó un ensayo de envejecimiento higrotérmico sometiendo el material a cambios de temperatura y humedades que simulasen un envejecimiento acelerado del material.

### 6.4.1. Descripción del ensayo

El ensayo de envejecimiento higrotérmico se diseñó acorde a la norma UNE-EN IEC 60068-2-38:2021 [13] acerca de ensayos ambientales: Ensayo cíclico compuesto de temperatura y humedad. En este caso, los materiales a los que se realizó el ensayo fueron aquellos composites inyectados en los que se utilizó PLA INZEA<sup>®</sup>F29 HT 10 (PLA) como matriz y un 20% de fibra, tanto sin tratamiento (PLA.PS.20) como con los tratamientos empleados durante el desarrollo de esta tesis: tratamiento alcalino al 4% (PLA.PSt.20) y al 2% (PLA.PSt.a.20), tratamiento con ácido acético (PLA.PSt.b.20), tratamiento con silano (PLA.PSt.c.20) y el tratamiento combinado alcalino y silano (PLA.PSt.d.20). Además, para tener una referencia, también se realizó el ensayo con la matriz sin refuerzo como referencia (PLA). Las probetas utilizadas fueron tanto para realizar ensayos a flexión como a tracción.

El ensayo se desarrolló utilizando la cámara climática modelo TS-STH-E155 del fabricante DAIHAN Scientific. Para ello, se dispusieron las probetas en las bandejas sin apilarlas (Figura 6.19) para asegurar que el material estuviera a las condiciones de temperatura y humedad de forma lo más homogénea posible. Inicialmente, se configuró la cámara climática para que realizara una primera etapa de acondicionamiento a 25 °C y un 30% de humedad. Tras este tiempo comenzó el ensayo que está dividido en dos etapas: una primera etapa con 5 ciclos iguales y una segunda etapa con 4 ciclos iguales. La descripción de cada etapa se detalla en la Tabla 6.13.



Figura 6.19. Distribución de las probetas en la cámara climática

Tabla 6.13. Detalle de las etapas del ensayo higrotérmico

<b>Etapas</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Humedad (%)</b>	<b>Tiempo (hh:mm)</b>	<b>Nº de veces que se repite</b>
Acondicionamiento	25	30	24:00	1
Etapa 1	1	25	00:30	5
	2	65	02:00	
	3	65	03:30	
	4	25	02:00	
	5	25	00:30	
	6	65	02:00	
	7	65	03:30	
	8	25	02:00	
	9	25	02:00	
	10	-10	00:30	
	11	-10	03:00	
	12	25	00:30	
	13	25	02:00	
Etapa 2	1	65	02:00	4
	2	65	03:30	
	3	25	02:00	
	4	25	00:30	
	5	65	02:00	
	6	65	03:30	
	7	25	02:00	
	8	25	08:30	

Tras someter las probetas al ensayo de envejecimiento higrotérmico, se evaluó la pérdida de propiedades mecánicas mediante ensayos a tracción y a flexión siguiendo el procedimiento descrito en los apartados 3.5.1 y 3.5.2, respectivamente, y las propiedades térmicas mediante ensayo de DSC siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.4.1. En todos los casos, los resultados obtenidos se compararon con el mismo material caracterizado en el capítulo 5. Cabe destacar que también se evaluó la posible pérdida de masa del material. Al no sufrir modificaciones de masa antes y después del ensayo no se incluyeron entre los parámetros caracterizados.

## 6.4.2. Resultados

### 6.4.2.1. Propiedades mecánicas

Como se mencionó anteriormente, se evaluaron las propiedades mecánicas, tanto a tracción como a flexión de los composites tras estar en la cámara climática y se compararon con los resultados

obtenidos en el capítulo 5 para esas formulaciones. Para cada combinación se realizó un mínimo de 10 réplicas de cada ensayo. En la Tabla 6.14 se muestran los resultados del ensayo a tracción. En el caso de los resultados obtenidos tras el paso por cámara climática se incluyó la terminación CC. A modo de ejemplo, el composite de PLA con un 20% de fibra sin tratar antes de someterse al ensayo higrotérmico es PLA.PS.20, mientras que tras el ensayo se denominó PLA.PS.20.CC.

Tabla 6.14. Resultados de los ensayos a tracción de probetas sometidas al ensayo de envejecimiento higrotérmico

Composite	$\sigma_{u,T}$ (MPa)	$\epsilon_{u,T}$	$E_T$ (MPa)	$\sigma_{y,T}$ (MPa)
PLA.PS.20	34,05 ± 0,98	0,0234 ± 0,0012	2239,37 ± 46,00	14,44 ± 1,39
PLA.PS.20.CC	32,74 ± 1,04*	0,0270 ± 0,0016*	1660,72 ± 154,53*	11,74 ± 0,31*
PLA.PSt.20	35,15 ± 0,58	0,0276 ± 0,0009	1703,52 ± 195,98	15,81 ± 2,13
PLA.PSt.20.CC	36,03 ± 0,27*	0,0295 ± 0,0006*	1728,20 ± 138,77	11,72 ± 0,57*
PLA.PSta.20	35,21 ± 1,46	0,0263 ± 0,0020	1899,38 ± 23,11	12,37 ± 1,65
PLA.PSta.20.CC	34,49 ± 0,27	0,0292 ± 0,0008*	1698,48 ± 84,23*	11,43 ± 0,62
PLA.PStb.20	32,94 ± 0,91	0,0262 ± 0,0010	1610,23 ± 89,45	20,45 ± 7,51
PLA.PStb.20.CC	32,20 ± 0,54*	0,0279 ± 0,0012*	1698,32 ± 97,33	11,86 ± 0,72*
PLA.PStc.20	33,86 ± 0,34	0,0257 ± 0,0009	1551,24 ± 79,98	27,92 ± 7,12
PLA.PStc.20.CC	34,09 ± 0,21	0,0278 ± 0,0004*	1712,32 ± 71,11*	12,76 ± 1,42*
PLA.PStd.20	34,69 ± 0,71	0,0269 ± 0,0008	1646,31 ± 95,84	24,65 ± 7,75
PLA.PStd.20.CC	37,12 ± 0,23*	0,0293 ± 0,0006*	1752,11 ± 138,72	13,25 ± 0,41*
PLA	38,03 ± 4,17	0,0269 ± 0,0052	2013,72 ± 126,19	15,66 ± 2,58
PLA.CC	39,82 ± 2,06	0,0296 ± 0,0025	1618,80 ± 100,76*	9,53 ± 0,81*

\*Diferencias significativas con respecto al composite sin introducir en cámara climática.

Aunque tras realizar el test estadístico descrito en el apartado 3.7 se apreciaron diferencias significativas en algunos casos, las variaciones no fueron muy elevadas. Centrándose en la resistencia a tracción, en el caso del composite con fibra sin tratar (PLA.PS.20) se observó una disminución del 3,8%, mientras que en el caso del composite con fibra tratada con sosa y silano (PLA.PStd.20) se obtuvo una mejora del 7,0% tras estar sometido a los ciclos de temperatura y humedad. Respecto a la deformación a tensión máxima, en todos los casos aumentó ligeramente tras el ensayo de envejecimiento higrotérmico, salvo en el caso de la matriz sin refuerzo, al contrario de lo que ocurre con el límite elástico que decae en todos los casos. Finalmente, el módulo de elasticidad aumentó ligeramente en todos los casos, salvo en el composite con fibra sometida a tratamiento alcalino (PLA.PSta.20) y con fibra sin tratar (PLA.PS.20), que disminuyó. La reducción más significativa recae en el caso del composite PLA.PS.20 con un 25,8%.

Por otro lado, los resultados obtenidos tras el ensayo a flexión se muestran en la Tabla 6.15. Al igual que en los resultados a tracción, se designó con la terminación CC a las muestras sometidas al ensayo de envejecimiento higrotérmico. En este caso, las mayores diferencias se pudieron observar

para la resistencia a flexión, en el caso del composite reforzado con fibra con tratamiento alcalino 4% (PLA.PSt.20) que aumentó un 4,0%, con fibra de tratamiento combinado alcalino - silano (PLA.PStd.20), que aumentó un 5,1% y en el caso del PLA sin refuerzo, que aumentó un 7,0%. Respecto a la deformación a tensión máxima, no se apreciaron diferencias significativas tras el paso por la cámara climática en ninguno de los composites. Por su parte, se obtuvieron variaciones en el módulo elástico a flexión, disminuyendo un 10,2% en el PLA.PS.20 y aumentando un 3,1% y un 2,5% en el caso del PLA.PSta.20 y del PLA.PStc.20, respectivamente.

Tabla 6.15. Resultados de los ensayos a flexión de probetas sometidas al ensayo de envejecimiento higrotérmico

Composite	$\sigma_{u,F}$ (MPa)	$\epsilon_{u,F}$	$E_F$ (MPa)	$\sigma_{y,F}$ (MPa)
PLA.PS.20	65,91 ± 1,08	0,0212 ± 0,0013	4347,35 ± 72,33	59,13 ± 1,63
PLA.PS.20.CC	64,00 ± 1,15*	0,0211 ± 0,0012	3905,74 ± 22,81*	59,02 ± 0,49
PLA.PSt.20	68,85 ± 0,38	0,0245 ± 0,0018	4132,25 ± 311,42	60,30 ± 2,00
PLA.PSt.20.CC	71,62 ± 0,92*	0,0247 ± 0,0009	4165,66 ± 48,60	61,22 ± 2,36
PLA.PSta.20	69,16 ± 1,30	0,0235 ± 0,0014	4132,69 ± 21,54	61,61 ± 1,52
PLA.PSta.20.CC	68,06 ± 1,60	0,0238 ± 0,0011	4263,38 ± 58,68*	56,98 ± 1,72*
PLA.PStb.20	63,95 ± 1,29	0,0228 ± 0,0017	3909,54 ± 276,56	54,19 ± 1,81
PLA.PStb.20.CC	63,06 ± 0,99	0,0220 ± 0,0011	4036,18 ± 44,19	53,43 ± 1,60
PLA.PStc.20	65,02 ± 1,25	0,0226 ± 0,0013	3969,51 ± 146,29	59,01 ± 2,26
PLA.PStc.20.CC	65,40 ± 0,76	0,0224 ± 0,0009	4072,35 ± 35,53*	57,99 ± 1,26
PLA.PStd.20	67,03 ± 0,64	0,0248 ± 0,0013	3984,46 ± 198,10	58,71 ± 1,78
PLA.PStd.20.CC	70,42 ± 1,49*	0,0244 ± 0,0015	4086,38 ± 65,66	61,08 ± 2,26*
PLA	74,56 ± 1,11	0,027 ± 0,0022	3545,09 ± 168,66	69,28 ± 3,07
PLA.CC	79,78 ± 1,95*	0,0262 ± 0,0014	3592,95 ± 48,21	75,67 ± 1,38*

\*Diferencias significativas con respecto al composite sin introducir en cámara climática.

#### 6.4.2.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Como ya se mencionó anteriormente, se realizaron ensayos de DSC para determinar la influencia del envejecimiento higrotérmico en las propiedades térmicas del material. Para cada formulación de composite ensayado se realizaron 2 réplicas, obteniendo los resultados detallados en la Tabla 6.16. En dicha tabla también se muestran los resultados de los composites antes de someterse a los ensayos determinados en el apartado 5.6.3. Para diferenciar los resultados antes y después del ensayo, se incluyó la terminación CC a la nomenclatura del composite que fue introducido en la cámara climática. Finalmente, destacar que, como se mostró en la Figura 5.26, en la curva del segundo calentamiento aparecieron 2 picos superpuestos por lo que se detallaron las dos temperaturas de fusión.

Tabla 6.16. Resultados de los ensayos de DSC de los composites sometidos al envejecimiento higrotérmico

Composites	Enfriamiento			2° Calentamiento		X <sub>c</sub> (%)
	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	
PLA.PS.20	105,6 ± 3,6	-27,7 ± 2,9	44,5 ± 0,2	154,6 ± 4,4 162,0 ± 3,7	31,0 ± 2,1	41,6 ± 2,9
PLA.PS.20.CC	119,1 ± 0,3	-27,7 ± 2,9	41,9 ± 0,5	167,9 ± 0,7 172,1 ± 0,2	31,5 ± 2,9	42,4 ± 3,9
PLA.PSt.20	113,9 ± 0,6	-30,7 ± 2,0	43,6 ± 0,5	166,1 ± 0,3 172,1 ± 0,7	33,5 ± 0,9	45,0 ± 1,4
PLA.PSt.20.CC	114,8 ± 0,5	-27,8 ± 0,6	42,7 ± 0,1	168,0 ± 0,1 174,5 ± 0,3	32,0 ± 0,8	43,0 ± 1,1
PLA.PSta.20	111,7 ± 2,3	-26,5 ± 1,8	43,1 ± 0,6	162,8 ± 4,7 168,6 ± 4,5	30,1 ± 1,8	40,4 ± 2,4
PLA.PSta.20.CC	114,6 ± 0,5	-27,6 ± 1,8	42,1 ± 0,1	168,7 ± 0,1 175,0 ± 0,1	32,2 ± 2,3	43,2 ± 3,0
PLA.PStb.20	113,4 ± 0,8	-27,5 ± 1,9	43,3 ± 0,4	167,1 ± 0,1 173,6 ± 0,2	33,2 ± 0,3	44,6 ± 0,4
PLA.PStb.20.CC	113,8 ± 0,4	-23,5 ± 1,6	42,4 ± 0,4	168,7 ± 0,6 175,1 ± 0,5	27,6 ± 2,2	37,1 ± 3,0
PLA.PStc.20	113,7 ± 0,5	-26,0 ± 1,5	42,8 ± 0,3	167,1 ± 1,0 173,0 ± 1,2	29,9 ± 1,8	40,2 ± 2,5
PLA.PStc.20.CC	113,9 ± 0,8	-24,9 ± 3,0	42,5 ± 0,8	168,3 ± 1,1 175,1 ± 1,0	28,7 ± 4,3	38,6 ± 5,8
PLA.PStd.20	114,9 ± 0,4	-28,3 ± 4,6	43,6 ± 0,1	167,5 ± 0,8 173,6 ± 0,9	32,5 ± 4,8	43,7 ± 6,5
PLA.PStd.20.CC	114,4 ± 0,2	-23,3 ± 1,3	42,1 ± 0,3	168,5 ± 0,1 175,5 ± 0,3	27,0 ± 2,1	36,4 ± 2,8
PLA	114,1 ± 1,1	-38,0 ± 3,9	44,8 ± 0,4	166,4 ± 0,7 172,8 ± 0,7	42,4 ± 2,5	45,6 ± 2,6
PLA.CC	114,3 ± 0,6	-29,8 ± 2,9	44,3 ± 0,4	166,6 ± 0,1 173,6 ± 0,1	33,6 ± 3,5	36,1 ± 3,8

En el caso de los composites reforzados con fibra tratada con tratamiento alcalino 4% (PLA.PSt.20), tratamiento con silano (PLA.PStc.20) y tratamiento combinado sosa silano (PLA.PStd.20) no se apreciaron diferencias reseñables en ninguno de los parámetros analizados. Sin embargo, en el caso del composite reforzado con fibra sin tratar (PLA.PS.20) se observó un aumento tanto de la temperatura de cristalización como de fusión, al igual que ocurrió con el composite fabricado a partir de fibras sometidas al tratamiento alcalino 2% (PLA.PSta.20). Aparte de estos dos parámetros, en el caso del composite PLA.PS.20 también se observaron diferencias en la temperatura de transición vítrea, que disminuyó tras estar sometida al envejecimiento higrotérmico. Finalmente, en el caso del composite con fibra tratada con ácido acético (PLA.PStb.20) y en el caso de la matriz sin refuerzo (PLA), únicamente se apreció una disminución en el grado de cristalinidad.

## 6.5. Reciclabilidad

Durante el desarrollo de esta tesis, también se obtuvieron composites que no son biodegradables debido al tipo de matriz utilizado. Este es el caso de los composites cuyas matrices fueron HDPE H6081 y HDPE reciclado. Al tratarse de un material no biodegradable, para promover una economía circular, existe la opción de reciclar este material. Para ello debe evaluarse cómo se modifican las propiedades del mismo a medida que se reprocesa, por lo que se sometió al ensayo de reciclabilidad que se detalla a continuación.

### 6.5.1. Descripción del ensayo

Los materiales escogidos para la realización del ensayo fueron los composites con matriz de polietileno, tanto H6081 como reciclado, reforzados con fibras sin tratar (PE.PS.20, PE.PS.40, PE.Re.PS.20 y PE.Re.PS.40) y con tratamiento alcalino 2% (PE.PSta.20, PE.PSta.40, PE.Re.PSta.20 y PE.Re.PSta.40) por ser uno de los tratamientos que más diferencias mostraba en las fibras y composites respecto a su homólogo sin tratar. Además, también se evaluaron las matrices sin refuerzo como referencia.

Durante el ensayo de reciclabilidad, los materiales se sometieron a varios ciclos de reciclado. En cada ciclo, el material previamente inyectado se trituró haciendo uso de una trituradora modelo GP20 del fabricante 3devo (Figura 6.20), consiguiendo un material con dimensiones procesables. Posteriormente, se volvió a inyectar para obtener las probetas con la geometría descrita en el capítulo 5.



Figura 6.20. Trituradora GP 20

En la Figura 6.21 se muestra un esquema de cada ciclo de reciclado. Para poder evaluar cuántas veces se puede reprocesar el material, se caracterizó mecánicamente mediante la obtención de las propiedades a tracción siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.5.1. y a flexión como se indica en el apartado 3.5.2 y térmicamente mediante ensayo de DSC descrito en el apartado 3.4.1. Además, también se evaluaron las propiedades reológicas mediante la medición del índice de fluidez (MFI) de muestras trituradas, es decir, antes de introducir en la máquina de inyección. Este ciclo de reprocesado se repitió 5 veces.

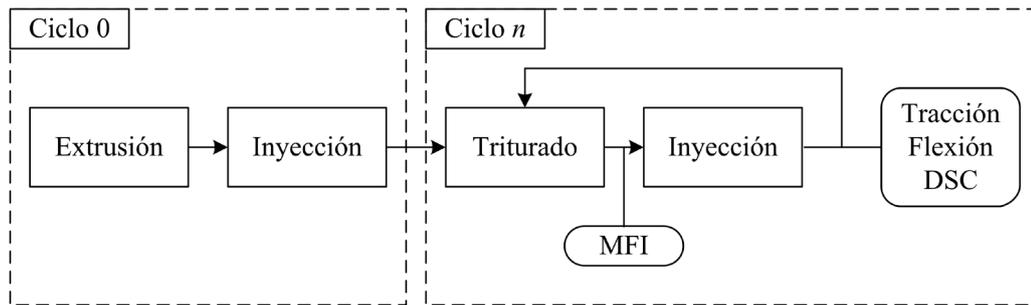


Figura 6.21. Esquema del ensayo de reciclabilidad

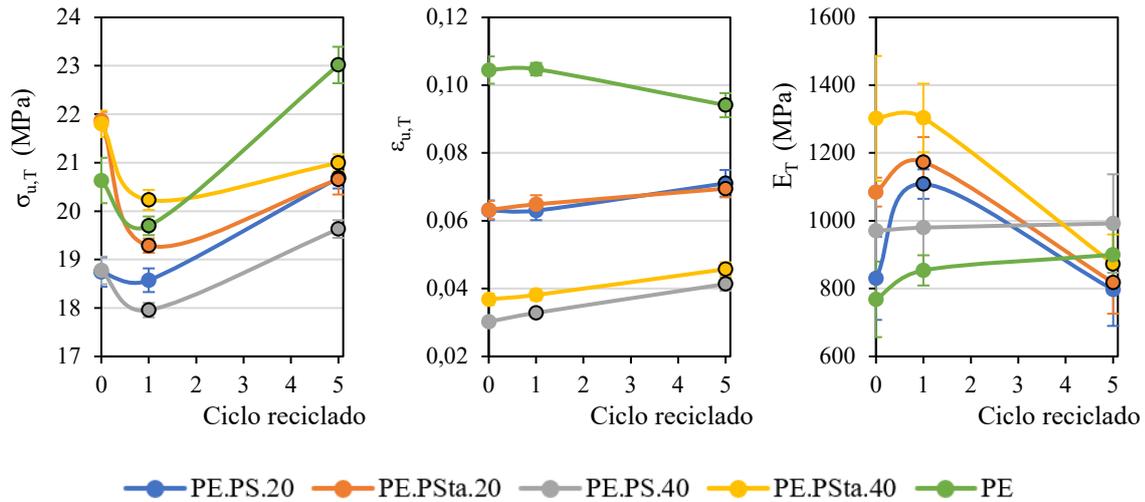
## 6.5.2. Resultados

La reciclabilidad de los composites reforzados con fibras naturales vegetales ha sido evaluada por varios autores [14]. En concreto, Bhattacharjee et al. [15] estudió el efecto del reprocesado en la longitud de la fibra y el peso molecular del polímero tras realizar 6 ciclos de reciclado empleando como matriz HDPE. Tras la investigación, concluyó que el peso molecular del polímero disminuyó un 5% y la longitud de las fibras un 20%. Estas variaciones afectan a las propiedades mecánicas del material, así como a la viscosidad y propiedades térmicas del mismo.

### 6.5.2.1. Propiedades mecánicas

Durante el desarrollo del ensayo de reciclabilidad, se caracterizaron las propiedades mecánicas a tracción y flexión del primer y último ciclo de reciclado, ensayando un mínimo de 10 probetas en cada caso. Posteriormente, se descartaron los valores atípicos y se evaluaron las diferencias significativas haciendo uso del test estadístico descrito en el apartado 3.7. Para una mejor comprensión se optó por graficar los resultados resaltando los casos en los que el parámetro evaluado presentaba diferencia significativa con respecto al homólogo del composite sin reciclar. De forma más detallada, los resultados en forma numérica se incluyeron en el capítulo de anexos.

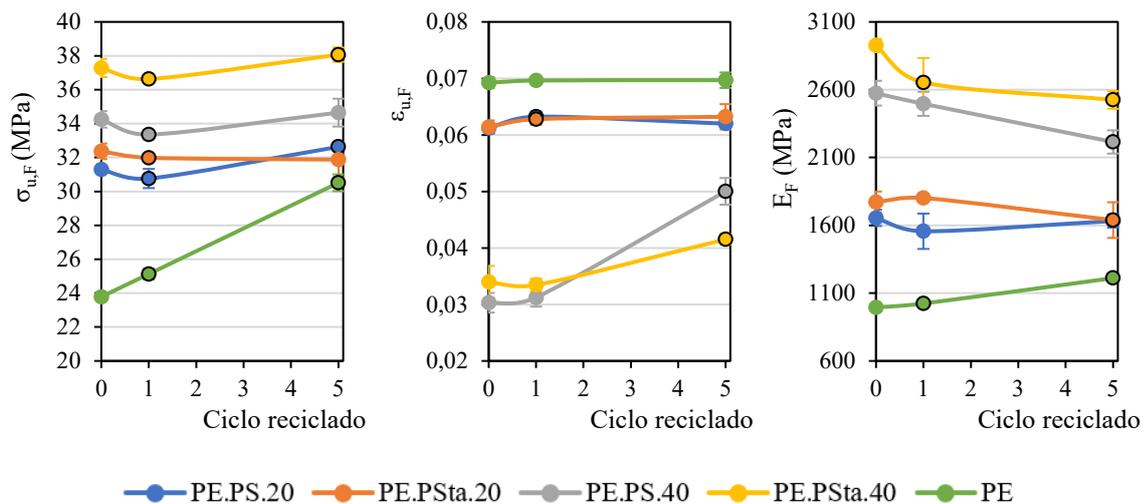
En primer lugar, se muestran los resultados obtenidos para los composites con matriz HDPE H6081, siendo los resultados para el ensayo a tracción los recogidos en la Figura 6.22, y los resultados de los ensayos a flexión los mostrados en la Figura 6.23.



○ Diferencias significativas con respecto al mismo composite sin reciclado (Ciclo 0).

Figura 6.22. Propiedades a tracción de los composites reciclados con matriz HDPE H6081

En el caso de la resistencia a tracción de los composites en los que se empleó HDPE virgen como matriz, tras un primer ciclo de reciclado se observó una disminución de este valor para todos los casos salvo para el composite con un 20% de fibra sin tratar (PE.PS.20). En el caso del ciclo 5 se observó que la resistencia a tracción aumentó en todos los casos. Para los composites reforzados con fibra, esto puede deberse a la distribución más uniforme de la fibra debido a la disminución de su tamaño conforme se aumenta el número de ciclos de reciclado. En el caso del HDPE (PE), el aumento de la resistencia a tracción tras los reciclados también fue descrito por Vidakis et al.[16]. Por otro lado, tras 5 ciclos de reciclados el módulo de elasticidad disminuyó en el caso de los composites reforzados con fibras tratadas (PE.PSt.a.20 y PE.PSt.a.40), no obteniéndose variaciones en el resto de casos. Por otro lado, la deformación a tensión máxima aumentó en todos los casos, salvo en el caso de la matriz sin refuerzo, que disminuyó ligeramente.

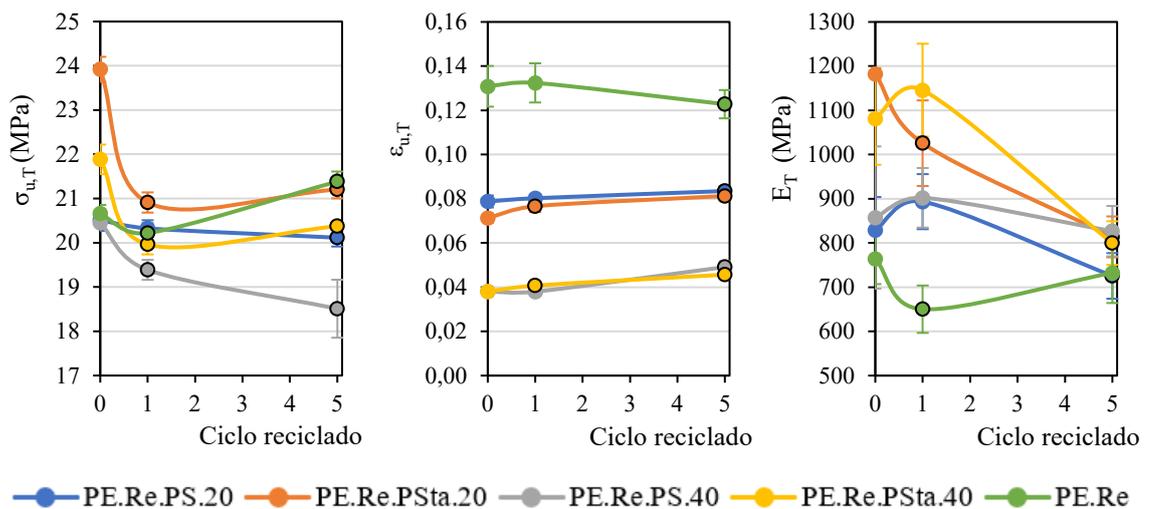


○ Diferencias significativas con respecto al mismo composite sin reciclado (Ciclo 0).

Figura 6.23. Propiedades a flexión de los composites reciclados con matriz HDPE H6081

Respecto a las propiedades a flexión, también se obtuvo un aumento de la resistencia a flexión, así como del módulo para la matriz sin refuerzo. En el caso de los composites, la resistencia a flexión disminuyó para el primer ciclo de inyección y aumentó ligeramente tras 5 ciclos de reciclado. Aunque el estudio estadístico evidenció que existían diferencias significativas en la resistencia a flexión de los composites PE.PS.20 y PE.PSta.40 respecto a los homólogos sin reciclar, la variación de este parámetro fue bastante pequeña por lo que no se consideró reseñable. Por otro lado, la deformación a tensión máxima a flexión aumentó considerablemente en los composites con un 40% de fibra, incrementándose un 65% y un 22% en el caso del PE.PS.40 y PE.PSta.40 respecto al homólogo sin reciclar, respectivamente. Finalmente, el módulo a flexión tras 5 ciclos de reciclado disminuyó en todos los composites salvo para el composite con un 20% de fibra sin tratar (PLA.PS.20) que no sufrió modificaciones.

Por otra parte, las propiedades mecánicas a tracción y a flexión de los composites reciclados en los que se empleó matriz de HDPE reciclado se muestran en la Figura 6.24 y en la Figura 6.25, respectivamente.

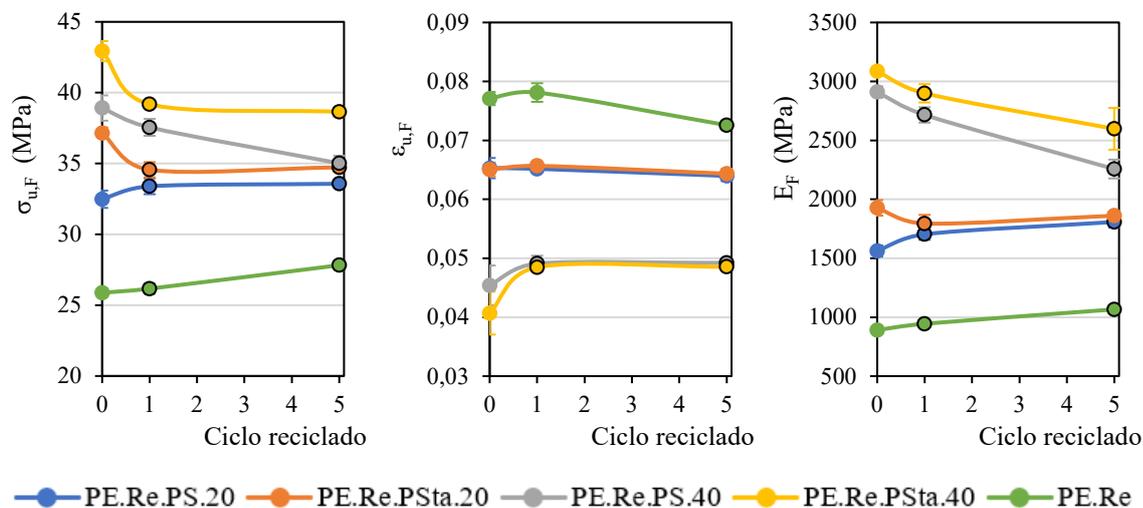


○ Diferencias significativas con respecto al mismo composite sin reciclado (Ciclo 0).

Figura 6.24. Propiedades a tracción de los composites reciclados con matriz HDPE reciclado

Tras un ciclo de reciclado, las resistencias a tracción de los composites que utilizan PE.Re como matriz disminuyeron, siendo más evidente esta pérdida en el caso de los composites con fibra tratada tanto al 20% como al 40% (PE.Re.PSta.20 y PE.Re.PSta.40). Al continuar con los ensayos de reciclado y llegar hasta el ciclo 5, se obtuvo una mejora en este parámetro en todos los casos salvo para los composites en los que se empleó fibra sin tratar (PE.Re.PS.20 y PE.Re.PS.40), que continuó disminuyendo. Respecto a la deformación a tensión máxima, tras 5 ciclos de reciclado aumentó ligeramente en todos los casos, aunque las modificaciones obtenidas no se consideraron relevantes. Finalmente, en el caso del módulo elástico a tracción, disminuyó el valor tras 5 ciclos de reciclado, obteniéndose las mayores pérdidas en el caso de los composites que utilizaban fibra tratada. En el

caso del polietileno reciclado, la variación de las propiedades a tracción no fue tan significativa como en el caso del polietileno virgen.



○ Diferencias significativas con respecto al mismo composite sin reciclado (Ciclo 0).

Figura 6.25. Propiedades a flexión de los composites reciclados con matriz HDPE reciclado

Al igual que ocurrió con la resistencia a tracción, la resistencia a flexión de los composites disminuyó tras reciclar el material, a excepción del composite con un 20% de fibra sin tratar (PE.Re.PS.20) que aumentó ligeramente. Por otro lado, en el caso de los composites con un 40% de fibra (PE.Re.PS.40 y PE.Re.PSta.40) el material ganó capacidad para deformarse por lo que la deformación a flexión aumentó. Esto no ocurrió en el caso de los composites con un 20% de fibra que permanecieron sin cambios significativos en la deformación a tracción tras reciclarlo 5 veces. Finalmente, respecto al módulo a flexión, conforme se reciclaron los composites con un 40% de fibra su rigidez disminuyó. En el caso de la matriz sin refuerzo, al reciclar el material aumentó ligeramente la resistencia a flexión, disminuyó la elongación a tensión máxima y aumentó la rigidez.

### 6.5.2.2. Índice de fluidez (MFI)

Como se describió anteriormente, se realizaron ensayos para determinar el índice de fluidez (MFI) de las diferentes formulaciones de composite, concretamente para los ciclos 1 (C1), 2 (C2) y 5 (C5) del ensayo de reciclabilidad. Para realizar estos ensayos se siguió el procedimiento descrito en el apartado 3.6.1. Los valores obtenidos fueron comparados con los valores de referencia del material sin reciclar, detallados en el apartado 5.5.2. Para facilitar esta comparativa se realizó el test estadístico descrito en el apartado 3.7, identificando aquellas combinaciones que presentaron diferencias significativas con respecto al material sin reprocesar. En la Tabla 6.17 se muestran los resultados obtenidos para los composites en los que se utilizó HDPE H6081 (PE) como matriz. Dado que, como se explicó en el apartado anteriormente mencionado (5.5.2), no se pudo determinar el

índice de fluidez con las mismas condiciones de masa y temperatura, también se incluyen los valores configurados en el equipo para cada una de las formulaciones.

Tabla 6.17. Resultados del índice de fluidez de los composites reciclados con matriz HDPE H6081

<b>Composite</b>	<b>T<sub>ensayo</sub> (°C)</b>	<b>m<sub>ensayo</sub> (kg)</b>	<b>MFR (g/10 min)</b>	<b>MVR (cm<sup>3</sup>/10 min)</b>
PE.PS.20	190	2,16	5,77 ± 0,03	6,89
PE.PS.20.C1	190	2,16	5,48 ± 0,03*	5,87
PE.PS.20.C2	190	2,16	4,63 ± 0,13*	5,41
PE.PS.20.C5	190	2,16	5,76 ± 0,03	6,89
PE.PSta.20	190	2,16	3,94 ± 0,01	4,68
PE.PSta.20.C1	190	2,16	3,01 ± 0,04*	3,53
PE.PSta.20.C2	190	2,16	3,94 ± 0,01	4,68
PE.PSta.20.C5	190	2,16	4,04 ± 0,05*	4,79
PE.PS.40	190	5	7,47 ± 0,71	7,67
PE.PS.40.C1	190	5	6,98 ± 0,12	7,67
PE.PS.40.C2	190	5	8,38 ± 0,08*	8,86
PE.PS.40.C5	190	5	12,99 ± 0,34*	14,89
PE.PSta.40	190	5	6,98 ± 0,17	7,39
PE.PSta.40.C1	190	5	3,70 ± 0,09*	4,05
PE.PSta.40.C2	190	5	4,73 ± 0,08*	5,19
PE.PSta.40.C5	190	5	7,93 ± 0,09*	8,75
PE	190	2,16	8,82 ± 0,13	11,7
PE.C1	190	2,16	6,93 ± 0,01*	9,05
PE.C2	190	2,16	7,40 ± 0,27*	9,48
PE.C5	190	2,16	15,10 ± 0,27*	9,89

\*Diferencias significativas con respecto al composite sin reciclado (ciclo 0).

Anteriormente se mencionó que, como resultado del reciclado de composites reforzados con fibras naturales vegetales, se obtenía un material con menor longitud de fibras y cadenas poliméricas. Esto también tiene un efecto en el índice de fluidez puesto que, al sufrir las citadas modificaciones, el material fundido tiene menor dificultad para moverse por lo que el índice de fluidez aumenta como le ha ocurrido a Bakkal et al. [17].

Pese a todo, esto no ocurre en el caso de los composites con un 20% de fibra y matriz de polietileno virgen (PE.PS.20 y PE.PSta.20), ya que no se apreciaron diferencias reseñables en la fluidez del material. Sin embargo, en el caso de los composites con un 40% (PE.PS.40 y PE.PSta.40),

así como en la matriz sin fibra (PE), la diferencia sí fue más evidente, presentando un comportamiento similar en todos los casos: un ligero descenso del valor de MFR en el primer ciclo de reciclado y un aumento del MFR en los posteriores ciclos.

Por otro lado, los índices de fluidez determinados para los composites que emplean HDPE reciclado (PE.Re) como matriz se muestran en la Tabla 6.18. En el caso de los composites con un 40% de fibra (PE.Re.PS.40 y PE.Re.PSta.40) no se pudo determinar el índice de fluidez ya que, como se describió en el apartado 5.5.2, para evitar la degradación de la fibra se decidió no aumentar la temperatura por encima de los 210 °C configurada para el ensayo y, con una masa de 5 kg, no se consiguió que el material fluyera a través del die.

Tabla 6.18. Resultados del índice de fluidez de los composites reciclados con matriz HDPE reciclado

Composite	T <sub>ensayo</sub> (°C)	m <sub>ensayo</sub> (kg)	MFR (g/10 min)	MVR (cm <sup>3</sup> /10 min)
PE.Re.PS.20	210	5	2,86 ± 0,04	4,37
PE.Re.PS.20.C1	210	5	2,89 ± 0,05	4,88
PE.Re.PS.20.C2	210	5	3,05 ± 0,05*	5,08
PE.Re.PS.20.C5	210	5	3,13 ± 0,04*	5,26
PE.Re.PSta.20	210	5	2,22 ± 0,08	2,99
PE.Re.PSta.20.C1	210	5	2,49 ± 0,05*	2,95
PE.Re.PSta.20.C2	210	5	2,65 ± 0,01*	3,02
PE.Re.PSta.20.C5	210	5	2,92 ± 0,05*	3,27
PE.Re	210	5	2,78 ± 0,02	3,76
PE.Re.C1	210	5	2,90 ± 0,02*	3,71
PE.Re.C2	210	5	2,85 ± 0,02*	3,85
PE.Re.C5	210	5	3,15 ± 0,01*	4,14

\*Diferencias significativas con respecto al composite sin reciclado (ciclo 0).

En todos los casos se observó un ligero aumento del MFR tras el reprocesado del material, no siendo tan significativo como ocurrió con la matriz de HDPE H6081.

### 6.5.2.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Tras reciclar el material 5 veces, se determinaron las propiedades térmicas del material utilizando la técnica de calorimetría diferencial de barrido. En este caso, se realizaron 2 réplicas de cada una de las combinaciones sometidas al ensayo de reciclabilidad. Los resultados obtenidos para el ciclo 5 (C5), así como los resultados de los mismos composites sin someter a ningún ciclo de

reciclado caracterizados en el apartado 5.6.3 del capítulo 5 se muestran en la Tabla 6.19 (con matriz HDPE H6081) y en la Tabla 6.20 (con matriz HDPE reciclado).

Tabla 6.19. Resultados de los ensayos en DSC de los composites reciclados con matriz HDPE H6081

Composites	Enfriamiento		2° Calentamiento		X <sub>c</sub> (%)
	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	
PE.PS.20	117,0 ± 0,4	-129,6 ± 22,0	134,6 ± 0,5	130,7 ± 22,0	55,8 ± 9,4
PE.PS.20.C5	117,4 ± 0,1	-159,7 ± 12,8	134,5 ± 0,1	164,1 ± 17,9	70,0 ± 7,6
PE.PSta.20	116,7 ± 0,2	-157,4 ± 12,9	135,0 ± 0,7	157,2 ± 13,1	67,1 ± 5,6
PE.PSta.20.C5	117,1 ± 0,6	-147,7 ± 6,6	134,3 ± 0,5	150,2 ± 2,9	64,1 ± 1,2
PE.PS.40	117,6 ± 0,7	-95,2 ± 14,4	134,4 ± 0,6	96,9 ± 15,1	55,1 ± 8,6
PE.PS.40.C5	117,2 ± 0,3	-126,8 ± 3,1	134,6 ± 0,5	129,3 ± 2,3	73,6 ± 1,3
PE.PSta.40	114,9 ± 1,5	-120,6 ± 17,9	136,5 ± 2,2	120,6 ± 17,8	68,6 ± 10,1
PE.PSta.40.C5	116,0 ± 0,2	-111,1 ± 9,3	135,9 ± 0,1	113,3 ± 11,0	64,4 ± 6,3
PE	116,1 ± 0,3	-196,1 ± 21,4	135,6 ± 0,3	196,4 ± 22,6	63,3 ± 2,7
PE.C5	116,3 ± 0,2	-190,3 ± 14,5	135,3 ± 0,3	189,6 ± 12,2	64,7 ± 4,1

En el caso de los composites reforzados con fibra sin tratar, tanto al 20% como al 40% (PE.PS.20 y PE.PS.40), se obtuvo un aumento del grado de cristalinidad tras pasar por 5 ciclos de reciclado. En el caso del PE.PS.20, el aumento fue del 25,4% mientras que en el caso del PE.PS.40 el aumento fue del 33,6%. Estos incrementos en el grado de cristalinidad pueden deberse a que al someterse a varios procesos de inyección la fibra se degradó debido a las altas temperaturas recursivas y, por tanto, el porcentaje de fibra en el ciclo5 era menor del que se formuló inicialmente (ciclo 0). Esto concuerda con la mejora del 65% en la deformación a tracción del composite con un 40% de fibra sin tratar (PE.PS.40) que se describió en el apartado 6.5.2.1. Sin embargo, en el caso de los composites con tratamiento alcalino al 2%, tanto con un 20% como un 40% de fibra, los parámetros medidos durante la calorimetría no se ven alterados. En este caso, se valoró la opción de que la fibra resistiera a las temperaturas de los 5 ciclos de reciclado debido a que, como se detalló en el apartado 4.3.3. en los ensayos de caracterización térmica, el tratamiento alcalino aumenta la temperatura a la que comienza la degradación de la fibra. Finalmente, en el caso de la matriz sin refuerzo, se observó que el grado de cristalinidad permaneció constante tras 5 ciclos de reciclado.

Tabla 6.20. Resultados de los ensayos de DSC de los composites reciclados con matriz HDPE reciclado

Composites	Enfriamiento		2° Calentamiento		X <sub>C</sub> (%)
	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	
PE.Re.PS.20	116,1 ± 0,9	-127,6 ± 13,3	134,6 ± 0,9	123,3 ± 15,0	52,6 ± 6,4
PE.Re.PS.20.C5	113,3 ± 0,7	-125,1 ± 6,1	136,3 ± 0,5	124,5 ± 6,2	53,1 ± 2,7
PE.Re.PSta.20	116,0 ± 0,9	-130,2 ± 5,7	134,8 ± 0,6	131,4 ± 6,2	56,1 ± 2,7
PE.Re.PSta.20.C5	114,5 ± 0,5	-128,8 ± 9,6	136,2 ± 1,0	129,9 ± 11,2	55,4 ± 4,8
PE.Re.PS.40	114,8 ± 1,0	-96,9 ± 9,5	135,8 ± 1,0	97,5 ± 12,4	55,4 ± 7,0
PE.Re.PS.40.C5	113,8 ± 0,4	-104,6 ± 1,0	136,5 ± 1,0	101,7 ± 0,7	57,8 ± 0,4
PE.Re.PSta.40	115,6 ± 0,8	-104,4 ± 10,0	135,4 ± 0,8	99,5 ± 9,6	56,6 ± 5,5
PE.Re.PSta.40.C5	114,6 ± 0,7	-99,3 ± 2,3	135,9 ± 0,7	100,3 ± 1,2	57,0 ± 0,7
PE.Re	116,7 ± 0,2	-158,0 ± 10,5	134,3 ± 0,2	160,2 ± 9,7	54,7 ± 3,3
PE.Re.C5	116,1 ± 0,3	-139,1 ± 1,1	134,0 ± 0,4	133,2 ± 8,7	45,5 ± 3,0

En el caso de los composites en los que se utilizó HDPE reciclado como matriz, la interacción de la fibra con el polímero durante el proceso de reciclado tuvo un efecto más relevante. Eso se evidencia al comparar el grado de cristalinidad de las diferentes formulaciones de composites. En el caso de los materiales con fibra, se observó que no existe mucha variación tras 5 ciclos de reciclado, mientras que para el caso de la matriz sin refuerzo sí se observó una disminución desde 54,7% hasta 45,5%. En este caso, la fibra actuó como agente nucleante interactuando con el polímero, es decir, generando nuevos puntos de nucleación que aceleran la cristalización del material.

## 6.6. Reciclabilidad con envejecimiento higrotérmico

Aunque en el apartado anterior se evaluó la reciclabilidad del material, este proceso de reciclaje no tuvo en cuenta el desgaste del material por el uso. En un enfoque más realista, en este apartado se pretende evaluar si las propiedades del material reciclado se ven afectadas por el envejecimiento del material. Por este motivo, se combinó el ensayo de envejecimiento higrotérmico llevado a cabo en la cámara climática y descrito en el apartado 6.4 y el ensayo de reciclabilidad descrito en el apartado 6.5.

### 6.6.1. Descripción del ensayo

Este ensayo se realizó únicamente con la matriz HDPE H608 (PE) y el composite con mayor refuerzo de fibra sin tratar (PE.PS.40). Tras un primer ciclo de inyección, al igual que se hizo en el ensayo de envejecimiento higrotérmico, las probetas se introdujeron en la cámara climática donde se sometieron a los ciclos de temperatura y humedad recogidos en la norma UNE-EN IEC 60068-2-38:2021, descritos en la Tabla 6.13. Posteriormente, las probetas se trituraron y se volvieron a inyectar, llevándose de nuevo a la cámara climática para repetir el ensayo. El esquema completo del ensayo se muestra en la Figura 6.26.

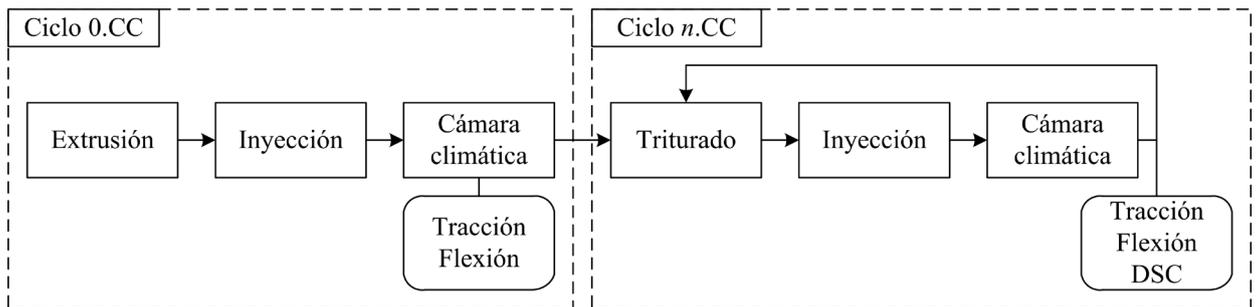


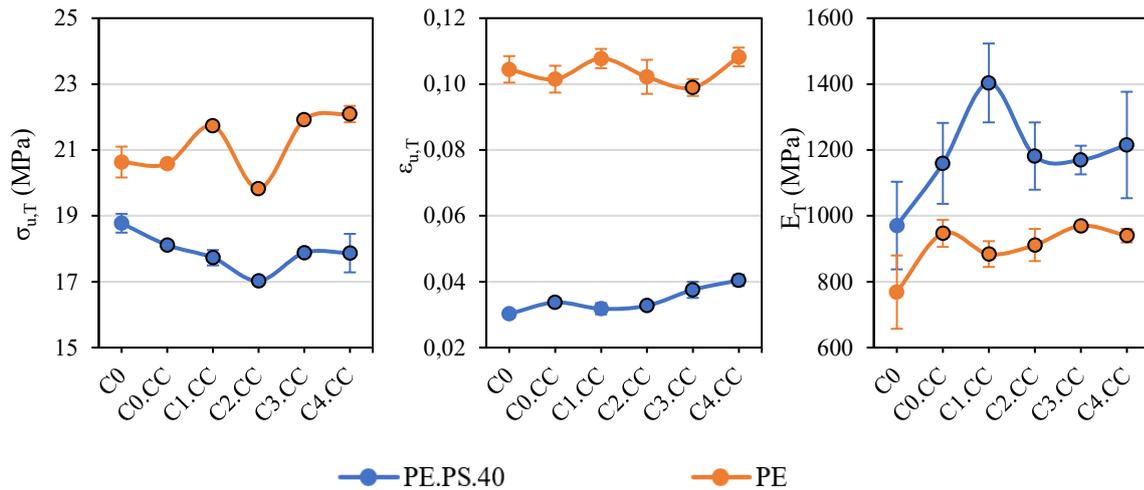
Figura 6.26. Esquema ensayo de reciclabilidad con envejecimiento higrotérmico

Los parámetros medidos en este ensayo han sido las propiedades a tracción y a flexión siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.5.1 y 3.5.2, respectivamente, y las propiedades térmicas mediante el ensayo DSC según el apartado 3.4.1.

### 6.6.2. Resultados

#### 6.6.2.1. Propiedades mecánicas

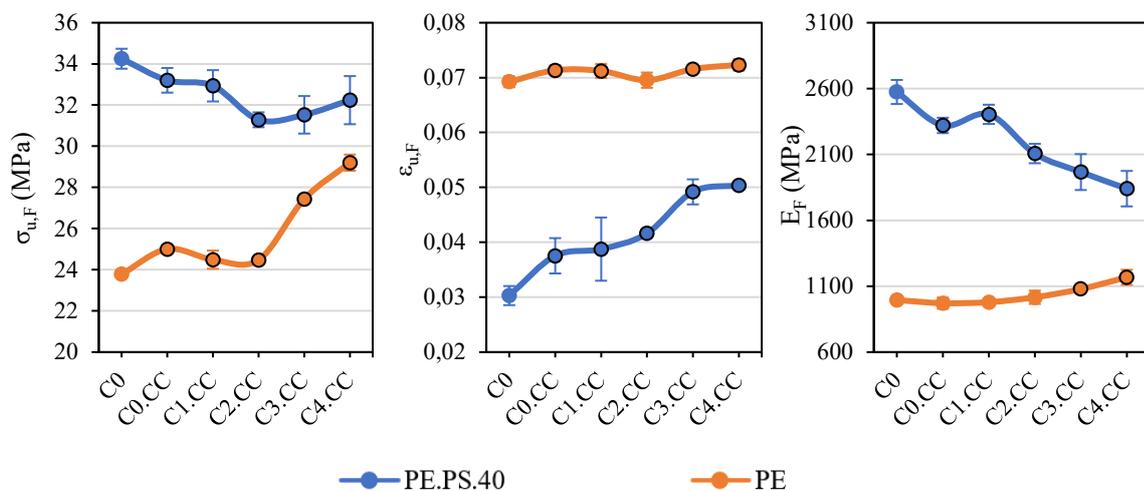
Las propiedades mecánicas del material se analizaron para cada combinación de ciclo de reciclado y envejecimiento higrotérmico. Para ello se realizaron ensayos a tracción y a flexión y posteriormente, se evaluaron y compararon los resultados mediante el test estadístico detallado en el apartado 3.7., teniendo en cuenta también los resultados del composite sin someter a ningún ensayo de caracterización (detallado en el capítulo 5). En la Figura 6.27 y en la Figura 6.28 se muestran los resultados a tracción y a flexión, respectivamente. Para una mayor simplificación, se añadió la terminación  $Ci.CC$  donde  $i$  hace referencia número de ciclo de reciclado y  $CC$  a que se realizó un ensayo en cámara climática (Figura 6.26).



○ Diferencias significativas con respecto al mismo composite sin reciclado (Ciclo 0).

Figura 6.27. Propiedades a tracción de los composites reciclados combinando con envejecimiento higrotérmico

En el caso del ciclo 0 con envejecimiento higrotérmico (C0.CC), ya se observó una ligera variación de las propiedades a tracción del material, sobre todo en el caso del composite. Acorde al estudio estadístico, se identificaron diferencias significativas tanto en la resistencia a tracción (aumentando un 3,5% respecto al material virgen), como en la deformación a tensión máxima (aumentando un 11,5% respecto al material virgen) y en el módulo elástico a tracción (aumentando un 19,4% respecto al material virgen). En el caso de la matriz sin refuerzo, únicamente se obtuvo diferencia significativa en la rigidez del material, evidenciado con el aumento en el módulo de elasticidad. En el caso del composite, estas tendencias también se obtuvieron tras los ciclos de reciclado, salvo en el ciclo 2 donde se obtuvo un valor de resistencia a tracción menor que en el resto de los ensayos además de una disminución del módulo elástico respecto al resultado del ciclo 1. En el caso de la matriz virgen, también se obtuvo un valor de resistencia a tracción bastante menor para el ciclo 2 al comparar con los ensayos realizados para otros ciclos.



○ Diferencias significativas con respecto al mismo composite sin reciclado (Ciclo 0).

Figura 6.28. Propiedades a flexión de los composites reciclados combinando con envejecimiento higrotérmico

Respecto a las propiedades a flexión del composite, tras el paso por la cámara climática (C0.CC) el composite perdió resistencia a flexión y rigidez mientras que la elongación a tensión máxima del material aumentó. Tras someter a 4 ciclos de reciclado intercalando con el envejecimiento higrotérmico, estas tendencias siguieron siendo más evidente, obteniéndose un aumento de la elongación a tensión máxima de un 66,3% con respecto al composite virgen y una pérdida de rigidez del material con una disminución del módulo elástico de 28,5% respecto al composite virgen. En el caso de la matriz sin refuerzo la mayor diferencia se obtuvo en la resistencia a flexión, que tras 4 ciclos de reciclado intercalando con envejecimiento higrotérmico, aumentó un 22,7% respecto al HDPE virgen.

### 6.6.2.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Para concluir con la caracterización del material sometido al ensayo de reciclabilidad combinado con el envejecimiento higrotérmico, se analizaron térmicamente 2 réplicas de cada muestra tras estar sometida a 4 ciclos de reciclado combinado con envejecimiento higrotérmico en cámara climática utilizando para ello el ensayo de calorimetría diferencial de barrido. Los resultados obtenidos son los que se muestran en la Tabla 6.21.

Tabla 6.21. Resultados de los ensayos de DSC del composite reciclado combinando con envejecimiento higrotérmico

Composites	Enfriamiento		2° Calentamiento		X <sub>c</sub> (%)
	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	
PE.PS.40	117,6 ± 0,7	-95,2 ± 14,4	134,4 ± 0,6	96,9 ± 15,1	55,1 ± 8,6
PE.PS.40.C4.CC	116,9 ± 0,4	-154,7 ± 10,5	134,5 ± 0,2	154,3 ± 12,2	87,7 ± 7,0
PE	116,1 ± 0,3	-196,1 ± 21,4	135,6 ± 0,3	196,4 ± 22,6	63,3 ± 2,7
PE.C4.CC	116,9 ± 0,2	-195,6 ± 17,7	135,9 ± 0,2	197,6 ± 17,0	67,4 ± 5,8

Tanto en el composite estudiado (PE.PS.40) como en la matriz sin fibra no se apreciaron diferencias significativas en las temperaturas de cristalización y fusión. Sin embargo, en lo que se refiere al grado de cristalinidad, se pudo observar un aumento del 59% en el caso del composite, mientras que en la matriz no se observó ninguna modificación. El principal motivo de este aumento en el grado de cristalinidad puede deberse a la degradación de la fibra por estar sometida a altas temperaturas, al igual que ocurrió con las muestras del ensayo de reciclabilidad sin envejecimiento higrotérmico. Esto también afectaría a la elongación a tensión máxima que, como se comentó en el apartado 6.6.2.1, aumentaba sobre todo en el ensayo a flexión, pero también en el de tracción.

## 6.7. Comparativa de los ensayos de degradación

### 6.7.1. Ensayo de biodegradación

Dado que en algunos de los ensayos desarrollados en este capítulo de la tesis se han utilizado las mismas formulaciones de composites, se pueden sacar una serie de conclusiones comparando los resultados obtenidos. Este es el caso del composite con matriz biodegradable y 20% de fibra de *P. setaceum* (PLA.PS.20) que, junto con la matriz sin refuerzo (PLA) se utilizó en el ensayo de desintegración y en los dos ensayos de biodegradabilidad marina: en interfaz agua de mar-sedimento y en sedimento marino. En todos los ensayos, coincidió que el PLA.PS.20 se vio más afectado por los microorganismos, verificando que la presencia de fibras acelera su descomposición en ambos ambientes. En el caso del ensayo de desintegración, debido al uso del compost y a un entorno controlado que fomentaba la actividad microbiana, en un menor tiempo, se obtuvieron mayores degradaciones del material. Esto se evidenció tanto en la inspección visual como en la determinación de la pérdida de masa que, en el caso de desintegración alcanzó un 5,47% frente al 3,5% obtenido en el ensayo de sedimento marino y el 2,79% obtenido en el ensayo de interfaz mar-sedimento en el caso del composite. Además, de esta afirmación también se deduce que el composite se degrada mejor en sedimento marino que en la interfaz. En concreto, en el mes 5 del ensayo de sedimento marino se consiguió una pérdida de masa similar a la conseguida en el ensayo de interfaz mar-sedimento en 6 meses.

Además de una mayor pérdida de masa, los desperfectos observados en las probetas de composite sometidas al ensayo de desintegración fueron más reseñables que en el caso de las probetas sometidas al ensayo de biodegradabilidad en sedimento. Esto concuerda con los resultados de los ensayos mecánicos obtenidos ya que, para el caso del composite, la resistencia a tracción y el módulo elástico a tracción disminuyó un 77,2% y 49,6%, respectivamente para el ensayo de desintegración frente al 39,9 y 31,9% del ensayo en sedimento marino. Por otro lado, en el caso de los resultados a flexión del composite, la resistencia y módulo elástico disminuyeron un 74,8% y un 43,7% durante el ensayo de desintegración y un 37,3% y un 34,9% en el caso del ensayo marino. En el caso del PLA se da la misma tendencia, pero con menores decrementos.

Finalmente, para terminar de comparar los ensayos de biodegradabilidad hay que destacar la variación obtenida en el grado de cristalinidad tras los tres ensayos. En el caso del composite, tras el ensayo de biodegradabilidad en sedimento marino no se apreció variación, mientras que, en el caso de la interfaz agua de mar-sedimento, disminuyó un 4,6% y, tras el ensayo de desintegración, aumentó un 11,5%. Este comportamiento no coincide con el de la matriz sola, en la que no se aprecia variación en el grado de cristalinidad tras el ensayo de desintegración y sí disminuciones de 18,6% y 13,81% tras el ensayo de biodegradabilidad marina en interfaz mar-sedimento y en sedimento, respectivamente.

### 6.7.2. Ensayos de reciclabilidad

Al igual que ocurrió con los ensayos de biodegradabilidad, se realizaron dos variaciones del ensayo de reciclabilidad: con y sin envejecimiento higrotérmico intermedio. En ambos casos, coincide uno de los composites: el composite con un 40% de fibra de *P. setaceum* sin tratar, evaluado junto con la matriz HDPE H6081 sin refuerzo.

Al comparar los resultados de las propiedades a tracción de ambos ensayos de reciclabilidad, en el caso del composite y la matriz con refuerzo, los resultados de la rigidez del material tras reciclar difieren, obteniéndose un menor módulo de elasticidad a tracción tras el reciclado con envejecimiento. Por su parte, en el caso de únicamente reciclar el material, no se apreciaron diferencias significativas en este parámetro. Otra diferencia obtenida en este ensayo es una disminución en la resistencia a tracción del composite, mientras que en el caso del ensayo de reciclabilidad sin cámara climática se obtuvo un aumento en dicho parámetro. Además, para el caso de la matriz sin refuerzo, este aumento fue bastante más significativo que el obtenido en el ensayo con cámara climática. Por otro lado, al comparar los resultados obtenidos a flexión en ambos ensayos, no se apreciaron diferencias reseñables salvo en el caso del módulo elástico a flexión para el caso del composite (PE.PS.40) donde se obtuvo una mayor pérdida en el ensayo de reciclabilidad sin envejecimiento higrotérmico intermedio.

Finalmente, al comparar los resultados obtenidos tras la calorimetría diferencial de barrido, para ambos casos, el material sin refuerzo no sufrió modificaciones reseñables. Sin embargo, en el caso del composite, el grado de cristalinidad tras 5 ciclos de reciclado sin envejecimiento intermedio aumentó un 33,6% (desde 55,1% hasta 73,6%). En el caso del ensayo de reciclabilidad con envejecimiento higrotérmico, el valor obtenido tras 4 ciclos de reciclado fue considerablemente mayor, aumentando un 59,1% (desde 55,1% hasta 87,7%). Este aumento en el grado de cristalinidad se relacionó con la degradación de la fibra debido a los ciclos de temperatura y humedad derivados del envejecimiento higrotérmico.

### 6.8. Capacidad reproductiva del *P. setaceum* dentro del composite

Una de las preguntas que se formuló durante el desarrollo de la tesis fue si la fibra que se había utilizado como refuerzo podía reproducirse, es decir, si podía crecer una planta de *P. setaceum*. Pese a que durante la recolección de la planta se eliminaban los plumones que contenían las semillas, existe la posibilidad de que alguna quedara atrás. Por este motivo, y siguiendo las recomendaciones del personal del Jardín Botánico Canario “Viera y Clavijo”, se decidió plantar tanto fibra como trozos de composites para evidenciar que no ocurría la premisa descrita.

### 6.8.1. Descripción del ensayo

Para realizar el ensayo se enterraron, por un lado, muestras de fibra sin tratar (PS) y tratada con tratamiento alcalino al 4% (PSt) y al 2% (PSta), tratamiento con ácido acético (PStb), tratamiento con silano (PStc) y tratamiento combinado alcalino silano (PStd). Además, también se plantaron algunos composites de dimensiones 32 x 20 x 4 mm. Para el caso del HDPE H6081 y HDPE reciclado se escogieron los composites reforzados con un 40% de fibra sometida a tratamiento con ácido acético (PE.PStb.40 y PE.Re.PStb.40), a tratamiento con silano (PE.PStc.40 y PE.Re.PStd.40) y a tratamiento combinado sosa silano (PE.PStd.40 y PE.Re.PStd.40). Respecto al PLA INZEA®F29 HT 10 (PLA), se enterraron trozos de composite reforzados con 20% de fibra sin tratar y con todos los tratamientos.

Cada tipo de muestra se enterró individualmente en macetas utilizando un sustrato universal compuesto por turba, cal y abono mineral NPK. Como se muestra en la Figura 6.29, en cada maceta se dispusieron 4 muestras iguales y se cubrieron con más sustrato. Las macetas se ubicaron en el exterior donde pudieran recibir la radiación UV del sol y el agua de lluvia. En aquellos periodos más secos, se regaron las muestras semanalmente empleando agua de abasto. La duración del ensayo fue de 1 año.

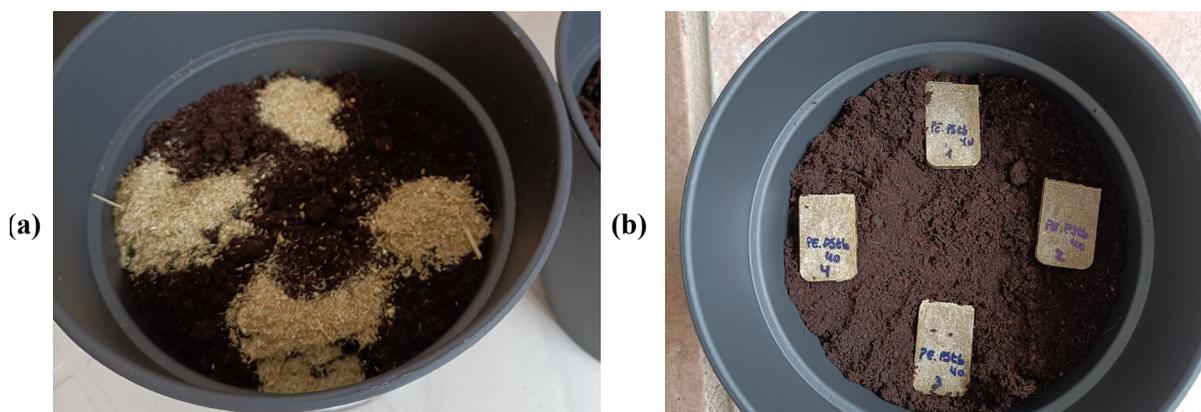


Figura 6.29. Disposición de las muestras en la maceta en el ensayo de reproducción: (a) fibra *P. setaceum*; (b) trozos de composite

Dado que el ensayo realizado era similar al ensayo de degradación en suelo, se aprovechó para determinar el grado de degradación de los trozos de composites introducidos mediante el cálculo de la pérdida de masa. Para ello, previamente se determinó la masa inicial de la muestra sin humedad (secada 24 h a 50 °C), y la masa final, también secada en estufa para eliminar la humedad.

## 6.8.2. Resultados

### 6.8.2.1. Crecimiento de planta

Tras 3 meses de ensayo, comenzaron a salir algunas plantas en las macetas. Dado que tenía una morfología similar a la del *P. setaceum*, se optó por dejar que creciera y verificar qué planta era. Tras concluir el ensayo, las macetas en las que se registraron plantas fueron las que se detallan en la Tabla 6.22.

Tabla 6.22. Registro de las macetas después del ensayo de capacidad reproductiva del composite

Maceta	Material enterrado	Crecimiento
1	PS	
2	PSt	Planta
3	PSta	Planta
4	PStb	Planta (seca)
5	PStc	-
6	PStd	-
7	PE.PStb.40	-
8	PE.PStc.40	Planta (seca)
9	PE.PStd.40	Planta (seca)
10	PE.Re.PStb.40	-
11	PE.Re.PStc.40	-
12	PE.Re.PStd.40	
13	PLA.PS.20	Planta (seca)
14	PLA.PSt.20	-
15	PLA.PSta.20	-
16	PLA.PStb.20	Planta (seca)
17	PLA.PStc.20	-
18	PLA.PStd.20	-

Como se mencionó anteriormente, la morfología de la planta era bastante parecida a la del *P. setaceum* (Figura 6.30) por lo que se desenterró minuciosamente tratando de ver si, sobre todo en el caso de las macetas donde estuvieran enterrados los composites, las raíces estaban conectadas con el material, evidenciando que esa planta fuera el resultado de la reproducción de semillas que estuvieran presentes en el material. En ningún caso se observó que las raíces estuvieran en contacto con el material enterrado.

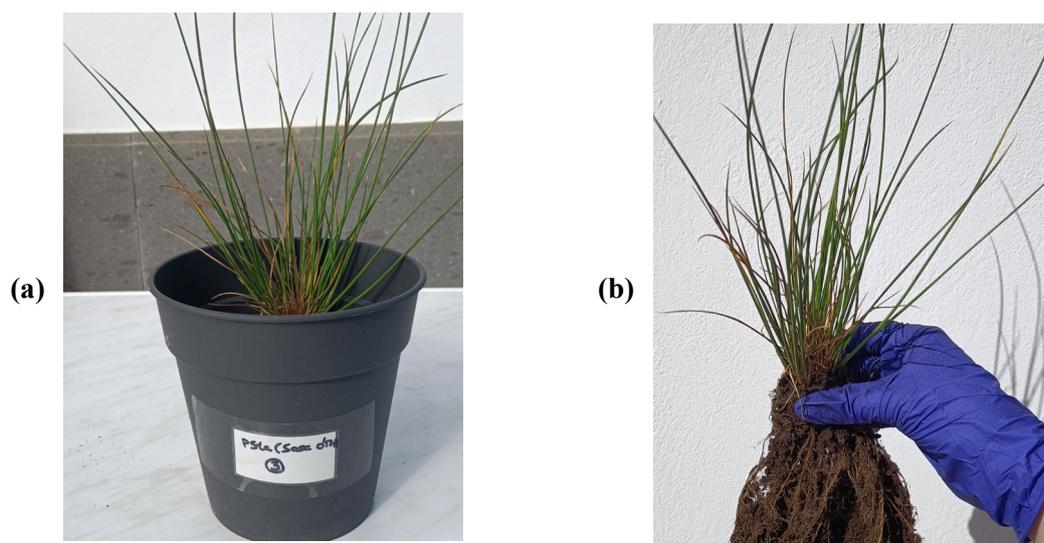


Figura 6.30. Planta crecida durante el ensayo de capacidad reproductiva: (a) antes de desenterrar; (b) después de desenterrar

Pese a todo y dada la similitud de la planta crecida y el *P. setaceum*, se muestra a continuación una recopilación de las diferencias apreciadas entre ambas especies. Para comenzar, la hoja del *P. setaceum* está compuesta por varias hojas enrolladas sobre sí mismas, de tal forma que a medida que se va avanzando las diferentes capas de hoja se despliegan y ramifican. Por tanto, su hoja es plana, al contrario de lo que ocurre con la planta que creció durante este ensayo cuya hoja no está ramificada y presentaba forma tubular (Figura 6.31).

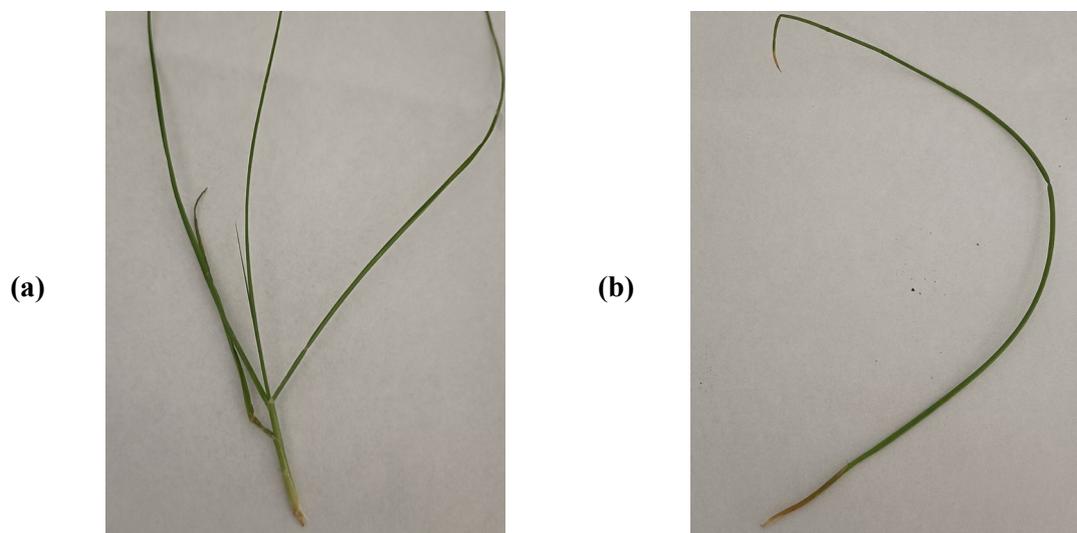


Figura 6.31. Fotografía de una hoja: (a) *P. setaceum*; (b) planta crecida durante el ensayo de reproducción

Otra de las diferencias apreciadas es la textura de las hojas ya que el *P. setaceum* se caracteriza por tener en las hojas unos dientes de sierra que hacen que la superficie de la hoja sea rasposa y pueda cortar. Sin embargo, en el caso de la planta que creció, las hojas eran completamente lisas. Para verificar esta afirmación en la Figura 6.32 se muestran imágenes al microscopio tanto de la hoja de *P. setaceum* como de la planta que creció durante el ensayo donde, además, se pueden apreciar las diferencias en las superficies.

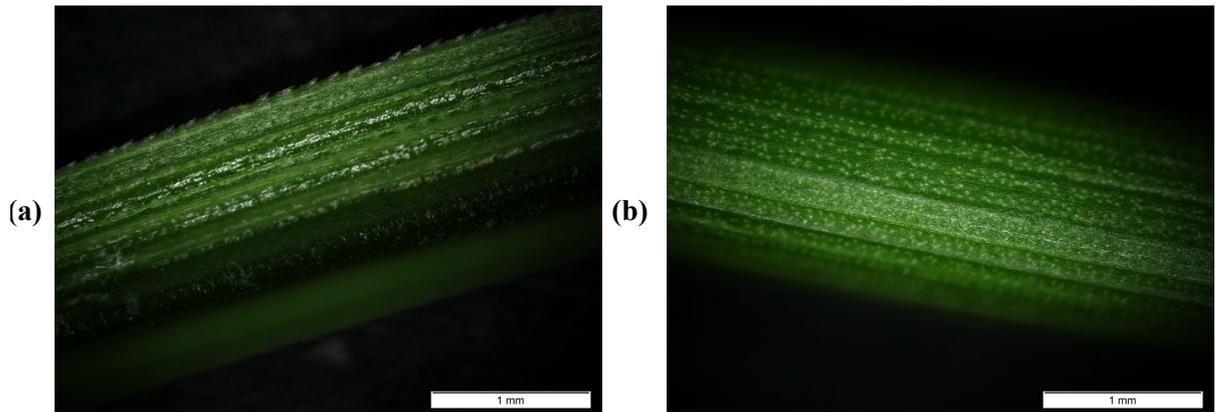


Figura 6.32. Imágenes al microscopio de una hoja de: (a) *P. setaceum*; (b) planta crecida durante el ensayo de reproducción

Por todo ello, se concluyó que la planta creció por presencia de semillas de alguna mala hierba que estuviera por los alrededores del entorno del ensayo o bien presente en el sustrato universal que se empleó.

### 6.8.2.2. Degradación

Respecto a la degradación, se determinó la pérdida de masa de los trozos de probetas que se enterraron (Tabla 6.23). Las mayores pérdidas de peso se obtuvieron para aquellas probetas que contenían fibra con tratamiento alcalino a cualquier concentración y el tratamiento combinado alcalino silano (PSt, PSta y PStd). Esto puede deberse a que el tratamiento alcalino reduce el contenido en lignina de las fibras, que actúa como elemento resistente al ataque microbiano [18], permitiendo que se degrade más rápidamente el material. Las pérdidas de masa fueron más significativas en aquellos composites fabricados con la matriz de PLA, correspondiéndose con la matriz biodegradable.

Tabla 6.23. Pérdida de masa en el ensayo de capacidad reproductiva del composite

Maceta	Material enterrado	Pérdida de masa (%)
7	PE.PStb.40	1,44 ± 0,40
8	PE.PStc.40	1,41 ± 0,26
9	PE.PStd.40	5,71 ± 0,59
10	PE.Re.PStb.40	4,22 ± 0,69
11	PE.Re.PStc.40	2,73 ± 0,44
12	PE.Re.PStd.40	7,33 ± 0,22
13	PLA.PS.20	3,78 ± 0,19
14	PLA.PSt.20	8,00 ± 1,92
15	PLA.PSta.20	10,45 ± 0,94
16	PLA.PStb.20	2,84 ± 0,79
17	PLA.PStc.20	1,67 ± 0,33
18	PLA.PStd.20	13,44 ± 1,24

Por otro lado, también se realizó una inspección visual de los materiales tras desenterrarlos, observando que, en el caso de los composites con matriz no biodegradable (HDPE H6081 y HDPE reciclado) las probetas tenían pocos desperfectos, como se muestra en la Figura 6.33.

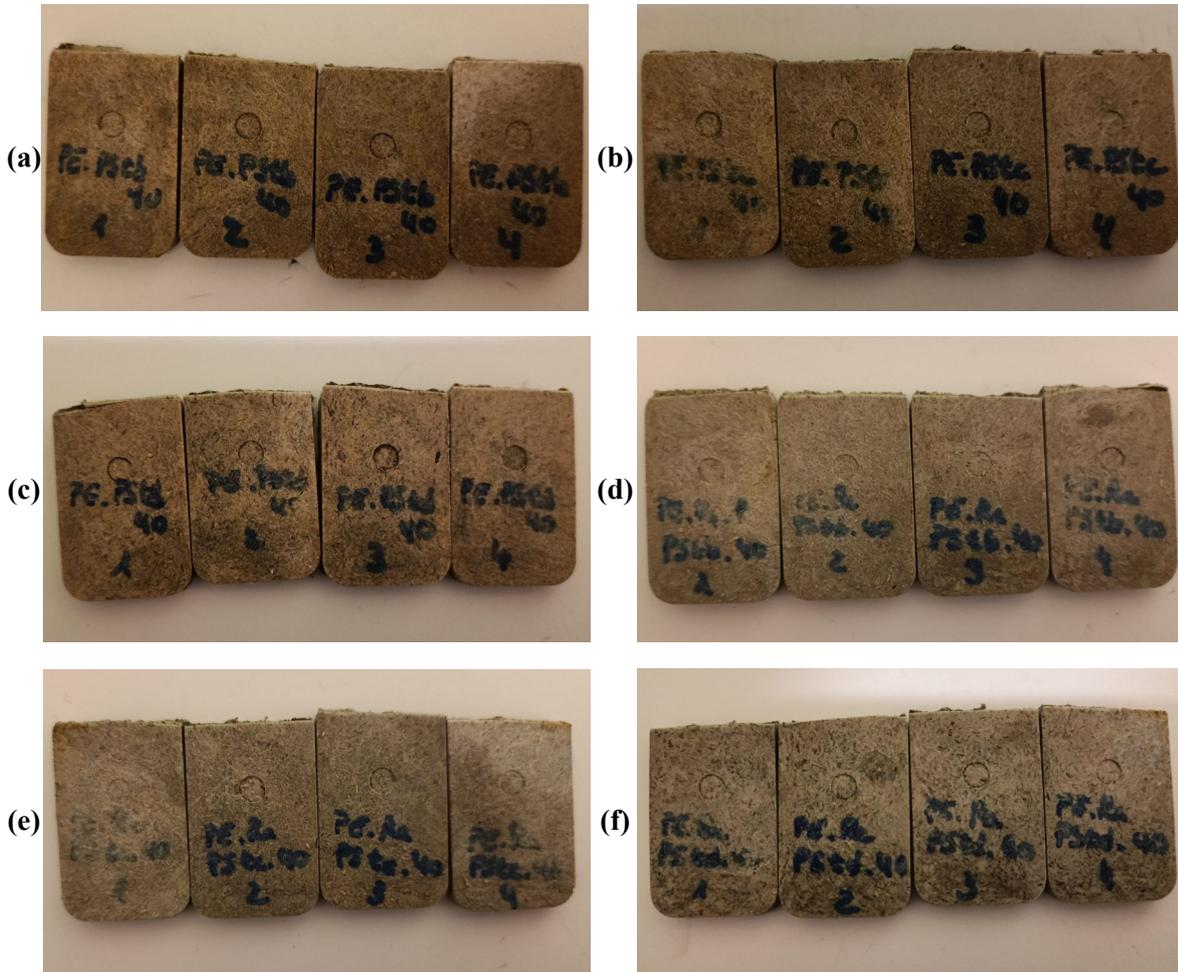


Figura 6.33. Imágenes de composites sometidas al ensayo de capacidad reproductiva: (a) PE.PStb.40; (b) PE.PStc.40; (c) PE.PStd.40; (d) PE.Re.PStb.40; (e) PE.Re.PStc.40; (f) PE.Re.PStd.40

Por su parte, en el caso de los composites con PLA INZEA®F29 HT 10 (Figura 6.34), los desperfectos son más evidentes en el caso del material reforzada con tratamiento alcalino al 2% (PLA.PSt.20) y al 4% (PLA.PSt.40), así como con el tratamiento combinado alcalino silano (PLA.PStd.20), coincidiendo con los valores de pérdida de masa obtenidos.

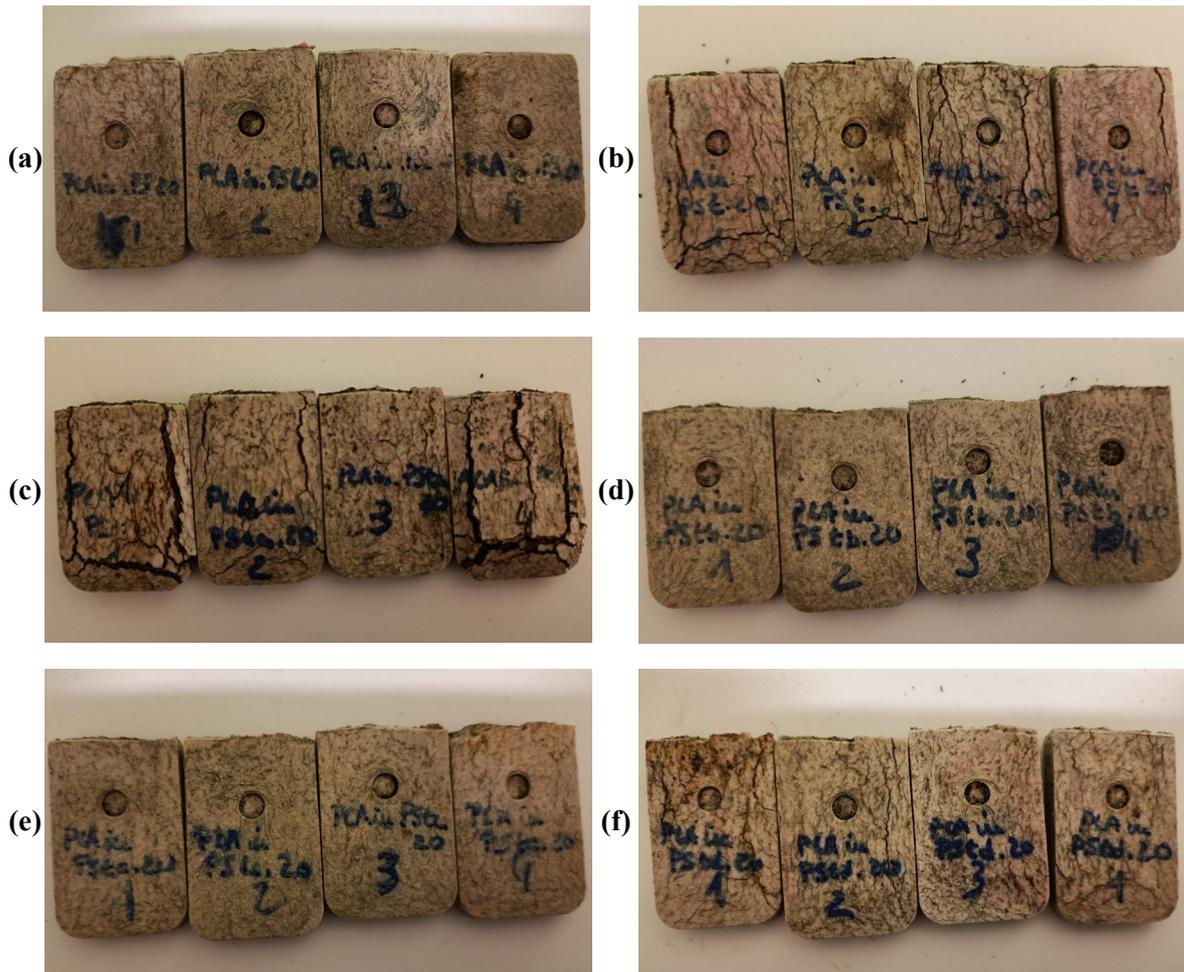


Figura 6.34. Imágenes de composites sometidas al ensayo de capacidad reproductiva: (a) PLA.PS.20; (b) PLA.PSt.20; (c) PLA.PSta.20; (d) PLA.PStb.20; (e) PLA.PStc.20; (f) PLA.PStd.20

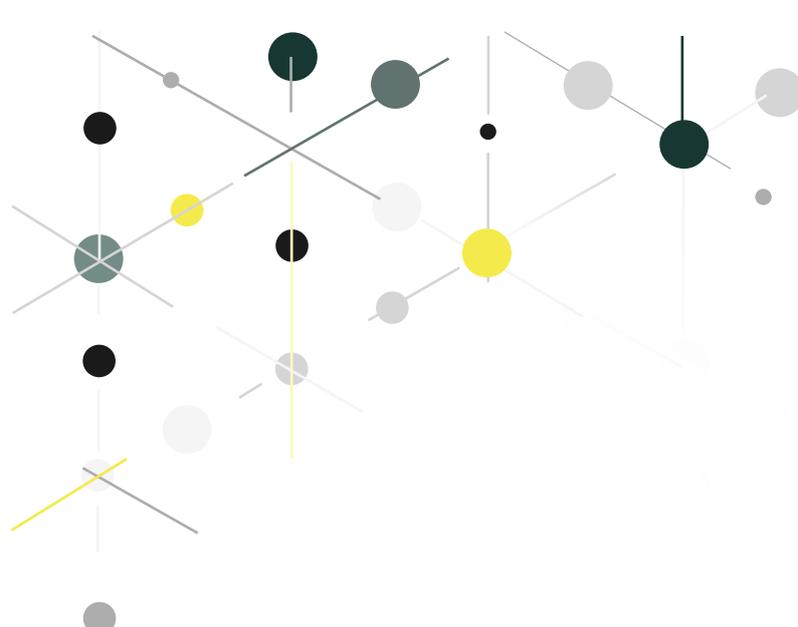
## 6.9. Referencias

- [1] UNE-EN ISO 472, “Plásticos. Vocabulario,” 2013.
- [2] UNE-EN ISO 20200, “Plásticos. Determinación del grado de desintegración de materiales plásticos bajo condiciones de compostaje simuladas en un ensayo de laboratorio,” 2015.
- [3] M. P. Balaguer, C. Aliaga, C. Fito, and M. Hortal, “Compostability assessment of nano-reinforced poly(lactic acid) films,” *Waste Manag.*, vol. 48, no. 2016, pp. 143–155, 2016.
- [4] F. Luzi, E. Fortunati, D. Puglia, R. Petrucci, J. M. Kenny, and L. Torre, “Study of disintegrability in compost and enzymatic degradation of PLA and PLA nanocomposites reinforced with cellulose nanocrystals extracted from *Posidonia Oceanica*,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 121, pp. 105–115, 2015.
- [5] M. P. Arrieta, E. Fortunati, F. Dominici, E. Rayón, J. López, and J. M. Kenny, “PLA-

- PHB/cellulose based films: Mechanical, barrier and disintegration properties,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 107, pp. 139–149, 2014.
- [6] J. Sarasa, J. M. Gracia, and C. Javierre, “Study of the biodisintegration of a bioplastic material waste,” *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 15, pp. 3764–3768, 2009.
- [7] D. Åkesson, T. Vrignaud, C. Tissot, and M. Skrifvars, “Mechanical Recycling of PLA Filled with a High Level of Cellulose Fibres,” *J. Polym. Environ.*, vol. 24, no. 3, pp. 185–195, 2016.
- [8] J. Pinto Da Costa, A. Duarte, and T. Rocha-Santos, *The environmental impacts of plastics and micro-plastics use, waste and pollution – EU and national measures*. Brussels: European Parliament, 2020.
- [9] V. C. Shruti and G. Kutralam-Muniasamy, “Bioplastics: Missing link in the era of Microplastics,” *Sci. Total Environ.*, vol. 697, p. 134139, 2019.
- [10] UNE-EN ISO 19679, “Plásticos. Determinación de la biodegradabilidad aerobia de los materiales plásticos no flotantes en una interfaz agua de mar / sedimentos arenosos respirómetro cerrado,” 2020.
- [11] M. Tosin, M. Weber, M. Siotto, C. Lott, and F. Degli-Innocenti, “Laboratory test methods to determine the degradation of plastics in marine environmental conditions,” *Front. Microbiol.*, vol. 3, 2012.
- [12] O. Gil-Castell, J. D. Badia, S. Ingles-Mascaros, R. Teruel-Juanes, A. Serra, and A. Ribes-Greus, “Polylactide-based self-reinforced composites biodegradation: Individual and combined influence of temperature, water and compost,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 158, pp. 40–51, 2018.
- [13] UNE-EN IEC 60068-2-38:2021, “Ensayos ambientales. Parte 2-38: Ensayos. Ensayo Z/AD: Ensayo cíclico compuesto de temperatura y humedad. (Ratificada por la Asociación Española de Normalización en junio de 2021.),” 2021.
- [14] X. Zhao *et al.*, “Recycling of natural fiber composites: Challenges and opportunities,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 177, no. September 2021, p. 105962, 2022.
- [15] S. Bhattacharjee and D. S. Bajwa, “Degradation in the mechanical and thermo-mechanical properties of natural fiber filled polymer composites due to recycling,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 172, pp. 1–9, 2018.
- [16] N. Vidakis, M. Petousis, and A. Maniadi, “Sustainable Additive Manufacturing: Mechanical Response of High-Density Polyethylene over Multiple Recycling Processes,” *Recycling*, vol. 6, no. 1, 2021.

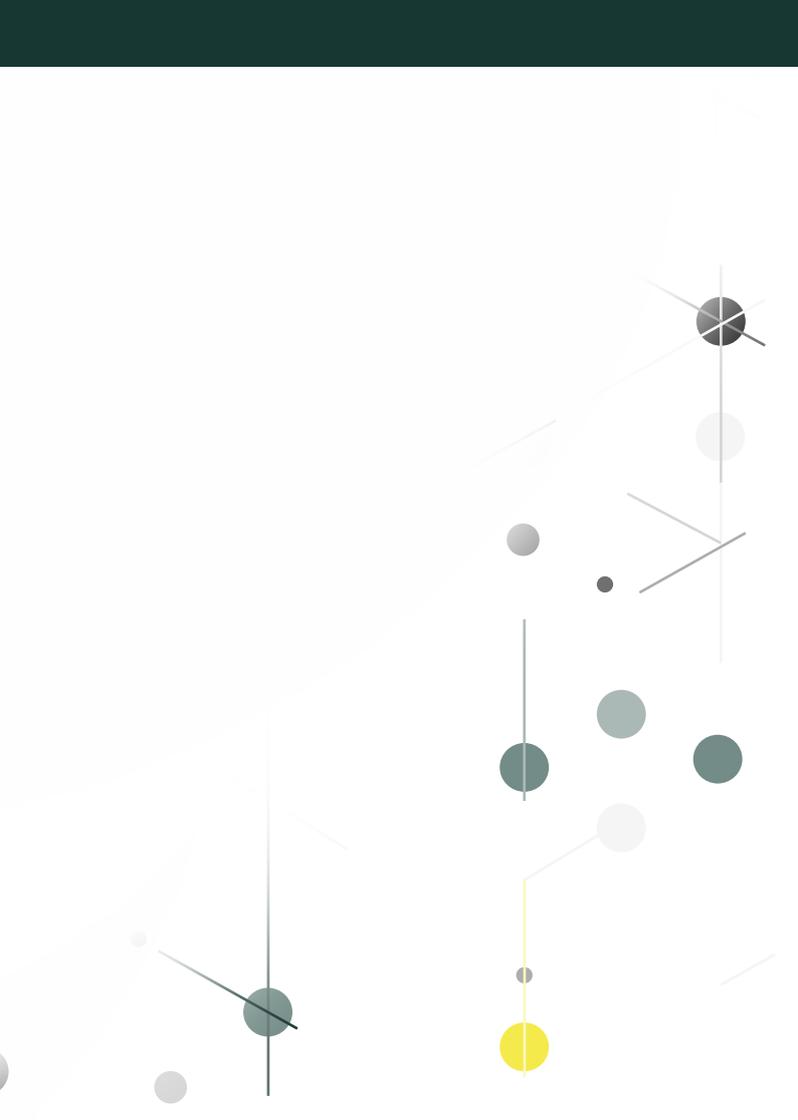
- [17] M. Bakkal, M. S. Bodur, O. B. Berkalp, and S. Yilmaz, “The effect of reprocessing on the mechanical properties of the waste fabric reinforced composites,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 212, no. 11, pp. 2541–2548, 2012.
- [18] F. G. Torres, S. Rodriguez, and A. C. Saavedra, “Green Composite Materials from Biopolymers Reinforced with Agroforestry Waste,” *J. Polym. Environ.*, vol. 27, no. 12, pp. 2651–2673, 2019.





## CAPÍTULO 7

# CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS





---

## CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

---

### ÍNDICE CAPÍTULO 7

7.1.	Conclusiones.....	235
7.1.1.	Fibras.....	235
7.1.2.	Composite.....	236
7.1.3.	Degradabilidad .....	238
7.2.	Líneas futuras .....	239



## 7.1. Conclusiones

En este capítulo se presentan las conclusiones alcanzadas durante el desarrollo de este trabajo. En general, el principal objetivo de esta tesis era la obtención de composites poliméricos reforzados con fibras de *P. setaceum*, estudiando la viabilidad de su conformación por inyección. Este objetivo se ha alcanzado, demostrando la posibilidad de usar el residuo generado durante las campañas de control y erradicación de esta especie invasora para la fabricación de un material más sostenible.

Para fundamentar la consecución de este objetivo principal, fue necesario cumplir con los objetivos más específicos detallados en el capítulo 1. En este capítulo, las conclusiones se han subdividido en 3 grandes grupos que coinciden con los capítulos 4, 5, y 6 de este documento.

### 7.1.1. Fibras

En el apartado de fibras se abordaron los dos primeros objetivos específicos de la tesis: el tratamiento de las fibras vegetales y el estudio de la degradabilidad de las fibras naturales. Respecto al primer objetivo, se evaluaron diferentes tratamientos (alcalino, ácido acético, silano y combinado sosa silano) con el propósito de mejorar la interfaz entre fibra y matriz. Las conclusiones extraídas son las que se muestran a continuación:

- Respecto a la composición, el tratamiento alcalino, tanto al 4% como al 2% modificó la composición de la fibra afectando a la degradación de la hemicelulosa y, en menor medida, a la degradación de la lignina. Como resultado, también el contenido de celulosa en las fibras aumentó un 45,6% y un 33,0% al comparar la fibra tratada al 4% y 2%, respectivamente, con la fibra sin tratar. Por su parte, el tratamiento con ácido acético únicamente eliminó las sustancias extraíbles de la fibra, no obteniéndose variaciones considerables en la composición de esta. Respecto al tratamiento con silano, no se obtuvieron modificaciones en la composición de la fibra, pero, a partir de los resultados de análisis FTIR, se concluyó que la molécula de silano utilizada (MPS) se adhirió a la fibra. En el último tratamiento estudiado, el tratamiento combinado alcalino silano, la modificación en la composición coincide con la del tratamiento alcalino y, acorde al espectro FTIR medido, se corroboró la adhesión de la molécula de silano a la fibra.
- Acerca del aspecto de la fibra tras los tratamientos, únicamente se obtuvieron variaciones debido a la fibrilación tras el tratamiento alcalino, independientemente de la concentración utilizada, debido a la eliminación de las sustancias aglutinantes.

- Respecto a la degradación térmica, todos los tratamientos seleccionados aumentaron la temperatura a la que se inicia la descomposición térmica de la fibra, siendo este un parámetro determinante que permite tener un mayor abanico en la procesabilidad de los composites durante su fabricación. El tratamiento que tiene una mejora más considerable es el tratamiento combinado alcalino silano con el que la citada temperatura aumenta hasta un 18,5% comparada con la de la fibra sin tratar, pasando de 194 °C a 230 °C.

Con respecto al estudio de la degradabilidad de las fibras de *P. setaceum*, se realizó un ensayo en diferentes ambientes (en bolsas cerradas, expuestas a la radiación solar y en bolsas cerradas con humedad) durante 7 meses, obteniéndose la siguiente conclusión:

- La mejor alternativa es el almacenaje en bolsas puesto que no se modificó la composición ni el aspecto de estas. En el caso de las fibras expuestas al sol, durante el transcurso del ensayo se amarillaron debido a la radiación UV. Por su parte, en las fibras almacenadas con humedad proliferaron microorganismos y se degradó parte de la hemicelulosa y la celulosa presente.

### 7.1.2. Composite

En el apartado de composite se abordaron otros dos objetivos específicos de los estipulados en el capítulo 1. El primero de ellos es la formulación y obtención del composite, empleándose para ello tanto fibra tratada como sin tratar y matrices de HDPE y PLA. A raíz de ello se han obtenido las siguientes conclusiones:

- Con las matrices de HDPE H6081 y HDPE reciclado se consiguieron inyectar materiales con hasta un 40% de fibra, salvo utilizando la fibra de *P. setaceum* tratada con tratamiento alcalino al 4% debido a la acumulación de fibra en la puntera de la extrusora.
- Con la matriz de PLA hubo dificultades a la hora de obtener composites con un alto porcentaje de fibra debido a que la matriz es bastante rígida y, al expulsar las piezas, estas se rompían. Los materiales con mayor carga de fibra que se consiguió inyectar fueron los composites con un 20% de fibra.

Por otro lado, se desarrolló el objetivo de caracterización de los composites obtenidos, abordándolo mediante ensayos de caracterización reológica, mecánica y térmica. Las conclusiones obtenidas tras estos ensayos fueron:

- La adición de fibra aumentó la viscosidad del material, independientemente de la matriz polimérica utilizada. Por su parte, en base a los resultados obtenidos en las curvas de viscosidad, no se aprecian diferencias significativas en la viscosidad del material tras la aplicación de tratamientos mientras que, en el caso del índice de fluidez, tras el tratamiento de fibra su valor disminuyó, evidenciando un ligero aumento en la viscosidad del material.
- Para todos los composites formulados, la adición de la fibra disminuyó la deformación a tensión máxima tanto en los ensayos a tracción como a flexión.
- Respecto al resto de parámetros de los ensayos a tracción, en el caso de los composites de HDPE H6081, el tratamiento de la fibra mejoró la compatibilidad. Respecto a la resistencia a tracción los mejores resultados coinciden con composites al 40% con tratamiento alcalino al 2% y tratamiento combinado alcalino silano (PE.PSta.40 y PE.PStd.40) que mejoran la resistencia a tracción un 6,5% y 5,6%, respectivamente, respecto al polímero sin fibra. En el módulo elástico también se consigue una mayor rigidez en el caso del PE.PSta.40 (69% mayor que en el caso del HDPE sin refuerzo). En el caso de los composites en los que se empleó HDPE reciclado, la mayor resistencia a tracción y módulo de elasticidad se consigue con el tratamiento alcalino al 4%, reforzando la matriz reciclada con un 20% de la fibra (mejoran un 17,8% y un 55,07% respectivamente). No obstante, cabe señalar que resultados bastante próximos se consiguen con un 40% de fibra sometida a tratamiento alcalino al 2%. Finalmente, utilizando la matriz de PLA, no se consiguieron mejoras en la resistencia a tracción de los composites formulados si se compara con la matriz sin refuerzo.
- Respecto a los resultados de los ensayos a flexión, se concluyó que la influencia de la fibra fue más alta para este tipo de cargas. En el caso del HDPE 6081, el mayor aumento de resistencia a flexión y módulo elástico se obtuvo para el composite con un 40% de fibra tratada con el tratamiento combinado alcalino silano (PE.PStd.40), aumentando un 69% y un 210%, respectivamente. Cabe destacar que, en todos los casos, aumentaron ambas propiedades de forma bastante cercana. En el caso del HDPE reciclado, también se obtuvo la mejor resistencia a flexión con un 40% de fibra tratada con tratamiento combinado alcalino silano (PE.Re.PStd.40), aumentando un 69%. No obstante, con el composite con un 40% de fibra con tratamiento alcalino al 2% (PE.Re.PSta.40), también se obtuvo un incremento bastante cercano al mencionado y, además, coincide con el composite que mayor aumento de modulo elástico a flexión presenta (269%). Todos los incrementos detallados se han obtenido comparando con los obtenidos de la matriz sin refuerzo. En el caso del PLA, la adición de fibra no mejora la resistencia del material a flexión, aunque sí se produce un ligero

aumento en el módulo elástico en el caso del composite reforzado con un 40% de fibra tratada con tratamiento alcalino al 2% (16% respecto al polímero sin tratar).

- Por otro lado, en el caso de las propiedades a impacto, en todos los casos, los resultados disminuyeron con el aumento de porcentaje de fibra.
- Finalmente, al analizar las propiedades térmicas, con las matrices HDPE H6081 y HDPE reciclado no se obtuvieron diferencias reseñables en las temperaturas de fusión y cristalización ni en el grado de cristalinidad.
- En base a los resultados obtenidos, para las matrices HDPE H6081 y HDPE, los tratamientos de fibra que proporcionan mejores resultados son el tratamiento alcalino al 2% y el tratamiento combinado alcalino silano. Al estar los resultados con ambos tratamientos bastante próximos y, considerando los costes de los reactivos utilizados, el tratamiento con mejor resultados y costes de los empleados en esta tesis fue el tratamiento alcalino al 2%.

### 7.1.3. Degradabilidad

En este último apartado se incluyeron las conclusiones obtenidas para el último objetivo específico: estudio de la degradabilidad del composite.

- El composite PLA.PS.20 se desintegró más rápido que el PLA sin refuerzo. La fibra mejoró la degradación evidenciándose en la formación de grietas, pérdidas de propiedades mecánicas (tanto a flexión como a tracción). Desde el día 7 en el ensayo, ya había perdido un 42,6% y 37,8% de resistencia a flexión y a tracción en el caso del PLA.PS.20, mientras que el PLA permaneció sin diferencias significativas.
- Tras 6 meses de biodegradabilidad marina en interfaz agua de mar-sedimento, no se consiguió degradar mucho el material, pero, aun así, se concluyó que la fibra favoreció la degradación del material consiguiendo un porcentaje de biodegradabilidad en torno al 2% frente al 0,3% alcanzado con la matriz únicamente. Un comportamiento similar se observó en el ensayo de biodegradabilidad en sedimento marino, en el que se obtuvo una mayor pérdida de masa en el composite que en el polímero sin fibra.
- Para los composites con matrices no biodegradables, es decir HDPE, se verificó la posibilidad de reciclar el material aplicándole hasta 5 ciclos de reciclado. En estos casos, las propiedades mecánicas se modificaron, empeorando en algunos casos y mejorando en otros

como resultado de la rotura de las cadenas poliméricas y de la disminución de la longitud de las fibras. Al comparar los resultados del grado de cristalinidad obtenidos, se verificó que, tras 5 ciclos de reciclado, la fibra comenzó a degradarse debido a la aplicación de temperaturas elevadas de forma recursiva.

Por todo lo descrito anteriormente cabe destacar que, en base a los resultados de caracterización de composites obtenidos, la compatibilidad de las fibras de *P. setaceum* es mejor con el HDPE que con el PLA. Esto se evidenció en los resultados de los ensayos mecánicos donde no se obtuvieron mejoras tan significativas como en los otros casos. Además, la aplicación de tratamiento tampoco permitió mejorar de forma sustancial la compatibilidad. No obstante, pese a la pérdida de las propiedades mecánicas en varios casos, el uso de las fibras de *P. setaceum* para obtener un material composite empleando también PLA como matriz, permite obtener otras ventajas como son la reducción de cantidad de PLA necesaria, además de obtener un material más degradable que en el caso de únicamente utilizar PLA.

## 7.2. Líneas futuras

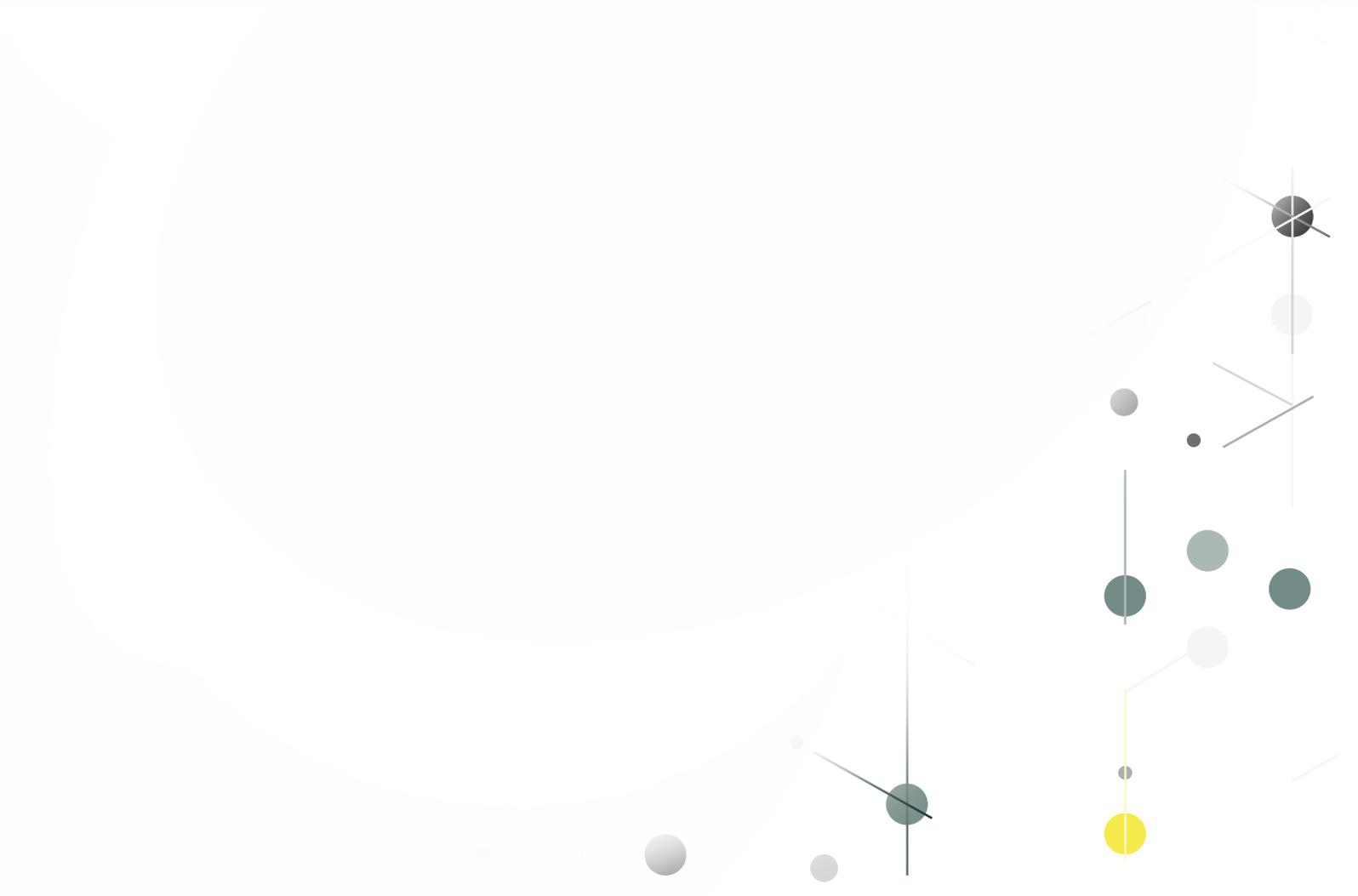
A raíz de las conclusiones alcanzadas con el desarrollo de la tesis han surgido nuevas líneas de trabajo que se podrían abordar en el futuro. Entre las posibles líneas de investigación destacan:

- Obtención de composites con mayor contenido en fibra utilizando HDPE como matriz. Se plantea la opción de aumentar el contenido en fibra hasta un 50%.
- Fabricación y caracterización de composites con HDPE y contenido en fibras intermedios a los utilizados en la tesis 10% y 30% para comprender mejor la evolución de las propiedades.
- Aumento del número de ciclos de reciclado de los materiales hasta que la procesabilidad del material sea inviable, analizando la variación de las principales propiedades.
- Empleo de otra matriz biodegradable diferente. Entre las opciones barajadas destaca el PBS, del que hay información publicada de su uso con fibras naturales vegetales. Además, se trata de un material menos rígido que el PLA facilitando su moldeo y cuya temperatura de fusión se encuentra entre 110-116 °C, es decir, menor que la temperatura a la que se degrada la fibra.

- Evaluación de las propiedades de biodegradabilidad para composites reforzados con fibras tratadas puesto que, al modificar la composición de la fibra, la resistencia a los microorganismos puede variar.
- Evaluación de otros tipos de biodegradabilidad, tales como la biodegradabilidad en suelo o biodegradabilidad anaeróbica para tratar de estudiar mejor el comportamiento de los materiales tras su tiempo de vida.



# ANEXOS





---

**ANEXOS**

---

**ÍNDICE ANEXOS**

ANEXO A: COMPOSITES .....	245
ANEXO B. DEGRADACIÓN.....	253



## ANEXO A: COMPOSITES

En este anexo se muestran los resultados numéricos empleados en la elaboración de los gráficos de las curvas de viscosidad de los composites utilizados con matriz HDPE H6081 (Figura 5.9) y HDPE reciclado (Figura 5.10). También se muestran los espectros de FTIR obtenido para todas las combinaciones de matrices ya que, como se explicó en el apartado 5.6.2. del capítulo 5, no se obtuvieron diferencias significativas en las diferentes combinaciones de composites.

### ÍNDICE DE TABLAS

Tabla A.1. Resultados curvas de viscosidad de composites con matriz HDPE H6081.....	247
Tabla A.2. Resultados curvas de viscosidad de composites con matriz HDPE reciclado.....	248

### ÍNDICE DE FIGURAS

Figura A.1. Espectros FTIR para composites con un 20% de fibra y HDPE H6081 como matriz .....	249
Figura A.2. Espectros FTIR para composites con un 40% de fibra y HDPE H6081 como matriz .....	249
Figura A.3. Espectros FTIR para composites con un 20% de fibra y HDPE reciclado como matriz .....	250
Figura A.4. Espectros FTIR para composites con un 40% de fibra y HDPE reciclado como matriz .....	250
Figura A.5. Espectros FTIR para composites con un 10% de fibra y PLA INZEA®F29 HT 10 como matriz .....	251
Figura A.6. Espectros FTIR para composites con un 20% de fibra y PLA INZEA®F29 HT 10 como matriz .....	251



Tabla A.1. Resultados curvas de viscosidad de composites con matriz HDPE H6081

Composite	190 °C		205 °C		220 °C	
	$\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (Pa·s)	$\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (Pa·s)	$\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (Pa·s)
PE	548,40	126,10	530,60	108,00	526,20	96,67
	882,40	118,90	857,10	107,70	848,90	98,21
	1258,00	106,20	1228,00	98,44	1215,00	91,02
	1930,00	92,30	1910,00	85,86	1884,00	80,31
	2773,00	77,33	2711,00	72,97	2679,00	68,92
	4272,00	62,45	4107,00	61,09	4091,00	57,49
	5696,00	53,71	5476,00	53,54	5579,00	49,29
	-	-	-	-	6974,00	44,42
PE.PS.20	562,10	185,30	558,80	154,50	574,10	143,60
	915,40	163,80	900,10	142,70	922,30	127,10
	1307,00	141,50	1200,00	133,00	1321,00	108,90
	2051,00	117,00	-	-	1987,00	93,23
	2735,00	101,00	-	-	2649,00	83,49
PE.PSta.20	555,70	170,60	550,70	140,70	523,40	125,70
	902,10	155,60	886,20	128,00	842,70	115,10
	1307,00	133,30	1248,00	117,00	1210,00	104,90
	2009,00	112,00	1945,00	100,40	1816,00	96,99
	2679,00	99,00	2594,00	89,73	-	-

Tabla A.2. Resultados curvas de viscosidad de composites con matriz HDPE reciclado

Composite	190 °C		205 °C		220 °C	
	$\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (Pa·s)	$\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (Pa·s)	$\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (Pa·s)
PE.Re	846,80	130,90	842,50	117,00	834,90	110,60
	1219,00	120,30	1215,00	107,30	1206,00	102,60
	2012,00	99,43	1897,00	94,24	1898,00	89,81
	3210,00	70,74	3521,00	63,14	2946,00	69,71
	4572,00	58,24	5295,00	49,32	5274,00	46,13
	6096,00	49,95	5922,00	44,80	7033,00	36,62
	-	-	7402,00	39,55	-	-
PE.Re.PS.20	591,50	194,20	527,10	148,00	825,90	107,70
	937,30	167,90	864,20	145,70	1180,00	101,70
	1396,00	138,40	1259,00	128,50	1875,00	91,10
	2094,00	112,60	1968,00	108,90	2501,00	81,97
	-	-	2835,00	89,52	-	-
	-	-	4253,00	73,69	-	-
PE.Re.PSta.20	536,60	162,40	540,80	145,20	840,50	126,30
	881,30	153,10	878,20	132,00	1204,00	117,50
	1290,00	132,10	1295,00	125,40	1907,00	102,80
	2185,00	101,30	2019,00	103,20	2745,00	85,22
	2913,00	83,10	2692,00	85,34	4117,00	71,75

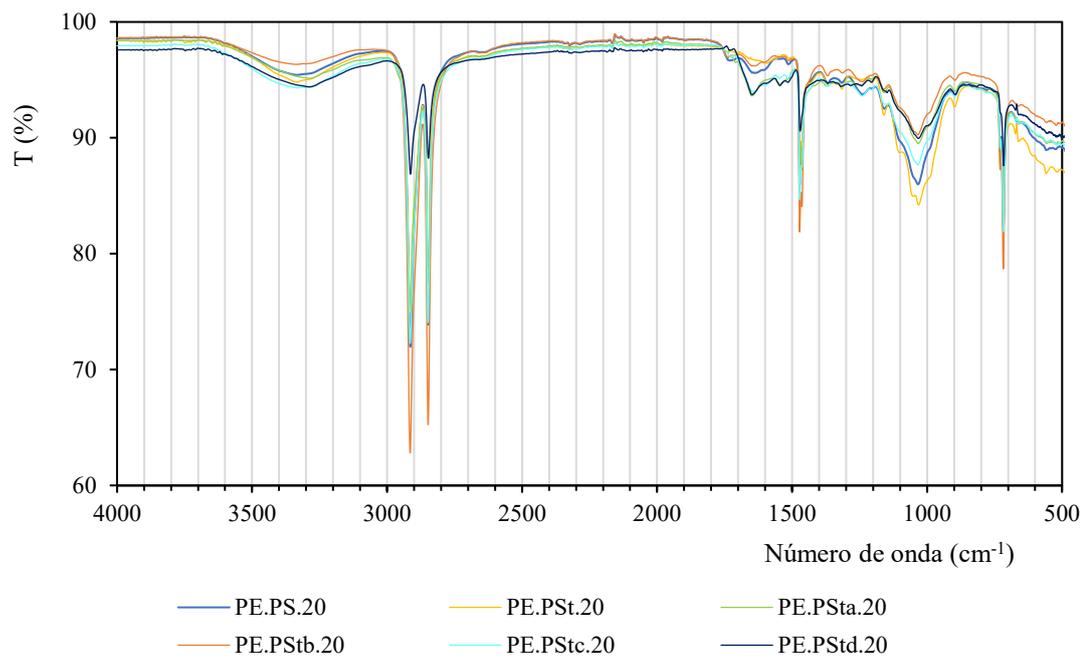


Figura A.1. Espectros FTIR para composites con un 20% de fibra y HDPE H6081 como matriz

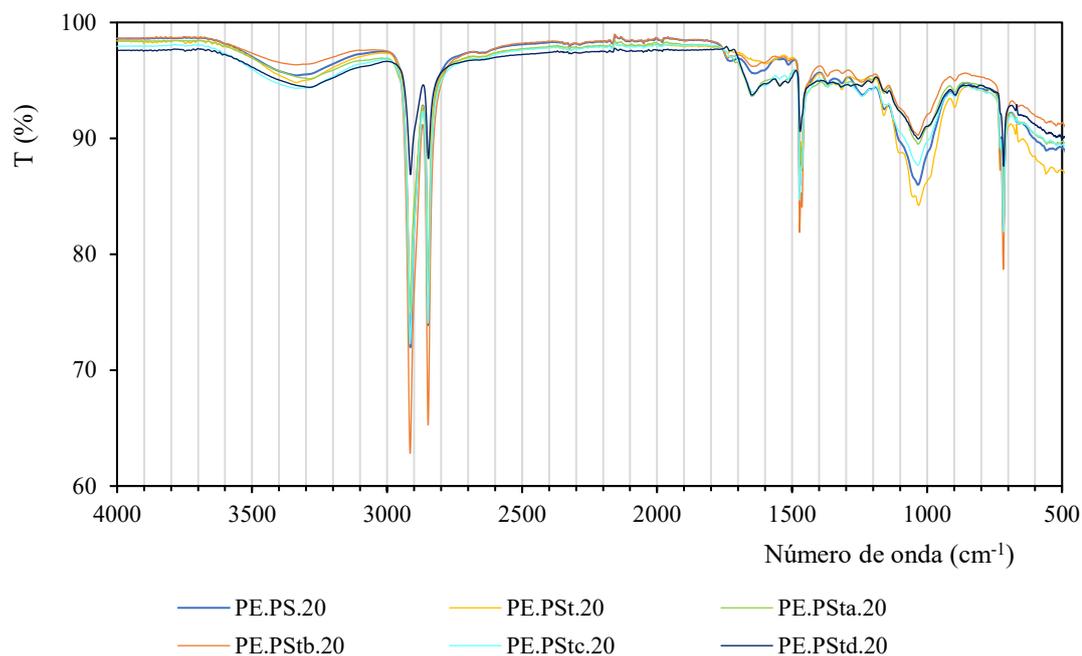


Figura A.2. Espectros FTIR para composites con un 40% de fibra y HDPE H6081 como matriz

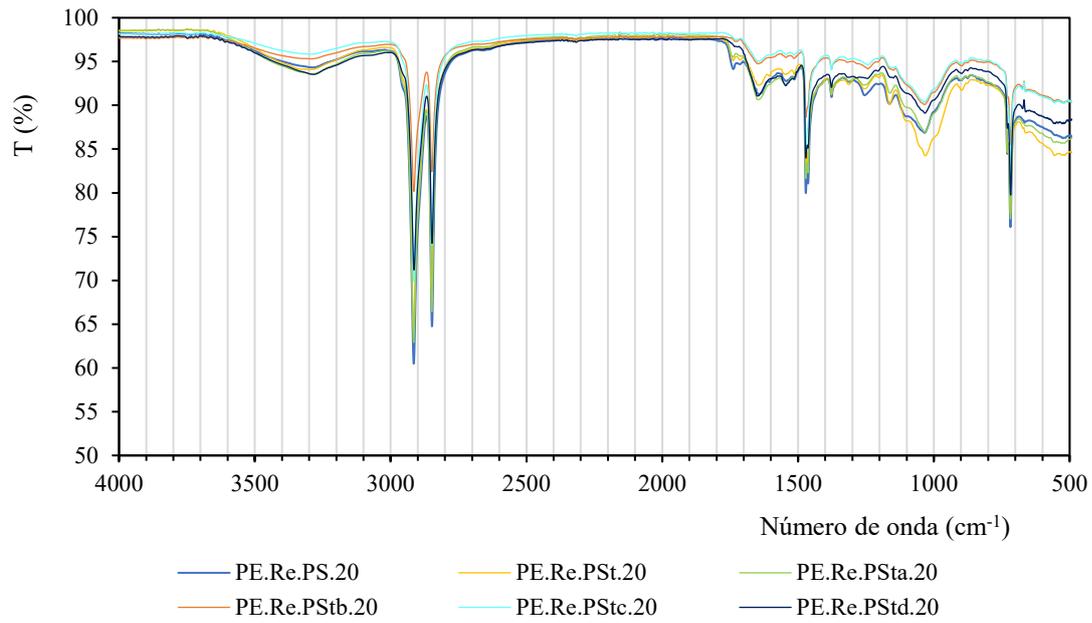


Figura A.3. Espectros FTIR para composites con un 20% de fibra y HDPE reciclado como matriz

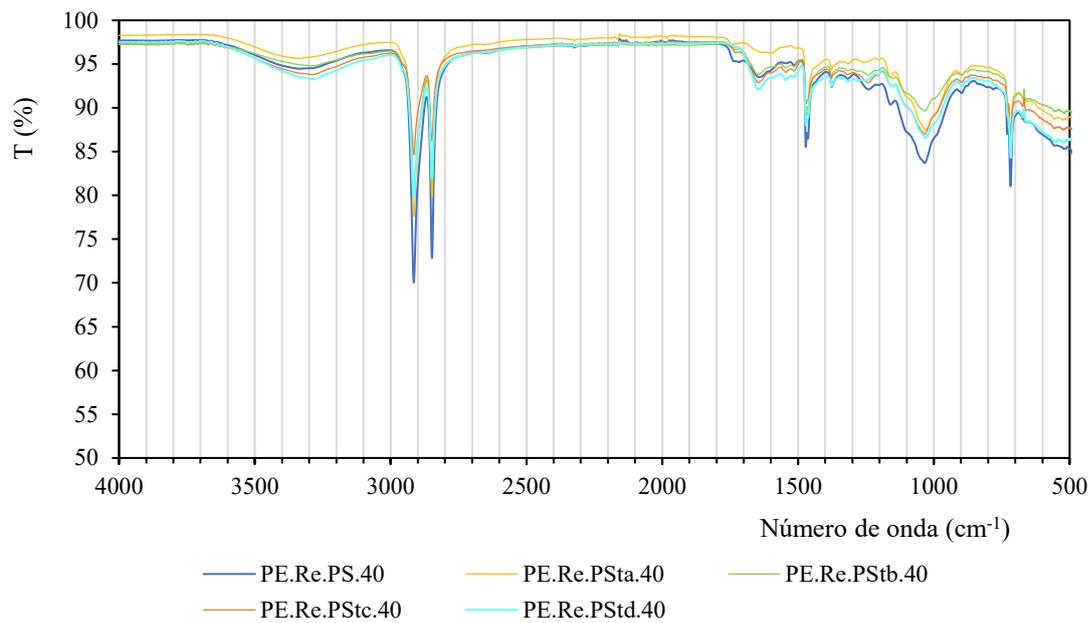


Figura A.4. Espectros FTIR para composites con un 40% de fibra y HDPE reciclado como matriz

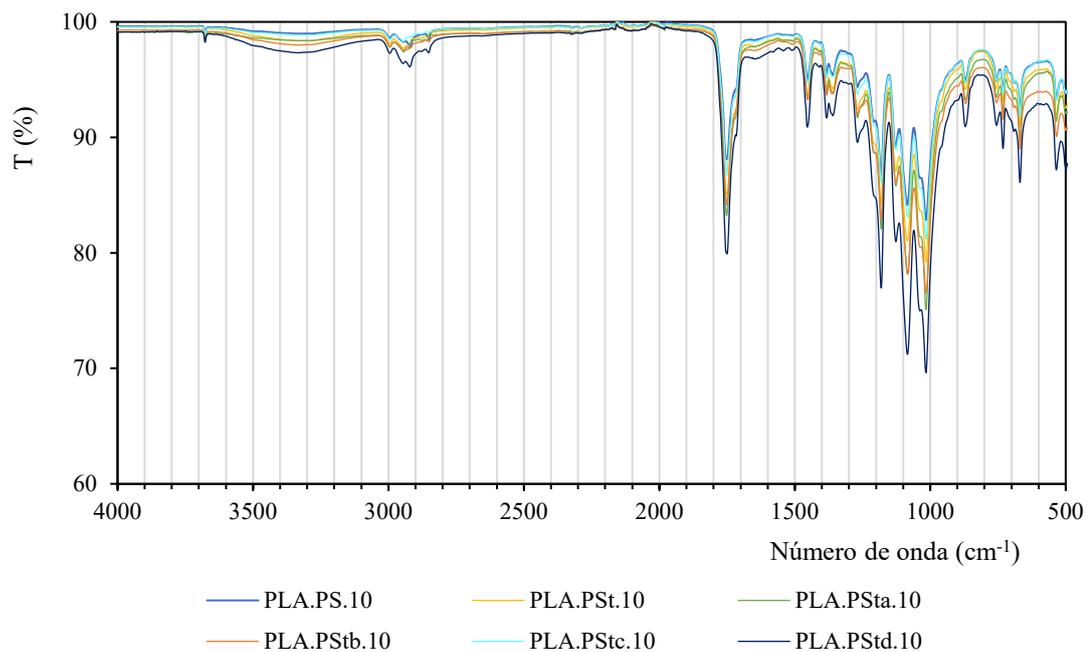


Figura A.5. Espectros FTIR para composites con un 10% de fibra y PLA INZEA®F29 HT 10 como matriz

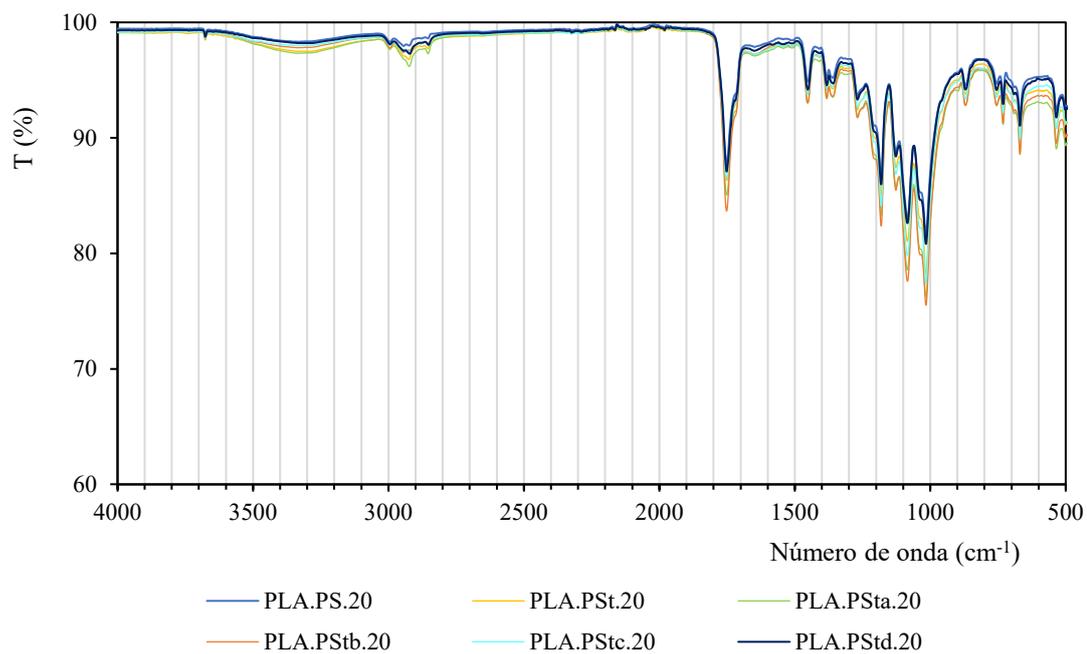


Figura A.6. Espectros FTIR para composites con un 20% de fibra y PLA INZEA®F29 HT 10 como matriz



## ANEXO B. DEGRADACIÓN

En este anexo se muestran los resultados numéricos empleados en la elaboración de los gráficos incluidos en el capítulo 6: Degradación. Esto incluye los resultados de los ensayos de tracción y flexión tras el ensayo de desintegración graficados en la Figura 6.8 y la Figura 6.9, respectivamente. También se incluyeron los valores de biodegradabilidad obtenidos durante el ensayo de biodegradabilidad marina interfaz agua de mar-sedimento mostrados en la Figura 6.12; además de las propiedades mecánicas tras el ensayo de biodegradabilidad marina en sedimento representadas en la Figura 6.18 y 6.19. Finalmente, también se incluyeron los valores numéricos de las propiedades mecánicas tras el ensayo de reciclabilidad y de reciclabilidad combinada con envejecimiento higrotérmico. En el primer caso, se incluyeron los valores a tracción y flexión de los composites de HDPE H6081 como matriz graficados en la Figura 6.23 y 6.24 respectivamente, así como el homólogo para los composites con matriz HDPE reciclado graficados en la Figura 6.25 y la Figura 6.26. Respecto al ensayo de reciclabilidad combinada con envejecimiento se incluyeron los valores numéricos de las propiedades a tracción y a flexión graficados en la Figura 6.27 y en la Figura 6.28, respectivamente.

### ÍNDICE DE TABLAS

Tabla B.1. Propiedades a tracción de las piezas sometidas a desintegración.....	255
Tabla B.2. Propiedades a flexión de las piezas sometidas a desintegración (Figura 6.9) .....	255
Tabla B.3. Biodegradabilidad alcanzada en el ensayo de biodegradabilidad en interfaz agua de mar-sedimento.....	256
Tabla B.4. Propiedades a tracción de las piezas sometidas al ensayo de biodegradabilidad marina en sedimento .....	257
Tabla B.5. Propiedades a flexión de las piezas sometidas al ensayo de biodegradabilidad marina en sedimento .....	258
Tabla B.6. Propiedades a tracción de los composites reciclados con matriz HDPE H6081 .....	258
Tabla B.7. Propiedades a tracción de los composites reciclados con matriz HDPE reciclado.....	259
Tabla B.8. Propiedades a flexión de los composites reciclados con matriz HDPE H6081 .....	259
Tabla B.9. Propiedades a flexión de los composites reciclados con matriz HDPE reciclado .....	260
Tabla B.10. Propiedades a tracción de los composites reciclados combinando con envejecimiento higrotérmico.....	261
Tabla B.11. Propiedades a flexión de los composites reciclados combinando con envejecimiento higrotérmico .....	261



Tabla B.1. Propiedades a tracción de las piezas sometidas a desintegración

Composite	Tiempo (días)	$\sigma_{u,T}$ (MPa)	$\epsilon_{u,T}$	$E_T$ (MPa)
PLA.PS.20	0	34,05 ± 0,98	0,0234 ± 0,0012	2239,37 ± 46,00
	7	19,54 ± 4,97*	0,0205 ± 0,0051	1361,70 ± 104,23*
	12	15,91 ± 4,44*	0,0179 ± 0,0046*	1272,44 ± 138,60*
	15	11,98 ± 2,91*	0,0150 ± 0,0017*	1148,07 ± 275,68*
	19	10,31 ± 2,33*	0,0150 ± 0,0018*	928,27 ± 412,85*
	22	9,94 ± 2,54*	0,0136 ± 0,0010*	1036,40 ± 191,36*
	26	8,73 ± 2,51*	0,0125 ± 0,0009*	938,19 ± 228,58*
	29	8,38 ± 1,94*	0,0121 ± 0,0024*	1023,24 ± 164,12*
	33	7,75 ± 2,45*	0,0102 ± 0,0016*	1128,08 ± 392,98*
PLA	0	38,03 ± 4,17	0,0269 ± 0,0052	2013,72 ± 126,19
	7	37,45 ± 2,01	0,0289 ± 0,0014	1547,79 ± 460,96*
	12	34,56 ± 1,24	0,0271 ± 0,0016	1685,15 ± 367,33
	15	30,43 ± 3,91*	0,0245 ± 0,0024	1743,49 ± 56,02*
	19	27,84 ± 1,53*	0,0237 ± 0,0017	1741,74 ± 227,71
	22	25,78 ± 1,83*	0,0225 ± 0,0016	1760,15 ± 156,66
	26	27,45 ± 2,22*	0,0231 ± 0,0020	1738,17 ± 125,39*
	29	24,88 ± 0,82*	0,0211 ± 0,0010	1847,82 ± 108,81
	33	23,89 ± 2,30*	0,0218 ± 0,0014	1630,52 ± 198,68*

\* Diferencias significativas con respecto al homólogo en el día 0 (sin desintegrar).

Tabla B.2. Propiedades a flexión de las piezas sometidas a desintegración (Figura 6.9)

Composite	Tiempo (días)	$\sigma_{u,F}$ (MPa)	$\epsilon_{u,F}$	$E_F$ (MPa)
PLA.PS.20	0	65,91 ± 1,08	0,0212 ± 0,0013	4347,35 ± 72,33
	7	41,07 ± 9,38*	0,0178 ± 0,0040	2808,73 ± 422,71*
	12	29,54 ± 2,62*	0,0133 ± 0,0006*	2385,49 ± 188,52*
	15	25,39 ± 5,34*	0,0119 ± 0,0017*	2346,63 ± 300,17*
	19	25,30 ± 5,68*	0,0113 ± 0,0015*	2410,84 ± 221,26*
	22	21,64 ± 4,38*	0,0095 ± 0,0017*	2489,36 ± 133,69*
	26	18,30 ± 3,96*	0,0079 ± 0,0022*	2579,35 ± 289,80*
	29	17,00 ± 4,73*	0,0075 ± 0,002*	2548,76 ± 436,63*
	33	16,61 ± 6,45*	0,0072 ± 0,0025*	2448,48 ± 261,06*

Composite	Tiempo (días)	$\sigma_{u,F}$ (MPa)	$\epsilon_{u,F}$	$E_F$ (MPa)
PLA	0	74,56 ± 1,11	0,0270 ± 0,0022	3545,09 ± 168,66
	7	73,78 ± 7,09	0,0226 ± 0,0025*	3831,49 ± 215,02
	12	73,55 ± 4,03	0,0224 ± 0,0013*	3838,18 ± 248,71
	15	67,29 ± 10,28	0,0202 ± 0,0030*	3828,98 ± 244,88
	19	69,20 ± 4,47*	0,0217 ± 0,0009*	3754,05 ± 288,15
	22	66,79 ± 5,96*	0,0198 ± 0,0022*	3862,46 ± 118,62*
	26	68,74 ± 3,51*	0,0204 ± 0,0010*	3891,80 ± 216,24*
	29	67,45 ± 2,42*	0,0204 ± 0,0010*	3811,41 ± 172,85
	33	62,10 ± 5,11*	0,0184 ± 0,0013*	3925,87 ± 235,06*

\* Diferencias significativas con respecto al homólogo en el día 0 (sin desintegrar).

Tabla B.3. Biodegradabilidad alcanzada en el ensayo de biodegradabilidad en interfaz agua de mar-sedimento

Tiempo (días)	Biodegradabilidad (%)			
	PLA.PS.20	PLA	Negativo (PE)	Positivo (celulosa)
1	0,021 ± 0,019	0,006 ± 0,009	0	0,242 ± 0,240
2	0,006 ± 0,008	0,006 ± 0,009	0,003 ± 0,006	0,099 ± 0,110
3	0,012 ± 0,008	0,013 ± 0,005	-0,003 ± 0,001	0,298 ± 0,291
4	0,012 ± 0,002	0,010 ± 0,005	0,003 ± 0,008	0,353 ± 0,128
7	0,012 ± 0,011	0,016 ± 0,003	-0,016 ± 0,005	0,515 ± 0,022
8	0,020 ± 0,008	0,010 ± 0,011	0,001 ± 0,008	0,519 ± 0,373
9	0,030 ± 0,006	0,004 ± 0,003	-0,014 ± 0,017	0,585 ± 0,368
10	0,042 ± 0,009	-0,017 ± 0,002	-0,022 ± 0,017	0,911 ± 0,374
11	0,046 ± 0,007	0,013 ± 0,003	-0,012 ± 0,012	0,838 ± 0,373
14	0,079 ± 0,005	0,014 ± 0,004	-0,017 ± 0,016	1,034 ± 0,438
17	0,096 ± 0,004	0,016 ± 0,002	-0,015 ± 0,012	1,205 ± 0,351
21	0,108 ± 0,005	0,012 ± 0,007	-0,019 ± 0,026	1,255 ± 0,380
28	0,166 ± 0,002	0,025 ± 0,007	-0,019 ± 0,026	1,745 ± 0,389
35	0,248 ± 0,009	0,028 ± 0,007	-0,006 ± 0,016	2,186 ± 0,364
42	0,317 ± 0,014	0,030 ± 0,014	-0,006 ± 0,027	2,774 ± 0,403
49	0,357 ± 0,055	0,030 ± 0,002	-0,011 ± 0,029	3,347 ± 0,482
56	0,419 ± 0,054	0,042 ± 0,002	-0,004 ± 0,035	4,085 ± 0,683
63	0,500 ± 0,070	0,053 ± 0,002	-0,004 ± 0,037	4,966 ± 0,530
70	0,570 ± 0,059	0,066 ± 0,011	-0,004 ± 0,042	5,618 ± 0,522
77	0,633 ± 0,089	0,068 ± 0,005	0,006 ± 0,039	6,479 ± 0,745
84	0,690 ± 0,093	0,064 ± 0,010	0,002 ± 0,043	7,410 ± 0,680
91	0,743 ± 0,093	0,087 ± 0,002	0,006 ± 0,043	8,140 ± 0,408

Tiempo (días)	Biodegradabilidad (%)			
	PLA.PS.20	PLA	Negativo (PE)	Positivo (celulosa)
98	0,758 ± 0,108	0,088 ± 0,010	0,009 ± 0,043	8,948 ± 0,515
105	0,867 ± 0,092	0,095 ± 0,010	0,003 ± 0,061	10,121 ± 0,767
112	0,930 ± 0,092	0,099 ± 0,016	0,016 ± 0,053	10,751 ± 1,110
119	0,995 ± 0,095	0,096 ± 0,011	0,009 ± 0,056	11,633 ± 1,240
133	1,106 ± 0,095	0,120 ± 0,011	0,013 ± 0,062	13,510 ± 2,391
147	1,269 ± 0,094	0,116 ± 0,005	0,020 ± 0,052	16,379 ± 3,66
161	1,384 ± 0,100	0,120 ± 0,005	0,017 ± 0,065	18,275 ± 4,453
175	1,561 ± 0,101	0,126 ± 0,013	0,024 ± 0,065	20,472 ± 4,963
182	1,680 ± 0,077	0,144 ± 0,013	0,06 ± 0,095	22,304 ± 5,305
183	1,919 ± 0,085	0,303 ± 0,202	0,016 ± 0,150	29,475 ± 9,996

Tabla B.4. Propiedades a tracción de las piezas sometidas al ensayo de biodegradabilidad marina en sedimento

Composite	Tiempo (días)	$\sigma_{u,T}$ (MPa)	$\epsilon_{u,T}$	$E_T$ (MPa)
PLA.PS.20	0	34,05 ± 0,98	0,0234 ± 0,0012	2239,37 ± 46,00
	1	18,93 ± 1,51*	0,0191 ± 0,0012*	1516,44 ± 82,26*
	2	15,59 ± 1,32*	0,0169 ± 0,0022*	1575,43 ± 49,22*
	3	17,92 ± 1,25*	0,0187 ± 0,0002*	1372,53 ± 221,8*
	4	17,41 ± 3,60*	0,0173 ± 0,0020*	1346,65 ± 325,32*
	5	20,06 ± 1,98*	0,0196 ± 0,0010*	1449,82 ± 58,96*
	6	20,48 ± 1,85*	0,0191 ± 0,0016*	1523,69 ± 322,97*
PLA	0	38,03 ± 4,17	0,0269 ± 0,0052	2013,72 ± 126,19
	1	41,21 ± 3,19	0,0312 ± 0,0034	1634,66 ± 88,26*
	2	37,89 ± 4,84	0,0287 ± 0,0048	1685,53 ± 194,63
	3	32,97 ± 1,25	0,0241 ± 0,0006	1861,32 ± 16,89*
	4	36,58 ± 1,58	0,0270 ± 0,0014	1529,24 ± 137,25*
	5	35,23 ± 2,71	0,0261 ± 0,0023	1562,98 ± 456,49*
	6	37,65 ± 6,25	0,0286 ± 0,0055	1516,45 ± 410,40*

\* Diferencias significativas con respecto al homólogo en el día 0 (sin biodegradar).

Tabla B.5. Propiedades a flexión de las piezas sometidas al ensayo de biodegradabilidad marina en sedimento

Composite	Tiempo (días)	$\sigma_{u,F}$ (MPa)	$\epsilon_{u,F}$	$E_F$ (MPa)
PLA.PS.20	0	65,91 ± 1,08	0,0212 ± 0,0013	4347,35 ± 72,33
	1	39,38 ± 1,95*	0,0149 ± 0,0010*	3097,83 ± 82,86*
	2	36,51 ± 3,30*	0,0155 ± 0,0015*	2940,94 ± 92,96*
	3	35,74 ± 0,97*	0,0149 ± 0,0006*	2771,53 ± 358,66*
	4	39,70 ± 4,76*	0,0156 ± 0,0012*	2700,79 ± 195,00*
	5	38,90 ± 1,94*	0,0160 ± 0,0004*	2662,64 ± 291,00*
	6	41,31 ± 5,44*	0,0161 ± 0,0015*	2831,08 ± 216,19*
PLA	0	74,56 ± 1,11	0,0270 ± 0,0022	3545,09 ± 168,66
	1	79,70 ± 1,94*	0,0289 ± 0,0048	3709,92 ± 99,93
	2	79,52 ± 1,14*	0,0274 ± 0,0020	3796,49 ± 131,09
	3	75,96 ± 0,24*	0,0259 ± 0,0001	3447,99 ± 26,72
	4	79,39 ± 0,99*	0,0277 ± 0,0018	3510,53 ± 42,55
	5	83,06 ± 1,31*	0,0275 ± 0,0010	3548,42 ± 241,18
	6	84,06 ± 0,33*	0,0283 ± 0,0003	3404,64 ± 36,22

\* Diferencias significativas con respecto al homólogo en el día 0 (sin biodegradar).

Tabla B 6. Propiedades a tracción de los composites reciclados con matriz HDPE H6081

Composite	Ciclo de reciclado	$\sigma_{u,T}$ (MPa)	$\epsilon_{u,T}$	$E_T$ (MPa)
PE.PS.20	0	18,74 ± 0,30	0,0631 ± 0,0029	830,36 ± 122,64
	1	18,57 ± 0,24	0,0630 ± 0,0028	1108,24 ± 43,38*
	5	20,69 ± 0,22*	0,0711 ± 0,0039*	797,01 ± 107,07
PE.PSta.20	0	21,87 ± 0,18	0,0632 ± 0,0027	1084,61 ± 42,55
	1	19,29 ± 0,15*	0,0649 ± 0,0027	1173,54 ± 73,29*
	5	20,65 ± 0,31*	0,0695 ± 0,0026*	817,74 ± 91,80*
PE.PS.40	0	18,78 ± 0,29	0,0302 ± 0,0012	970,41 ± 132,97
	1	17,96 ± 0,15*	0,0329 ± 0,0005*	979,92 ± 125,74
	5	19,63 ± 0,18*	0,0414 ± 0,0020*	992,02 ± 145,19
PE.PSta.40	0	21,80 ± 0,27	0,0369 ± 0,0017	1301,88 ± 184,23
	1	20,23 ± 0,21*	0,0381 ± 0,0015	1303,21 ± 101,17
	5	20,99 ± 0,18*	0,0457 ± 0,0020*	872,62 ± 86,99*

Composite	Ciclo de reciclado	$\sigma_{u,T}$ (MPa)	$\epsilon_{u,T}$	$E_T$ (MPa)
PE	0	20,63 $\pm$ 0,47	0,1045 $\pm$ 0,0040	768,30 $\pm$ 111,38
	1	19,70 $\pm$ 0,19*	0,1047 $\pm$ 0,0018	853,76 $\pm$ 44,54
	5	23,02 $\pm$ 0,38*	0,0941 $\pm$ 0,0036*	899,89 $\pm$ 98,66

\* Diferencias significativas con respecto al mismo composite sin reciclar (Ciclo 0).

Tabla B.7. Propiedades a tracción de los composites reciclados con matriz HDPE reciclado

Composite	Ciclo de reciclado	$\sigma_{u,T}$ (MPa)	$\epsilon_{u,T}$	$E_T$ (MPa)
PE.Re.PS.20	0	20,51 $\pm$ 0,24	0,0788 $\pm$ 0,0027	829,01 $\pm$ 75,02
	1	20,33 $\pm$ 0,18	0,0802 $\pm$ 0,0018	893,50 $\pm$ 62,26
	5	20,12 $\pm$ 0,20*	0,0835 $\pm$ 0,0023*	725,44 $\pm$ 51,61*
PE.Re.PSta.20	0	23,92 $\pm$ 0,28	0,0713 $\pm$ 0,0022	1182,00 $\pm$ 13,26
	1	20,91 $\pm$ 0,23*	0,0766 $\pm$ 0,0026*	1025,66 $\pm$ 96,87*
	5	21,27 $\pm$ 0,10*	0,0813 $\pm$ 0,0022*	813,77 $\pm$ 46,30*
PE.Re.PS.40	0	20,45 $\pm$ 0,12	0,0380 $\pm$ 0,0021	857,55 $\pm$ 160,87
	1	19,39 $\pm$ 0,23*	0,0380 $\pm$ 0,0019	902,17 $\pm$ 67,38
	5	18,51 $\pm$ 0,66*	0,0491 $\pm$ 0,0027*	826,72 $\pm$ 56,98
PE.Re.PSta.40	0	21,89 $\pm$ 0,33	0,0380 $\pm$ 0,0015	1081,04 $\pm$ 104,21
	1	19,96 $\pm$ 0,23*	0,0407 $\pm$ 0,0021*	1145,70 $\pm$ 105,04
	5	20,37 $\pm$ 0,06*	0,0457 $\pm$ 0,0013*	799,74 $\pm$ 49,40*
PE.Re	0	20,66 $\pm$ 0,20	0,1309 $\pm$ 0,0092	763,84 $\pm$ 56,93
	1	20,22 $\pm$ 0,22*	0,1324 $\pm$ 0,0089	650,21 $\pm$ 53,61*
	5	21,38 $\pm$ 0,23*	0,1228 $\pm$ 0,0064*	732,37 $\pm$ 58,24

\* Diferencias significativas con respecto al mismo composite sin reciclar (Ciclo 0).

Tabla B.8. Propiedades a flexión de los composites reciclados con matriz HDPE H6081

Composite	Ciclo de reciclado	$\sigma_{u,F}$ (MPa)	$\epsilon_{u,F}$	$E_F$ (MPa)
PE.PS.20	0	31,30 $\pm$ 0,09	0,0612 $\pm$ 0,0010	1654,61 $\pm$ 59,85
	1	30,76 $\pm$ 0,57*	0,0632 $\pm$ 0,0009*	1556,19 $\pm$ 130,33
	5	32,63 $\pm$ 0,08*	0,0620 $\pm$ 0,0005	1631,99 $\pm$ 48,86
PE.PSta.20	0	32,37 $\pm$ 0,46	0,0614 $\pm$ 0,0012	1771,09 $\pm$ 78,18
	1	31,99 $\pm$ 0,17*	0,0628 $\pm$ 0,0010*	1801,55 $\pm$ 19,14
	5	31,88 $\pm$ 1,04	0,0632 $\pm$ 0,0022	1638,54 $\pm$ 131,66*

Composite	Ciclo de reciclado	$\sigma_{u,F}$ (MPa)	$\epsilon_{u,F}$	$E_F$ (MPa)
PE.PS.40	0	34,25 ± 0,48	0,0303 ± 0,0017	2574,22 ± 91,32
	1	33,35 ± 0,27*	0,0312 ± 0,0016	2495,86 ± 88,70
	5	34,65 ± 0,80	0,0500 ± 0,0024*	2214,71 ± 85,87*
PE.PSta.40	0	37,28 ± 0,53	0,0340 ± 0,0028	2926,12 ± 48,48
	1	36,63 ± 0,25*	0,0335 ± 0,0011*	2653,91 ± 179,32*
	5	38,07 ± 0,42*	0,0415 ± 0,0009	2524,85 ± 65,56*
PE	0	23,78 ± 0,15	0,0692 ± 0,0010	994,68 ± 26,29
	1	25,13 ± 0,31*	0,0696 ± 0,0006	1023,48 ± 29,87*
	5	30,51 ± 0,50*	0,0697 ± 0,0014	1211,05 ± 17,62*

\* Diferencias significativas con respecto al mismo composite sin reciclar (Ciclo 0).

Tabla B.9. Propiedades a flexión de los composites reciclados con matriz HDPE reciclado

Composite	Ciclo de reciclado	$\sigma_{u,F}$ (MPa)	$\epsilon_{u,F}$	$E_F$ (MPa)
PE.Re.PS.20	C0	32,48 ± 0,61	0,0653 ± 0,0017	1561,46 ± 47,52
	C1	33,39 ± 0,56*	0,0652 ± 0,0004	1703,18 ± 46,74*
	C5	33,57 ± 0,19*	0,0640 ± 0,0009	1807,64 ± 46,87*
PE.Re.PSta.20	C0	37,15 ± 0,40	0,0651 ± 0,0012	1927,27 ± 66,07
	C1	34,56 ± 0,54*	0,0657 ± 0,0006	1794,49 ± 73,28*
	C5	34,73 ± 0,30*	0,0643 ± 0,0008	1860,95 ± 9,90
PE.Re.PS.40	C0	38,92 ± 0,89	0,0454 ± 0,0034	2909,92 ± 48,14
	C1	37,55 ± 0,60*	0,0491 ± 0,0013*	2715,90 ± 65,38*
	C5	35,01 ± 0,53*	0,0492 ± 0,0008*	2256,72 ± 79,68*
PE.Re.PSta.40	C0	42,93 ± 0,71	0,0407 ± 0,0036	3087,03 ± 19,42
	C1	39,19 ± 0,21*	0,0485 ± 0,0001*	2899,38 ± 77,89*
	C5	38,65 ± 0,34*	0,0485 ± 0,0003*	2597,93 ± 177,26*
PE.Re	C0	25,88 ± 0,29	0,0771 ± 0,0011	890,75 ± 34,03
	C1	26,17 ± 0,37*	0,0781 ± 0,0016	944,08 ± 23,95*
	C5	27,82 ± 0,32*	0,0726 ± 0,0008*	1065,91 ± 33,51*

\* Diferencias significativas con respecto al mismo composite sin reciclar (Ciclo 0).

Tabla B.10. Propiedades a tracción de los composites reciclados combinando con envejecimiento higrotérmico

Composite	Ciclo de reciclado	$\sigma_{u,T}$ (MPa)	$\epsilon_{u,T}$	$E_T$ (MPa)
PE.PS.40	C0	18,78 ± 0,29	0,0302 ± 0,0012	970,41 ± 132,97
	CC.C0	18,11 ± 0,09*	0,0337 ± 0,0011*	1159,14 ± 122,80*
	CC.C1	17,73 ± 0,23*	0,0318 ± 0,0017	1403,41 ± 119,70*
	CC.C2	17,01 ± 0,06*	0,0327 ± 0,0009*	1181,39 ± 102,15*
	CC.C3	17,88 ± 0,11*	0,0375 ± 0,0025*	1169,28 ± 43,50*
	CC.C4	17,87 ± 0,58*	0,0404 ± 0,0017*	1215,03 ± 161,55*
PE	C0	20,63 ± 0,47	0,1045 ± 0,0040	768,30 ± 111,38
	CC.C0	20,58 ± 0,12	0,1015 ± 0,0041	946,78 ± 41,20*
	CC.C1	19,83 ± 0,06*	0,1078 ± 0,0029	883,91 ± 39,13*
	CC.C2	21,73 ± 0,07*	0,1022 ± 0,0052	911,43 ± 48,81*
	CC.C3	21,91 ± 0,06*	0,0989 ± 0,0026*	969,52 ± 9,29*
	CC.C4	22,09 ± 0,25*	0,1082 ± 0,0028	939,77 ± 20,66*

\*Diferencias significativas con respecto al composite sin introducir en cámara climática.

Tabla B.11. Propiedades a flexión de los composites reciclados combinando con envejecimiento higrotérmico

Composite	Ciclo de reciclado	$\sigma_{u,F}$ (MPa)	$\epsilon_{u,F}$	$E_F$ (MPa)
PE.PS.40	C0	34,25 ± 0,48	0,0303 ± 0,0017	2574,22 ± 91,32
	CC.C0	33,20 ± 0,60*	0,0375 ± 0,0032*	2320,31 ± 58,24*
	CC.C1	32,94 ± 0,76*	0,0388 ± 0,0058*	2404,45 ± 73,02*
	CC.C2	31,28 ± 0,36*	0,0416 ± 0,0006	2107,07 ± 73,62*
	CC.C3	31,53 ± 0,91*	0,0492 ± 0,0023*	1966,59 ± 136,39*
	CC.C4	32,24 ± 1,17*	0,0504 ± 0,0005*	1840,53 ± 134,61*
PE	C0	23,78 ± 0,15	0,0692 ± 0,0010	994,68 ± 26,29
	CC.C0	25,01 ± 0,12*	0,0713 ± 0,0009*	971,63 ± 42,54
	CC.C1	24,48 ± 0,11*	0,0712 ± 0,0013*	978,86 ± 20,28
	CC.C2	24,49 ± 0,44*	0,0695 ± 0,0014*	1016,05 ± 50,52
	CC.C3	27,43 ± 0,13*	0,0716 ± 0,0006*	1078,54 ± 13,47*
	CC.C4	29,20 ± 0,39*	0,0723 ± 0,0010*	1167,71 ± 57,13*

\*Diferencias significativas con respecto al composite sin introducir en cámara climática.

