

Universidad de Las Palmas de Gran Canaria

Departamento de Ingeniería de Procesos

Programa de Doctorado “Ingeniería Ambiental y Desalinización”

TESIS DOCTORAL

**Comportamiento de los composites plásticos reforzados con fibra de platanera
obtenidos a partir de procesos de moldeo rotacional**

Autora: Zaida Ortega Medina

Ingeniera Química

Directores: D. Mario D. Monzón Verona

Dr Ingeniero Industrial

D. Antonio N. Benítez Vega

Dr por la ULPGC

Las Palmas de Gran Canaria

2012

Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría mostrar mi agradecimiento a mis directores y compañeros, Nizardo Benítez y Mario Monzón, por haberme brindado la oportunidad de desarrollar este trabajo de investigación, y haberme guiado durante todo el proceso de ensayos, redacción y corrección. Gracias a ambos.

Gracias también a todos mis compañeros del CFI, que de una u otra manera me han ayudado a completar este trabajo; juntos hemos compartido muchos momentos de risas y alegría, que ayudan a sobrellevar cualquier trabajo, por complicado y laborioso que sea.

This work wouldn't be possible without the collaboration of Polymer Processing Research Centre, from Queen's University of Belfast, where I have got all my knowledge about rotomoulding. Thanks to Bronagh Millar and Paula Douglas for all their patience in teaching me different characterization techniques, to Professor Peter Hornsby for talks held with him about natural fibres. Special thanks to Mark McCourt for all his help and for teach me about the rotomoulding process. Although these are the persons I have had more contact with, I cannot forget Mark Kearns, Paul Hanna, John Kissick... and all of them. Thank you all for making me feel part of your team.

I also want to mention Abbas Tcharkhtchi and Sedigheh Farzaneh, from École Nationale Supérieure des Arts et Métiers, for their help with some tests, at the beginning of a collaboration which I hope can be long in the time and fruitful.

No puedo dejar de agradecer a todas aquellas personas que me han ayudado y apoyado, no solo a lo largo de este trabajo, sino a lo largo de toda mi vida. En particular, quiero dar las gracias a mi madre, que me ha enseñado que con trabajo y esfuerzo todo es posible, y a Luis, sin cuyo apoyo constante este camino hubiera sido aún más duro. A ti también, abuela, gracias por todo lo que me enseñaste.

Contenidos

Capítulo 1. Introducción.....	1
Capítulo 2. Estado de la técnica.....	11
Capítulo 3. Preparación de formulaciones.....	77
Capítulo 4. Caracterización de fibra.....	107
Capítulo 5. Ensayos experimentales.....	193
Capítulo 6. Conclusiones y líneas futuras.....	269
Anexo I. Caracterización de fibra.....	281
Anexo II. Ensayos experimentales.....	311

Capítulo 1. Introducción

Contenido

1.	Objetivos.....	5
2.	Estructura del documento	6
3.	Objectives	8
4.	Structure of the document	9

Este capítulo introductorio contiene los objetivos planteados al inicio de la tesis doctoral, así como un apartado correspondiente a la forma en que se ha estructurado la memoria, finalizando con un breve resumen de resultados. Dado que el presente trabajo pretende acogerse a la mención europea, tanto el apartado de objetivos como de resumen de resultados se encuentra también traducido al inglés.

1. Objetivos

En el presente trabajo de investigación se plantearon diferentes objetivos, unos de ellos relacionados con las fibras vegetales, su tratamiento y caracterización, enfocándose el resto al uso de estas fibras en el proceso de rotomoldeo, tanto en términos de procesabilidad como en lo relativo al comportamiento de las piezas obtenidas. Todo lo anterior se desglosa en los siguientes puntos:

- Caracterización de las fibras de platanera y abacá, de manera que se establezcan similitudes y diferencias entre las mismas.
- Estudio sobre diferentes tratamientos que puedan aplicarse a las fibras para mejorar sus características térmicas y de compatibilidad con la matriz polimérica.
- Caracterización de las fibras de platanera y abacá tratadas, con el objetivo de determinar el efecto que dichos tratamientos tienen sobre las fibras, permitiendo establecer cuál de todos los tratamientos ensayados proporciona resultados más adecuados al proceso de rotomoldeo. Se ha estudiado el efecto que tienen los diferentes tratamientos sobre las fibras, con el fin de averiguar si los dos tipos de fibra empleados se ven afectados de la misma forma por dichos tratamientos.
- Estudios de preparación del material a rotomoldear: longitud de fibra a emplear, porcentaje de fibra, efecto del agente de acoplamiento, preparación del material. Se ha preparado material de tres formas diferentes: mezcla simple de la fibra con el material plástico, molienda conjunta del plástico y la fibra y compounding de la fibra y el polímero.
- Caracterización de las formulaciones preparadas: distribución del tamaño de partículas, índice de fluidez, densidad aparente del material, ensayos de calorimetría diferencial de barrido.
- Pruebas de procesabilidad de los materiales preparados en la máquina de rotomoldeo. Todas las formulaciones preparadas han sido rotomoldeadas, fabricando piezas con estructuras de una, dos y tres capas.

- Estudio y análisis del ciclo de rotomoldeo para cada pieza fabricada, de manera que pueda determinarse la influencia de las fibras en el mismo.
- Caracterización mecánica de las piezas obtenidas, mediante la realización de ensayos de tracción, flexión e impacto. Se ha analizado los resultados obtenidos, de manera que pueda establecerse el efecto de la fibra (tipo, longitud, proporción y tratamiento), de la forma de preparación del material y de la forma de construir la pieza (una, dos o tres capas) sobre dichos resultados mecánicos.
- Comparación de los resultados obtenidos, tanto a nivel de la caracterización de fibra como del comportamiento de las piezas rotomoldeadas, con resultados existentes en la bibliografía.
- Establecimiento de parámetros óptimos y recomendaciones para rotomoldear PE con fibras naturales: longitud de fibra, tratamiento, proporción, estructura de capas.
- Planteamiento de diferentes alternativas y futuras líneas de investigación que permitan avanzar en el campo del rotomoldeo con materiales de origen biológico.

2. Estructura del documento

El documento se estructura en seis capítulos y dos anexos; cada uno de estos capítulos contiene una parte de la experimentación y resultados obtenidos, dispuestos de la siguiente forma:

- Capítulo 1: Introducción. Se trata de este capítulo, en el que se esbozan los objetivos propuestos al inicio de la tesis, así como la explicación sobre la estructura del documento.
- Capítulo 2: Estado de la técnica. Este capítulo contiene una introducción a los aspectos básicos del moldeo rotacional y de las fibras naturales, finalizando con una revisión del estado del arte, referida al uso de fibras naturales en el proceso de conformación de piezas plásticas por inyección y rotomoldeo.
- Capítulo 3: Preparación de formulaciones. En este capítulo se reflejan las diferentes modificaciones químicas realizadas a las fibras con el fin de mejorar su compatibilidad con la matriz polimérica. La segunda parte de este capítulo recoge todas las formulaciones realizadas con las fibras vegetales y polietileno para el proceso de rotomoldeo.

- Capítulo 4: Caracterización de fibra. Se ha realizado la caracterización de las fibras de abacá y de platanera, tanto a la fibra virgen como a la fibra modificada mediante los diferentes tratamientos aplicados a la misma. Se han empleado diferentes técnicas de caracterización: espectrofotometría infrarroja, análisis térmicos dinámicos e isotérmicos, ensayos mecánicos y observaciones microscópicas.
- Capítulo 5: Ensayos experimentales. Este capítulo contiene las condiciones experimentales en las que se llevó a cabo el moldeo de las diferentes formulaciones plásticas preparadas, así como una descripción de la máquina de rotomoldeo empleada y sus sistemas de control. En este capítulo se incluye también el análisis comparativo de los perfiles de temperatura obtenidos en cada uno de los ciclos llevados a cabo. Por último, la sección de caracterización de las piezas obtenidas recoge los resultados mecánicos de los ensayos de tracción, flexión e impacto realizados a cada una de las piezas obtenidas, así como las observaciones realizadas sobre las secciones de las piezas y su superficie en el microscopio óptico. Se ha incluido también en este apartado los análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de las diferentes formulaciones y los ensayos dinámico - mecánicos (DMA) realizados a diferentes piezas. Por último, se incluye las observaciones realizadas durante los ensayos micromecánicos sobre films preparados a partir de las piezas rotomoldeadas.
- Capítulo 6: Conclusiones y futuras líneas. Este capítulo se estructura en dos partes, la primera de ellas contiene las principales conclusiones extraídas de los diferentes ensayos realizados en el conjunto de la tesis doctoral y un resumen de posibles líneas futuras de investigación en este campo.
- Anexos: este documento contiene dos partes; en la primera de ellas se muestran los resultados de caracterización de la fibra que no se incluyeron en el capítulo 4, mientras que en la segunda se pueden encontrar parte de los resultados mecánicos de las piezas rotomoldeadas.

3. Objectives

At the start of this research work different objectives were posed, some of them related to vegetable fibres, their treatments and their characterization, focusing some of them in the use of these fibres to the rotomoulding process, both in terms of processability and in terms of the behaviour of obtained parts. This is broken down in the following points:

- Characterization of banana and abaca fibres, establishing similarities and differences between them.
- Study on different treatments to be applied to the fibres in order to improve their thermal characteristics and their compatibility with the polymeric matrix.
- Characterization of treated banana and abaca fibres, with the aim of determine the effect of chemical treatments applied to the fibres, allowing that way to find out the treatments providing more adequate results for the rotomoulding process. The effect of these treatments on the fibres has been studied, in order to know if both types of fibres are modified in the same way by them.
- Studies of preparation of material for the rotomoulding process: different factors, such as fibre length, coupling agent effect, rate of fibre or the preparation of material itself (simple mixing of fibre and plastic material, grinding fibre and plastic together, or compounding fibres with the PE).
- Characterization of prepared formulations, in terms of particle size distribution, fluidity index, materials density and differential scanning calorimetry tests (DSC).
- Processability trials of prepared formulations in the rotational moulding machine. All prepared formulations have been rotomoulded, producing parts with one, two and three layers constructions.
- Study and analysis of rotomoulding cycles for each manufactured part, so that the influence of the fibres can be established.
- Mechanical characterization of obtained parts, by means of tensile, flexural and impact tests. Obtained results will be compared, establishing the effect of the fibre (type, length, rate and chemical treatment), the preparation of the material (mix, grinding and compounding) and the construction of the part (one, two or three layers) on the mechanical results.
- Comparison of obtained results, both at levels of fibre characterization and behaviour of rotomoulded parts, with results got from other authors in existing bibliography.

- Establishing of optimal parameters and recommendations to rotomould polyethylene with natural fibres: fibre length, chemical treatment, rate of fibre and layers constructions.
- Approach of alternatives and future research lines to advance in the field of rotational moulding materials of biological origin.

4. Structure of the document

The document is structured in six chapters and two annexes; each chapter is distributed as follows:

- Chapter 1: Introduction. It includes objectives proposed as well as the explanation of the structure of the document.
- Chapter 2: State of the technique. This chapter contains an introduction of the basic aspects of natural fibers and the rotomoulding process, finishing by a revision of the state of the art, referred to the natural fibres use in the injection and rotomoulding processes.
- Chapter 3: Preparation of formulations. This chapter reflects the different chemical modifications carried out to the fibres to improve their compatibility with the polymeric matrix. The second part of this chapter contains all formulations prepared with vegetal fibres and polyethylene for the rotomoulding process.
- Chapter 4: Fibre characterization. Different tests have been carried out in order to characterize the virgin and treated abaca and banana fibres: infrared spectroscopy, thermal analysis, mechanical tests and microscopic observations.
- Chapter 5: Experimental tests. This chapter contains the conditions of the rotational moulding process, as well as the analysis of the temperature profiles obtained in each part fabrication. Different pictures showing the aesthetics aspect of different produced parts. Finally, the section of parts characterization shows the mechanical properties of parts, in terms of tensile, flexural and impact properties, microscopic pictures of parts sections, DSC analysis of formulations and also some DMA tests carried out; last section includes some pictures obtained during the micromechanical tests on films prepared from rotomoulded parts.
- Chapter 6: Conclusions y future lines. This chapter shows the main conclusions extracted from different tests carried out in different tests in the doctoral thesis, as well as an outline of future research lines in this field.

- Annexes: there are two different annexes, the first of them contains the results of fibre characterization (not included in chapter 4), while the second one shows mechanical results on rotomoulded parts.

Capítulo 2. Estado de la técnica

Contenido

1.	Caracterización de fibras naturales	15
1.1.	Fibras naturales.....	15
1.1.1.	Fibras vegetales	16
1.2.	Platanera y Abacá	30
1.2.1.	La platanera de Canarias.....	31
1.2.2.	El abacá	34
2.	El moldeo rotacional. Estado del arte	38
2.1.	Procesos de conformación de plásticos.....	38
2.1.1.	Moldeo por compresión.....	38
2.1.2.	Calandrado.....	38
2.1.3.	Termoconformado.....	38
2.1.4.	Extrusión	39
2.1.5.	Extrusión - soplado.....	39
2.1.6.	Inyección.....	39
2.1.7.	Inyección - soplado.....	40
2.1.8.	Moldeo rotacional	40
2.2.	El rotomoldeo	41
2.2.1.	El proceso.....	41
2.2.2.	Etapas del proceso de rotomoldeo	42
2.2.3.	Ventajas y desventajas del proceso de rotomoldeo.....	48
2.2.4.	Ventajas del rotomoldeo sobre otras tecnologías de conformación de polímeros 51	
2.2.5.	Materiales utilizados para moldeo rotacional	53
2.2.6.	Mercado del rotomoldeo	55
2.2.7.	Máquinas y moldes	59
3.	Fibras naturales como refuerzo de materiales poliméricos.....	64
3.1.	Fibras empleadas en el proceso de rotomoldeo	68
4.	Conclusiones.....	69
5.	Índice de tablas, figuras y fotografías	70
5.1.	Índice de tablas.....	70
5.2.	Índice de figuras	70
5.3.	Índice de fotografías.....	71
6.	Bibliografía	72

Este capítulo contiene una introducción a los aspectos básicos del moldeo rotacional y de las fibras naturales, finalizando con una revisión del estado del arte, referida al uso de fibras naturales en el proceso de conformación de piezas plásticas por inyección, ya que no existen prácticamente antecedentes del empleo de fibras en la tecnología de moldeo rotacional, o rotomoldeo.

Se comienza con una aproximación al campo de las fibras naturales, partiendo desde su clasificación para ir ahondando en las características morfológicas, químicas y físicas de las fibras de platanera y abacá, que son las empeladas en el desarrollo de esta tesis doctoral. Este apartado incluye un estudio del mercado de las fibras naturales, tanto en cuanto a producción como en cuanto a su utilización en el sector de transformación de plásticos.

A continuación se expone las características principales del proceso de rotomoldeo, así como las principales diferenciaciones respecto a otras tecnologías de conformación de plásticos. Este apartado concluye también con un breve estudio de mercado sobre esta tecnología, lo que permite dilucidar su importancia actual y futura, previsiblemente, en la industria de los plásticos.

1. Caracterización de fibras naturales

1.1. Fibras naturales

Las fibras naturales son aquellas que están basadas en recursos naturales. Así, dependiendo de la fuente de la que provengan estas pueden clasificarse en dos grandes grupos: las que tienen su origen en la materia vegetal y las que provienen del reino animal.

En comparación con sus homólogas sintéticas, las fibras naturales presentan un bajo coste, lo que unido a su baja densidad y altas propiedades específicas han propiciado la investigación orientada en la búsqueda de nuevos materiales que permitan sustituir con garantías a los de origen sintético. Sin embargo, su uso también conlleva algunos inconvenientes asociados, como son la gran variación de sus propiedades mecánicas, su sensibilidad a la humedad y las radiaciones UV y una baja resistencia al impacto.

Muchas de estos tipos o clases de fibras están comercialmente disponibles. Por ejemplo, las fibras de sisal son extensamente cultivadas en Tanzania y Brasil. El henequén se produce en México, el abacá y el cáñamo en Filipinas y China. Los principales productores de lino se sitúan en India, China y Bangladesh. El lino y el cáñamo se cultivan extensivamente cultivados en Europa, Rusia, Canadá, Argentina e India. El cultivo del kenaf ha experimentado un gran desarrollo comercial, lo que ha posibilitado la expansión de su cultivo en Estados Unidos. Por su parte la India abarca aproximadamente el 20% de la producción mundial de fibra de coco [1].

El potencial de crecimiento de las fibras naturales es prácticamente ilimitado, frenado únicamente por el propio período de crecimiento de cada especie vegetal. El balance total de CO₂ del proceso es neutro si tenemos en cuenta que la cantidad de CO₂ emitida a la atmósfera durante el proceso de eliminación del material compuesto (polímero + fibra) por incineración coincide con la que en su momento fue captada por la planta durante el período de crecimiento. Otro punto a su favor lo constituye el hecho de que las fibras naturales no son abrasivas, al contrario de lo que ocurre con las fibras de vidrio, lo que les aporta una ventaja adicional en las fases de extracción, procesado y reciclado.

El coste de obtención de las fibras naturales se encuentra muy condicionado por factores externos como el grado de desarrollo de la región en la que se produce, principalmente debido al coste de la mano de obra, así como por otros factores propios del proceso, como el método de extracción seleccionado. Otros factores propios de la fibra, como su longitud o calidad, también tienen una gran influencia sobre el precio de esta. La aplicación de productos químicos a la fibra puede mejorar sus propiedades mecánicas, su estabilidad térmica, así como reducir el contenido de humedad de la fibra, con lo que se consigue mejorar las propiedades del material. Sin embargo, estos pretratamientos químicos suponen un incremento en el precio de la fibra, por lo que se hace necesario valorar en cada caso la viabilidad, tanto técnica como económica, de su aplicación. Por otro lado el coste de estos tratamientos químicos suele ser por lo general bajo, por lo que su influencia en el coste total de la fibra suele ser reducida.

Los factores que indican la calidad de las fibras naturales para propósitos textiles son su finura, la presencia de otros materiales, el color y la capacidad de la fibra para ser hilada en procesos textiles. Las propiedades químicas, como la capacidad para absorber colorantes comunes, estabilidad térmica y medioambiental y la resistencia a la degradación química son también importantes.

1.1.1. Fibras vegetales

Las fibras vegetales son las derivadas de las plantas. El principal componente de las plantas es la celulosa, por lo que a estas fibras también se las denomina celulósicas. Las fibras están normalmente unidas mediante un polímero fenólico natural: la lignina. Este compuesto está presente también en numerosas ocasiones en la pared celular de la fibra, por lo que también se denominan fibras lignocelulósicas.

Las fibras vegetales se clasifican, de acuerdo a su situación en la planta, de la siguiente manera:

- Fibras del tallo, que forman “paquetes” fibrosos en la corteza interna del tallo de la planta (floema). Se conocen como fibras suaves.

- Fibras procedentes de las hojas, que se encuentran dispuestas longitudinalmente en las hojas de las plantas monocotiledóneas (estas plantas no poseen madera ni un tronco verdadero). Se denominan fibras duras. En este grupo se encuentran las fibras procedentes de la platanera y del abacá.
- Fibras procedentes de las semillas, que se encuentran a veces recubiertas de fibra. Es el caso del algodón, que es la fibra vegetal más importante.

Existen más de 250 000 especies de plantas; sin embargo, solo un número muy limitado de ellas ha sido explotado para uso comercial. A continuación se encuentra una tabla (Tabla 1) en la que se resumen algunas fibras de origen vegetal con interés comercial, especificando la parte de la planta de la que se extraen y la zona del planeta en que se cultivan.

Tabla 1. Algunas fibras vegetales de interés comercial [2]

Nombre	Localización en la planta	Área de crecimiento
Yute	Tallos	India, China, Zaire, Brasil
Lino		Zonas templadas
Cáñamo		Zonas templadas
Abacá	Hojas	Filipinas, Sumatra, Borneo
Ágave		Brasil, Mauricio, Venezuela, trópicos
Sisal		Haití, Java, México, Sudáfrica
Algodón	Semillas	EE.UU., Asia, África

Las fibras del floema (corteza interna) y de las hojas de las plantas están integradas en la estructura de la planta (Figura 1), proporcionando resistencia y soporte. Las fibras del floema se encuentran cerca de la corteza externa del floema y sirven para reforzar los tallos de estas plantas. Se sitúan en forma de cordones a lo largo de toda la longitud del tallo o entre las articulaciones. Cuando estas fibras se hacen pasta mediante tratamientos químicos los cordones fibrosos se separan en fibras más cortas y finas, es decir, en fibras individuales.

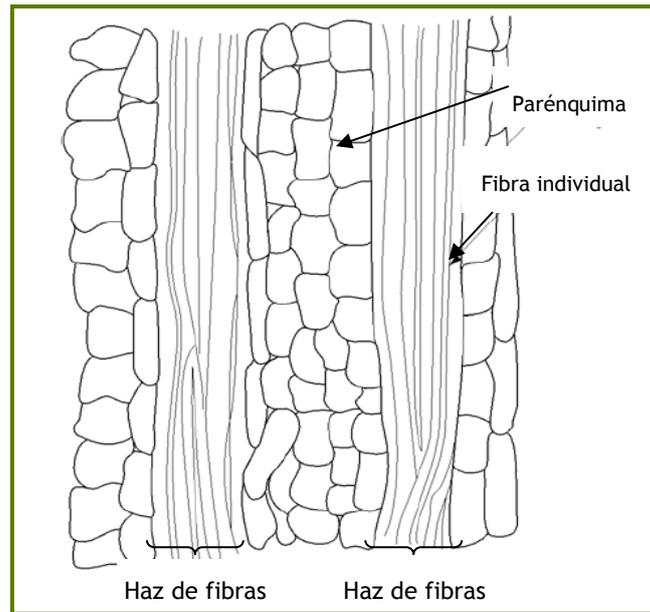


Figura 1. Sección longitudinal típica del floema, mostrando cordones de fibra larga formados por muchas fibras individuales [2]

Las fibras largas procedentes de las hojas aportan resistencia a las hojas de las monocotiledóneas. Estas fibras se extienden longitudinalmente a lo largo de la hoja y se encuentran envueltas en tejidos de naturaleza parenquimatosa (el parénquima es un tejido vegetal constituido por células de forma aproximadamente esférica o cúbica, poco especializadas y que constituyen el tejido fundamental de la planta).

1.1.1.1. Propiedades generales

Físicamente, las fibras naturales son una colección de células largas, puntiagudas y delgadas, constituidas por tabiques celulares en el exterior y aire en el interior (Figura 2). Cada fibrilla posee una compleja estructura de capas, consistente en una fina pared primaria que rodea a su vez a otra pared de un espesor mayor que recibe el nombre de pared secundaria. Esta pared secundaria está formada a su vez por tres capas, dos de ellas (exterior e interior) de pequeño espesor y una intermedia de espesor mayor. Es esta última capa, la de mayor espesor la que dota a la fibra de sus propiedades mecánicas. Los factores fundamentales a este respecto son el contenido en celulosa y el grado de polimerización de la misma.

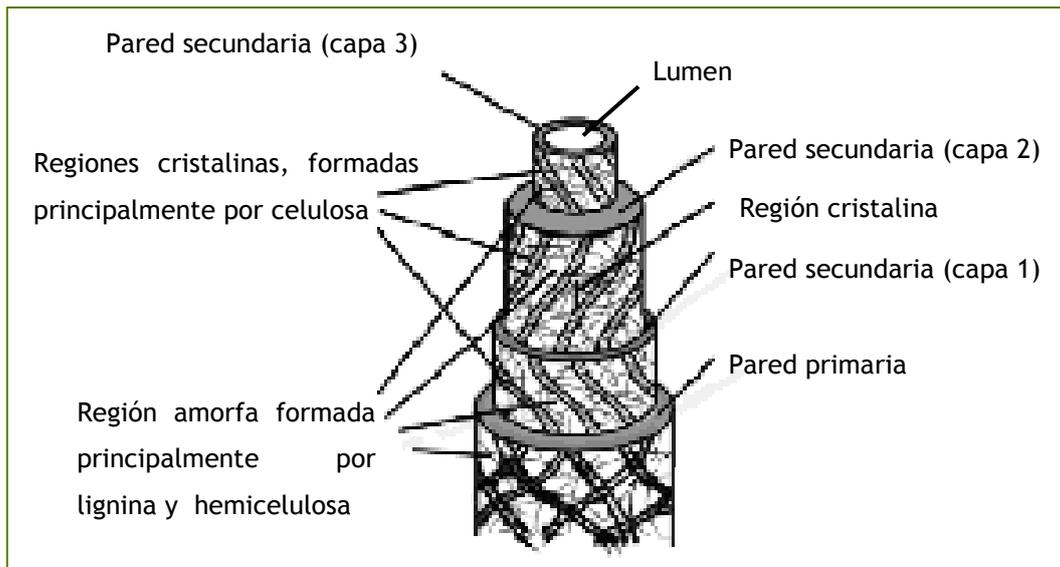


Figura 2. Representación esquemática de las fibras naturales [3, 4]

La cantidad de hemicelulosa es similar en todas las láminas para permitir que estas se dilaten y contraigan sin esfuerzos cuando varía el contenido de humedad. El contenido en celulosa aumenta secuencialmente desde la lámina primaria externa hasta las láminas secundarias más internas. El contenido de lignina disminuye progresivamente en esta secuencia.

Una fibra natural es por sí misma un material compuesto. En esencia está constituida por filamentos de celulosa unidos entre sí por medio de sustancias fibrosas como lignina y pectina. Las microfibrillas de celulosa se encuentran paralelas unas con otras dentro de las láminas, formando una espiral alrededor de la pared de la célula.

En las paredes de las células existen huecos en línea con huecos similares de las paredes de las células adyacentes. Estos huecos, denominados lumen, permiten el paso de agua o aire entre las células y entre el interior y exterior de las fibras.

Las condiciones climatológicas y edad de la planta influyen no solo en la estructura de las fibras sino también en su composición química. Las propiedades físicas y mecánicas de estas fibras dependen del tipo de celulosa, que determina las propiedades y las características estructurales de las fibras. La hemicelulosa permanece asociada a la celulosa tras la eliminación de la lignina. Las cadenas de hemicelulosa presentan un elevado grado de ramificación, mientras que la celulosa es un polímero estrictamente lineal. La lignina está compuesta por complejos de polímeros hidrocarbonados con sustituyentes alifáticos y aromáticos, cuya estructura no ha sido aun perfectamente explicada, y posee propiedades mecánicas inferiores a las de la celulosa.

1.1.1.1.1. Composición química

A continuación se muestra una tabla con la composición química de las principales fibras vegetales con valor comercial (Tabla 2). Químicamente, el algodón es la fibra más pura, pues contiene más de un 90 % de celulosa, con muy poca lignina, e incluso sin lignina. Las demás fibras contienen alrededor del 70 - 75 % de celulosa. Este valor depende del proceso seguido para la obtención de la fibra. El lino cocido y blanqueado y el ramio desgomado contienen más del 95 % de celulosa. El kenaf y el yute muestran las mayores proporciones de lignina, lo que contribuye a su rigidez. Aunque el contenido en celulosa mostrado en la tabla para las diferentes especies es bastante uniforme, en el resto de componentes (hemicelulosa, pectinas, lignina y extractos) se aprecia una amplia variación que no sigue patrón alguno. Estas diferencias podrían caracterizar a las diferentes fibras.

Tabla 2. Composición química de las fibras naturales más empleadas, en% p/p [2]

	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Pectina (%)	Lignina (%)	Extractos (%)
Fibra del tallo					
Lino	71,2	18,6	2,0	2,2	6,0
Cáñamo	74,4	17,9	0,9	3,7	3,1
Yute	71,5	13,4	0,2	13,1	1,8
Kenaf	63,0	18,0	- -	17,0	2,0
Ramio	76,2	14,6	2,1	0,7	6,4
Fibra de las hojas					
Abacá	70,1	21,8	0,6	5,7	1,8
Formio	71,3				
Sisal	73,2	13,3	0,9	11,0	1,6
Fibra de las semillas					
Coco	43,0	0,1	- -	45,0	1,9
Algodón	92,9	2,6	2,6	- -	1,9
Kapok	64,0	23,0		13,0	

La Figura 3 representa, de manera esquemática, la disposición de los diferentes compuestos en la pared vegetal.

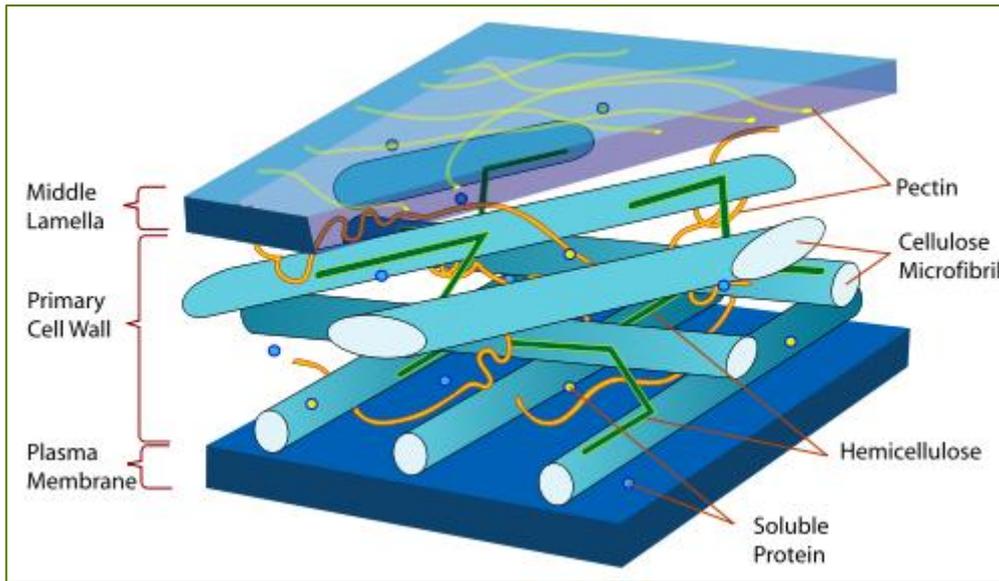


Figura 3. Diagrama de la pared celular vegetal [5]

▪ Celulosa

La celulosa es el componente principal de las plantas. Las paredes secundarias de las células de las fibras de algodón están constituidas casi exclusivamente por celulosa. La celulosa presente en otras especies vegetales tiene lignina en cantidades de hasta el 36 %. La celulosa constituye el material orgánico más abundante en la Tierra. Tras un procesamiento mínimo, los materiales naturales celulósicos pueden usarse como madera y en la producción de tejidos de algodón, yute, ramio, lino,....

La celulosa se forma por la unión de moléculas de β -glucopiranososa mediante enlaces β -1,4-O-glucosídico (Figura 4). Se trata de una larga cadena polimérica de peso molecular variable, con fórmula empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$, con un valor mínimo de $n = 200$.

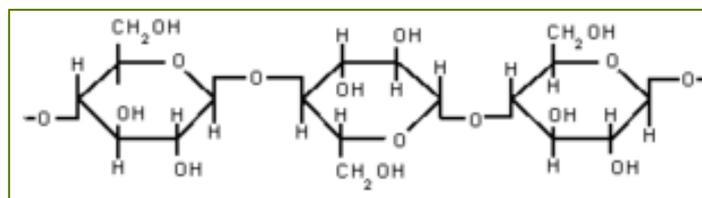


Figura 4. Estructura molecular de la celulosa [5]

La celulosa tiene una estructura lineal o fibrosa, en la que se establecen múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas yuxtapuestas de glucosa

(Figura 5), haciéndolas impenetrables al agua, lo que hace que sea insoluble en agua, y originando fibras compactas que constituyen la pared celular de las células vegetales.

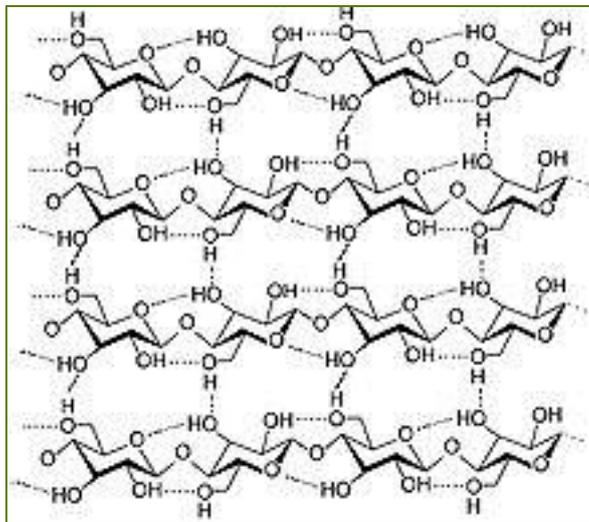


Figura 5. Enlaces por puente de hidrógeno entre cadenas contiguas de celulosa [5]

La celulosa natural es un material fibroso e insoluble. Sus fibras son relativamente resistentes, soportando esfuerzos de hasta 1 GPa, con un módulo de elasticidad entre 70 y 137 GPa [2]. Su resistencia e insolubilidad residen en que la celulosa es un material formado por moléculas en forma de cintas estiradas, unidas entre sí mediante enlaces por puente de hidrógeno y por atracciones hidrofóbicas.

Las propiedades químicas y físicas de la celulosa dependen en gran medida del ordenamiento espacial de las moléculas. La mayoría de los procesos industriales que emplean celulosa tratan de alterar su estructura para conseguir unas propiedades determinadas.

Las moléculas individuales de celulosa se unen para formar microfibrillas o microcristales, que poseen una longitud de unas siete micras y un ancho de 3 - 30 nm. Estos cristales pueden unirse y formar macrofibrillas, de 60 - 600 nm de ancho.

Las macrofibrillas se organizan entonces en fibras. Mediante microscopía electrónica de difracción por contraste se ha observado que las moléculas de celulosa se orientan de forma paralela al eje central de las microfibras.

▪ Hemicelulosa

La hemicelulosa es el componente de la biomasa menos empleado de entre el grupo formado por celulosa, lignina y hemicelulosa. Este término se emplea para distinguir los polisacáridos no celulósicos de las paredes celulares de las plantas de aquellos que no forman parte de la estructura de la pared. La cantidad de hemicelulosa presente en diferentes fibras vegetales se muestra en la Tabla 2. Las proporciones de estas moléculas en las plantas varían dependiendo de la edad y variedad de las especies cultivadas.

La hemicelulosa posee componentes muy complicados, y sus productos de degradación presentan también una naturaleza bastante compleja. Los extractos obtenidos son mezclas de polisacáridos, lignina y complejos de lignina - hemicelulosa. Las hemicelulosas son heteropolisacáridos formado por un conjunto heterogéneo de polisacáridos, fundamentalmente xilosa, arabinosa, galactosa, manosa, glucosa y ácido galacturónico unidos por enlaces B(1,4), formando una cadena ramificada. La hemicelulosa posee un menor grado de polimerización que la celulosa (en torno a 200 frente a los más de 10000 de la celulosa).

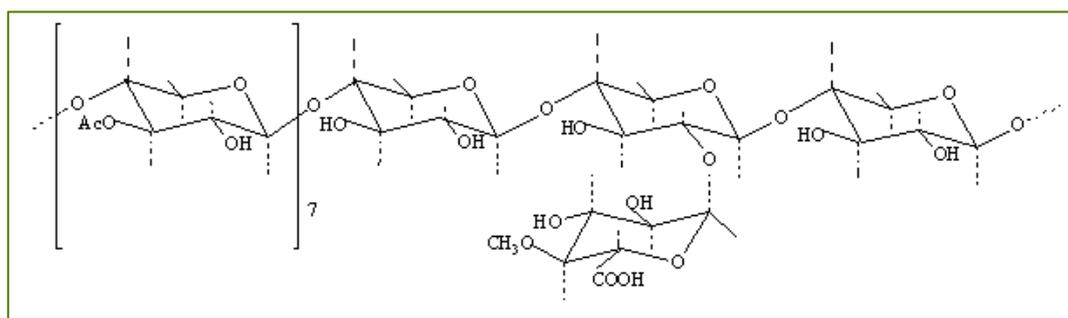


Figura 6. Estructura simplificada de la hemicelulosa [5]

▪ Lignina

La palabra lignina deriva de la palabra latina *lignum*, que significa madera. Es el componente principal de las plantas vasculares. Sin embargo, la lignina es solo el segundo polisacárido natural en abundancia, con un 24 - 33 % y 19 - 28 % en base seca de las maderas blandas y duras, respectivamente. La lignina puede definirse como un material polifenólico amorfo. Se trata de un polímero tridimensional sin la estructura regular y ordenada existente en otros polímeros naturales como la celulosa o las proteínas.

La lignina se caracteriza por ser un complejo aromático (Figura 7), formado por la extracción irreversible del agua de diferentes carbohidratos para formar compuestos aromáticos. Los polímeros de lignina son estructuras complejas de elevado peso molecular. Tras los polisacáridos, la lignina es el polímero orgánico más abundante en el mundo vegetal, siendo la única fibra que se conoce que no es un polisacárido.

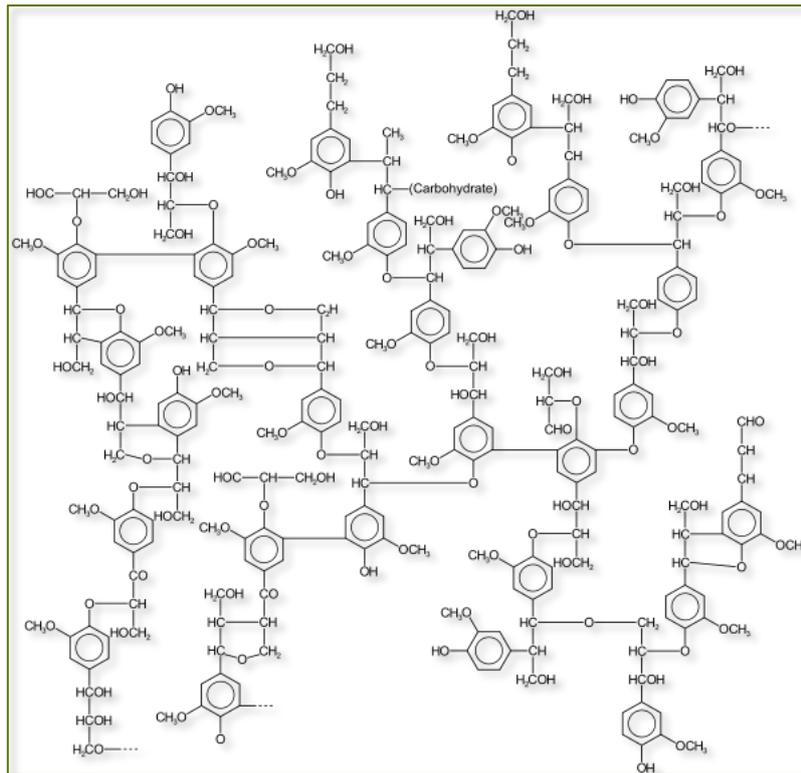


Figura 7. Estructura de la lignina [5]

La molécula de lignina presenta un elevado peso molecular, resultante de la unión de varios ácidos y alcoholes fenilpropílicos (cumarílico, coniferílico y sinapílico). El acoplamiento aleatorio de estos radicales de origen a una estructura tridimensional amorfa. Se trata del polímero natural más complejo en relación a su estructura y heterogeneidad, por lo que no es posible describir una estructura definida de la misma, si bien sí se han propuesto varios modelos para representar su estructura.

La concentración de lignina en la pared secundaria es bastante uniforme, aunque existe un aumento significativo de la misma en la unión de la lámina media y la región perteneciente a la pared primaria. La lignina posee un propósito doble de unión y refuerzo de la estructura de las células. Las ligninas son polímeros insolubles en ácidos y solubles en álcalis fuertes como el hidróxido de sodio. La lignina posee múltiples funciones esenciales para la vida de la planta:

- Disminuye el paso de agua a través de la pared celular en los tejidos conductores del xileno, por lo que juega un papel muy importante en el transporte interno de agua, nutrientes y metabolitos.
- Proporciona rigidez a las paredes celulares.
- Actúa como enlace y unión entre células distintas, creando un material compuesto con buena resistencia a compresión, impacto y flexión.

- Proporciona resistencia a la biodegradación.

▪ Pectina

La pectina es la denominación genérica dada a un grupo de polisacáridos localizados en las paredes celulares de todos los tejidos vegetales. La pectina es fácilmente soluble en agua, dando soluciones estables de alta viscosidad.

Las pectinas son un tipo de heteropolisacáridos, formadas por una mezcla de polímeros ácidos y neutros muy ramificados. Constituyen hasta el 30 % del peso seco de la pared celular primaria de las células vegetales, determinando la porosidad de la misma y, por tanto, el grado de disponibilidad de los sustratos de las enzimas implicadas en las modificaciones de la pared primaria. Las pectinas también proporcionan superficies cargadas que regulan el pH y el balance iónico. Las pectinas están formadas por tres familias principales: homogalacturonanos, ramnogalacturonano I y ramnogalacturonano II.

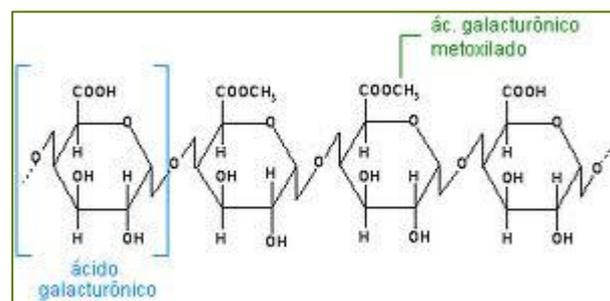


Figura 8. Estructura de la pectina [5]

1.1.1.1.2. Dimensiones de la fibra

En contraste con las fibras sintéticas, las naturales presentan una geometría variable. La longitud y el diámetro de la fibra son los parámetros principales, los cuales tienen cierta influencia en la capacidad de refuerzo del material. Estos parámetros geométricos de las fibras extraídas varían no solo de una planta a otra sino además dentro de una misma planta de una zona a otra. En la Tabla 3 se recogen parámetros geométricos típicos de algunas fibras naturales.

Tabla 3. Dimensiones de fibras y cordones de fibras naturales [2]

Fibra	Fibra individual		Sección transversal		Cordón de fibra	
	Longitud (mm)	Diámetro (µm)	Forma	Diámetro (µm)	Longitud (cm)	Ancho (mm)
Fibra del tallo						
Lino	4 - 69	8 - 31	Poligonal	8,8 - 16,1	25 - 120	0,04 - 0,62
Cáñamo	5 - 55	16	Poligonal	13,1 - 23,6	100 - 400	0,5 - 5
Yute	0,7 - 6	15 - 25	Poligonal a oval	12,3 - 18,6	150 - 360	
Kenaf	2 - 11	13 - 33	Cilíndrica		200 - 400	
Fibra de las hojas						
Abacá	2 - 12	6 - 40	Oval a circular	14 - 20	150 - 360	0,01 - 0,28
Henequén	1,5 - 4	8,3 - 33,2		11,6 - 22,2		
Ágave	1,3 - 6	15 - 32	Cilíndrica		124 - 210	
Sisal	0,8 - 7,5	8 - 48	Cilíndrica	11 - 16	60 - 120	0,1 - 0,5
Fibras de las semillas						
Coco	0,2 - 1	6,24				1
Algodón	10 - 50	12 - 25	Circular a elíptica		1,5 - 5,6	0,012 - 0,025

1.1.1.1.3. Propiedades físicas

Las fibras del floema y de las hojas son las más fuertes, es decir, poseen mayor módulo de elasticidad y resistencia a tensión, que el algodón, aunque muestran una menor extensibilidad. Las fibras vegetales son más rígidas pero menos tenaces que las sintéticas.

Según diversos estudios realizados (Tabla 4), la resistencia a la tensión de las fibras naturales es menor que la de la fibra de vidrio, mientras que la rigidez se sitúa al mismo nivel en ambas [6 - 12]. Ahora bien, teniendo en cuenta que la densidad de las fibras naturales suele ser por término medio del orden de dos veces inferior a la de la fibra de vidrio y empleando ahora como base para comparar las propiedades mecánicas de ambas fibras sus propiedades específicas, se observa que estas son favorables para las fibras naturales.

El uso de las fibras de lino y cáñamo está particularmente extendido debido a sus buenas propiedades específicas. Por eso son buenas candidatas para ser empleadas en materiales plásticos reforzados que forman parte de componentes estructurales, componentes estos últimos muy demandados por la industria del automóvil. Por el contrario, otras fibras naturales como sisal, fibra de coco, algodón y ramio son solo atractivas si su obtención es posible a bajo costo.

Tabla 4. Ejemplos de propiedades físicas y mecánicas para algunas fibras vegetales [12]

Fibra	Módulo elástico (GPa)	Densidad (kg/m ³)	Resistencia tracción (MPa)	Elongación (%)	Absorción agua (%)
Vidrio	70	2500	3000	2,5	0
Cáñamo	70	1500	550 - 900	2	8
Lino	28	1500	350 - 1000	3	7
Yute	27	1300	400 - 800	2	12
Pulpa celulosa	22	1300	750	12	
Sisal	9 - 22	1500	500 - 600	2	11
Algodón	12	1500	400	7	17
Coco	5 - 6	1200	175 - 200	20 - 30	10

1.1.1.1.4. Estabilidad térmica

Las fibras naturales son complejos materiales orgánicos, que al ser sometidos a altas temperaturas dan como resultado cambios tanto en su estructura física como química. Diferentes estudios [7 - 14] muestran que la degradación de las fibras empieza a producirse a temperaturas comprendidas entre 170 °C y 260 °C (dependiendo de la composición química de la misma). En estas condiciones no se produce la degradación inmediata de la fibra pero sí da lugar al comienzo de este proceso.

En diferentes artículos se ha encontrado datos de la temperatura de degradación de varias fibras vegetales, siendo de 363,3 °C para la palma Caranday y de 354 °C para el formio [11], de 355 °C para el sisal [13], de 356 °C para el lino [15], y de 375 °C para la fibra procedente del banano [14].

El nivel de degradación depende no solo de la temperatura, sino también del tiempo de exposición de la fibra a estas altas temperaturas. Es por ello que debe prestarse especial atención a las condiciones de procesado con el fin de evitar la degradación del material.

La estabilidad térmica de las fibras naturales puede ser sustancialmente mejorada al someter a la fibra a distintos tratamientos químicos.

1.1.1.1.5. Grado de humedad

Todas las fibras extraídas a partir de material vegetal tienen como componente principal la celulosa, la cual es hidrofílica, por lo que es capaz de absorber humedad. Como norma general el contenido de humedad en las fibras naturales suele ser del orden del 5 al 15% [2, 16]. Contenidos de humedad elevados pueden dar problemas durante las fases de procesado. Es por ello que durante las fases de extracción se ha de procurar realizar el tratamiento adecuado de la misma con el fin de reducir en la mayor medida posible este contenido de humedad. En la tabla 4 se muestran datos de distintas propiedades de las fibras naturales y de la fibra de vidrio.

1.1.1.2. Producción

Según datos de la Organización de las Naciones Unidas para la agricultura y la alimentación, FAO [1, 17], en relación con la declaración del año 2009 como “Año Internacional de las Fibras Naturales”, la producción anual de las fibras asciende a casi treinta millones de toneladas, de las cuales veinte corresponden al algodón. Le siguen la lana y el yute, con unos 2 - 3 millones de toneladas cada uno.

La mayoría de los países produce algún tipo de fibra natural. Para los países en vías de desarrollo las fibras naturales son de gran importancia económica, como el algodón en los países del Este de África, el yute en Bangladesh y el sisal en Tanzania. En otros casos, estas fibras son menos importantes a nivel nacional, pero no local, como en el caso del yute en Bengala (India) y el sisal en el Noreste de Brasil.

A partir de la evolución de las fibras sintéticas en los años sesenta las fibras naturales han perdido competitividad y ha disminuido su consumo. Las fibras naturales se encuentran ahora con el reto de desarrollar y mantener sus cuotas de los mercados en los que pueden competir de manera efectiva con las sintéticas. Para ello se necesita el desarrollo de nuevas tecnologías que faciliten el uso de las fibras naturales en nuevas aplicaciones en las que sus ventajas las hacen atractivas frente a las sintéticas.

Se considera que las fibras naturales son menos perjudiciales para el medio ambiente que las sintéticas, tanto en su producción como en su posterior eliminación.

En el mundo se producen anualmente unos veinticinco millones de toneladas de algodón, siendo los mayores productores China, Estados Unidos, Pakistán, India, Uzbekistán, Turquía y Brasil. El algodón se emplea ampliamente en la industria textil.

La producción de yute varía de año en año, quizás más que el resto de las fibras, debido principalmente a la variación en las condiciones atmosféricas. En los últimos años la producción anual ha variado entre 2,3 y 2,8 millones de toneladas. India produce un 60 % del

total de yute, siendo Bangladesh el mayor productor. El kenaf es una fibra muy similar al yute, que se cultiva en menores cantidades (en torno a las 500 000 toneladas anuales), principalmente en Asia. Estas dos fibras tienen uso en la fabricación de sacos y cuerdas.

La producción de sisal, henequén y otras fibras similares se encuentra en torno a las 300 000 toneladas. Estas fibras se obtienen de las hojas del ágave y plantas similares, principalmente en Kenia, Tanzania, Madagascar, Brasil, México, Venezuela, Cuba, Haití y China. Estas fibras se han empleado tradicionalmente para la fabricación de cordelería y la fabricación de sacos.

El cáñamo es una fibra similar al lino, al yute y al kenaf, con usos textiles, en cordelería y productos de papelería fina.

La fibra de abacá se obtiene de las hojas de una planta relativamente similar a la platanera, oriunda de Filipinas. De las 80 000 toneladas producidas anualmente de esta fibra, 70 000 toneladas se producen en Filipinas. Actualmente se emplea para cordelería, aunque en poca medida, siendo su principal uso la obtención de pulpa para productos papeleros de gran calidad.

Anualmente se producen unas 75 000 toneladas de fibra de lino, situándose las dos terceras partes de su producción en China y el resto en países europeos. La fibra de lino se emplea para la manufactura de productos textiles, incluyendo ropa y productos de lencería del hogar.

Diversos autores [7, 9 - 11, 16, 18 - 20] han llevado a cabo estudios sobre la introducción de fibras vegetales en el moldeo por inyección de plásticos, empleando fibras de sisal, lino o cáñamo para la producción de diferentes tipos de piezas [8, 9, 19]. En 2005 se emplearon 19 000 toneladas de fibras naturales, distintas a las fibras de madera o el algodón, en la producción de materiales compuestos, o composites, para la industria de la automoción, y casi 2 000 toneladas para la producción de composites para otras industrias europeas [19]. Se ha estudiado ampliamente la inyección de composites de fibras de lino o sisal [7 - 10, 19 - 23], si bien se han encontrado muy pocas referencias sobre el uso de estos materiales en el proceso de rotomoldeo. De hecho, se han encontrado incluso pocos antecedentes sobre el empleo de materiales distintos al polimérico en este proceso; esto se debe a la elevada sensibilidad que presenta este proceso a la introducción de materiales diferentes, que reducen significativamente las propiedades mecánicas de las piezas obtenidas, siendo la resistencia a impacto la propiedad que más se ve afectada [24].

Los composites empleados en rotomoldeo con un 10 % en peso de fibra de lino [25] no presentan resistencia a tracción o a impacto diferentes a la del polímero virgen. Los materiales compuestos con fibras de cabuya o sisal [26] no mejoran significativamente las propiedades a tracción del material aunque sí disminuyen notablemente su resistencia a

impacto. Además, el uso de materiales diferentes a los poliméricos, como las fibras, necesitan de un buen mezclado entre la resina y el refuerzo y, en procesos como el rotomoldeo, donde existe una baja cizalla, las fibras se separan del material polimérico, moviéndose hacia las partes interiores de la pieza [27]. Las pruebas realizadas en esta tesis doctoral van enfocadas a estudiar el comportamiento de los materiales compuestos en el proceso de rotomoldeo, lo que supone un enfoque innovador, ya que la mayor parte de investigaciones relacionadas con las fibras naturales van orientadas a otros procesos de conformado y solo muy pocas se han dedicado al rotomoldeo [24 - 28].

El estudio desarrollado se centra en el empleo de las fibras que se obtienen de las plantas de variedades de platanera de las Islas Canarias y del abacá. Estas fibras se consideran fibras duras, y pertenecen al género *Musa*, de la familia de las *Musaceae*. La platanera pertenece a la especie *Musa paradisiaca*, mientras que el abacá es de la especie *Musa textilis*.

La platanera es el primer cultivo en las Islas Canarias en cuanto a producción y el segundo en cuanto a superficie de cultivo [28]. El uso de esta fibra en el sector de los composites plásticos, que se obtiene de los residuos de la producción del plátano, supone una revalorización económica de este cultivo en el archipiélago canario. Actualmente se cultivan 9 562 ha de plataneras en las Islas Canarias [28], lo que supone una producción potencial de 25 000 toneladas de fibra anuales [16].

Por otra parte, el abacá se cultiva principalmente en Filipinas, Ecuador y otras zonas del Sudeste asiático. Filipinas, con 130 000 ha, es el primer productor de este tipo de fibra y Ecuador el segundo, con 60 000 y 10 000 toneladas en 2007, respectivamente [17].

1.2. Platanera y Abacá

Las fibras duras se encuentra en el sistema fibrovascular de las hojas de plantas perennes monocotiledóneas, que se cultivan en América Central, África del Este, Indonesia, México y Filipinas, principalmente. Estas plantas pertenecen generalmente a los géneros *Ágave* y *Musa*. Las hojas se recolectan cortando desde la base con una herramienta en forma de hoz. Se descortezan a mano o a máquina, en cuyo caso las hojas se prensan y se lavan a mano o a máquina. Las fibras son normalmente más gruesas que las obtenidas del floema.

Las plataneras pertenecen al orden *Scitamineae*, familia *Musaceae* y género *Musa*. La familia *Musaceae* comprende unas cuarenta especies vegetales, distribuidas en tres géneros: *Musa*, *Musella* y *Ensete*. El género *Musa* está formado por plantas herbáceas, perennes, normalmente de gran tamaño y parcialmente leñosas en ocasiones. La platanera es una planta con biotipo arbóreo, aunque no un verdadero árbol, principalmente porque carece de tronco.

Se trata de una familia con diferentes variedades, entre las que puede encontrarse Pequeña Enana, Gran Enana, Gruesa Palmera, Zelig, Jonson Negra, Brier y Williams. Se trata de plantas monocotiledóneas, que se caracterizan por la ausencia de madera secundaria y de un tronco verdadero. La fibra obtenida de las hojas que forman su pseudotallo es uno de los posibles subproductos obtenidos del cultivo del plátano. El abacá pertenece a esta misma familia, si bien su especie es *Musa textilis*, en lugar de *Musa paradisiaca*, que corresponde a la platanera.

En este contexto, se plantea un novedoso trabajo de investigación en el que se pretende estudiar el comportamiento de los composites en moldeo rotacional empleando fibra de platanera, cuyos antecedentes [15, 16, 29] hacen pensar en sus buenas propiedades mecánicas y su aptitud como refuerzo en piezas plásticas.

1.2.1. La platanera de Canarias

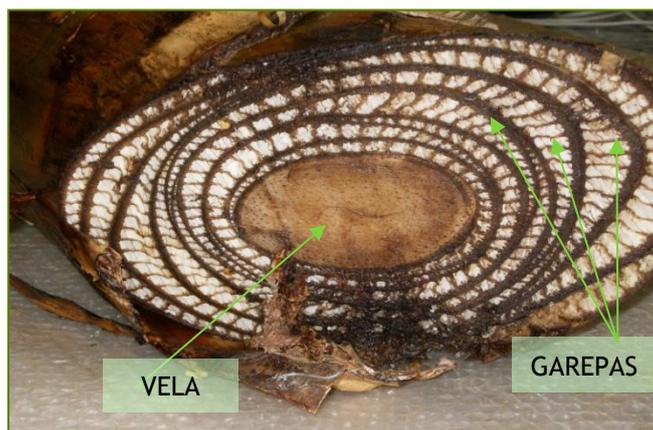
1.2.1.1. Características morfológicas

La platanera es una hierba con biotipo arbóreo, pero no un verdadero árbol, principalmente porque carece de tronco. Es una especie vegetal monocotiledónea del género *Musa* perteneciente a la familia de las musáceas.

Las plantas monocotiledóneas se caracterizan por la ausencia de madera secundaria y de un verdadero tronco. Las monocotiledóneas del género *Musa* son plantas herbáceas perennes, generalmente de gran tamaño, a veces parcialmente leñosas.

Poseen un tallo subterráneo rizomatoso del que parten sus grandes hojas, cuyas vainas están dispuestas en espiral, fuertemente apretadas unas a otras, constituyendo el falso tronco (Fotografía 1). Sus hojas son grandes, simples, enteras, con vaina y normalmente con pecíolo. Cuando son viejas se rompen fácilmente de forma transversal por el azote del viento. Producen frutos sin semillas, perpetuándose por vía vegetativa: el rizoma produce uno o varios retoños que sustituirán a la planta madre una vez muerta, cosa que ocurre tras la formación de los frutos.

De la corona de hojas sale, durante la floración, un escapo pubescente de 5 - 6 cm de diámetro, denominado vela, terminado por un racimo colgante de 1 - 2 m de largo. La vela actúa de soporte del falso tronco, soportando el peso del racimo, y se encuentra rodeado de las hojas o garepas, donde se encuentra la fibra. El verdadero tallo es un rizoma grande, almidonoso, subterráneo, que está coronado con yemas, las cuales se desarrollan una vez que la planta ha florecido y fructificado.



Fotografía 1. Sección del pseudotallo de platanera

Actualmente se cultivan en Canarias unas 9562 ha de plataneras, de las cuales unas 3000 ha se encuentran en invernaderos. La distribución actual de variedades en el archipiélago canario se estima en unas 4500 ha de Pequeña Enana, unas 3000 ha de Gran Enana, 2000 ha de Gruesa Palmera, correspondiendo el resto a una mezcla de especies (Zelig, Brier, Johnson Negra y Williams) [28].

1.2.1.2. Cultivo

La temperatura ideal para el cultivo de la platanera se encuentra situada en torno a los 25 °C y su altitud de cultivo debe ser inferior a los 300 metros, condiciones estas que solo se dan en las plantaciones de las islas. Es un cultivo caro, pues requiere mucha agua, buenas condiciones de luminosidad, suelos con buena porosidad y drenaje, de textura arenosa pero con arcilla y limo en proporciones determinadas, gran contenido en materiales orgánicos y con un pH ácido. Debido a estos condicionantes, el plátano de Canarias se cultiva en todas las islas salvo en las más orientales de Fuerteventura y Lanzarote donde no existen plantaciones. En las fases de siembra y explotación agrícola se minimiza el uso de pesticidas en favor de productos biológicos.

Puede transcurrir cerca de un año entre la siembra de la planta madre y el brote del primer racimo o piña de plátanos [30 - 32]. En este momento es cuando se procede a su amarre, embolsado y desflorillado. El amarre consiste en apuntalar el racimo con un horcón (palo de madera) para evitar que, por el peso, este se caiga. El embolsado se usa modernamente para recubrir el racimo con una bolsa de plástico al objeto de evitar plagas y enfermedades y propiciar una distribución uniforme de la fruta.

La planta que se colocó sobre el terreno de asiento da únicamente frutos imperfectos y los mejores frutos se obtienen de los vástagos nacidos de su pie (Fotografía 2), que

fructifican a los nueve meses de la plantación [32]. Los frutos se pueden recolectar todo el año y son más o menos abundantes según la estación.



Fotografía 2. Plataneras, variedad Pequeña Enana

Apenas recogido el fruto, se corta la planta por el pie, dejando los vástagos en la base. Estos pueden dar fruto pasados cuatro meses, de modo que en un año se pueden hacer hasta tres recolecciones.

El plátano de Canarias es el cultivo más importante de las Islas Canarias y, durante décadas, su industria fue protagonista del crecimiento económico del Archipiélago [32].

Canarias, gracias a sus peculiares condiciones climáticas, es el punto de Europa en el que se concentra la mayor parte de la producción europea del plátano. La platanera es una planta absolutamente integrada en el paisaje agrario de las islas. Las zonas principales de cultivo se asientan en las vertientes de la cara norte, más ricas en recursos hídricos si bien en islas como La Palma el cultivo se realiza indistintamente en las dos vertientes a lo largo de la franja costera en cotas que alcanzan los trescientos metros de altitud, pudiendo alcanzarse en la vertiente norte cotas mayores [31].

La platanera de Canarias proporciona un fruto característico: un plátano pequeño, amarillo y con pintas. Tiene una forma alargada y una piel de color amarillo, que indica su grado de maduración, según sea más o menos intenso. Una vez despojado el plátano canario de su piel, nos encontramos con una pulpa que, siempre dependiendo de la especie, tomará un color blanquecino tirando a amarillo.

En cuanto a producción el plátano es el primer cultivo de las islas con 357 812 toneladas en el año 2007, siguiéndole el tomate destinado a la exportación y las papas. El valor de la producción platanera en este año supuso unos 115,5 millones de euros [28]. Su importancia en la producción agrícola del Archipiélago es tal que en torno al 25 % de los cultivos agrícolas están vinculados al plátano. Le siguen el cultivo del tomate, papa, las flores y plantas ornamentales y la vid [28].

Más del 90% de los plátanos que se produjeron en Canarias en el año 2007 fueron consumidos fuera de las islas y solo el 8% fue destinado a consumo local. Las islas con mayor volumen de producción en ese año fueron Tenerife, que con más de 150 000 toneladas acaparó el 42,7 % de la producción, seguida de La Palma con 131 000 toneladas (36,7 %) y Gran Canaria con más de 65 000 toneladas de plátanos recogidos (el 18,2 %). Las islas de La Gomera y El Hierro producen menores cantidades, con 5800 y 2700 toneladas respectivamente (1,6 y 0,8 %) [28].

1.2.2. El abacá

1.2.2.1. Características morfológicas

El abacá es también una planta herbácea de gran porte, de la familia de las musáceas, procedente de Filipinas (Fotografía 3). Puede alcanzar hasta cinco metros de altura, y crece en lugares cálidos con abundantes precipitaciones. Es bastante parecida a la platanera, diferenciándose de esta en que sus frutos no son comestibles y en su follaje. Es su fibra la que le confiere una especial valía económica, por su utilidad en las industrias textil y papelera.



Fotografía 3. Plantación de abacá [5]

La fibra de abacá se obtiene de una variedad de platanera denominada *Musa textilis*. La fibra se denomina también cáñamo de Manila, a pesar de que no tiene relación alguna con el cáñamo. La planta adulta tiene de diez a veinte tallos creciendo desde su sistema de raíces

con rizomas. Los tallos alcanzan los 2,6 - 6,7 metros de altura y un ancho de 10 - 20 cm en la base. El tallo tiene unas vainas en forma de hojas de 1 - 2,5 metros de longitud, 10 - 20 cm de ancho y 10 mm de espesor en el centro. Las fibras se encuentran en la capa más externa de las hojas que forman el pseudotallo. La planta produce un fruto después de cinco años, y pueden cortarse de dos a cuatro tallos cada seis meses.

En la Figura 9 se muestra una vista de la sección de las fibras de abacá, en la que puede observarse que presentan un amplio lumen. La fibra de abacá presenta una resistencia única al agua, especialmente al agua salada, por lo que se emplea para las cuerdas y sogas utilizadas en el mar, aunque está siendo reemplazada por fibras sintéticas. La fibra de abacá es la más resistente de las fibras obtenidas de las hojas, seguida del sisal, el formio y el henequén.

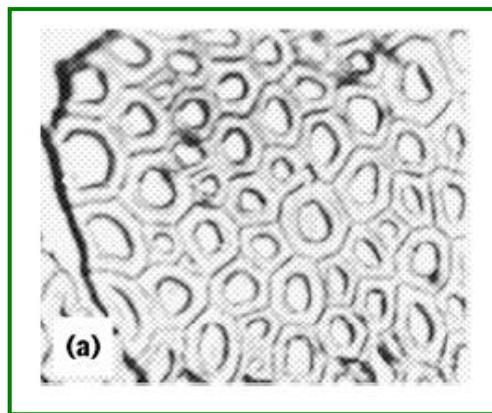


Figura 9. Vista de la sección de la fibra de abacá [2]

1.2.2.2. Cultivo

La fibra de abacá se emplea principalmente para producir papel de alta calidad para diversos usos, como bolsas de té, papel moneda y filtros. También se emplea en combinación con polímeros en la industria de automóviles. En la elaboración de cabos se prefiere el abacá a cualquier otra fibra, debido a su elevada resistencia a tracción y, principalmente, a que difícilmente se deteriora por la acción del agua (dulce o salada) y de otros elementos naturales, como el sol o el viento.

Fue cultivada inicialmente a gran escala en Sumatra, en torno a 1925, por los holandeses, quienes habían observado el cultivo en Filipinas para la fabricación de cordaje. Durante la Segunda Guerra Mundial, las plantaciones de Estados Unidos en América Central, iniciadas en 1930, abastecieron el mercado aliado de este producto. En la actualidad, las plantaciones comerciales se ubican exclusivamente en Filipinas, Ecuador y Costa Rica.

En las Filipinas se cultiva abacá en una superficie de unas 130 000 hectáreas [1]. También se produce en otros países del Asia sudoriental y se ha introducido con éxito en Ecuador, que hoy es el segundo productor mundial de esta fibra. En las Filipinas los pequeños agricultores son los principales productores de abacá. En Ecuador se produce en grandes plantaciones, aunque también existe un considerable movimiento de cooperativas de pequeños productores de abacá.

En 2007 se produjeron en las Filipinas 60 000 toneladas de fibra de abacá, y en Ecuador se produjeron 10 000 toneladas. La producción mundial tiene un valor aproximado de 30 millones de USD al año. Los países productores exportan casi la totalidad del abacá producido. Las exportaciones de las Filipinas son cada vez más en pulpa que en fibra cruda. Casi el 90% del abacá mundial se produce en las Filipinas, para exportación, y el resto corresponde a Ecuador [1].

En las Filipinas, las prácticas de cosecha de gran intensidad de mano de obra limitan la rentabilidad, pero la producción en pequeña escala ofrece pocas posibilidades de mecanización. En fechas recientes se ha tratado de producir un equipo adecuado, así como herramientas de mano, para dar mayor eficacia a la producción. La maquinaria de elaboración se aplica mejor a la producción en gran escala de Ecuador [17].

Las proyecciones indican que a medio plazo la producción de abacá se contraerá a una tasa lenta de 0,5 % al año hasta alcanzar un volumen de 83 000 en 2006, antes de aumentar a 86 000 toneladas en 2010 al fortalecerse los precios con respecto a su nivel bajo de 2000 - 2001, Filipinas debería seguir siendo el proveedor principal, con más del 85 por ciento de la producción mundial, mientras que la producción del Ecuador se contraería con respecto al alto nivel de 16 000 toneladas alcanzado al final de los años 1990, situándose en 2010 en 12 000 toneladas, aproximadamente [17].

En el período comprendido entre 1988 - 90 y 1998 - 2000, el consumo mundial de abacá, expresado en equivalente en fibra, registró una fuerte tasa de crecimiento anual llegando a 81 000 toneladas aproximadamente en 1998 - 2000, La mayor parte del incremento del consumo se manifestó en la UE y el Japón en la forma de mayores importaciones de pulpa de papel. Durante el mismo período, se ha mantenido estable la demanda de productos tradicionales, como la cordelería. A medio plazo, se prevé un aumento lento del consumo de fibras y productos de abacá. Entre 1988 - 90 y 2000, la producción mundial de abacá ha ido aumentando, por término medio, más que la demanda, ya que los productores se ajustaban rápidamente a los aumentos de los precios y lentamente a su descenso. Los altos precios vigentes entre 1992 y 1998 alentaron la expansión de la producción, y las disminuciones posteriores determinaron a lo sumo la contracción solo parcial de la producción, lo que se tradujo en una depresión aún mayor de los precios en 2000 y 2001.

Durante el último decenio, las exportaciones totales de fibras y productos manufacturados han ido aumentando en un 1,7 por ciento anual a un promedio de 76 400 toneladas en 1998 - 2000, Pero ha ido cambiando la composición de las exportaciones ya que en 1998 - 2000 los productos manufacturados ascendieron al 52 % del total, comparado con el 46 % en 1988 - 90, debido a que la demanda de productos manufacturados, especialmente pulpa, se ha ido fortaleciendo con respecto a la de fibras.

Durante los años 1990, la UE y el Japón surgieron como consumidores importantes de pulpa, y en 2000 - 2001 Alemania, el Reino Unido y Francia importaron un promedio de 19 365 toneladas. Durante el mismo período, las importaciones medias del Japón ascendieron a 9 045 toneladas. En total, durante el período 2000 - 2001, las exportaciones de pulpa destinadas a la UE y a los mercados japoneses ascendieron a 71 % de las exportaciones totales de productos manufacturados, lo que denota la importancia de dichos mercados.

Se prevé que las exportaciones totales se mantendrán estables, ascendiendo a 78 000 toneladas aproximadamente. Sin embargo, el porcentaje correspondiente a las manufacturas en las exportaciones totales debería de aumentar a 58 por ciento, totalizando 45 000 toneladas en 2010, en comparación con una media de 40 000 toneladas en 1998 - 2000,

Las proyecciones indican que las exportaciones de fibras se contraerán en un 1,8 por ciento anual a 28 000 toneladas en 2010, Suponiendo condiciones económicas normales, la fuerte demanda de papel especial y de papel aglutinado hará que la parte correspondiente a la pulpa en las exportaciones totales de productos manufacturados aumente ulteriormente en 2010 a 80 %, aproximadamente, de las exportaciones totales de productos manufacturados. El crecimiento acelerado de las exportaciones de pulpa también debería verse sostenido por las novedades registradas en la estructura de la industria de la elaboración del abacá tanto en Filipinas como en los países importadores. La reestructuración de la industria del Reino Unido llevada a cabo en 2001 dio lugar a una disminución de las importaciones de fibras y a un aumento correlativo de las importaciones de pulpa [17].

2. El moldeo rotacional. Estado del arte

2.1. Procesos de conformación de plásticos

A continuación se explica brevemente los fundamentos de los principales procedimientos para la manufactura del plástico. Por último, se dará los fundamentos del proceso de moldeo rotacional o rotomoldeo, explicando algunos de sus parámetros de proceso fundamentales.

2.1.1. Moldeo por compresión

El moldeo por compresión o prensado es el sistema de moldeo típico para polímeros termoestables. Se realiza en un útil que consta de dos partes fundamentales: una parte fija, que reproduce la forma (exterior) de la pieza y está unida a la base de la prensa; y otra móvil, que presiona el material y reproduce el resto (interior) de la pieza. El material empleado se encuentra en forma de granza o polvo seco o bien se trata de una resina líquida. Este método se emplea en la elaboración de componentes eléctricos y electrónicos, recipientes, vajillas de plástico, etc. Este sistema tiene el inconveniente de necesitar una dosificación muy exacta para mantener estabilidad dimensional y evitar la formación de rebabas.

2.1.2. Calandrado

El calandrado es un proceso para producir hojas y películas de termoplásticos. En el proceso se pasa el material semifundido o láminas preformadas a través de una serie de rodillos que trabajan el material y reducen su espesor al calibre deseado. Los productos plásticos hechos por el proceso de calandrado incluyen cubiertas de PVC para pisos, cortinas para baños, manteles de vinilo y todo tipo de películas y tejidos recubiertos.

2.1.3. Termoconformado

En el proceso de termoconformado se emplea una lámina plana de material termoplástico, a la que se da la forma deseada. Se trata de calentar la lámina termoplástica hasta su reblandecimiento y forzar el material caliente y maleable contra las paredes de un molde. El proceso se usa ampliamente en el envasado de productos de consumo y para fabricar grandes artículos como platos de ducha, claraboyas o el revestimiento interno de frigoríficos. Mediante estos procedimientos es difícil conseguir espesores regulares a lo largo de la superficie de la pieza. Además, los productos finales se deben troquelar posteriormente para eliminar el contorno sobrante o separarlos de la lámina de partida.

2.1.4. Extrusión

La extrusión es un proceso de compresión en el cual se fuerza al material a fluir a través del orificio de un dado para generar un producto largo y continuo, cuya forma queda definida por la forma de la sección transversal del orificio. Es un proceso de conformación para polímeros que se usa ampliamente con termoplásticos y elastómeros para producir masivamente artículos como tubos, mangueras, perfiles estructurales, láminas, películas, filamentos continuos, recubrimientos de alambres y cables eléctricos. La extrusión se lleva a cabo como un proceso continuo, cortándose el producto en las longitudes deseadas. Es uno de los métodos de conformación de materiales poliméricos más empleados, siendo el más importante para la fabricación de perfiles, láminas, filamentos... en material plástico.

El material en forma de granza se introduce en el cilindro de extrusión, donde se calienta y se le hace fluir a través del orificio de un dado por medio de un husillo. El dado no es un componente del extrusor, sino una herramienta especial que debe fabricarse con el perfil particular a producir. La forma del orificio del dado es la que determina la forma de la sección transversal de la extrusión.

2.1.5. Extrusión - soplado

El moldeo por soplado es un proceso que usa presión de aire para hacer formas huecas inflando plástico suave dentro de la cavidad de un molde. Es un proceso industrial para hacer objetos de plástico huecos de una sola pieza con paredes delgadas, tales como botellas y envases similares. La tecnología deriva de la industria del vidrio, con la cual compiten los plásticos en el mercado de los envases desechables.

Los acabados obtenidos por este proceso no son perfectos y es difícil mantener los espesores, aunque es posible que se sitúen dentro de unos márgenes aceptables. El coste de los moldes es relativamente bajo, aunque el coste de la pieza es superior al de inyección, sin embargo esta técnica permite obtener formas imposibles por inyección tradicional. Otra variante de la técnica de extrusión y soplado permite obtener bolsas de plástico.

2.1.6. Inyección

El moldeo por inyección constituye el método más empleado para el conformado de plásticos, hasta el punto de que la mayor parte de piezas plásticas se producen mediante esta tecnología.

El moldeo por inyección es un proceso en el que un polímero se calienta hasta un estado altamente plástico y se hace fluir bajo alta presión dentro de la cavidad de un molde

donde solidifica. La pieza moldeada, una vez fría, se expulsa de la cavidad. El proceso produce componentes separados o discretos que son casi siempre formas netas. El moldeo por inyección puede producir formas intrincadas y complejas con buenas tolerancias dimensionales, la única limitación es la capacidad de fabricar un molde cuya cavidad tenga la misma forma que la pieza; además, el molde debe facilitar la expulsión de la pieza. El molde de inyección es la herramienta especial que determina la forma y el tamaño de la pieza.

La producción de piezas por este método se realiza en ciclos automáticos. La duración del ciclo típico de producción es de 10 a 30 segundos, aunque no son raros los ciclos de más de un minuto para grandes piezas. El molde puede tener más de una cavidad, de manera que se pueden producir múltiples piezas moldeadas en cada ciclo. El elevado coste de los moldes determina que la inyección solo resulte económica para la producción a gran escala.

2.1.7. Inyección - soplado

En este proceso se emplea una preforma obtenida por inyección como base. Comparado con su competidor basado en la extrusión, el moldeo por inyección y soplado tiene una velocidad de producción más baja y la multiplicación de máquinas, moldes y fases de moldeo hacen que el proceso resulte económicamente menos rentable. Por ello se reserva únicamente a para artículos que justifiquen la inversión. A pesar de su elevado coste de inversión, permite la producción de determinados envases de plástico imposibles de obtener por otro procedimiento.

2.1.8. Moldeo rotacional

El moldeo rotacional o rotomoldeo usa la gravedad dentro de un molde giratorio para hacer formas huecas. Este proceso constituye un método alternativo al soplado para producir piezas huecas grandes y se usa principalmente para polímeros termoplásticos, aunque las aplicaciones para los termofijos y elastómeros se han hecho más comunes. El rotomoldeo se adapta mejor a formas externas más complejas, piezas más grandes y cantidades de producción más bajas que el moldeo por soplado.

2.2.El rotomoldeo

El rotomoldeo es la tecnología más empleada para la fabricación de piezas huecas, de difícil geometría, y de gran variedad de tamaños y tipologías; la lista incluye juguetes huecos como muñecas y pelotas de playa, cascos para canoas y botes, boyas y otros dispositivos flotantes, partes para carrocería de vehículos, tableros de instrumentos para automóviles y tanques de gasolina, maniqués, grandes barriles industriales, contenedores, etc.

2.2.1. El proceso

El proceso consiste en los siguientes pasos, esquematizados en la Figura 10:

1. Se introduce una cantidad predeterminada de polvo de polímero en la cavidad de un molde.
2. El molde se calienta y gira simultáneamente sobre dos ejes perpendiculares, de manera que el polvo choca contra todas las superficies internas del molde y forma gradualmente una capa fundida de espesor uniforme.
3. Mientras está girando todavía, el molde se enfría de manera que la capa de plástico se solidifica
4. Se abre el molde y se retira la pieza.

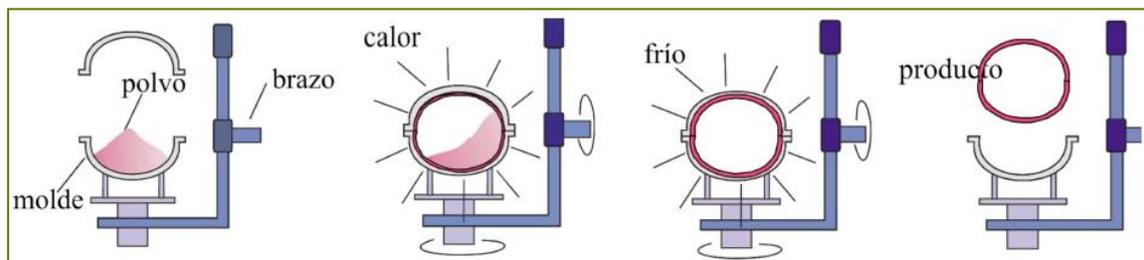


Figura 10. Esquema del proceso de rotomoldeo [33]

Las velocidades de rotación que se usan en el proceso son relativamente bajas. Es la gravedad, no la fuerza centrífuga, la que provoca un recubrimiento uniforme de las superficies del molde.

Los materiales más empleados en rotomoldeo son el polietileno, el polipropileno y el nylon, si bien el polietileno constituye alrededor del 90 % del total de material empleado mediante esta técnica.

2.2.2. Etapas del proceso de rotomoldeo

Si se determina la temperatura en varios puntos del molde durante un ciclo de rotomoldeo se obtienen curvas como las que se muestran a continuación:

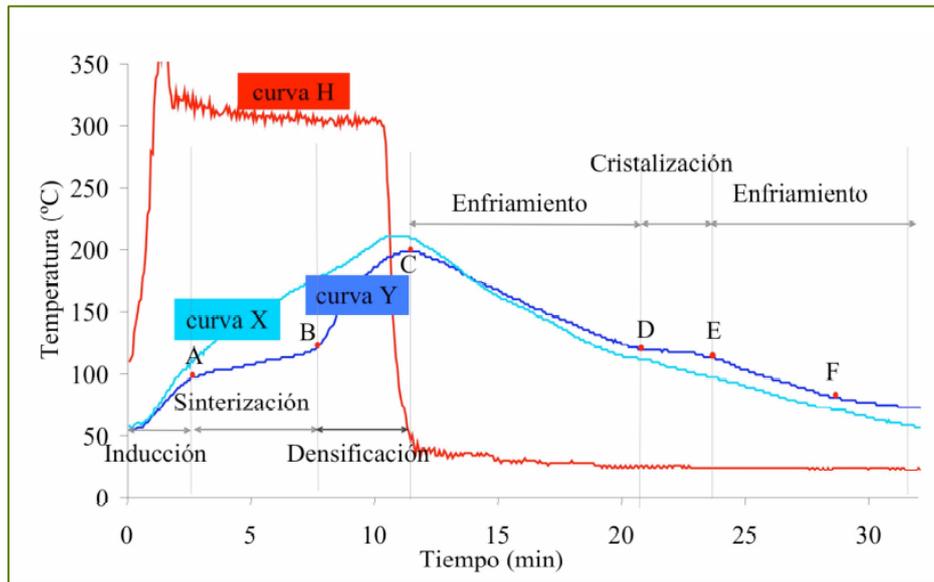


Figura 11. Evolución de la temperatura del aire exterior e interior del molde, así como del propio molde (curvas H, Y y X, respectivamente) [33, 34]

La curva H muestra la temperatura del ambiente que rodea al molde, que como se puede observar tiende a alcanzar la temperatura nominal del horno tan pronto como el molde se introduce en su interior. La temperatura del molde y del aire del interior del mismo vienen representadas por las curvas X e Y. La temperatura del aire del interior del molde (curva Y) da información muy valiosa sobre los procesos que tienen lugar mientras el plástico se encuentra en el molde. Se puede observar seis etapas claramente diferenciadas en la curva Y.

Durante la primera etapa, el material en polvo se encuentra tambaleándose en la base del molde mientras este gira. Esta etapa se conoce con el nombre de inducción.

Cuando el molde alcanza una cierta temperatura a la que el polvo comienza a fundir, el polvo comienza a adherirse a la superficie del interior del molde. En esta etapa diferentes capas de polvo quedan adheridas en la superficie interior del molde y van absorbiendo calor para fundir, por lo que la temperatura del material aumenta lentamente; es lo que se denomina etapa de sinterización. Una vez que todo el material se ha adherido al molde, la temperatura aumentará a mayor velocidad, dependiendo de la capacidad calorífica del fundido; es la etapa de densificación, durante la cual se consolida el fundido. A continuación tiene lugar la etapa de enfriamiento inicial a una velocidad que lógicamente estará determinada por el sistema de enfriamiento empleado. Cuando el material fundido comienza

a cristalizar se observa una nueva meseta, que en este caso es debida al desprendimiento de calor durante la cristalización del material (etapa de cristalización).

Por último se observa la etapa de enfriamiento final que se mantendrá hasta que la pieza tenga suficiente consistencia para poder ser extraída del molde sin deformarse [35].

2.2.2.1. Etapa de inducción

En la primera etapa el molde con el material en su interior se introduce en un horno de aire forzado que calienta su superficie. En principio el molde y el material están fríos, y el polvo se encuentra sobre la base del molde, de modo que conforme se produce la rotación del molde el polvo sufre un movimiento característico, debido a la rotación del molde y a la acción de la gravedad.

Cuando comienza el movimiento del molde, el polvo que se encuentra cerca de las paredes del molde gira con este a su misma velocidad. La capa de polvo en contacto con el molde irá ascendiendo arrastrado por la pared y caerá a la zona central cuando la fuerza de gravedad supere el rozamiento con la pared y entre las partículas. Durante la caída, las partículas de polvo que se encontraban cerca de la pared del molde (más caliente) se mezclan con las demás, formando la denominada balsa de polvo, de modo que la temperatura de las mismas se homogeneiza, y una capa renovada de polvo quedará en contacto con el molde. Mientras tanto el aire del interior del molde estará en contacto directo con la parte del molde que queda al descubierto y con la balsa de polvo.

2.2.2.2. Etapa de sinterización

Llegado al punto A de la Figura 11 algunas de las partículas más pequeñas inician la fusión, su superficie externa se hace pegajosa y se adhieren a la superficie del molde. Este punto marca el final de la etapa de inducción y el comienzo de la etapa de sinterización.

Conforme el molde gira, diferentes capas de material se van adhiriendo unas sobre otras y de esta forma es como se produce el reparto del material sobre el molde. Cuando todo el polvo ha desaparecido finaliza esta etapa, en el punto B de la curva correspondiente a la temperatura del aire del interior del molde (Figura 11). Por tanto, durante el periodo comprendido entre A y B coexisten polímero en polvo y fundido.

Cuando las partículas del polímero se ponen en contacto a elevadas temperaturas tienden a disminuir su superficie total por coalescencia. Este proceso es conocido como sinterización. Durante la sinterización se desarrollan, en primer lugar interfases entre partículas adyacentes, que van creciendo para formar puentes entre partículas. La

disminución en el área superficial de las partículas implica la disminución de la energía superficial, por tanto, la tensión superficial es la fuerza impulsora en este proceso. En la Figura 12 se muestra la evolución de la interfase de partículas adyacentes durante esta etapa.

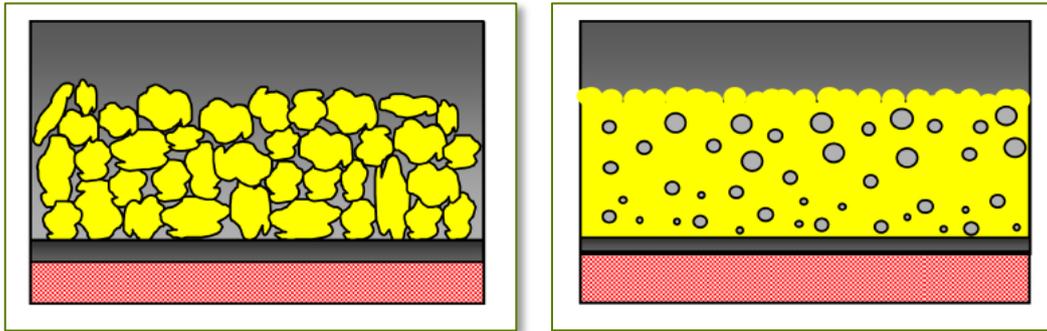


Figura 12. Evolución de la interfase entre partículas adyacentes durante la sinterización [34]

De este modo, durante el proceso de sinterización se produce un aumento de la densidad aparente del material, que pasa de la densidad aparente del polvo, con valores próximos a 400 kg/m^3 , a un valor de la densidad cercano a la densidad del fundido (algo menor que la densidad del material sólido).

El modelo de Frenkel [36] de modelización del proceso de sinterización postula que:

- La velocidad de sinterización está favorecida cuanto menor sea la viscosidad del polímero; por tanto el peso molecular de los polímeros no debe ser muy elevado (aunque tampoco demasiado bajo porque esto irá en detrimento de las propiedades mecánicas del material).
- Cuanto menor sea la curvatura de las partículas (mayor radio) más se favorece el proceso. Lógicamente también hay un límite para las partículas demasiado grandes que tardan más en fundir y se moverán peor por el molde.
- Cuanto mayor sea la tensión superficial más favorecido se verá el proceso, por lo que la presencia de ciertos aditivos y de agentes desmoldeantes no es conveniente.

2.2.2.3. Etapa de densificación

En el punto B de la Figura 11 todo el material recién sinterizado se encuentra formando una especie de película fundida que recubre el molde. En el interior del material quedan atrapadas burbujas de aire, consecuencia natural del proceso de sinterización.

Durante la etapa de densificación la pieza se mantiene en el horno mientras las burbujas son eliminadas del fundido, hasta obtener un fundido homogéneo.

Durante mucho tiempo se ha pensado que las burbujas desaparecían por migración hacia la superficie del plástico en contacto con el aire del interior del molde. Actualmente se acepta que las burbujas desaparecen debido a la disolución de las mismas en el fundido [36]. Cuando la temperatura aumenta, el oxígeno comienza a disolverse en el polímero (el oxígeno tiene una solubilidad de dos veces la del nitrógeno en el PE). A temperaturas más altas, además, el oxígeno se reduce por las reacciones de oxidación que tendrán lugar con el polímero. Conforme desaparece el oxígeno la presión parcial del nitrógeno en la burbuja aumenta, con lo que se facilita el proceso de disolución de este, lo que a su vez provocará un aumento de la presión parcial del oxígeno. Esta cadena de situaciones se repite hasta que la burbuja desaparece.

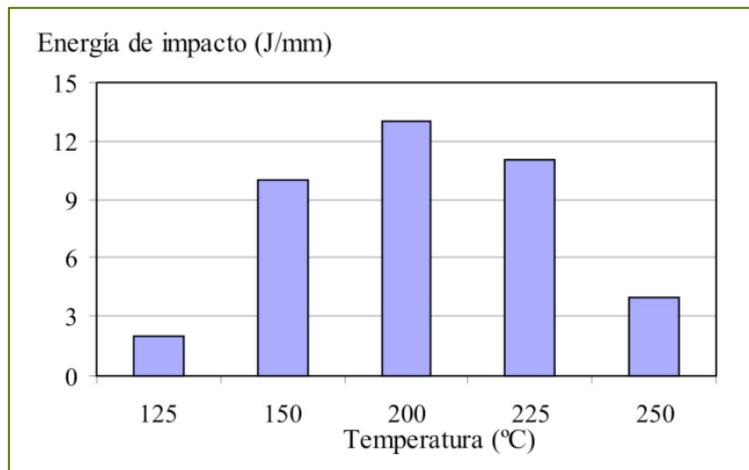


Figura 13. Evolución de la energía de impacto con la temperatura alcanzada por el aire del interior del molde en una pieza de PE rotomoldeada [36]

Cuanto más alta sea la temperatura máxima alcanzada por el fundido, menor será el contenido en burbujas y poros, y por tanto mejorarán las propiedades mecánicas de la pieza, como se puede observar en la Figura 13, donde se pueden ver los resultados de la energía de impacto para piezas de polietileno rotomoldeadas hasta diferentes temperaturas. La energía de impacto aumenta hasta que la temperatura alcanzada por la pieza es demasiado elevada y en consecuencia se ha iniciado la descomposición del material. Esta, en contra de lo que se

podría pensar, se inicia en la cara interior de las piezas donde, aunque la temperatura máxima alcanzada no será tan elevada como en la cara en contacto con el molde, existe aire en contacto con la pieza, produciéndose reacciones de oxidación.

2.2.2.4. Etapas de enfriamiento inicial, cristalización y enfriamiento final

Cuando el molde se mueve hacia el área de enfriamiento (justo antes del punto C de la Figura 11), la temperatura sigue aumentando un poco debido al calor residual que queda en el molde y en el polímero fundido. A partir del punto C la temperatura disminuye a una velocidad que depende del sistema de enfriamiento seleccionado, por lo general aire forzado, agua pulverizada o combinaciones de ambos. Durante esta primera etapa de enfriamiento el material se encuentra todavía en estado fundido. La etapa de enfriamiento inicial se prolonga hasta la meseta observada a partir del punto D de la figura 10.

Para materiales cristalinos se puede apreciar una meseta entre los puntos D y E de la Figura 11, debido a que el calor latente absorbido durante la fusión es desprendido durante la cristalización, de modo que el aire del interior del molde se mantiene a temperatura prácticamente constante. La extensión de la meseta está directamente relacionada con la cantidad de material que hay en el interior del molde y con la cristalinidad desarrollada por el mismo, de modo que para materiales amorfos no se observa esta etapa.

Después del proceso de cristalización o solidificación (a partir del punto E de la Figura 11) el proceso de enfriamiento continúa hasta que el material adquiere suficiente consistencia para poder ser extraído del molde. El material continúa enfriándose y una nueva revisión de la curva muestra un suave cambio de pendiente en el punto F. Esta inflexión tiene lugar cuando la pieza se separa de la pared del molde como consecuencia de la contracción. A partir de ahí el enfriamiento es más lento puesto que hay una capa de aire entre la pared del molde frío y el plástico. Si cuando esto ocurre la pieza tiene una temperatura a la que ya puede ser manipulada se escoge este punto para el desmoldeo. En este caso la separación de la pieza del molde facilita la etapa de desmoldeo.

La morfología del material (porcentaje de cristalinidad, tipo y tamaño de microcristales) determina en gran medida las propiedades de las piezas obtenidas (propiedades mecánicas, barrera, ópticas,...) y depende fundamentalmente de la velocidad a la que se realizan las tres etapas de enfriamiento comentadas.

Durante el enfriamiento el flujo de calor se invierte respecto de lo que ocurre durante el calentamiento, de forma que la superficie más caliente es la del interior del plástico. Si las condiciones de enfriamiento son lentas, la pieza se enfría a velocidades homogéneas y no aparecen gradientes de temperatura elevados entre el exterior y el interior.

En condiciones de enfriamiento lentas los materiales con capacidad de cristalizar desarrollan contenidos cristalinos altos. Para polímeros cristalinos, si se emplean velocidades de enfriamiento bajas se produce una gran reducción del volumen específico, por lo que la densidad del material aumenta mucho al pasar del estado fundido al sólido, de modo que la pieza se encoge. Si por el contrario el enfriamiento es muy drástico, el contenido en cristalinidad medio de la pieza es menor (y también la contracción de volumen), pero la velocidad a la que se enfrían las capas de material en contacto con el molde es mayor que la velocidad a la que se enfrían las capas del interior, de modo que el material del interior de la pieza tendrá un volumen específico menor que el del exterior. Así, el interior es más denso que el exterior, de modo que aparecen tensiones que podrían provocar el alabeo de la pieza.

En el caso de materiales amorfos, las condiciones de enfriamiento no afectan tanto a las propiedades del material, puesto que la variación de la densidad con la temperatura es pequeña y prácticamente independiente de la velocidad de enfriamiento, hasta el punto de que cuando se emplean estos materiales los moldes se suelen sumergir en cubas de agua, durando el enfriamiento unos pocos segundos.

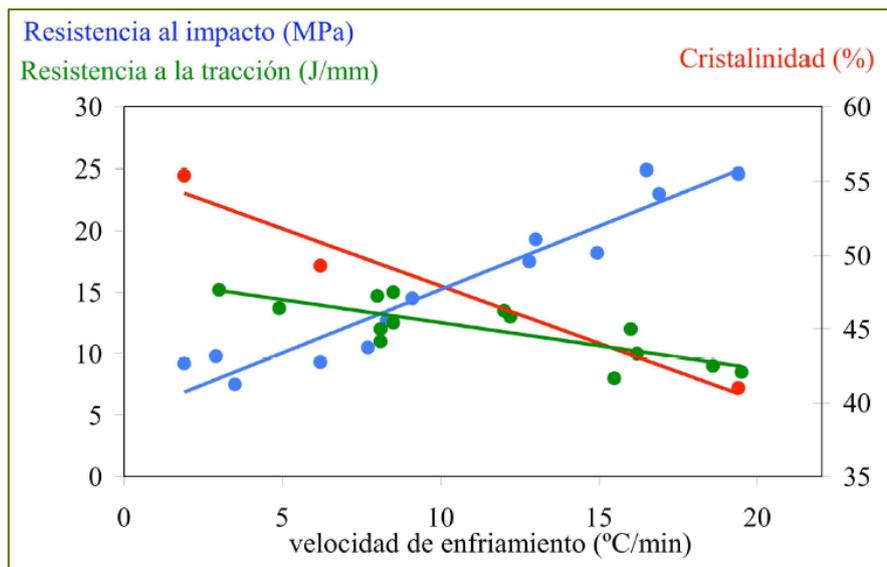


Figura 14. Evolución de la cristalinidad, resistencia al impacto y resistencia a la tracción para piezas de PE en función de la velocidad de enfriamiento en rotomoldeo [37]

La Figura 14 muestra la variación de la cristalinidad, resistencia a impacto y resistencia a tracción de piezas de PE rotomoldeadas sometidas a diferentes ciclos de enfriamiento. Al aumentar la velocidad de enfriamiento el calor de fusión que presenta el material disminuye, lo que indica un menor contenido cristalino. En consecuencia, en estas condiciones el material es más blando, con lo que la resistencia a tracción disminuye,

mientras que la resistencia a impacto aumenta. Por tanto habrá que llegar a un compromiso entre velocidad de enfriamiento lenta y rápida.

Una velocidad de enfriamiento rápida supone:

- Ciclos más cortos.
- Mayor alabeo si se emplea un material cristalino debido a la diferencia de densidad entre el interior y el exterior de la pieza.
- Menor contenido cristalino, por tanto mejores propiedades de impacto pero peor resistencia a la tracción.
- Baja contracción debido a la menor cristalinidad del material.

Evidentemente una velocidad de enfriamiento lenta supone todo lo contrario, por lo que, en función de las características del material y de la pieza a moldear se escogerán las condiciones de enfriamiento más adecuadas.

2.2.3. Ventajas y desventajas del proceso de rotomoldeo

El proceso de rotomoldeo está considerado como el mejor proceso para fabricar grandes tanques plásticos; pero no solo eso, también permite la producción de piezas grandes y pequeñas sin líneas de soldadura, en una única pieza. Se puede obtener piezas huecas de formas extremadamente complejas y prácticamente de cualquier tamaño, que en muchas ocasiones no pueden fabricarse mediante otras técnicas de procesamiento de plásticos.

El proceso de rotomoldeo ocurre a baja presión, lo que permite el uso de máquinas y moldes ligeros y económicos y, por tanto, la producción de pequeñas cantidades de piezas muy grandes o muy complejas, que no sería rentable fabricar con otros procesos de alta presión (como la inyección), que necesitan una mayor inversión económica. Por el contrario, una limitación de este proceso es que el material debe estar en forma líquida o ser susceptible de ser triturado hasta obtener un polvo fino que fluya como un líquido. Normalmente el coste del material para rotomoldeo es superior al del mismo material que va a ser proceso por otro tipo de tecnología que parte de granza.

Los moldes requeridos para el proceso se pueden construir en menos tiempo y, por tanto, pueden entrar en funcionamiento antes que las herramientas requeridas para otros procesos de transformación de plásticos.

Las dos mayores limitaciones de este proceso son que se trata de un proceso de moldeo abierto, con lo cual únicamente pueden obtenerse piezas huecas, y que los detalles y dimensiones superficiales solo pueden especificarse y controlarse en la cara de la pieza que

se encuentra en contacto con la cavidad. Por otro lado, el proceso requiere el calentamiento y enfriamiento no solo del material plástico sino también del molde. La mayor parte del resto de procesos de transformación de plásticos solamente calientan y enfrían el material plástico; el calentamiento y enfriamiento del molde además del material implica un mayor gasto energético y ciclos de moldeo más largos.

Los mayores ciclos térmicos y las altas temperaturas de los hornos aumentan la posibilidad de degradación térmica del material plástico que se moldea. Una limitación mayor del rotomoldeo es que hay ciertos materiales plásticos que no poseen la resistencia térmica adecuada para soportar estos largos ciclos. Sin embargo, al realizarse tanto el calentamiento como el enfriamiento del plástico en condiciones de baja presión, las piezas producidas presentan bajos niveles de estrés interno, lo que implica una mayor resistencia a impacto e, incluso, una mayor resistencia química, reduciendo de esta manera los gastos post - moldeo.

Al no existir presión en el interior del molde que fuerce al material plástico o en polvo a tomar la forma de la cavidad, es el movimiento de giro de la cavidad caliente el que reparte todo el material. Existe, pues, poco o ningún flujo de material dentro del molde, tratándose prácticamente de un proceso de sinterizado, permitiendo de esta forma la obtención de piezas con paredes extremadamente delgadas, en relación con el tamaño global de la pieza. Estas paredes delgadas reducen la cantidad de material necesario, con lo que se minimiza los costes económicos, tanto por parte del material como por la reducción del tiempo de ciclo. El resultado final es una pieza de bajo coste. Sin embargo, al no existir presión en el interior del molde, la pieza plástica en proceso de conformación es libre de despegarse de la cavidad durante los procesos de enfriamiento y contracción, dificultando la obtención de dimensiones precisas y de superficies grandes planas libres de alabeo. Este inconveniente puede disminuirse mediante un adecuado diseño del molde y con el uso de moldeo con presión interna.

La naturaleza sinterizadora de este proceso permite la fabricación de piezas con espesores de pared más uniforme que piezas huecas comparables obtenidas por otro tipo de proceso, como la inyección - soplado por ejemplo. Por otra parte, el hecho de que el plástico se pegue y sinterice en la superficie de la cavidad y que luego deba separarse de la misma durante el proceso de enfriamiento requiere la aplicación cuidadosa de un producto desmoldeante. Este es un proceso adicional que requiere el rotomoldeo y no otros procesos de transformación de plásticos.

El moldeo rotacional es el proceso ideal para realizar familias de piezas, pues permite que, en una misma máquina, se realicen de manera simultánea y de forma eficiente piezas de diferentes formas y tamaños, en cavidades simples o múltiples.

La capacidad para cambiar rápidamente de molde permite la producción de series cortas, necesarias para la producción "just - in - time".

La cavidad del molde es la única parte del proceso que entra en contacto con el material plástico, lo que significa que no se pierde tiempo ni material plástico en purgas, cuando se quiere trabajar con otro material o con otro color. Este hecho supone una gran ventaja respecto a otros procesos que trabajan con material fundido, como la inyección, que pueden requerir mucho tiempo de purga (de varias horas incluso), con el consiguiente gasto de material.

Este proceso permite la producción de piezas de varios colores o materiales sin necesidad de usar múltiples moldes o complejas máquinas. Se puede fabricar piezas huecas de dos o tres capas, que pueden ser de plástico macizo, espumadas o combinación de ambas.

El moldeo rotacional es un proceso excelente para fabricar piezas con insertos metálicos, obteniendo piezas de material compuesto. La naturaleza hueca de estas piezas, sin núcleo interno plástico, permite que la pieza moldeada sea extraída del molde y se pueda flexionar hacia adentro si necesitara insertos, sin complicar las herramientas.

Las piezas producidas mediante este proceso carecen de líneas de soldadura, marcas del punto de entrada de material y las marcas que dejan los mecanismos de expulsión necesarios en el proceso de inyección.

El moldeo rotacional es el mejor de los procesos de conformación de piezas plásticas de embutición profunda y huecas, con paredes paralelas muy cercanas, como las piezas de paredes dobles (botes, contenedores aislantes...).

El rotomoldeo genera un desecho mínimo de material; no hay bebederos como en el proceso de inyección, y las piezas finales no se obtienen cortando láminas de material de mayor tamaño, como en el proceso de termoconformado. Todo el material que se introduce en el molde de rotomoldeo se transforma en pieza final.

Además, el polietileno industrial sobrante de otros procesos y proveniente de post - consumo puede reciclarse y ser empleado nuevamente en este proceso con una pérdida mínima en sus propiedades físicas.

Como resumen, puede destacarse que las principales ventajas del moldeo rotacional son:

- Permite la fabricación de piezas huecas, de una sola vez, sin líneas de soldadura.
- El producto final está libre de tensiones.
- Los moldes son relativamente baratos, debido a que el tiempo de fabricación del molde es inferior.
- La producción de series cortas puede ser económicamente viable.
- No hay desperdicio de material.

- Existe la posibilidad de crear piezas con estructura multicapa.
- Buena reproducción de los detalles.

Por el contrario, como inconvenientes de esta tecnología cabe destacar los siguientes:

- Largos tiempos de ciclo.
- Materiales más limitados, y de mayor precio.
- Carga del material y desmoldeo de la pieza manuales.
- Algunas formas, como refuerzos y nervios, no son fácilmente reproducibles.

2.2.4. Ventajas del rotomoldeo sobre otras tecnologías de conformación de polímeros

En los últimos años ha habido un incremento considerable en el número de piezas plásticas huecas disponibles en el mercado. Este aumento puede atribuirse a las mejoras ocurridas en cuanto a procesado y materiales, además del conocimiento por parte de los diseñadores de productos de las ventajas que supone el empleo de este tipo de piezas.

Los tanques y contenedores de todo tipo constituyen ejemplos obvios de uso de piezas huecas; mobiliario, juguetes y paneles laterales de recubrimiento de máquinas pueden ser piezas huecas, a pesar de que no son depósitos. Una vez que se toma este hecho en consideración, se encuentra un amplio abanico de piezas huecas con múltiples usos. En el proceso de diseño de un nuevo producto, se define en numerosas ocasiones el conjunto de dos piezas unidas que forman una única pieza hueca, como en el caso de los depósitos de combustible o las macetas. Cuando se dan estas opciones, debe tomarse en consideración la fabricación de estos dos componentes como una única pieza hueca.

Además, es importante tener en cuenta que una pieza hueca tiene dos paredes que pueden proporcionar funciones totalmente diferentes. Este proceso permite una mayor libertad y flexibilidad a la hora del diseño de piezas, pues ambas paredes pueden tener no solo comportamiento diferente, sino también formas distintas.

El coste de fabricación de materiales plásticos ha aumentado en los últimos años, aunque no tanto como el del aluminio o el acero. El reemplazo de metal por plástico no es nuevo, aunque está ocurriendo cada vez a mayor velocidad, empleando cada vez más materiales plásticos en aplicaciones que deben soportar una alta carga.

El coste de la madera también ha aumentado considerablemente, lo que hace que sea económicamente rentable el uso de plásticos para la fabricación de productos como mobiliario, pales y otras aplicaciones de construcción.

Además, existe un creciente interés en la disminución del número de componentes que forman una pieza final, así como del número de trabajadores necesarios para su ensamblaje. Pasar de construir un tanque de combustible en metal a uno en plástico rotomoldeado reduce el número de componentes de la pieza final y el tiempo requerido en el ensamblaje; por ejemplo, un depósito pequeño de combustible, fabricado originalmente conformando dos chapas metálicas, que se soldaban para obtener una pieza hueca necesitaba trece piezas metálicas diferentes. El ensamblaje de estas piezas requería siete operaciones de soldadura, además del posterior pintado y colocación de las etiquetas. El tanque rotomoldeado que reemplaza esta pieza se ha fabricado de una sola vez, eliminando los procesos de soldadura, ensamblaje, pintado y etiquetado, teniendo como ventajas adicionales la eliminación de la posible corrosión, debilitamiento y rotura de las uniones soldadas. Es complicado pensar que este depósito hubiera podido ser fabricado por soplado o termoconformado. El grado de estiramiento del material plástico requerido para conformar la entrada y salida del combustible excede con mucho las capacidades de estos dos procesos.

Las ventajas de las piezas huecas, entre las que se encuentra su capacidad para reemplazar piezas de materiales más costosos, la posibilidad de fabricar piezas con menor número de componentes (e incluso de una sola pieza) hacen que se abra aún más el mercado de las piezas rotomoldeadas, comenzándose también a abrir en aquellos sectores que nunca han considerado esta tecnología de procesamiento de plásticos.

A todo esto se añade el menor tiempo necesario para la fabricación de un molde de rotomoldeo. Además, el coste de estos moldes es tan bajo, comparado con el de otro tipo de moldes, que, en algunos casos, no es económicamente rentable el uso de tecnologías de prototipado rápido. En la mayor parte de los casos, el molde que se emplea en la preproducción y pruebas se convierte en el molde de producción. Esto tiene la ventaja de que, una vez aprobadas las primeras piezas, no existe ningún retraso en la producción mientras se fabrica el molde definitivo.

La inversión inicial requerida para un nuevo molde es otra consideración importante. En la mayor parte de los casos los moldes de soplado son los más caros entre los tres tipos de tecnología para la producción de piezas huecas (soplado, termoconformado y moldeo rotacional).

El rotomoldeo y el termoconformado tienen costes de molde comparables entre sí para piezas de formas simples; sin embargo, para piezas más complejas y de mayor tamaño, el rotomoldeo es la tecnología que ofrece menor coste de molde.

La tendencia actual en la industria de los plásticos es la de lograr piezas más grandes y más complejas. Los costes relativamente bajos de los moldes de rotomoldeo suponen una ventaja en relación a otras tecnologías a la hora de producir series cortas de piezas grandes o complejas.

Independientemente del tamaño o complejidad de las piezas, el moldeo rotacional se adapta bien a un amplio rango de volúmenes de producción, desde algunas decenas hasta decenas de miles de piezas por año. El moldeo por soplado se adapta mejor normalmente a la producción de cientos de miles de piezas.

Se tiene la idea de que el rotomoldeo puede emplearse únicamente para producir piezas huecas de formas simples, como grandes depósitos. De hecho, es este tipo de piezas el que supone la mayor parte del mercado de piezas rotomoldeadas, aunque este proceso se adapta bien a la producción de piezas pequeñas, huecas o abiertas de formas complejas. Puede producirse piezas abiertas moldeando una única pieza hueca que luego se corta para obtener dos piezas.

2.2.5. Materiales utilizados para moldeo rotacional

Las características del material empleado, junto con las condiciones de procesado, van a determinar la calidad del producto acabado. A continuación se exponen las propiedades de los materiales que mayor influencia tienen sobre el producto final y sobre el proceso de rotomoldeo.

2.2.5.1. Forma, tamaño y distribución de tamaño de partícula

El tamaño y la distribución de tamaños de partícula juegan un papel fundamental sobre el flujo del polvo en el molde durante las etapas de inducción y sinterizado. Las partículas más finas se moverán con facilidad entre las gruesas y serán las primeras en fundir en contacto con el molde caliente. Estas partículas producen varios efectos deseables, como producir texturas finas con un mínimo de porosidad, lo que permite obtener un mejor acabado superficial, y reducir los tiempos de ciclo. Sin embargo, hay al menos dos limitaciones prácticas por las que el tamaño de partícula no debe ser excesivamente fino.

El tamaño de la partícula de los polímeros que se emplean en rotomoldeo varía entre 150 y 500 μm [35]. La Figura 15 se muestra una distribución de tamaños típica.

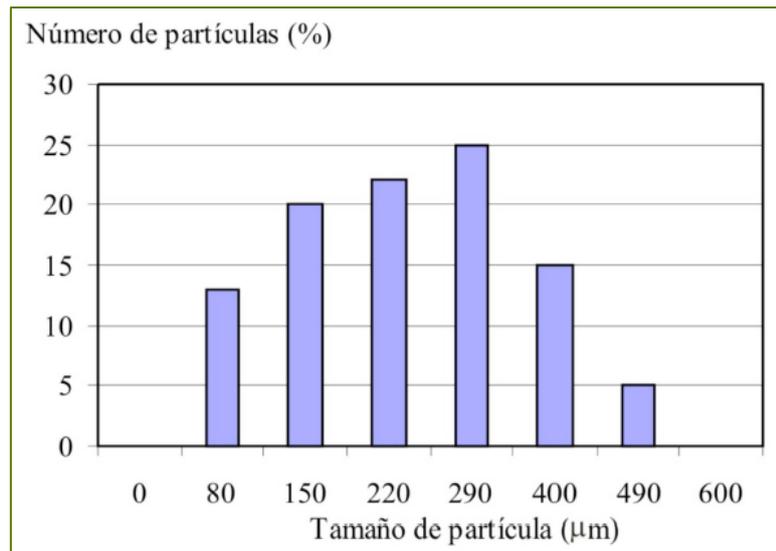


Figura 15. Distribución de tamaño de partículas típica para el material de rotomoldeo [33]

Por una parte, para conseguir partículas muy finas la excesiva cizalla y temperatura desarrollada por los equipos de molienda puede conducir a una pérdida de la resistencia de las partículas y a la degradación parcial de las mismas. Por otra parte, mover partículas muy finas por el interior del molde puede conducir a la aparición de altas cargas estáticas y a la aglomeración de las partículas. Esto provocaría una fusión y un espesor de pared poco uniformes. En contraste, si la proporción de partículas gruesas es demasiado grande, el proceso de fusión será más lento y el contenido en burbujas y la porosidad superficial será mayor.

La forma de las partículas juega un papel muy importante tanto en la transmisión de calor como en el flujo del polvo durante el rotomoldeo. Las partículas cilíndricas con relación L/D grande presentan diversos tipos de problemas durante el moldeo. Si la etapa de molienda ha sido deficiente pueden obtenerse polvos con terminaciones alargadas. Este tipo de polvos son difíciles de moldear y presentan bajas propiedades mecánicas. Por otra parte, cuanto mayor sea la relación entre la superficie de las partículas en contacto con el molde o con otras partículas y su volumen, mejor será la transmisión de calor por conducción hacia la partícula, por lo que desde el punto de vista de la transmisión de calor interesan partículas cúbicas [34].

Por tanto, se puede decir que desde el punto de vista de la transmisión de calor y del flujo del polvo, lo ideal serían polvos de entre 150 y 400 µm, con formas cúbicas y con ángulos muy amplios. Es importante que haya presente una porción de finos tanto para mejorar el flujo del polvo y el acabado superficial como la transmisión de calor.

2.2.5.2. Peso molecular y distribución de pesos moleculares

Como medida del peso molecular de las resinas se emplea generalmente el índice de fluidez (MFI). El MFI de las resinas empleadas en rotomoldeo oscila por lo general entre 2 y 10 g/10 min (2,16 kg, 190°C) [33].

Una resina con un MFI alto tendrá peso molecular bajo, y por tanto las propiedades mecánicas del producto obtenido serán bajas. Sin embargo, los materiales con un MFI excesivamente bajo no son adecuados para rotomoldeo, pues presentan viscosidades altas, lo que dificulta los procesos de sinterización y densificación, y, en consecuencia, requieren tiempos de ciclo muy largos.

2.2.5.3. Cristalinidad

La cristalinidad que el material sea capaz de desarrollar depende de su estructura. Los polímeros lineales (no ramificados), de pesos moleculares bajos y, en general, que presenten una estructura más regular (menos imperfecciones e impedimentos estéticos) serán capaces de desarrollar una mayor cristalinidad si el enfriamiento se produce en las condiciones adecuadas. Los polímeros cristalinos presentan mayor densidad, mayor resistencia a la tracción y rigidez, sin embargo son menos tenaces y se contraen y alabean más que los polímeros no cristalinos, como consecuencia de las tensiones que pueden aparecen durante la cristalización.

2.2.6. Mercado del rotomoldeo

El proceso de moldeo rotacional fue desarrollado en los años 40 pero en principio atrajo poca atención porque se consideró un proceso lento restringido a un número reducido de plásticos. A escala industrial comenzó a emplearse en la década de los 50 para la fabricación de muñecas y balones de playa que se fabricaban con plastisoles de PVC, siendo todavía un proceso marginal. En los años 60 comenzó la expansión con la introducción de ciertos grados de PE en polvo especialmente desarrollados para rotomoldeo. En las dos últimas décadas las mejoras en el control del proceso y el desarrollo de nuevos materiales para rotomoldeo han dado lugar a un gran aumento de la utilización de esta técnica de transformación. Actualmente se rotomoldea una gran diversidad de plásticos, como distintos grados de PA, ABS, PC, HIPS, PP, EVA, acetales, materiales reactivos (termoestables), plastisoles de PVC, entre otros. El PE en sus diferentes grados supone el 85% de la cantidad total de plásticos rotomoldeados, pues presenta unas propiedades de flujo tanto del polvo como del fundido y una estabilidad térmica que lo hacen ideal para este proceso [33, 34].

Actualmente el crecimiento del rotomoldeo frente a las demás técnicas de transformación es espectacular. En la Figura 16 se compara el crecimiento promedio anual determinado como el aumento del consumo de plásticos por diferentes tipos de procesado entre el año 1996 y 2000. Mientras que el crecimiento de otras técnicas de transformación tradicionales como el soplado o la inyección, está alrededor del 4 %, las cifras de crecimiento de estos años para rotomoldeo ascienden al 14 %. A pesar de ello las cifras de negocio están todavía hoy alejadas de las de otras técnicas de transformación tradicionales como inyección o extrusión.

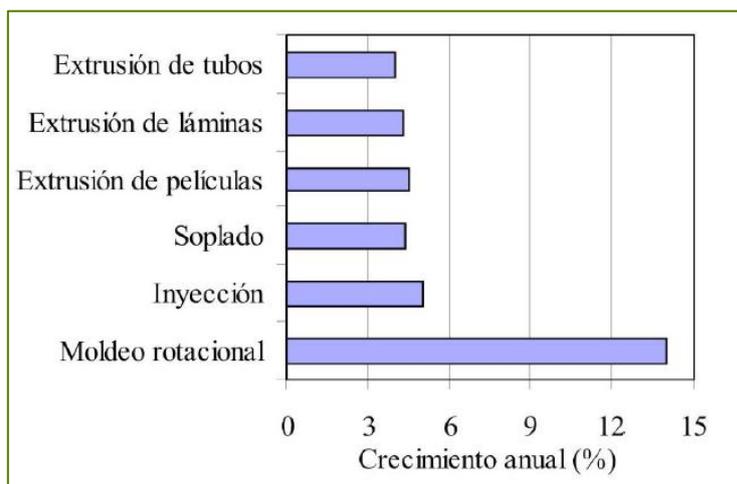


Figura 16. Crecimiento anual promedio del moldeo rotacional frente a otras técnicas de transformación (1996 - 2000) [33]

En EEUU más del 40% de la producción se destina a la industria del juguete, el 30% a la fabricación de tanques, contenedores y envases de todo tipo, y un 8% a la fabricación de piezas para automóviles, embarcaciones y aeronáutica. En Europa la situación es bastante diferente; los envases, tanques y contenedores suponen el 44% de los productos rotomoldeados, los juguetes tan solo el 12% y los productos de automoción y menaje el 17 y 16%, respectivamente. En la Comunidad Valenciana, y más concretamente en la provincia de Alicante, hay comarcas enteras en las que la economía reside básicamente en la industria del juguete, donde la mayor parte de las piezas de plásticos son rotomoldeadas, por lo que este proceso se encuentra muy extendido. El competidor más directo del rotomoldeo para la fabricación de artículos huecos de una sola pieza es el soplado. Aunque también compite con los procesos de inyección y termoconformado en los que se puede fabricar artículos huecos obtenidos en dos mitades que deben ser unidas después.

El sector del proceso de rotomoldeo es el más reducido en relación a las diferentes conformaciones de piezas de plástico (inyección, extrusión, soplado, termoconformado, etc), sin embargo debido a la alta calidad de los productos y a que puede ser muy competitivo en

determinadas aplicaciones, el rotomoldeo presenta una ventaja competitiva en las empresas que lo utilizan precisamente por el reducido número de empresas competidoras. Es un sector que se encuentra en proceso de crecimiento continuo, sobre todo en la gama de productos de gran tamaño (tanques, depósitos de combustible, mobiliario urbano, etc). La competencia, que en general proviene de los países asiáticos, se compensa en parte precisamente por el elevado coste de transporte que significa importar grandes volúmenes que en realidad contienen aire y prácticamente llenan un contenedor con unas pocas unidades. Sin embargo a pesar de ello el sector debe competir introduciendo mejoras tecnológicas apreciables a nivel de equipo, a nivel de molde y a nivel de materiales; es en este último aspecto donde incide precisamente este trabajo. Estas mejoras tecnológicas pueden conseguir no solo una mejor competitividad frente a producciones externas sino también acaparar producciones que son realizadas, por ejemplo, mediante soplado, inyección o termoconformado.

Europa supone alrededor de un 28 % del total mundial en el mercado de moldeo rotacional, con una facturación estimada de 3000 millones de euros al año [38]. Existen en Europa unas 450 empresas de rotomoldeo que generan unos 65 000 empleos directos e indirectos. Estudios del año 2005 indicaban un crecimiento de la demanda de productos rotomoldeados de entre un 8 y un 20%. Desde que la Applied Market Information (AMI) sacara su primera guía relativa al sector de rotomoldeo en 1991, el consumo de plásticos para rotomoldeo se había incrementado en 250 000 toneladas en Europa mostrando su firme crecimiento.

En el año 2006 el rotomoldeo consumió menos del 1 % del total de polímeros empleados en Europa, en un total de algo más de 300 empresas [plasteurope.com]. El Reino Unido es el mercado de mayor tamaño, consumiendo un 19 % del global de polímeros. En los últimos 16 años (hasta 2006) esta industria ha experimentado un crecimiento significativo. El consumo anual de termoplásticos en rotomoldeo es de 248 000 toneladas, y se prevé que se alcancen las 288 000 toneladas en 2011 [39].

En Europa la mayor parte del polímero empleado para rotomoldeo (90 % en 2006) es el LLDPE [39]. Otros polímeros empleados de manera convencional son el LDPE y HDPE.

En cuanto a las aplicaciones, alrededor del 50 % de los productos fabricados mediante esta tecnología son depósitos plásticos, que reemplazan a los metálicos y a los reforzados con fibra de vidrio. Este proceso también se emplea para la producción de una amplia variedad de productos, incluyendo juguetes, piezas de camiones, macetas, kayaks, equipamiento urbano... La siguiente gráfica (Figura 17) muestra los usos de las piezas rotomoldeadas en Europa en 2006 (sobre un total de 250 000 toneladas de material procesado):

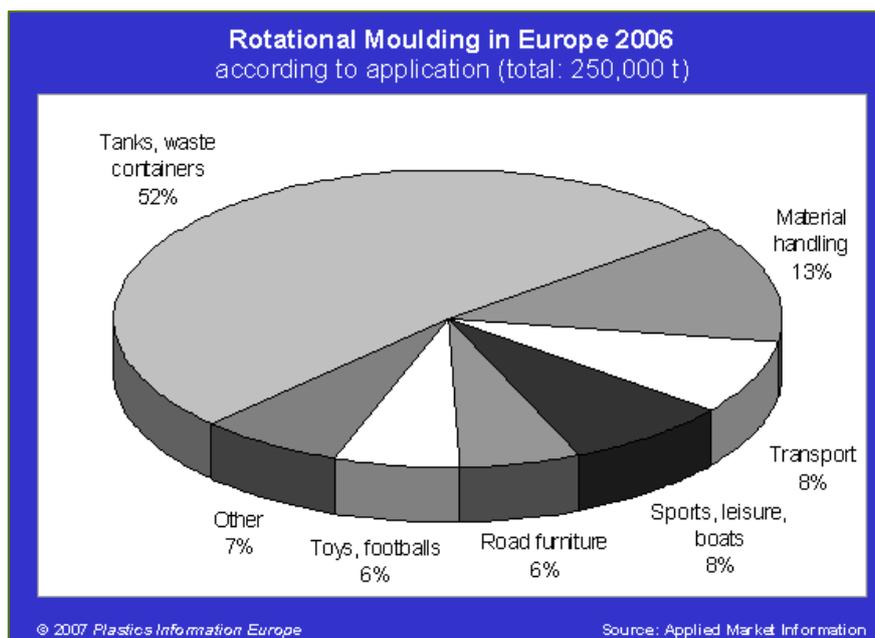


Figura 17. Aplicaciones del rotomoldeo en Europa en 2006 [38]

En Europa la mayor parte de las empresas rotomoldeadoras se encuentran en Reino Unido e Irlanda, en parte debido a que fue en esos países donde se inició y se desarrolló inicialmente esta tecnología y, por otro lado, por la gran demanda que existe de grandes depósitos de combustible. La diferencia con Alemania en este sentido puede estar en que existe una demanda mayor de productos huecos pueden ser elaborados mediante procesos más rápidos tales como la extrusión - soplado, sin embargo en Reino Unido el número de unidades requeridas es menor y por lo tanto el rotomoldeo es más competitivo. Esto demuestra que el rotomoldeo tiene su nicho de mercado en aquellos productos huecos pero fabricados en cantidades reducidas, lo que hoy en día parece ser una tendencia general, en el sentido de mayor variedad de productos y en menor cantidad. Sin duda esta es una de las mayores ventajas competitivas del rotomoldeo. Mercados tales como el escandinavo han significado un significativo incremento del rotomoldeo, sobre todo por la demanda de productos como embarcaciones deportivas, flotadores y boyas. Este crecimiento en la zona escandinava ha sido potenciado por el productor local de polietileno Borealis. También ha habido un notable incremento de la actividad en centro Europa donde un número de empresas del Oeste se han instalado, especialmente en Polonia, debido sobre todo a los menores costes salariales de esos lugares [38, 39].

La mayor parte de las empresas europeas de rotomoldeo son pequeñas y medianas empresas y con capital que no tiende a agruparse. Sin embargo en los últimos años ha emergido un grupo de origen islandés, Promens hf, con base en Kopavogur, que posee 21 fábricas de rotomoldeo en 10 países europeos, Asia y Estados Unidos. Emplea 1 600 personas y procesa más de 34 000 toneladas de resina al año, generando ventas de unos 220 millones de

dólares al año. En Estados Unidos tienen 9 plantas de rotomoldeo que generan 100 millones de dólares al año, siendo el mayor en el continente excepto dos fabricantes de juguetes como son Little Tykes y Step3 [38].

A continuación (Figura 18) se muestra la distribución de la demanda de plásticos para rotomoldeo en Europa, lo que de alguna manera da una orientación sobre la producción de cada país. España se situaría con un 5% del total de demanda.

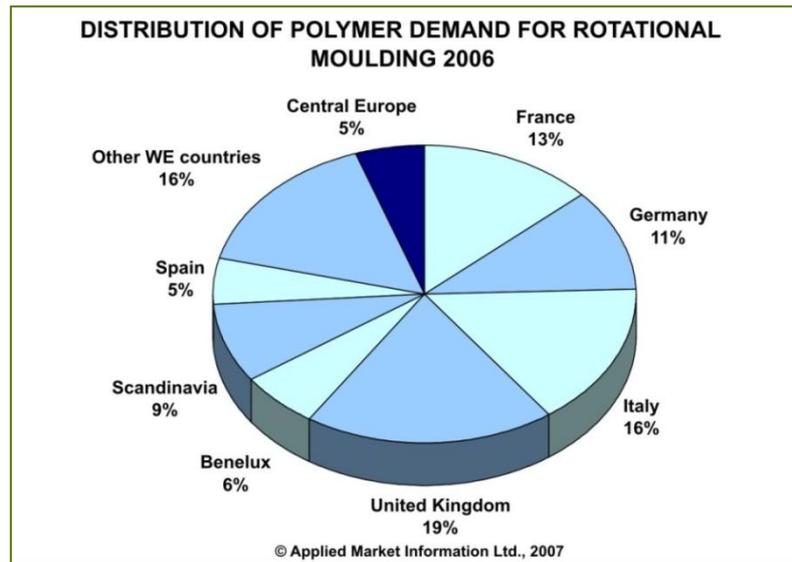


Figura 18. Distribución de la demanda de polímeros para rotomoldeo en Europa en 2006 [38]

Si en el año 2007 la estimación de facturación del sector de rotomoldeo fue de alrededor de 3 000 millones de euros en Europa, teniendo en cuenta la proporción del consumo de materia prima de plástico para rotomoldeo en España, del 5 % sobre el total y adoptando el criterio productividad/facturación se puede dar una cifra estimativa de facturación global en España alrededor de los 150 millones de Euros.

2.2.7. Máquinas y moldes

2.2.7.1. Máquinas

Las máquinas de rotomoldeo deben ser capaces de hacer girar al molde en torno a dos ejes perpendiculares. Las primeras máquinas empleadas utilizaban un sistema de giro de vaivén, y se denominan máquinas de tipo “Rock and Roll”. En estas máquinas se produce el giro completo alrededor de uno de los ejes, mientras que simultáneamente el sistema se coloca sobre otro eje perpendicular que hace que el molde gire hasta 45°, provocando el movimiento de vaivén. Estas máquinas se emplean todavía hoy en la producción de artículos

muy grandes en los que resulta complicado hacer el giro completo alrededor de los dos ejes, como el que se muestra en la figura anterior para la fabricación de cascos de canoas. Las máquinas más modernas, como las esquematizadas en la Figura 19, consiguen la rotación completa.

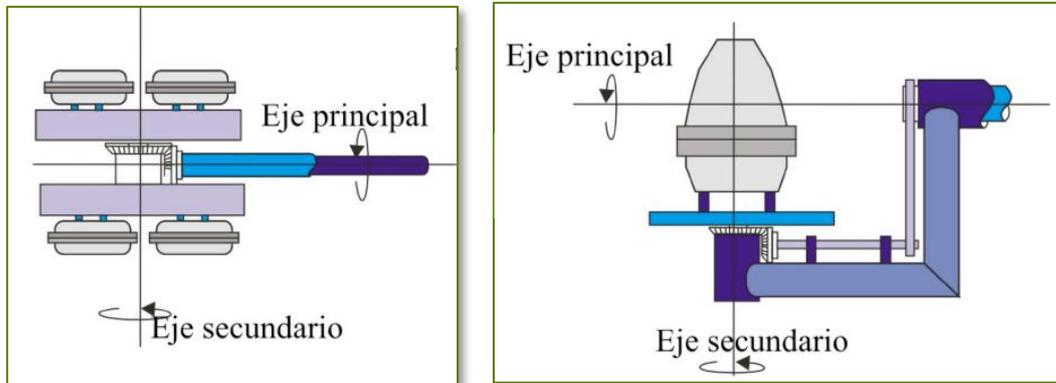


Figura 19. Máquinas de rotomoldeo de brazo recto y acodado para giros completos en dos ejes [33]

En el primer tipo de brazo (brazo recto) se puede colocar mayor número de moldes en cada ciclo, pero deben ser de menor tamaño que en el caso del brazo acodado. En ambos tipos de brazo los motores que hacen girar cada eje son independientes, de modo que se puede seleccionar distintas velocidades de rotación en cada eje para obtener la relación de rotación deseada. La velocidad de rotación óptima para conseguir una distribución adecuada del material dependerá especialmente de la geometría de la pieza que se desea moldear. Por ejemplo, para geometrías esféricas se recomienda una velocidad de rotación de 12 rpm (para el eje principal) y una relación de rotación de 4:1, mientras que para piezas alargadas (montadas en el molde horizontalmente) la relación que recomiendan los fabricantes es 8:1 (y 1:5 si van montadas verticalmente). Por lo general, el molde debe mantenerse girando durante los ciclos de calentamiento y enfriamiento.

En cuanto al sistema de calentamiento, en el pasado se realizaron diversos intentos para calentar los moldes con aceite o disoluciones salinas calientes que circulaban por camisas situadas alrededor de los moldes, pero hoy en día este tipo de calefacción no es habitual. Estos métodos ofrecen muy buena eficacia para la transmisión de calor pero presentan problemas de mantenimiento. En las máquinas modernas de rotomoldeo se emplea un horno de convección forzada para calentar los moldes. En la mayoría de los casos el horno se calienta por combustión de un gas, aceite o electricidad como fuente de energía. La electricidad es limpia pero lenta, el aceite requiere cuidados y mantenimiento regular, por lo que habitualmente se prefieren los hornos calentados por la combustión de un gas. Para conseguir una buena circulación del aire en el interior del horno se emplean ventiladores y tabiques deflectores, de modo que se evita la aparición de zonas muertas.

Habitualmente se emplea como sistema de enfriamiento aire forzado, agua pulverizada o combinaciones de ambos. En ocasiones se pueden sumergir los moldes en baños de agua. Los sistemas de giro, calentamiento y enfriamiento son muy parecidos en todas las máquinas industriales. Las distintas máquinas de rotomoldeo empleadas industrialmente difieren principalmente en la disposición de las distintas estaciones (calentamiento/enfriamiento/descarga/carga) y en la forma de transferir los moldes de una estación a otra. Las máquinas más corrientes hoy en día son, sin duda, las máquinas tipo carrusel. Estas máquinas resultan muy eficientes, altamente productivas y de bajo mantenimiento.

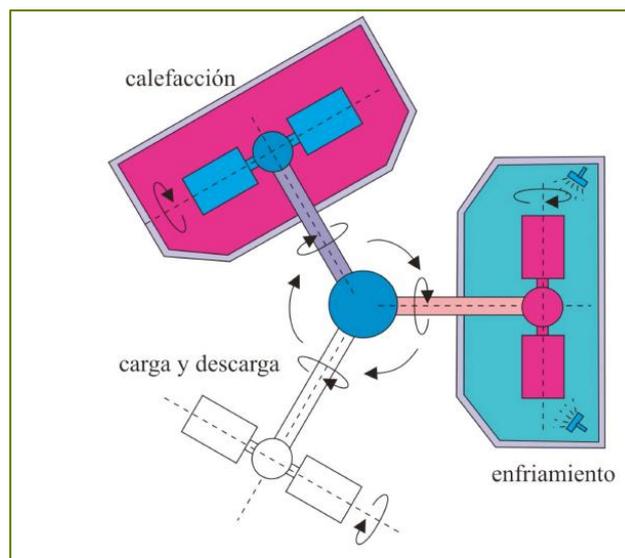


Figura 20. Máquina tipo carrusel de tres brazos [33]

Las máquinas carrusel de tres brazos fijos, como la que se muestra en la Figura 20, tienen tres estaciones, por lo que los brazos giran 120° para desplazarse. Se emplean cuando los ciclos de horno y enfriamiento tienen duraciones similares y cuando la carga y descarga pueden ser fácilmente manipuladas. En las máquinas de brazos fijos el tiempo en que los brazos están en cada estación está controlado por la duración de la etapa más lenta.

Los moldes para el moldeo rotacional son más simples y menos costosos que los del moldeo por soplado o por inyección, pero el ciclo de producción es mucho más largo. Para balancear estas ventajas y desventajas en la producción, el rotomoldeo se realiza frecuentemente en una máquina secuenciadora con múltiples cavidades, como la máquina de tres estaciones. Esta máquina está diseñada de manera que se puedan seleccionar tres moldes en secuencia a través de tres estaciones de trabajo. Así los tres moldes trabajan simultáneamente. La primera estación de trabajo realiza los procesos de carga y descarga, donde la parte terminada se retira del molde y se carga dentro de la cavidad el polvo para la siguiente pieza. La segunda estación consiste en una cámara donde se calienta el molde por

convección de aire, mientras gira simultáneamente. La tercera estación enfría el molde con aire forzado o aspersión de agua, para solidificar la pieza de plástico dentro del molde.

2.2.7.2. Moldes

Los moldes son piezas clave en el proceso de rotomoldeo. Deben tener los siguientes requerimientos básicos:

- El material del que están fabricados debe tener una buena conductividad térmica para que el calor se transfiera o se elimine del plástico lo más rápidamente posible.
- Deben tener la suficiente resistencia mecánica para permanecer sin alabearse durante los ciclos de calentamiento y enfriamiento a que deben ser sometidos.
- Las dos partes del molde deben disponer de un sistema de cierre que permita cerrarlo fuertemente y abrirlo con sencillez.
- Deben poder montarse sobre el brazo o plato de forma que no se impida la circulación del aire a su alrededor.
- Deben tener un respiradero que tiene la función de mantener la presión del interior del molde igual a la atmosférica. Es necesario disponer de este respiradero si se tiene en cuenta el gran volumen de aire que se aloja en el interior de los moldes y la gran variación de temperatura que se produce a lo largo del ciclo.

Los moldes están formados normalmente por dos mitades, aunque cuando la geometría de la pieza es complicada pueden tener más partes para facilitar el desmoldeo. Se pueden fabricar a partir de distintos materiales, como el acero, aluminio y aleaciones de cobre/níquel. En cuanto a los métodos de fabricación, generalmente se fabrican por mecanización, galvanoplastia y fundición.

Los moldes de aluminio fundido son los más empleados, especialmente cuando se moldean formas complejas. El precio de una colada puede ser relativamente elevado, si bien cuando se fabrican diversas cavidades suele preferirse este tipo de moldes sobre otros. Por otra parte, estos moldes son algo más blandos y susceptibles de estropearse que, por ejemplo, los moldes fabricados de planchas de acero.

En cuanto al diseño de piezas en moldeo rotacional, se dice que este proceso es el sueño hecho realidad de cualquier diseñador por la libertad de la que goza para diseñar las piezas.

Mediante rotomoldeo se pueden producir artículos huecos de doble pared, como por ejemplo cascos de embarcaciones. En muchos casos este tipo de estructuras se pueden rellenar con un material espumado para mejorar la resistencia o el aislamiento. Existe una serie de limitaciones en estas piezas: el hueco de la cavidad debe tener un volumen al menos tres veces mayor que el volumen de las paredes de la pieza, y la distancia entre las paredes debe ser al menos de cinco veces el espesor de la pared [33]. Se suelen emplear nervios de refuerzo para dar rigidez a piezas que contienen grandes superficies planas con un espesor pequeño. También se puede construir canales para dar rigidez.

Otra ventaja que presentan las piezas y los moldes en rotomoldeo es que el espesor de la pared se puede modificar simplemente variando la cantidad de material que se introduce en el molde, a diferencia de lo que ocurre en otros procesos de transformación donde sería necesario rectificar el molde.

3. Fibras naturales como refuerzo de materiales poliméricos

Diversos autores [7, 9 - 11, 16, 18 - 20] han llevado a cabo estudios sobre la introducción de fibras vegetales en el moldeo por inyección de plásticos, empleando fibras de sisal, lino o cáñamo para la producción de diferentes tipos de piezas. Se ha estudiado ampliamente la inyección de composites de fibras de lino o sisal [7 - 10, 19 - 23], si bien se han encontrado muy pocas referencias sobre el uso de estos materiales en el proceso de rotomoldeo. De hecho, se han encontrado incluso pocos antecedentes sobre el empleo de materiales distintos al polimérico en este proceso; esto se debe a la elevada sensibilidad que presenta este proceso a la introducción de materiales diferentes, que reducen significativamente las propiedades mecánicas de las piezas obtenidas, siendo la resistencia a impacto la propiedad que más se ve afectada [24].

Teniendo en cuenta las características descritas para las fibras naturales y la bibliografía sobre el uso de fibras en materiales poliméricos, se llega a la conclusión de que es necesario realizar ciertas modificaciones, bien a la fibra o a la matriz, para conseguir que exista un buen acople entre ambas y pueda lograrse un buen comportamiento del material compuesto. Para mejorar la compatibilidad entre la fibra y la matriz puede modificarse los siguientes aspectos:

- Aumento de la superficie de la fibra, lo que permitiría una mejor adhesión de la fibra a la matriz polimérica.
- Reducción del carácter hidrofílico de la fibra, con el objetivo de mejorar la compatibilidad de la fibra, de carácter hidrofílico, y la matriz polimérica, con carácter hidrofóbico.
- Disminución de la higroscopicidad de la fibra, para una mejor compatibilidad entre la fibra y la matriz.
- Aumento de la rugosidad superficial de la fibra, para lograr un mayor anclaje mecánico de la misma a la matriz.
- Utilización de agentes de acoplamiento.
- Solubilización de la hemicelulosa.
- Eliminación de la lignina.

Entre los diferentes métodos de modificación de las fibras se distingue entre métodos físicos y métodos químicos.

Los tratamientos físicos modifican la estructura y superficie de las fibras, variando de este modo su interacción con los polímeros. Entre estos métodos los más utilizados son las descargas dieléctricas: corona y plasma frío. Mediante ambos métodos se consigue activar la superficie de la fibra, mediante la oxidación de la misma a grupos aldehído, cambiando la energía superficial de las fibras y, por tanto, la mojabilidad de la fibra por la matriz polimérica o, lo que es lo mismo, la compatibilidad entre ambos materiales. Estos métodos de descarga dieléctrica son especialmente efectivos en polímeros no reactivos, tales como poliestireno, polietileno o polipropileno, siendo empleados con bastante frecuencia para disminuir la viscosidad de composites de polietileno reforzados con fibras de celulosa o para mejorar las propiedades mecánicas de los composites de polipropileno reforzados con celulosa [2, 8].

Los métodos químicos persiguen modificar el carácter químico de las fibras o la modificación química de la matriz plástica para mejorar la compatibilidad entre ambas fases. Las fibras de celulosa, fuertemente polarizadas, son incompatibles con polímeros hidrófobos. Con objeto de mejorar esta compatibilidad suele incorporarse un tercer material con propiedades intermedias a las de ambos polímeros, de forma que se puedan formar puentes de unión entre ambos. Los mecanismos más destacados para lograrlo son el cambio en la tensión superficial de las fibras (ampliamente relacionado con la tendencia hidrofílica de la fibra) o el acoplamiento químico, que logra mejorar considerablemente la adhesión interfacial. La superficie de las fibras se trata con un compuesto que establece enlaces químicos entre la fibra y la matriz. Los más usuales son [2, 10]:

- Copolimerización de injerto: la celulosa se trata con una disolución acuosa de iones seleccionados y se expone a altas energías de radiación. En estas condiciones la molécula se rompe y forma radicales iónicos, que son tratados con una disolución compatible con la matriz polimérica, obteniéndose un copolímero. Por ejemplo, el tratamiento de fibras de celulosa con copolímeros de propileno con anhídrido maleico origina uniones covalentes entre la fibra y la matriz.
- Tratamiento con isocianatos: el tratamiento con isocianatos tanto de las fibras de celulosa como de la matriz polimérica mejora notablemente las propiedades mecánicas de los composites, pues se consigue la formación entre ambos de fuertes enlaces covalentes.
- Tratamiento con organosilanos: constituyen el principal grupo de agentes de acoplamiento para polímeros reforzados con fibras de vidrio. La mayoría de los silanos usados como agentes de acoplamiento responden a la fórmula $R - (CH_2)_n - Si(OR')_3$, donde OR' es el grupo alcoxi hidrolizado y R el grupo orgánico funcional. Este grupo orgánico reacciona con el polímero, bien mediante copolimerización o por la formación de una red entrecruzada.

Tal y como ya se ha explicado, la celulosa, componente principal en las plantas, es un material fibroso e insoluble en agua. En los tejidos vegetales, la celulosa se encuentra combinada con hemicelulosa y lignina, compuestos que han de ser eliminados para la obtención de las fibras celulósicas. Para ello se puede seguir alguno de los siguientes métodos:

- Tratamiento con sulfitos: tratamiento de la fibra con soluciones calientes que contengan sulfitos, a pH comprendidos entre 1,2 y 11. A pH bajos se consigue una mayor eliminación de la hemicelulosa y la lignina, aunque existe un mayor riesgo de degradación de las estructuras celulósicas.
- Tratamiento alcalino: mediante el tratamiento de la fibra vegetal con una solución de sosa cáustica se consigue la deslignificación de la misma, además de una disminución del contenido en hemicelulosa.
- Prehidrólisis: puede llevarse a cabo una hidrólisis de la hemicelulosa en medio ácido (con ácido acético), seguido de un tratamiento alcalino para la deslignificación de la fibra.
- Cloración (tratamiento con hipoclorito sódico): se consigue el blanqueamiento de la fibra, debido a la eliminación de lignina, hemicelulosa, materiales resinosos e impurezas restantes tras el tratamiento alcalino.

Existen diferentes tratamientos que pueden modificar las propiedades de la fibra, llevados a la práctica por varios autores. A continuación se resume las principales características de los mismos, así como el objetivo propuesto y los resultados conseguidos, en cuanto a la variación en las propiedades de la fibra. La comparación de los mismos ha permitido decidir, en base a los resultados obtenidos en las investigaciones consultadas y a la factibilidad de su puesta en práctica, los tratamientos a realizar sobre la fibra obtenida de la platanera.

Ensayos realizados a las fibras obtenidas del pseudotallo de plátano a vapor saturado a 190 °C durante 8 minutos, seguido de un lavado y posterior secado a 100 ± 5 °C durante 24 horas [40] consiguieron eliminar ciertos restos vegetales de la superficie de la fibra, aunque sin modificar el contenido en hemicelulosa y lignina de la misma, mejorando su estabilidad térmica aunque disminuyendo sus propiedades mecánicas, por el debilitamiento de la pared exterior de la fibra ocurrido como consecuencia del tratamiento.

Diferentes autores han tratado la fibra con anhídrido maleico disuelto en acetona en ebullición [9, 10, 16, 18, 20 - 22], observándose que se produce una disminución del carácter hidrofílico de la fibra por la formación de grupos éster entre los grupos hidroxilo de la celulosa y el reactivo aplicado, aumentando la estabilidad térmica de la fibra, pero disminuyendo, nuevamente, las propiedades mecánicas de la fibra.

Uno de los tratamientos químicos más comunes es el alcalino [11, 18, 41, 42, 44, 45], empleando diferentes concentraciones de soluciones de NaOH, diferentes tiempos de tratamiento y diferentes condiciones (temperatura ambiente o a ebullición). Se observó la reducción del contenido en hemicelulosa y lignina, solubles en medios alcalinos.

Otro de los tratamientos consiste en el empleo de compuestos organosilanados, como el viniltrimetoxisilano (VTMO) [18 - 20], que consiguen reducir el carácter hidrofílico de la fibra y mejorar el acoplamiento entre fibra y matriz. Respecto al comportamiento del composite obtenido con las fibras tratadas mediante este método, estos autores observaron que las propiedades mecánicas del material con fibra tratada son superiores a las del composite preparado con fibra sin tratar. Estos silanos basan su efecto en su estructura química especial: $X - (CH_2)_n - Si - (OR)_3$, donde X representa un grupo funcional orgánico, como amino, vinilo, epoxi,..., responsable de la compatibilidad de la fibra con la matriz polimérica. El grupo OR es normalmente un grupo metoxi o etoxi ($CH_3 - O -$ y $CH_3 - CH_2 - O -$, respectivamente), que es hidrolizable y proporciona enlace químico (condensación) o físico (puentes de hidrógeno). Los silanos se aplican de manera habitual en la fibra de vidrio como agente de acoplamiento. Mientras que la efectividad de los silanos en resinas termoestables, gomas y resinas termoplásticas polares es bastante elevada, apenas existe interacción entre los silanos y las resinas poliméricas no reactivas, como las poliolefinas [2, 13]. A pesar de esto, los refuerzos y rellenos tratados con silanos son utilizados en polipropileno y polietileno para mejorar su dispersión en los mismos y para reducir la absorción de agua.

Por último, una modificación muy extendida es la adición de un copolímero de anhídrido maleico [10, 16, 19, 23, 43] como agente de acoplamiento (polietileno o polipropileno injertado con anhídrido maleico: PEMA y PPMA, respectivamente), obteniéndose un material compuesto con mejores propiedades mecánicas que el material sin agente de acoplamiento, si bien este material posee una menor estabilidad térmica, debido a la menor temperatura de fusión y descomposición del material copolímero. Estos agentes de acoplamiento consisten en moléculas bifuncionales, que proporcionan un enlace químico entre la superficie del relleno o refuerzo y la matriz. La poliolefina empleada es miscible con el polímero injertado, ya que la cadena polimérica de ambas sustancias es la misma. El anhídrido maleico presente en el polímero modificado es capaz de interactuar con los grupos hidroxilo presentes en la superficie de la fibra, proporcionando una unión química entre ambos.

3.1. Fibras empleadas en el proceso de rotomoldeo

Los estudios mencionados anteriormente se referían a la obtención de piezas de material compuesto con fibras vegetales, principalmente mediante la tecnología de inyección de termoplásticos, aunque algunos de ellos también incorporaron estudios sobre extrusión.

Se han encontrado muy pocas referencias en las que se empleen fibras o materiales de relleno en el proceso de rotomoldeo; esta limitación de trabajos disponibles no se refiere solo al empleo de fibras naturales, sino a todo tipo de materiales diferentes a los empleados convencionalmente en esta tecnología (polímeros o colorantes).

Se ha encontrado que las piezas rotomoldeadas conteniendo un 10 % en peso de fibra de lino [25] no presentan resistencia a tracción o a flexión diferentes a la del polímero virgen. Los materiales compuestos con fibras de cabuya o sisal [26] no mejoran significativamente las propiedades a tracción del material aunque sí disminuyen notablemente su resistencia a impacto. Además, el uso de materiales diferentes a los poliméricos, como las fibras, necesitan de un buen mezclado entre la resina y el refuerzo y, en procesos como el rotomoldeo, donde existe una baja cizalla, las fibras se separan del material polimérico, moviéndose hacia las partes interiores de la pieza [27]. Las pruebas realizadas en esta tesis doctoral van enfocadas a estudiar el comportamiento de los materiales compuestos en el proceso de rotomoldeo, lo que supone un enfoque innovador, ya que la mayor parte de investigaciones relacionadas con las fibras naturales van orientadas a otros procesos de conformado y solo muy pocas se han dedicado al rotomoldeo [24 - 28].

Se han encontrado dos referencias relativas al empleo de fibras de wollastonita y vidrio [24, 27] para tratar de obtener piezas rotomoldeadas con buenas propiedades mecánicas. Estos materiales se prepararon extruyendo la matriz plástica (PE) con la fibra, para luego producir pellets que fueron rotomoldeados. Estos trabajos también han reportado una importante reducción en las propiedades a impacto del material alrededor del 75 % para el material con fibra de vidrio [27] y superior al 50 % para la fibra de wollastonita [24]. El material compuesto con fibra de vidrio consigue incrementar el módulo a flexión y tracción, llegando incluso a doblar los valores del PE virgen. Las probetas con fibra de wollastonita también logran doblar el módulo a tracción del PE virgen, sin modificar de manera significativa la resistencia a tracción.

4. Conclusiones

- El moldeo rotacional es una tecnología de procesado de plásticos que permite la obtención de piezas huecas libres de tensiones internas.
- El mercado del moldeo rotacional se ha incrementado notablemente en las últimas décadas; los estudios consultados sugieren la tendencia al crecimiento de esta tecnología.
- El polietileno es el polímero de mayor uso en rotomoldeo, si bien existe un cada vez más amplio abanico de materiales disponibles. Dado que es el material de mayor uso, será el que se tome como base en el desarrollo de la presente investigación.
- Las fotografías obtenidas en el microscopio muestran que las fibras están formadas por múltiples micro - fibrillas unidas entre sí por materiales no celulósicos.
- La fibra de platanera constituye una opción más en el mercado de las fibras vegetales, con la ventaja de que se extrae a partir de los residuos del cultivo del plátano, con lo que no existe desplazamiento en la producción de alimentos.

5. Índice de tablas, figuras y fotografías

5.1. Índice de tablas

Tabla 1. Algunas fibras vegetales de interés comercial [2] 17

Tabla 2. Composición química de las fibras naturales más empleadas, en% p/p [2] 20

Tabla 3. Dimensiones de fibras y cordones de fibras naturales [2] 26

Tabla 4. Ejemplos de propiedades físicas y mecánicas para algunas fibras vegetales [12] 27

5.2. Índice de figuras

Figura 1. Sección longitudinal típica del floema, mostrando cordones de fibra larga formados por muchas fibras individuales [2] 18

Figura 2. Representación esquemática de las fibras naturales [3, 4] 19

Figura 3. Diagrama de la pared celular vegetal [5]..... 21

Figura 4. Estructura molecular de la celulosa [5]..... 21

Figura 5. Enlaces por puente de hidrógeno entre cadenas contiguas de celulosa [5] 22

Figura 6. Estructura simplificada de la hemicelulosa [5] 23

Figura 7. Estructura de la lignina [5] 24

Figura 8. Estructura de la pectina [5]..... 25

Figura 9. Vista de la sección de la fibra de abacá [2] 35

Figura 10. Esquema del proceso de rotomoldeo [33]..... 41

Figura 11. Evolución de la temperatura del aire exterior e interior del molde, así como del propio molde (curvas H, Y y X, respectivamente) [33, 34]..... 42

Figura 12. Evolución de la interfase entre partículas adyacentes durante la sinterización [34] 44

Figura 13. Evolución de la energía de impacto con la temperatura alcanzada por el aire del interior del molde en una pieza de PE rotomoldeada [36] 45

Figura 14. Evolución de la cristalinidad, resistencia al impacto y resistencia a la tracción para piezas de PE en función de la velocidad de enfriamiento en rotomoldeo [37] 47

Figura 15. Distribución de tamaño de partículas típica para el material de rotomoldeo [33] . 54

Figura 16. Crecimiento anual promedio del moldeo rotacional frente a otras técnicas de transformación (1996 - 2000) [33] 56

Figura 17. Aplicaciones del rotomoldeo en Europa en 2006 [38].....	58
Figura 18. Distribución de la demanda de polímeros para rotomoldeo en Europa en 2006 [38]	59
Figura 19. Máquinas de moldeo rotacional de brazo recto y acodado para giros completos en dos ejes [33].....	60
Figura 20. Máquina tipo carrusel de tres brazos [33].....	61

5.3. Índice de fotografías

Fotografía 1. Sección del pseudotallo de platanera	32
Fotografía 2. Plataneras, variedad Pequeña Enana.....	33
Fotografía 3. Plantación de abacá [5].....	34

6. Bibliografía

- [1] www.naturalfibres2009.org
- [2] Kirk, R. E., Othmer, D. F. "Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 5th Edition" Wiley Interscience (2004).
- [3] Hagstrand, P. O., "Mechanical Properties and Morphology of Flax Fiber Reinforced Melamine - Formaldehyde Composites", Polymer Composites, Vol. 22, Agosto 2001.
- [4] http://es.cottonic.com/NonWovens_es/CottonNonwovens_es/
- [5] <http://es.wikipedia.org>
- [6] Informe Confederación ANAIP: "Dossier informativo 2004", Confederación Española de Empresarios de Plásticos.
- [7] López Manchado, M. A., Arroyo, M. "Fibras Naturales como refuerzos de Matrices Poliméricas", Revista de Plásticos Modernos, Vol. 85, Junio 2003.
- [8] Bledzki, A. K., Sperber, V. E. "Comportamientos Recientes y Aplicaciones de Polímeros Rellenos de Fibra Natural", 8º Congreso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica, 23 a 25 de octubre de 2007.
- [9] Sammartino, L. E., Lucas, J. C., Aranguren, M. I. "Producción de materiales compuestos basados en Polipropileno y Fibras Naturales. Obtención y caracterización de sus componentes", 4as Jornadas de Desarrollo e Innovación (noviembre 2002).
- [10] Krause, E., Lucas, J. C. "Producción de Materiales Compuestos, basados en Polipropileno y Fibras Naturales", Jornadas de Desarrollo e Innovación (octubre 2000).
- [11] Mutjé, P., Llop, M. F., Vilaseca, F., Busquets, E., Pèlach, M. A., Gandini, A. "Desarrollo de Materiales Plásticos Reforzados con Fibras Lignocelulósicas", Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel (2002).
- [12] Biron, M. "Aditivos y Polímeros Renovables", Revista de Plásticos Modernos, Vol. 96, Septiembre 2008.
- [13] Gañán, P. et als "Surface modification on sisal fibers: effects on the mechanical and thermal properties of their epoxy composites" Polymer Composites, 2005.
- [14] Canché - Escamilla, G. et als "Obtención de celulosa a partir de los desechos agrícolas del banano" Información Tecnológica, Vol. 16, 2005.
- [15] Hornsby P.R., Hinrichsen E., Tarverdi K. Preparation and properties of polypropylene composites reinforced with wheat and flax straw fibres. Part I Fibre characterization. Journal of Materials Science, 32, pp. 443 - 449 (1997).
- [16] Ortega Z., Benítez A.N., Monzón M.D., Hernández P.M., Angulo I., Marrero M.D. Study of Banana Fiber as Reinforcement of Polyethylene Samples Made by Compression and

- Injection Molding. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 4, pp. 114 - 120 (2010).
- [17] <http://www.fao.org/docrep/007/y5143s/y5143s14,htm#bm40>
- [18] Cantero G., Arbelaiz A., Llano - Ponte R., Mondragon I. Effects of fiber treatment on wettability and mechanical behaviour of flax/polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, 63, pp. 1247 - 1254 (2003).
- [19] Carus M., Gahle C., Pendarovski C., Vogt D., Ortmann S., Grotenhermen F., Breuer T., Müssig J., Steger J., Brockmann H. Studie zur Markt - und Konkurrenzsituation bei Naturfasern FAOSTAT. Agency of Renewable Resources, Federal Ministry of Food, Agriculture and Consumer Protection, FKZ 22020005, Gülzow (2008).
- [20] Biagiotti J., Puglia D., Torre L., Kenny J.M. A systematic investigation on the influence of the chemical treatment of natural fibers on the properties of their polymer matrix composites. *Polymer Composites*, 25, pp. 470 - 479 (2005).
- [21] Mishra S., Mohanty A.K., Drzal L.T., Misra M., Hinrichsen G. A review on pineapple leaf fibers, sisal fibers and their biocomposite. *Macromolecular Materials and Engineering*, 289, pp. 955 - 974 (2004).
- [22] Satyanarayana K.G., Guimaraes J.L., Wypych F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. *Composites Part A*, 38, pp. 1694 - 1709 (2007).
- [23] De Rosa I.M., Kenny J.M., Puglia D., Santulli C., Sarasini F. Morphological, thermal and mechanical characterization of okra (*Abelmoschus esculentus*) fibers as potential reinforcement in polymer composites. *Composites Science and Technology*, 70, pp. 116 - 122 (2010).
- [24] Yuan X., Easteal A. J., Bhattacharyya D. Mechanical performance of rotomoulded wollastonite - reinforced polyethylene composites. *International Journal of Modern Physics B*, 21, pp. 1059 - 1066 (2007).
- [25] Wang B., Panigrahi S., Tabil L., Crerar W. Pre - treatment of flax fibers for use in rotationally molded biocomposites. *Journal of reinforced plastics and composites*, 26, pp. 447 - 463 (2007).
- [26] Torres F.G., Aragon C.L. Final product testing of rotational moulded natural fiber reinforced polyethylene. *Polymer testing*, 25, pp. 568 - 577 (2006).
- [27] Chang W.C., Harkin - Jones E., Kearns M., McCourt, M. Glass fibre - reinforced polyethylene composites in rotational moulding in 29th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers 2011(ANTEC 2011), Boston, USA (2011).
- [28] Estadística Agraria de Canarias. Editado por Consejería de Agricultura, Ganadería y Pesca del Gobierno de Canarias (2007).

- [29] Pothan, L. et als “Short banana fiber reinforced polyester composites: mechanical, failure and aging characteristics” Journal of Reinforced Plastics and Composites, Volumen 17 (1997)
- [30] Doctoral Thesis from Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, entitled “Contribución al estudio del cultivo de la platanera. Deficiencias de nitrógeno, fósforo y potasio”, written by Norma Pérez Almeida, Directed by Dr. Gonzalo Pérez Melián (mayo 2003).
- [31] Doctoral Thesis from Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, entitled “Valor nutritivo para el caprino de subproductos de la platanera”, written by María del Carmen Pieltain Cansado, Directed by Dr. José Ignacio Rodríguez Castañón (julio 1996).
- [32] F. J. Álvarez de la Peña (1981). Cultivo de la platanera. Ministerio de Agricultura, Publicaciones de Extensión Agraria, Madrid.
- [33] R. J. Crawford “Rotational Moulding of Plastics”. John Wiley & Sons Inc. New York, 1996.
- [34] Glenn L. Bell, “Rotational Molding. Design, Materials, Tooling and Processing” Hanser, Munich, 1998.
- [35] Roy J. Crawford and Mark P. Kearns. Practical Guide to Rotational Moulding. Rapra Technology Limited, 2003.
- [36] M. Kontopoulou and J. Vlachopoulos, “Melting and Densification of Thermoplastic Powders”, Polym. Eng. Sci., Vol. 41, (2), 2001.
- [37] Callan, N., Kearns, M.P., Spencer, M. And 33, R.J. Effects of Cooling Rate on the Mechanical Properties of Rotationally Moulded Polyethylene Parts. Proc. ANTEC 2003, Plastics Annual Technical.
- [38] AMI’s guide to the rotational moulding industry in Europe (2007).
- [39] http://www.plasteurope.com/news/ROTATIONAL_MOULDING_t207680
- [40] Gutiérrez, I., Zuluaga, R., Cruz, J., Gañán, P. “Influencia del tratamiento con vapor sobre la Estructura y Comportamiento Físico - Mecánico de fibras de plátano” Información Tecnológica (versión online), Vol. 16, nº 2 (2005)
- [41] Ray, D., Sarkar, B. “Characterization of Alkali - treated Jute Fiber for Physical and Mechanical Properties” Journal of Applied Polymer Science, Vol. 80 (2001)
- [42] Llop, M. F., López, J. P., López, A., Vilaseca, F., Mutjé, P. “Influencia de la Modificación de las fibras sobre las Características a Fractura de un Poliestireno Reforzado con Fibras de Yute” Anales de Mecánica de la Fractura, Vol. 22 (2005)
- [43] Brown, A., Matellanes, L., Álvarez, A., Momeñe, E., Txarroalde, J.R., Serantes, M, Leal, J. A., Renté, A. “Disminución del Empleo de Materiales Plásticos a partir de la

Revalorización del Bagazo Cubano” Revista Iberoamericana de Polímeros, Volumen 8 (septiembre 2007)

[44] Moreno, L. E., Trujillo, E. E., Osorio, L. R. “Estudio de las características físicas de los haces de fibra de Guadua Angustifolia” Scientia et Technica, nº 34 (mayo 2007)

[45] Arribas, J. M., Navarro, J. M., Perea, J. M., Rial, C. “Compuestos de polipropileno reforzados con fibras vegetales. Una alternativa para la Industria del Automóvil” Revista de Plásticos Modernos, Vol. 81 (abril 2001)

Capítulo 3. Preparación de formulaciones

Contenido

1. Ensayos de modificación química de la fibra	81
1.1. Fibra de platanera	83
1.2. Fibra de abacá	84
2. Formulaciones de material preparado para rotomoldeo	91
2.1. Fibra de platanera	98
2.1.1. Ensayos previos	98
2.1.2. Ensayos con fibra de platanera	100
2.2. Fibra de abacá	101
3. Índice de tablas, gráficas, figuras y fotografías.....	103
3.1. Índice de tablas.....	103
3.2. Índice de gráficas.....	103
3.3. Índice de figuras.....	103
3.4. Índice de fotografías.....	104
4. Bibliografía	105

En este capítulo se reflejan las diferentes modificaciones químicas que se realizaron a las fibras de platanera y de abacá con el fin de mejorar su compatibilidad con la matriz polimérica. Se llevaron a cabo diferentes tratamientos químicos con agua y soluciones de distinta concentración de hidróxido sódico (0,1 N, 1 N y 4 N) bajo diferentes condiciones y tiempos de tratamiento: condiciones ambientales, ebullición (107 °C) y bajo presión (0,05 MPa de presión manométrica o 0,15 MPa de presión absoluta), durante 1, 2 y 4 horas. Además, se realizaron pruebas de tratamiento de la fibra con una solución de anhídrido maleico en acetona, empleando un 5 % de anhídrido maleico respecto al peso de fibra, aplicándolo tanto a fibra tratada con NaOH como a fibra virgen. Se empleó NaOH en pellets de Panreac con un 98 % de pureza (215 - 185 - 5), anhídrido maleico de Alfa Aesar, con una pureza superior al 98 % (203 - 571 - 6) y acetona de Panreac con una pureza del 99,5 % (200 - 662 - 2).

La segunda parte de este capítulo recoge todas las formulaciones realizadas con las fibras vegetales y polietileno para el proceso de rotomoldeo. Se realizaron diferentes moldeos, empleando siempre el mismo molde cúbico de 200 x 200 x 200 mm, con la misma temperatura de horno y generando siempre perfiles de temperatura similares para los diferentes ensayos, lo que permite asegurar que las condiciones del proceso se mantienen en los diferentes ensayos (ver capítulo 5, Ensayos experimentales). Se ensayaron diferentes longitudes y proporciones de fibra y el uso de polietileno modificado con anhídrido maleico como agente compatibilizante. Además, se realizaron moldeos de fibra con diferentes estructuras, desde una única capa hasta la producción de estructuras de dos y tres capas; en estos últimos, se ensayó con diferentes proporciones de material en las distintas capas, todo ello con el fin de buscar la formulación que proporcione mejores propiedades mecánicas a las piezas fabricadas.

1. Ensayos de modificación química de la fibra

Durante el desarrollo del presente trabajo se han realizado diferentes tratamientos químicos a la fibra, con el fin de tratar de mejorar sus propiedades, bien por eliminación de sustancias indeseables (pectinas, ceras, lignina y hemicelulosas), por mejora de la compatibilidad química entre la fibra y la matriz plástica (adición de determinados grupos químicos, como para aumentar los puntos de unión química entre fibra y matriz) o por mejora de las propiedades de estabilidad térmica de la misma (por eliminación de sustancias que se degradan térmicamente a temperaturas inferiores a las empleadas en el proceso de rotomoldeo).

Los tratamientos llevados a cabo pueden estructurarse en diferentes grupos: tratamientos en agua, tratamientos en disoluciones de NaOH de diferentes concentraciones, tratamiento con anhídrido maleico (MA) o combinación de los tratamientos en agua y en NaOH con el de MA, es decir, fibra tratada previamente con agua o con las soluciones de NaOH que

luego se someten al tratamiento de anhídrido maleico. Estos tratamientos han sido llevados a cabo en diferentes condiciones de presión y temperatura, además de, en el caso de los tratamientos alcalinos, con diferentes concentraciones de la solución de NaOH.

Los tratamientos alcalinos consiguen la disolución de sustancias no deseadas en la fibra (ceras, pectinas y lignina). Diferentes autores [1 - 6] indican que la lignina es soluble en medios básicos, por lo que este tratamiento podría aumentar la estabilidad térmica de la fibra, pues la lignina presenta una elevada tendencia a oxidarse por efecto del aire y la radiación ultravioleta. Además, este tratamiento podría suponer una disminución de la tendencia hidrofílica de la fibra, por la disminución de grupos OH en la superficie de la fibra, lo que mejoraría la compatibilidad entre la fibra y la matriz plástica. Sin embargo, la reducción del contenido en este compuesto podría producir una disminución en las propiedades mecánicas de la fibra, ya que la lignina forma parte de la pared celular de los vegetales, aportándole rigidez [1]. Por otra parte, este tratamiento resulta ser apropiado también para la eliminación de la hemicelulosa de la fibra [7].

Dado que los tratamientos alcalinos se llevan a cabo con NaOH disuelto en agua, y que existen ciertos ensayos de materiales vegetales, normalizados por la *Technical Association of Pulp and Paper Industry* (normas TAPPI), que persiguen calcular la cantidad de compuestos extraíbles en agua, se ha realizado también (a la fibra de abacá) tratamientos con agua, para tratar de disminuir el contenido en polisacáridos solubles en agua, que pueden afectar a la estabilidad térmica de la fibra, como las pectinas. De entre estos métodos, cuyo fin último es la caracterización en términos químicos de diferentes fibras vegetales para averiguar su rendimiento en la producción de papel, se consideran de mayor interés el análisis de humedad y de cenizas (Tappi T412 om-02), la determinación del contenido en ceras y resinas (Tappi T6 os-59), el porcentaje de lignina (Tappi T13 os-54) y la cantidad de celulosa (Tappi T17 m-55).

Por último, el tratamiento con anhídrido maleico persigue introducir en la fibra enlaces C = O mediante el acoplamiento del mismo a las cadenas de polisacáridos [3, 8], según se observa en la Figura 1:

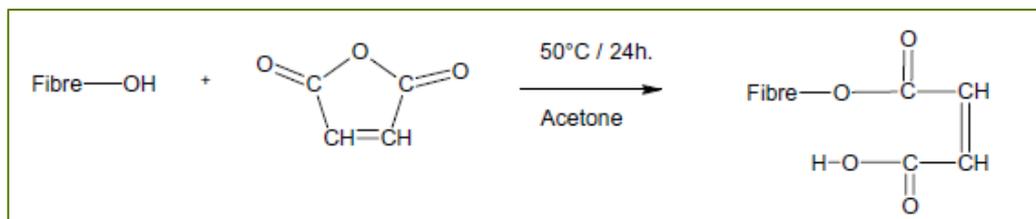


Figura 1. Representación esquemática del efecto del tratamiento con MA sobre la fibra

1.1. Fibra de platanera

A continuación se encuentran los diferentes tratamientos realizados a la fibra de platanera (Tabla 1); todas estas variantes han sido caracterizadas adecuadamente y toda la información se encuentra recogida en el capítulo de caracterización de fibra (capítulo 4), así como en el anexo correspondiente (anexo I).

Tabla 1. Tratamientos realizados a la fibra de platanera

Grupo	Tratamiento	Concentración de la solución	Condiciones	Tiempo	Nombre abreviado
Sin tratar	--	--	--	--	Fibra virgen
NaOH	NaOH 0,1 N	0,1 N	Ambiente	1h	NaOH 0,1N
	NaOH 1 N	1 N	Ambiente	1h	NaOH 1 N
	NaOH 4 N	4 N	Ambiente	1h	NaOH 4 N
	NaOH 1 N a ebullición	1 N	107 ° C ¹	1h	NaOH 1 N (T)
	NaOH 4 N a ebullición	4 N	107 ° C	1h	NaOH 4 N (T)
	NaOH 1 N a presión	1 N	0,15 MPa ²	1h	NaOH 1 N (P)
	NaOH 4 N a presión	4 N	0,15 MPa	1h	NaOH 4 N (P)
MA	Anhídrido maleico	5 % MA ³	Ebullición	24h	MA
NaOH + MA	NaOH 0,1 N + MA	0,1 N + 5 % MA	Ambiente+ebullición ⁴	1h+24h	NaOH 0,1N + MA
	NaOH 1 N + MA	1 N + 5 % MA	Ambiente+ebullición	1h+24h	NaOH 1 N + MA
	NaOH 4 N + MA	4 N + 5 % MA	Ambiente+ebullición	1h+24h	NaOH 4 N + MA
	NaOH 1 N a ebullición + MA	1 N + 5 % MA	107 ° C+ebullición	1h+24h	NaOH 1 N (T) + MA
	NaOH 4 N a ebullición + MA	4 N + 5 % MA	107 ° C+ebullición	1h+24h	NaOH 4 N (T) + MA
	NaOH 1 N a presión + MA	1 N + 5 % MA	0,15 MPa+ebullición	1h+24h	NaOH 1 N (P) + MA
	NaOH 4 N a presión + MA	4 N + 5 % MA	0,15 MPa+ebullición	1h+24h	NaOH 4 N (P) + MA

¹ Temperatura de ebullición de la solución de NaOH preparada a presión atmosférica.

² Presión medida durante el tratamiento en olla a presión doméstica dotada de manómetro. El tratamiento ocurre a la temperatura de ebullición de la solución a la presión de tratamiento.

³ Los tratamientos con anhídrido maleico se realizan en una proporción del 5 % de MA respecto al peso de fibra, es decir, 5 g de MA/100 g fibra, empleando acetona como disolvente.

⁴ Las condiciones de los tratamientos combinados con MA se especifican indicando en primer lugar las condiciones del tratamiento previo, seguido de las condiciones del tratamiento con MA (a ebullición en todos los casos).

1.2. Fibra de abacá

En el caso de la fibra de abacá se han realizado un mayor número de tratamientos, por variar mayor número de parámetros, además de por haber introducido los tratamientos con agua. En la Tabla 2 se recogen los tratamientos realizados, así como sus condiciones:

Tabla 2. Tratamientos realizados a la fibra de abacá

Grupo	Tratamiento	Concentración de la solución	Condiciones	Tiempo	Nombre abreviado
Sin tratar	--	--	--	--	Fibra virgen
H ₂ O	Agua 1h	--	Ambiente	1h	Agua 1h
	Agua 2h	--	Ambiente	2h	Agua 2h
	Agua 4h	--	Ambiente	4h	Agua 4h
	Agua 1h a ebullición	--	100 °C	1h	Agua 1h (T)
	Agua 2h a ebullición	--	100 °C	2h	Agua 2h (T)
	Agua 4h a ebullición	--	100 °C	4h	Agua 4h (T)
	Agua 1h a presión	--	0,15 MPa	1h	Agua 1h (P)
	Agua 2h a presión	--	0,15 MPa	2h	Agua 2h (P)
	Agua 4h a presión	--	0,15 MPa	4h	Agua 4h (P)
NaOH	NaOH 0,1 N 1h	0,1 N	Ambiente	1h	NaOH 0,1 N 1h
	NaOH 0,1 N 2h	0,1 N	Ambiente	2h	NaOH 0,1 N 2h
	NaOH 0,1 N 4h	0,1 N	Ambiente	4h	NaOH 0,1 N 4h
	NaOH 0,1 N 1h a ebullición	0,1 N	107 °C	1h	NaOH 0,1 N 1h (T)
	NaOH 0,1 N 2h a ebullición	0,1 N	107 °C	2h	NaOH 0,1 N 2h (T)
	NaOH 0,1 N 4h a ebullición	0,1 N	107 °C	4h	NaOH 0,1 N 4h (T)
	NaOH 0,1 N 1h a presión	0,1 N	0,15 MPa	1h	NaOH 0,1 N 1h (P)
	NaOH 0,1 N 2h a presión	0,1 N	0,15 MPa	2h	NaOH 0,1 N 2h (P)
	NaOH 0,1 N 4h a presión	0,1 N	0,15 MPa	4h	NaOH 0,1 N 4h (P)
	NaOH 1 N 1h	1 N	Ambiente	1h	NaOH 1 N 1h
	NaOH 1 N 2h	1 N	Ambiente	2h	NaOH 1 N 2h
	NaOH 1 N 4h	1 N	Ambiente	4h	NaOH 1 N 4h

Grupo	Tratamiento	Concentración de la solución	Condiciones	Tiempo	Nombre abreviado
NaOH	NaOH 1 N 1h a ebullición	1 N	107 °C	1h	NaOH 1 N 1h (T)
	NaOH 1 N 2h a ebullición	1 N	107 °C	2h	NaOH 1 N 2h (T)
	NaOH 1 N 4h a ebullición	1 N	107 °C	4h	NaOH 1 N 4h (T)
	NaOH 1 N 1h a presión	1 N	0,15 MPa	1h	NaOH 1 N 1h (P)
	NaOH 1 N 2h a presión	1 N	0,15 MPa	2h	NaOH 1 N 2h (P)
	NaOH 1 N 4h a presión	1 N	0,15 MPa	4h	NaOH 1 N 4h (P)
	NaOH 4 N 1h	4 N	Ambiente	1h	NaOH 4 N 1h
	NaOH 4 N 2h	4 N	Ambiente	2h	NaOH 4 N 2h
	NaOH 4 N 4h	4 N	Ambiente	4h	NaOH 4 N 4h
	NaOH 4 N 1h a ebullición	4 N	107 °C	1h	NaOH 4 N 1h (T)
	NaOH 4 N 2h a ebullición	4 N	107 °C	2h	NaOH 4 N 2h (T)
	NaOH 4 N 4h a ebullición	4 N	107 °C	4h	NaOH 4 N 4h (T)
	NaOH 4 N 1h a presión	4 N	0,15 MPa	1h	NaOH 4 N 1h (P)
	NaOH 4 N 2h a presión	4 N	0,15 MPa	2h	NaOH 4 N 2h (P)
	NaOH 4 N 4h a presión	4 N	0,15 MPa	4h	NaOH 4 N 4h (P)
MA	Anhídrido maleico	5 % MA	Ebullición	24h	MA
H ₂ O + MA	Agua 1h + MA	---5 % MA	Ambiente+ebullición	1h+24h	Agua 1h + MA
	Agua 2h + MA	---5 % MA	Ambiente+ebullición	2h+24h	Agua 2h + MA
	Agua 4h + MA	---5 % MA	Ambiente+ebullición	4h+24h	Agua 4h + MA
	Agua 1h a ebullición + MA	---5 % MA	100 °C +ebullición	1h+24h	Agua 1h (T) + MA
	Agua 2h a ebullición + MA	---5 % MA	100 °C +ebullición	2h+24h	Agua 2h (T) + MA
	Agua 4h a ebullición + MA	---5 % MA	100 °C +ebullición	4h+24h	Agua 4h (T) + MA
	Agua 1h a presión + MA	---5 % MA	0,15 MPa +ebullición	1h+24h	Agua 1h (P) + MA
	Agua 2h a presión + MA	---5 % MA	0,15 MPa +ebullición	2h+24h	Agua 2h (P) + MA
	Agua 4h a presión + MA	---5 % MA	0,15 MPa +ebullición	4h+24h	Agua 4h (P) + MA

Grupo	Tratamiento	Concentración de la solución	Condiciones	Tiempo	Nombre abreviado
NaOH + MA	NaOH 0,1 N + MA 1h	0,1 N+5 % MA	Ambiente+ebullición	1h+24h	NaOH 0,1 N 1h + MA
	NaOH 0,1 N 2h + MA	0,1 N+5 % MA	Ambiente+ebullición	2h+24h	NaOH 0,1 N 2h + MA
	NaOH 0,1 N 4h + MA	0,1 N+5 % MA	Ambiente+ebullición	4h+24h	NaOH 0,1 N 4h + MA
	NaOH 0,1 N 1h a ebullición + MA	0,1 N+5 % MA	107 °C +ebullición	1h+24h	NaOH 0,1 N 1h (T) + MA
	NaOH 0,1 N 2h a ebullición + MA	0,1 N+5 % MA	107 °C +ebullición	2h+24h	NaOH 0,1 N 2h (T) + MA
	NaOH 0,1 N 4h a ebullición + MA	0,1 N+5 % MA	107 °C +ebullición	4h+24h	NaOH 0,1 N 4h (T) + MA
	NaOH 0,1 N 1h a presión + MA	0,1 N+5 % MA	0,15 MPa +ebullición	1h+24h	NaOH 0,1 N 1h (P) + MA
	NaOH 0,1 N 2h a presión + MA	0,1 N+5 % MA	0,15 MPa +ebullición	2h+24h	NaOH 0,1 N 2h (P) + MA
	NaOH 0,1 N 4h a presión + MA	0,1 N+5 % MA	0,15 MPa +ebullición	4h+24h	NaOH 0,1 N 4h (P) + MA
	NaOH 1 N 1h + MA	1 N+5 % MA	Ambiente+ebullición	1h+24h	NaOH 1 N 1h + MA
	NaOH 1 N 2h + MA	1 N+5 % MA	Ambiente+ebullición	2h+24h	NaOH 1 N 2h + MA
	NaOH 1 N 4h + MA	1 N+5 % MA	Ambiente+ebullición	4h+24h	NaOH 1 N 4h + MA
	NaOH 1 N 1h a ebullición + MA	1 N+5 % MA	107 °C +ebullición	1h+24h	NaOH 1 N 1h (T) + MA
	NaOH 1 N 2h a ebullición + MA	1 N+5 % MA	107 °C +ebullición	2h+24h	NaOH 1 N 2h (T) + MA
	NaOH 1 N 4h a ebullición + MA	1 N+5 % MA	107 °C +ebullición	4h+24h	NaOH 1 N 4h (T) + MA
	NaOH 1 N 1h a presión + MA	1 N+5 % MA	0,15 MPa +ebullición	1h+24h	NaOH 1 N 1h (P) + MA
	NaOH 1 N 2h a presión + MA	1 N+5 % MA	0,15 MPa +ebullición	2h+24h	NaOH 1 N 2h (P) + MA
	NaOH 1 N 4h a presión + MA	1 N+5 % MA	0,15 MPa +ebullición	4h+24h	NaOH 1 N 4h (P) + MA
	NaOH 4 N 1h + MA	4 N+5 % MA	Ambiente+ebullición	1h+24h	NaOH 4 N 1h + MA
	NaOH 4 N 2h + MA	4 N+5 % MA	Ambiente+ebullición	2h+24h	NaOH 4 N 2h + MA
	NaOH 4 N 4h + MA	4 N+5 % MA	Ambiente+ebullición	4h+24h	NaOH 4 N 4h + MA

Grupo	Tratamiento	Concentración de la solución	Condiciones	Tiempo	Nombre abreviado
NaOH + MA	NaOH 4 N 1h a ebullición + MA	4 N+5 % MA	107 °C +ebullición	1h+24h	NaOH 4 N 1h (T) + MA
	NaOH 4 N 2h a ebullición + MA	4 N+5 % MA	107 °C +ebullición	2h+24h	NaOH 4 N 2h (T) + MA
	NaOH 4 N 4h a ebullición + MA	4 N+5 % MA	107 °C +ebullición	4h+24h	NaOH 4 N 4h (T) + MA
	NaOH 4 N 1h a presión + MA	4 N+5 % MA	0,15 MPa +ebullición	1h+24h	NaOH 4 N 1h (P) + MA
	NaOH 4 N 2h a presión + MA	4 N+5 % MA	0,15 MPa +ebullición	2h+24h	NaOH 4 N 2h (P) + MA

A continuación se ha incluido una serie de fotografías correspondientes a algunos de los tratamientos realizados. En la Figura 2 se observa cómo en todos los tratamientos realizados, incluso los llevados a cabo únicamente en agua, al final del tratamiento se observa un color amarillento en la solución empleada, lo que indicaría que ciertos componentes de la fibra se han disuelto en dicha solución (pectinas y ceras, en el caso del agua, acompañadas de lignina en la solución de NaOH).

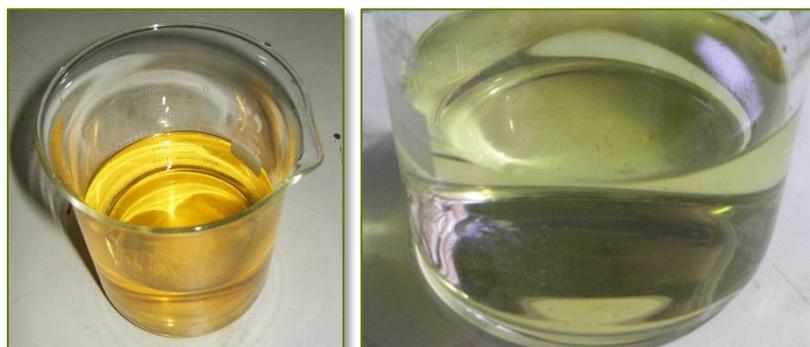


Figura 2. Fotografías de la solución alcalina 1 N (izquierda) y del agua (derecha) tras el tratamiento de la fibra de abacá durante 1 h a ebullición

Existe en la fibra una serie de compuestos, como las pectinas, que son solubles en agua y que, por tanto, van a disolverse durante el tratamiento. Además, cuando se emplean las soluciones alcalinas se consigue también la disolución, en cierta medida, de la lignina. La pectina soluble en agua es la que tiene casi todos los grupos carboxílicos esterificados con metanol (pectinas de alto metoxilo). Una fracción de pectina está unida a la celulosa en forma insoluble (protopectina), que puede extraerse con bases fuertes [7]. En medio acuoso ocurre la hidrólisis de los enlaces éster metoxílico y glucosídico, es decir, la desmetoxilación y despolimerización, respectivamente [9].

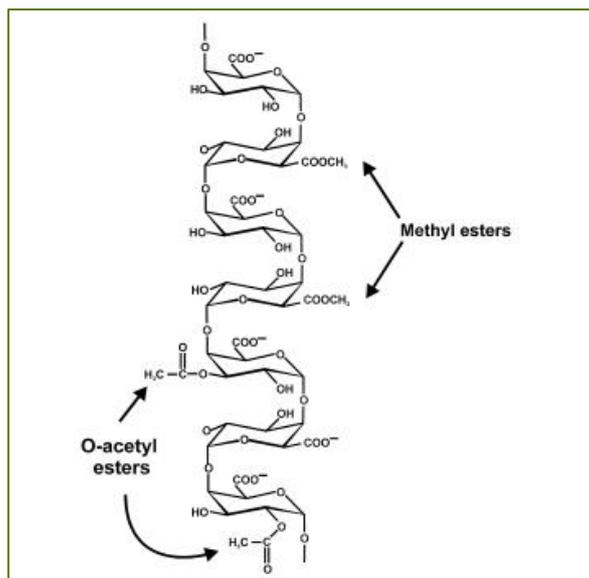


Figura 3. Estructura primaria del homogalacturonano, una de las formas de la pectina [9]

La única solución de tratamiento que no presenta coloración tras el ensayo es la correspondiente al tratamiento con anhídrido maleico (Figura 4); esto puede explicarse por el hecho de que con este tratamiento no se persigue la eliminación de ninguna sustancia de la fibra, sino la incorporación a su superficie de ciertas estructuras, con dobles enlaces carbono-carbono, que faciliten su adhesión con el polímero en el que dicha fibra va a ser introducida (polietileno, en este caso, ya que es el material más usado en rotomoldeo). Además, se ha comprobado que la pectina es soluble en agua e insoluble en disolventes orgánicos [10].



Figura 4. Montaje empleado en el tratamiento de la fibra con MA. Apariencia de la solución de tratamiento al final del mismo.

La Figura 5 muestra la fibra de abacá virgen y la tratada con NaOH 4 N durante 4 horas y seguida del tratamiento con anhídrido maleico. Se puede apreciar el cambio de color ocurrido como consecuencia del tratamiento alcalino (observado en todos los tratamientos con NaOH). La fibra tratada con NaOH está más apelmazada y pegada que la fibra sin tratar, siendo bastante complicado separar los hilos entre sí.



Figura 5. Fibra de abacá sin tratar (izquierda) y tratada con NaOH 4 N CN 4h + MA (derecha)

Se ha observado también que la fibra tratada en las condiciones más severas, es decir, la fibra tratada con NaOH 4 N (P) 4 h ha desaparecido como tal, debido al tratamiento; en este caso, lo que se ha obtenido al final del ensayo es una pasta de color oscuro, que se ha desechado, por considerar que se ha degradado del todo la fibra. En la Fotografía 1 se puede observar el aspecto que presentaba el reactor de tratamiento al finalizar este:



Fotografía 1. Aspecto de la pasta obtenida tras la cocción de la fibra con la solución NaOH 4 N (P) 4h

La fibra tratada con anhídrido maleico presenta prácticamente el mismo aspecto que la fibra sin tratar (Fotografía 2), si bien su tacto es más áspero y la fibra es más gruesa:



Fotografía 2. Fibra de abacá tratada con MA

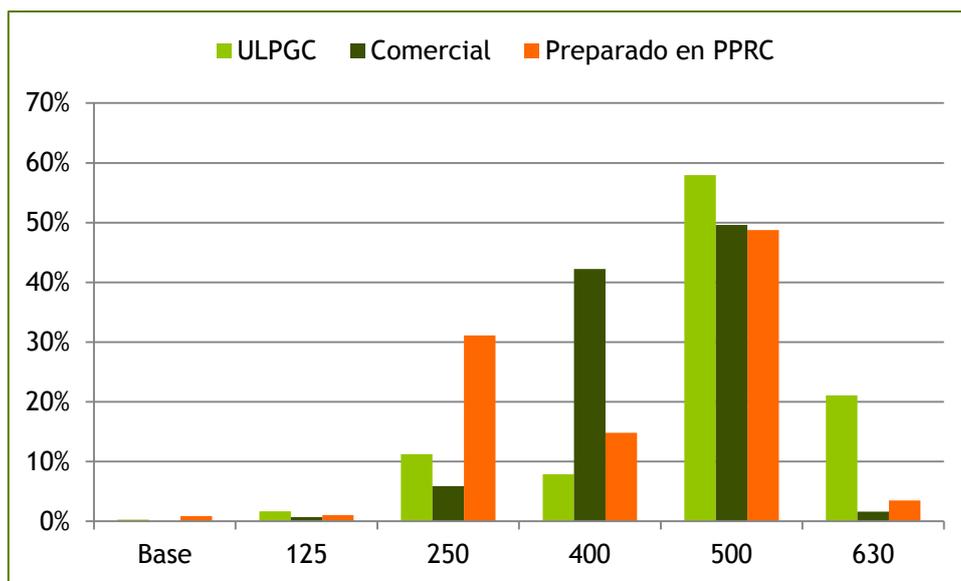
2. Formulaciones de material preparado para rotomoldeo

El material empleado como matriz polimérica es un polietileno de grado de rotomoldeo, suministrado por la empresa TOTAL Petrochemicals. En concreto, el grado empleado es el Lumicene® M3581UV. Este material fue suministrado en pellets, por lo que, para poder emplearlo en el proceso de rotomoldeo, ha sido necesario proceder a su molienda. Para ello, se ha empleado un molino de cuchillas Retsch, con tamiz anular de 500 μm .



Figura 6. Fotografías del molino empleado, de la granza de PE de partida y de la tamizadora

El polvo obtenido fue caracterizado en términos de granulometría en una tamizadora Retsch y en términos de forma del grano obtenido en un microscopio Olympus BX51. La norma ASTM D1921-06 (titulada *Standard test methods for particle size (sieve analysis) of plastic materials*) determina las condiciones en que ha de realizarse el proceso de tamizado (luz de mallas de los tamices a emplear). La distribución de tamaño de partículas obtenida es la que se observa en la siguiente gráfica; esta distribución se considera adecuada, teniendo en cuenta la granulometría normalmente empleada en este proceso (capítulo 2, Estado de la técnica). La Gráfica 1 muestra una de las curvas obtenidas en este tamizado, junto con curvas obtenidas en el PPRC (Polymer Processing Research Centre, en la Queen's University of Belfast) para material comercial (suministrado ya en forma de polvo) y para material preparado en sus instalaciones (con control de temperatura durante la molienda del material). La curva de distribución de tamaño de partículas obtenida para el material preparado en este trabajo se asemeja bastante a la del material convencional, por lo que se puede eliminar esta variable.



Gráfica 1. Distribución del tamaño de partículas para el material de rotomoldeo

Se intentó realizar la caracterización de la fluidez del polvo y de su densidad aparente (*bulk density*), siguiendo la norma ASTM relativa a estos ensayos (ASTM D1895-96, titulada *Standard test methods for apparent density, bulk factor and pourability of materials*), en el PPRC. No se consiguió llevar a cabo estas pruebas, ya que al colocar el material preparado en forma de polvo en el cono que indica la norma para determinar su fluidez (Figura 7), se observó que este no fluía, ni en el caso del PE virgen ni en las formulaciones preparadas con fibra.



Figura 7. Fotografía del cono para la determinación de la fluidez del material (izquierda); material preparado con un 10 % de fibra de platanera (derecha)

Esto puede explicarse teniendo en cuenta la forma del polvo obtenido (fotografía siguiente). Simplemente mediante el tacto, se observa que el polvo obtenido es más áspero

que el empleado en el PPRC, y fabricado mediante molienda en instalaciones criogénicas en las que se controla, además, en todo momento la temperatura que se alcanza durante el proceso; con esto, lo que se pretende explicar es la diferencia en la forma del grano obtenido. Además, si se observan las siguientes fotografías (Figura 8), queda clara la diferencia entre la forma del polvo fabricado y el empleado en el PPRC (del que se ha tomado una muestra para su análisis). Ambos materiales proceden del mismo fabricante y pertenecen a la misma familia de productos (el empleado en el desarrollo de esta tesis es Lumicene® M3581UV y el empleado en el PPRC es Lumicene® M3583UV, ambos de TOTAL Petrochemicals).

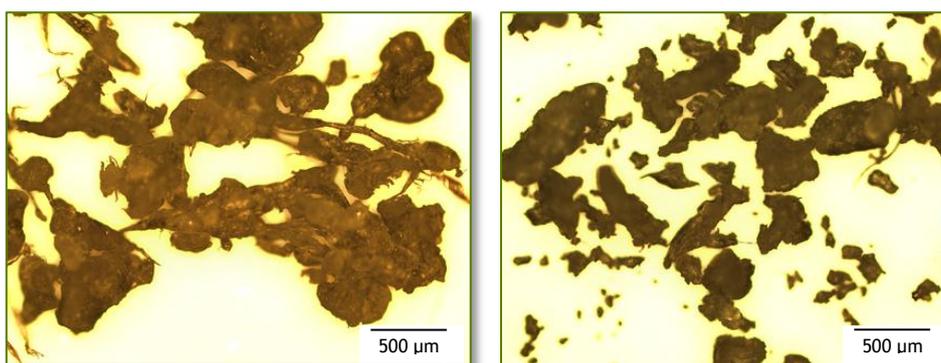


Figura 8. Fotografías obtenidas en el microscopio del polvo de PE preparado (izquierda) y comercial (derecha)

El grano del M3581UV se caracteriza por no tener ninguna forma en particular. Se pueden observar granos con una forma parecida a la esférica, otros más alargados,.... Se observa que existen algunos granos que se unen entre sí formando granos más grandes, que son fácilmente separables por simple fricción. Muchas veces los granos pequeños se ven unidos entre sí mediante alguna fibra de polímero. O incluso en el borde los granos se ven fibras de polímero muy finas que se desprenden del grano. La superficie del grano es rugosa, completamente irregular.

El grano del M3583UV se aprecia mucho más fino que el anterior. Se observa que este polvo se separa mucho más y no se suele unir formando granos más grandes. Al observarlo al microscopio se observan también formas muy variadas, aunque con formas más redondeadas. Los bordes de los granos se distinguen fácilmente.

Las características del material empleado (Lumicene® M3581UV), suministradas por el fabricante del mismo (TOTAL Petrochemicals), son las siguientes:

- Polietileno metaloceno de densidad media (mMDPE), con hexeno como co-monómero, especialmente formulado para el proceso de rotomoldeo

- Este material consigue una estabilidad dimensional mejorada, fácil procesabilidad, brillo y buenas propiedades mecánicas

Los valores proporcionados por el fabricante se encuentran en la Tabla 3:

Tabla 3. Propiedades proporcionadas por TOTAL para el polietileno PE Lumicene® M3581UV

Propiedad	Método	Unidad	Valores típicos
Densidad	ISO 1183	g/cm ³	0,935
Índice de fluidez (190 °C, 2,16 kg)	ISO 1133/D	g/10min	6
Índice de fluidez (190 °C, 21,6 kg)	ISO 1133	g/10min	135
Punto de reblandecimiento Vicat	ISO 306	°C	121
Punto de fusión	ISO 11357	°C	123
Resistencia a rotura (a tracción)	ISO 527 - 2	MPa	11
Módulo elástico de flexión	ISO 178	MPa	700

El material ensayado en rotomoldeo se preparó de varias maneras: mezcla del polvo con fibra larga (10 mm y 25 mm de longitud), compounding del material y la fibra para la producción de pellets a emplear directamente en rotomoldeo (con una proporción de fibra del 20 %), micronizado de los pellets de compound al 20 % producidos y micronización de los pellets de PE virgen con la fibra (en proporciones del 5, 10 y 20 %). Todas estas formulaciones se han ensayado en el proceso de rotomoldeo, caracterizando las piezas obtenidas.

El problema de mezclar directamente el polvo con fibra es la poca homogeneidad del material obtenido, lo que favorece que ocurran ciertos problemas durante el procesado del material, debido a que la fibra tiende a desplazarse hacia el interior de la pieza (Fotografía 3), llegando incluso a formarse bolas de fibra en el interior de la misma.



Fotografía 3. Aspecto interior de la pieza obtenida con un 10 % de fibra de 10 mm de longitud

La fabricación de pellets tiene la ventaja de lograr un material homogéneo, pero el inconveniente de someter a la fibra a dos ciclos térmicos, con lo que su degradación térmica aumenta. Además, al emplear directamente la granza obtenida (Figura 9), la pieza resultante no queda homogénea. Sin embargo, con la micronización de estos pellets si se logra una pieza más homogénea, si bien el hecho de someter el compound al proceso de micronizado supone un nuevo ciclo térmico para la fibra, con lo que continúa su degradación térmica.



Figura 9. Fotografías mostrando el aspecto de los pellets de compound de fibra de platanera al 20%

El último método de los propuestos, que consiste en micronizar a la vez el polietileno y la fibra presenta las ventajas de que ha permitido obtener una mezcla homogénea de fibra y PE, en formato adecuado para rotomoldeo, sin necesitar del proceso de extrusión, con lo que la degradación de la fibra es inferior. Sin embargo, el material preparado con fibra presenta un aspecto y tacto algodonosos, como consecuencia de la fibra molida (Fotografía 4). De hecho, inicialmente se trató de obtener el polvo de PE y de fibra de manera independiente, pero la fibra presenta el inconveniente de que al ser triturada sin PE se obtiene una masa de fibra compacta, imposible de mezclar homogéneamente con el plástico, y con aspecto muy similar al algodón.



Fotografía 4. Aspecto de la fibra de abacá tras su paso por el micronizador (sin PE)

La observación al microscopio de la mezcla de polvo y fibra obtenidos por molienda permite determinar que la fibra obtenida tras el paso por el micronizador se sitúa alrededor de 0,5 y 1 mm de longitud. Se puede observar también que la estructura macroscópica de la fibra está dañada, pues se obtienen haces de fibra divididos en los extremos, con fibras de diámetro más fino que el determinado antes de la molienda. Se observa también que las fibras se entrelazan entre sí formando una red, en cuyo interior se encuentran los granos de PE, que poseen características similares a las obtenidas cuando se microniza únicamente la granza de PE (Figura 10).

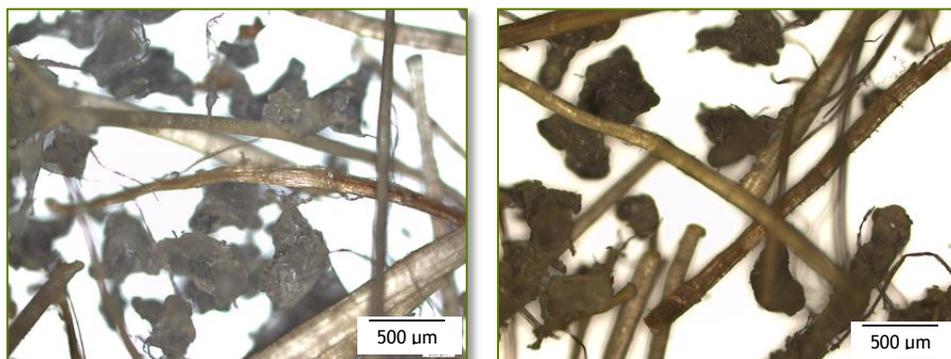


Figura 10. Observación microscópica de la formulación con 5 % (izquierda) y 10 % fibra virgen de platanera (derecha)

En cuanto al empleo de fibra tratada, se ha seleccionado un único tratamiento de todos los ensayos, que se corresponde con el que se ha considerado más adecuado, una vez realizada la caracterización de todos los tratamientos empleados; en concreto, se ha seleccionado el tratamiento con NaOH 1N durante 1 hora a presión. Las formulaciones de material plástico preparado con fibra de abacá tratada poseen incluso un tacto y aspecto aún más mullido, formándose aglomeraciones de material en forma de pequeñas bolas. A continuación (Figura 11) se muestran dos fotografías en las que se observa, a nivel macroscópico, las diferencias existentes entre el material que contiene fibra virgen (a la izquierda) y fibra tratada (a la derecha), en la misma proporción (10 %). Queda patente que el uso de fibra tratada genera un material menos homogéneo, con mayor tendencia a formar cúmulos de material que se disgregan del resto.

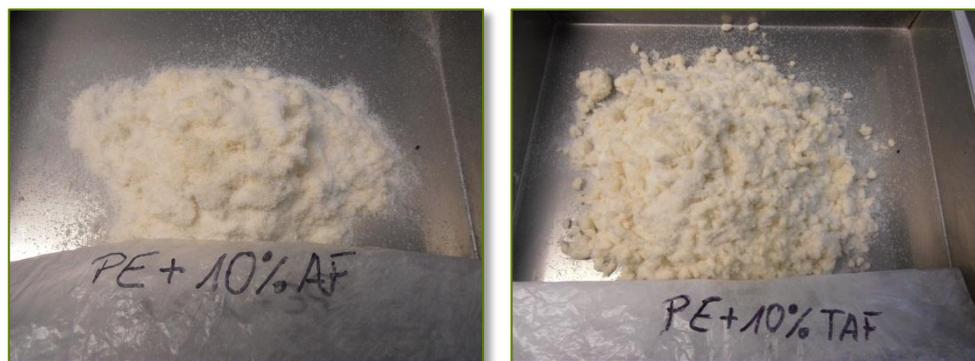


Figura 11. Material con 10 % de fibra de abacá virgen (izquierda) y tratada (derecha)

Lo anterior queda confirmado al realizar esta misma observación a nivel microscópico (Figura 12), las conclusiones obtenidas son las mismas, es decir, cuando se emplea fibra tratada se forman agregados de fibra, que apelmazan el material, tal y como muestran las siguientes fotografías:

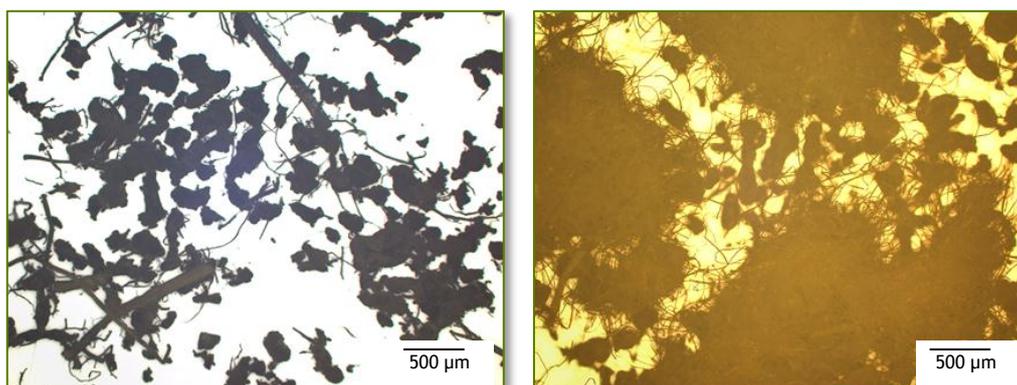


Figura 12. Observación microscópica del material con 10 % de abacá virgen (izqda) y tratada (dcha)

Se ha trabajado con fibra de platanera virgen, fibra de abacá virgen y fibra de abacá tratada; sin embargo, previamente a los primeros ensayos con fibra de platanera se realizaron algunas pruebas con fibra larga de sisal, ya que es más fácil de conseguir que la de platanera o la de abacá. Dado que no existen prácticamente referencias previas de uso de fibras en rotomoldeo, las primeras etapas de pruebas realizadas con fibra de sisal pretendían servir como primeras experiencias para averiguar la procesabilidad de estos materiales en rotomoldeo. Estos primeros ensayos se llevaron a cabo con fibra de 10 mm y 25 mm de longitud, dimensiones descartadas tras estas pruebas por existir diversos problemas en la pieza obtenida, permitiendo establecer la longitud de 3 mm como longitud máxima de trabajo.

A fin de comparar los resultados obtenidos empleando fibra con los obtenidos mediante el propio polímero, se realizaron dos pruebas con el material virgen, rotomoldeando 800 g de este material en cada prueba (la misma cantidad empleada en los moldeos con fibra, que es la necesaria para obtener piezas de unos 4 mm de espesor). Estas formulaciones llevan por nombre PE y PE - 2.

Se ha realizado un mayor número de ensayos con fibra de abacá que con fibra de platanera, debido a que el abacá se encuentra disponible comercialmente y la fibra de platanera no.

2.1.Fibra de platanera

Con la fibra de platanera se realizaron varias pruebas, con diferentes proporciones de fibra (5, 10 y 20 %), con fibra micronizada, y preparando el material mediante el proceso de molienda (PE en granza y fibra introducidos molidos a la vez en el micronizador) o mediante compounding de un PE con propiedades adhesivas (PE M3670, de TOTAL Petrochemicals, con densidad de 935 kg/m³ y MFI de 3,5 g/10 min, referido a partir de aquí como PE*) y la fibra, en una extrusora de simple husillo; el compound se ha preparado con un contenido del 20 % en fibra de platanera.

Algunas formulaciones contienen un agente compatibilizante (PEMA), obtenido por la modificación del PE por adición de anhídrido maleico (Fusabond EMB226D, de Dupont, con densidad 930 kg/m³ y MFI de 1,75 g/10 min). Además, se ensayó también con un spray compatibilizante usado en la industria del rotomoldeo para mejorar la resistencia, funcionalidad y aspecto de los insertos (Surface Enhancer Spray, de Mould in Graphics).

Con fibra de sisal se ensayó también la posibilidad de obtener estructuras espumadas; para ello, se empleó, en las estructuras tricapa, un 2% de Celogen en la capa intermedia. El Celogen es un agente espumante orgánico que se descompone con la temperatura, generando burbujas de nitrógeno que son capaces de espumar el material plástico. Esta prueba con el agente espumante se ha llevado a cabo para tratar de contrarrestar el descenso en las propiedades a impacto de las piezas como consecuencia del uso de las fibras vegetales.

2.1.1. Ensayos previos

Como ya se ha explicado en las páginas anteriores, dada la poca disponibilidad de fibra de platanera, los primeros ensayos (con fibra larga) se realizaron con fibra de sisal, con el fin de determinar la procesabilidad de la fibra larga. En concreto, se ensayaron dos longitudes de fibra (10 y 25 mm), en dos proporciones diferentes (5 y 10 %).

Estas formulaciones se incluyen en la siguiente tabla:

Tabla 4. Formulaciones preparadas con la fibra de sisal

Tipo de estructura	Formulación	Cantidad de material	Tamaño de fibra	Nombre
Estructuras monocapa	PE	650 g	--	PE3mm
	PE	1300 g	--	PE6mm
	PE	1725 g	--	PE8mm
	PE + 5 % fibra de sisal	650 g	10 mm	Sisal1
	PE + 10 % fibra de sisal	650 g	10 mm	Sisal2
	PE + 10 % fibra de sisal	650 g	25 mm	Sisal3
	PE + 5 % fibra de sisal	1300 g	25 mm	Sisal4
Estructuras tricapa	430 g PE/60 g fibra de sisal/650 g PE	1140 g	10 mm	Sisal5
	435 g PE/100 g Fusabond + 75 g fibra de sisal/650 g PE	1260 g	10 mm	Sisal6
	430 g PE/435 g PE + 20 g fibra de sisal + 50 g spray/550 g PE	1485 g	10 mm	Sisal7
	325 g PE/75 g Fusabond + 75 g fibra de sisal + 650 g PE/650 g PE	1775 g	10 mm	Sisal8
	325 g PE/325 g PE + 325 g mezcla fibra+PE/650 g PE	1625 g	10 - 25 mm	Sisal9
	435g PE + 15 g fibra/75 g Fusabond + 60 g fibra + 650 g PE/650 g PE	1885 g	10 mm	Sisal10
	650 g PE/200 g Fusabond + 200 g PE + 65 g fibra/650 g PE	1765 g	10 mm	Sisal11
	650 g PE + 60 g fibra/435 g PE + 20 g fibra/435 g PE	1600 g	10 mm	Sisal12

Los resultados obtenidos tras el procesado de estas piezas (analizados en el capítulo 5, Ensayos experimentales) han permitido determinar que las longitudes empleadas en estos ensayos previos son excesivas, por lo que los ensayos posteriores (empleando fibra de platanera y de abacá) se realizaron con fibra de menor longitud (alrededor de 3 mm, que es la longitud media obtenida tras el proceso de molienda en el micronizador).

En la formulación Sisal9 se empleó una mezcla realizada con PE y fibra (50 %), en una prensa de rodillos, cortados en una astilladora, para obtener el material que se muestra en la Figura 13:



Figura 13. Fotografías de la mezcla de PE y fibra, antes y después de ser cortada, respectivamente

2.1.2. Ensayos con fibra de platanera

La Tabla 5 resume las diferentes formulaciones con fibra de platanera rotomoldeadas.

Tabla 5. Formulaciones preparadas con la fibra de platanera virgen

Tipo de estructura	Formulación	Cantidad de material	Tamaño de fibra	Nombre
Estructuras monocapa	400 g PE + 400 g pellets	800 g		B2
	650 g PE* + 650 g pellets	1300 g		B4
	400 g PE* + 400 g pellets	800 g		B5
	400 g PE* + 400 g pellets micronizados	800 g	Micronizada	B7
	800 g PE*	800 g	--	B10
	800 g PE	800 g	--	B11
	PE + 5 % fibra de platanera	800 g	Micronizada	22
	PE + 10 % fibra de platanera	800 g	Micronizada	23
Estructuras bicapa	200 g PE + 200 g pellet/400 g PE	800 g		B1
	200 g PE* + 200 g pellets/400 g PE*	800 g		B3
	200 g PE* + 200 g pellets micronizados/400 g PE*	800 g	Micronizada	B6
	200 g PE* + 200 g pellets/400 g PE	800 g		B8
	200 g PE* + 200 g pellets micronizados/400 g PE	800 g	Micronizada	B9
	600 g PE / 200 g PE (5 % fibra virgen de platanera)	800 g	Micronizada	16
	200 g PE / 600 g PE (5 % fibra virgen de platanera)	800 g	Micronizada	18
Estructuras	400 g PE/200 g PE (5 % fibra de	800 g	Micronizada	9

Tipo de estructura	Formulación	Cantidad de material	Tamaño de fibra	Nombre
tricapa	platanera virgen)/200 g PE			
	300 g PE/200 g pellets micronizados/300 g PE	800 g	Micronizada	B12
	300 g PE/200 g pellets/300 g PE	800 g	Micronizada	B13
	200 g PE/200 g pellets micronizados/400 g PE	800 g	Micronizada	B14
	200 g pellets micronizados/400 g PE/200 g pellets micronizados	800 g	Micronizada	B15
Estructuras tricapa	200 g PE/400 g PE (2 % Celogen)/200 g pellets micronizados	800 g	Micronizada	B16
	200 g PE/400 g PE (2 % Celogen)/200 g pellets micronizados	800 g	Micronizada	B17
	200 g pellets micronizados/400 g PE(2 % Celogen)/200 g PE	800 g	Micronizada	B18
	200 g PE/400 g PE (2 % Celogen)/200 g pellets micronizados	800 g	Micronizada	B19

Las formulaciones B16 y B17 son las mismas, si bien la B16 se repitió por realizarse esta a excesiva temperatura.

2.2. Fibra de abacá

De la misma manera que para la fibra de platanera, a continuación se recogen en forma de tabla las formulaciones ensayadas en rotomoldeo con la fibra de abacá (Tabla 6).

Con esta fibra se llevaron a cabo un mayor número de formulaciones, incluyendo la realización de pruebas de rotomoldeo con fibra de abacá tratada con NaOH 1 N a presión durante 1 hora, referenciada como “fibra tratada”; el mayor número de pruebas realizados con esta fibra se justifica por encontrarse esta disponible comercialmente.

Tabla 6. Formulaciones preparadas con la fibra de abacá

Tipo de estructura	Formulación	Cantidad de material	Tamaño de fibra	Nombre
Estructuras monocapa	PE + 5 % abacá virgen	800 g	Micronizada	PE5
	PE + 10 % abacá virgen	800 g	Micronizada	PE10
	PE + 10 % PEMA	800 g	--	PEMA
	PE + 10 % PEMA + 5 % abacá virgen	800 g	Micronizada	PEMA 5
	PE + 10 % PEMA + 10 % abacá virgen	800 g	Micronizada	PEMA 10
	PE + 10 % PEMA + 20 % abacá virgen	800 g	Micronizada	PEMA 20
	PE + 20 % abacá virgen	800 g	Micronizada	PE20
	PE + 5 % abacá tratado	800 g	Micronizada	20
	PE + 10 % abacá tratado	800 g	Micronizada	21
Estructuras bicapa	600 g PE / 200 g PE (5 % fibra virgen de abacá)	800 g	Micronizada	1
	400 g PE / 400 g PE (5 % fibra virgen de abacá)	800 g	Micronizada	2
	200 g PE / 600 g PE (5 % fibra virgen de abacá)	800 g	Micronizada	3
	600 g PE / 200 g PE (10 % fibra virgen de abacá)	800 g	Micronizada	10
	200 g PE / 600 g PE (10 % fibra virgen de abacá)	800 g	Micronizada	11
	600 g PE / 200 g PE (5 % fibra de abacá tratada)	800 g	Micronizada	14
	200 g PE / 600 g PE (5 % fibra de abacá tratada)	800 g	Micronizada	15
	600 g PE / 200 g PE (10 % fibra de abacá tratada)	800 g	Micronizada	12
	200 g PE / 600 g PE (10 % fibra de abacá tratada)	800 g	Micronizada	13
Estructuras tricapa	400 g PE/200 g PE (5 % fibra de abacá virgen)/200 g PE	800 g	Micronizada	4
	400 g PE/200 g PE (10 % fibra de abacá virgen)/200 g PE	800 g	Micronizada	5
	400 g PE/200 g PE (10 % fibra de abacá tratada)/200 g PE	800 g	Micronizada	6
	400 g PE/200 g PE (5 % fibra de abacá tratada)/200 g PE	800 g	Micronizada	7

3. Índice de tablas, gráficas, figuras y fotografías

3.1. Índice de tablas

Tabla 1. Tratamientos realizados a la fibra de platanera	83
Tabla 2. Tratamientos realizados a la fibra de abacá	84
Tabla 3. Propiedades proporcionadas por TOTAL para el polietileno PE Lumicene® M3581UV 94	
Tabla 4. Formulaciones preparadas con la fibra de sisal	99
Tabla 5. Formulaciones preparadas con la fibra de platanera virgen	100
Tabla 6. Formulaciones preparadas con la fibra de abacá	102

3.2. Índice de gráficas

Gráfica 1. Distribución del tamaño de partículas para el material de rotomoldeo	92
---	----

3.3. Índice de figuras

Figura 1. Representación esquemática del efecto del tratamiento con MA sobre la fibra	82
Figura 2. Fotografías de la solución alcalina 1 N (izquierda) y del agua (derecha) tras el tratamiento de la fibra de abacá durante 1 h a ebullición.....	87
Figura 3. Estructura primaria del homogalacturonano, una de las formas de la pectina [9] ..	88
Figura 4. Montaje empleado en el tratamiento de la fibra con MA. Apariencia de la solución de tratamiento al final del mismo.	88
Figura 5. Fibra de abacá sin tratar (izquierda) y tratada con NaOH 4 N CN 4h + MA (derecha)	89
Figura 6. Fotografías del molino empleado, de la granza de PE de partida y de la tamizadora	91
Figura 7. Fotografía del cono para la determinación de la fluidez del material (izquierda); material preparado con un 10 % de fibra de platanera (derecha)	92
Figura 8. Fotografías obtenidas en el microscopio del polvo de PE preparado (izquierda) y comercial (derecha).....	93
Figura 9. Fotografías mostrando el aspecto de los pellets de compound de fibra de platanera al 20%	95
Figura 10. Observación microscópica de la formulación con 5 % (izquierda) y 10 % fibra virgen de platanera (derecha)	96

Figura 11. Material con 10 % de fibra de abacá virgen (izquierda) y tratada (derecha) 97

Figura 12. Observación microscópica del material con 10 % de abacá virgen (izqda) y tratada (dcha) 97

3.4. Índice de fotografías

Fotografía 1. Aspecto de la pasta obtenida tras la cocción de la fibra con la solución NaOH 4 N (P) 4h 89

Fotografía 2. Fibra de abacá tratada con MA 90

Fotografía 3. Aspecto interior de la pieza obtenida con un 10 % de fibra de 10 mm de longitud 94

Fotografía 4. Aspecto de la fibra de abacá tras su paso por el micronizador (sin PE) 95

4. Bibliografía

- [1] H Yang, R Yan, H Chen, D Ho Lee, C Zheng. Fuel 86. 1781 - 1787 (2007)
- [2] KM MohanRao, K Mohana Rao. Composite structures, 77: 288 - 295 (2007)
- [3] Cantero, G, Arbelaiz, A., Llano - Ponte, R., Mondragon, I. "Effects of fibre treatment on wettability and mechanical behaviour of flax polypropylene composites" Composites Science and Technology, N° 63:9, 1247 - 1254 (2003)
- [4] IM De Rosa, JM Kenny, D Puglia, C Santulli, F Sarasini. Compos Sci Technol 70. 116-122 (2010)
- [5] KG Satyanarayana, JL Guimaraes, F Wypych. Composites Part A, 38: 1694 - 1709 (2007)
- [6] Arbelaiz, A. et als "Flax fiber surface modifications: effects on fiber physico - mechanical and flax/polypropylene interface properties" Polymer Composites, 2005
- [7] Kerry Hosmer Caffall, Debra Mohnen. The structure, function, and biosynthesis of plant cell wall pectic polysaccharides. Carbohydrate Research, 344 (2009) 1879 - 1900
- [8] Biagotti, J., Cantero, G., et als "A Systematic Investigation on the Influence of the Chemical Treatment of Natural Fiber on the Properties of their Polymer Matrix Composites", Polymer Composites, Octubre 2004, Vol. 25, N° 5
- [9] Brent L. Ridley, Malcom A. O'Neill, Debra Mohnen. Pectins: structure, biosynthesis, and oligogalacturonide - related signaling. Phytochemistry, 57 (2001) 929 - 967
- [10] Omar Cartaya, Carlos Peniche, Inés Reynaldo. Polímeros naturales recolectores de iones metálicos. Revista Iberoamericana de Polímeros, Volumen 10 (2), marzo 2009, Adsorción de cationes

Capítulo 4. Caracterización de fibra

Contenido

1.	Fibra de platanera	111
1.1.	FTIR	111
1.1.1.	Fibra virgen.....	113
1.1.2.	Fibra tratada con NaOH	119
1.1.3.	Fibra tratada con MA	122
1.1.4.	Fibra tratada con NaOH + MA	123
1.1.5.	Resumen análisis FTIR	125
1.2.	Estabilidad térmica	126
1.2.1.	Ensayos dinámicos.....	127
1.2.2.	Ensayos isotérmicos	132
1.3.	Ensayos mecánicos	134
1.3.1.	Fibra virgen.....	135
1.3.2.	Fibra tratada con NaOH	137
1.3.3.	Fibra tratada con MA	138
1.3.4.	Análisis estadístico de los resultados mecánicos para las fibras de platanera	139
1.4.	Observación microscópica	140
1.4.1.	Fibra virgen.....	141
1.4.2.	Fibra tratada con NaOH	143
1.4.3.	Fibra tratada con MA	144
2.	Caracterización de la fibra de abacá.....	145
2.1.	FTIR	145
2.1.1.	Fibra virgen.....	145
2.1.2.	Fibra tratada con agua	146
2.1.3.	Fibra tratada con NaOH	148
2.1.4.	Fibra tratada con MA	149
2.1.5.	Fibra tratada con NaOH + MA	150
2.1.6.	Resumen análisis FTIR	151
2.2.	Estabilidad térmica	152
2.2.1.	Ensayos dinámicos.....	152
2.2.2.	Ensayos isotérmicos	158
2.3.	Ensayos mecánicos	163
2.3.1.	Fibra virgen.....	163
2.3.2.	Fibra tratada con agua	164
2.3.3.	Fibra tratada con NaOH	165
2.3.4.	Fibra tratada con MA	166
2.3.5.	Análisis estadístico del comportamiento mecánico de fibras de abacá	166

2.4.	Observación microscópica	168
2.4.1.	Fibra virgen.....	168
2.4.2.	Tratamientos con agua	170
2.4.3.	Tratamiento con anhídrido maleico.....	171
2.4.4.	Tratamientos con agua y MA	172
2.4.5.	Tratamientos con NaOH	173
2.4.6.	Tratamientos con NaOH y MA.....	177
3.	Comparación entre la fibra de platanera y la de abacá	179
3.1.	Ensayos FTIR.....	179
3.2.	Estabilidad térmica	182
3.3.	Ensayos mecánicos	183
3.4.	Observación microscópica	185
4.	Índice de tablas, figuras, gráficas y fotografías	187
4.1.	Tablas	187
4.2.	Figuras.....	188
4.3.	Gráficas	189
4.4.	Fotografías.....	191
5.	Bibliografía	192

Se ha realizado la caracterización de fibra de platanera de la variedad Pequeña Enana y de abacá. Se han llevado a cabo diferentes ensayos, tanto con la fibra virgen como con los diferentes tratamientos aplicados a la misma. Las diferentes técnicas de caracterización empleadas (espectrofotometría infrarroja, análisis térmico, ensayos mecánicos y observación microscópica) permiten obtener las principales características de los diferentes tipos de fibra, pudiendo establecer las modificaciones provocadas por los tratamientos químicos empleados y, de esta forma, seleccionar aquel que proporciona las propiedades más adecuadas a la fibra. En concreto, dichos tratamientos persiguen la reducción del carácter hidrofílico de la fibra y el aumento de su estabilidad térmica, para lo que se emplean la espectrofotometría infrarroja y los análisis termogravimétricos; además, estos tratamientos persiguen también la separación de la fibra macroscópica en fibras individuales, con lo que se mejoraría el anclaje mecánico de la fibra en la matriz polimérica. Mediante la observación microscópica de la fibra se ha obtenido el diámetro medio de todos los tipos de fibra, lo que permite determinar si los tratamientos han modificado la morfología de la misma. Por último, mediante los ensayos mecánicos se ha averiguado las propiedades mecánicas a tracción de todos los tipos de fibra (resistencia a rotura y módulo elástico). El tratamiento seleccionado como mejor no debe suponer una pérdida considerable de dichas propiedades respecto a la fibra virgen; aun así, esta propiedad no se considera como determinante y, por tanto, no ha influido en la selección del mejor tratamiento: si dos fibras presentaran las mismas características térmicas y químicas, será mejor la que presente mejores propiedades mecánicas.

De entre todos los tipos de fibra caracterizados, se han realizado pruebas de rotomoldeo con la fibra de platanera y de abacá sin tratar, y con la fibra de abacá que presenta mejores propiedades de todas las tratadas (abacá tratada con NaOH 1 N durante 1 h). A pesar de haber realizado la caracterización de fibra tratada de platanera, al ser esta una fibra no disponible comercialmente, solo se ha realizado ensayos con fibra virgen.

1. Fibra de platanera

1.1. FTIR

La espectroscopía molecular se basa en la interacción entre la radiación electromagnética y las moléculas. Dependiendo de la región del espectro en la que se trabaje y, por tanto, de la energía de la radiación utilizada (caracterizada por su longitud o número de onda), esta interacción será de diferente naturaleza: excitación de electrones, vibraciones moleculares y rotaciones moleculares. La molécula, al absorber la radiación infrarroja, cambia su estado de energía vibracional y rotacional. La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica empleada para obtener el espectro infrarrojo de absorción, emisión o fotoconductividad. El término espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier tiene su origen en que se necesita una transformada de Fourier para

convertir los datos en un espectro. El objetivo de cualquier espectroscopía de absorción (FTIR, UV - VIS...) es la medición de la capacidad de absorción de luz de una muestra a cada longitud de onda. Esta técnica irradia luz de diferentes frecuencias y mide cuánta luz ha sido absorbida por la muestra, a cada longitud de onda. Se estudió la estructura química de los compuestos existentes en la superficie de la fibra de platanera empleando un espectrofotómetro de infrarrojos, con reflectancia total atenuado (FTIR - ATR).

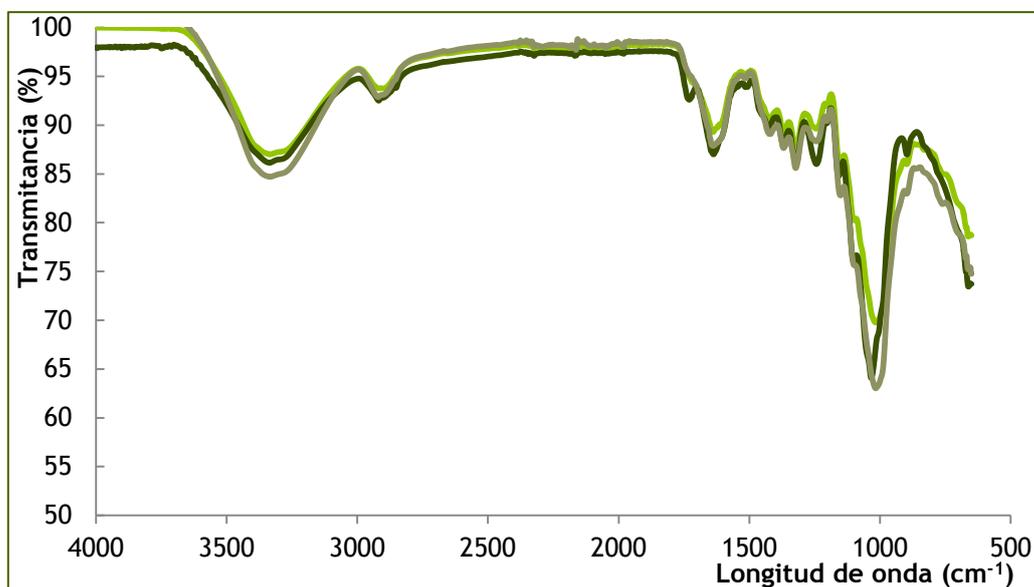
El FTIR es un equipo que permite la identificación de grupos funcionales de materiales orgánicos y de determinadas estructuras de muestras sólidas y líquidas, en el rango espectral de 400 a 10 000 cm^{-1} . El equipo está preparado para recoger 60 espectros por segundo a una resolución de 16 cm^{-1} y puede trabajar en modo de transmisión o de reflectancia total atenuada (ATR). En este estudio se ha trabajado con ATR y en un rango de 4000 a 500 cm^{-1} , obteniéndose el espectro en términos de transmitancia frente a longitud de onda.



Fotografía 1. Equipo FTIR - ATR Perkin - Elmer Spectrum 100

1.1.1. Fibra virgen

Con el fin de establecer si existe diferencias apreciables entre un mismo tipo de fibra, se realizó varios espectros (al menos tres) a cada uno de ellos.



Gráfica 1. Espectros obtenidos para la fibra virgen de platanera

Se ha observado que las muestras de una misma serie no presentan diferencias, por lo que se muestra en cada gráfica un único espectro para cada muestra. La Gráfica 1 muestra tres espectros obtenidos para la fibra de platanera; en ella se aprecia las pocas diferencias existentes entre dichos ensayos.

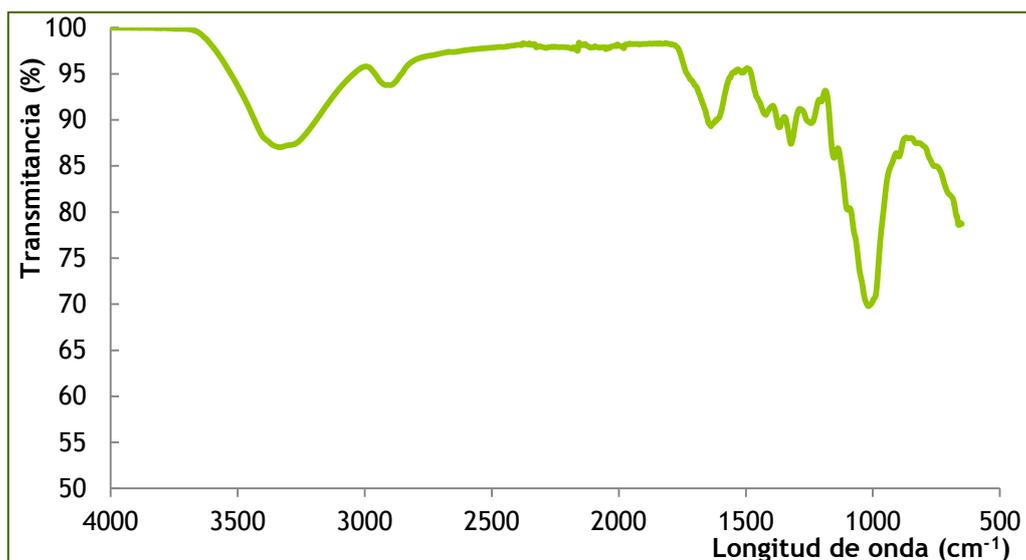
La siguiente tabla recoge los valores de longitud de onda (λ) y transmitancia (T) de los tres espectros anteriores, de manera que puede comprobarse numéricamente la baja dispersión de los datos, presentando los valores medios calculados desviaciones inferiores al 0,25 % en el caso de la longitud de onda y 0,93 % para la transmitancia (Tabla 1).

Tabla 1. Valores de los picos principales observados en los espectros de la fibra virgen

Fibra 1		Fibra 2		Fibra 3		Valores medios	
λ (cm ⁻¹)	T (%)						
3349	84,1	3345	84,8	3353	84,9	3349	85,6
2926	93,9	2930	93,1	2930	93,1	2929	93,4
1727	95,0	1739	95,7	1739	95,7	1735	95,4
1648	88,7	1643	87,9	1647	88,3	1646	88,6
1535	95,4	1526	95,0	1522	94,9	1528	95,1
1431	90,8	1431	89,4	1432	89,5	1431	89,9
1373	87,4	1373	87,8	1372	87,8	1373	88,3
1326	85,7	1325	85,7	1325	85,7	1325	86,4
1261	90,0	1261	88,7	1263	88,8	1262	89,1
1212	92,2	1216	90,7	1216	90,7	1215	91,2
1159	84,4	1157	83,2	1157	83,2	1158	84,3
1104	76,5	1103	75,9	1101	75,7	1103	77,4
1027	63,7	1023	63,3	1023	63,3	1024	65,6
906	84,4	906	83,3	910	83,2	907	84,3

El espectro FTIR de la fibra de platanera muestra las bandas de absorción características de los compuestos existentes en las fibras lignocelulósicas: celulosa, hemicelulosa y lignina [1]. Estos compuestos están formados principalmente por alquenos y grupos aromáticos, además de grupos que contienen átomos de oxígeno, como ésteres, cetonas o grupos funcionales alcohol.

La banda de absorción observada en la región 3600 - 3100 cm⁻¹ se corresponde con la vibración de los enlaces O - H y al puente de hidrógeno formado entre grupos hidroxilo [1]. Este pico tiene su valor máximo a 3326 cm⁻¹.



Gráfica 2. Espectro obtenido para la fibra virgen de platanera

El pico observado a 2917 cm^{-1} es la banda característica de la vibración C - H de los grupos CH y CH_2 en los compuestos de celulosa y hemicelulosa [1]. Se llevaron a cabo varios espectros, obteniendo en alguno de ellos un pico doble en esta zona, pero mostrando la misma estructura; este pico doble se debe a un desdoblamiento de esta señal [1]. A 1700 cm^{-1} existe otro pico de intensidad moderada correspondiente a la vibración C = O de grupos cetona o carbonilo, principalmente debidos a la lignina, aunque también pueden asociarse a ceras y pectinas. El pico a 1421 cm^{-1} se asocia a la vibración de los grupos simétricos CH_2 presentes en la celulosa [1. 2]. Alrededor de los 1450 cm^{-1} se encontraría el pico de vibración C = C de las estructuras aromáticas, que vendrían dadas por la lignina. En esta fibra este pico pasa casi desapercibido, lo que parecería indicar que existe un bajo contenido en lignina en la fibra (o, al menos, en su superficie). A 1430 cm^{-1} se observa un pico de intensidad media debido a la existencia del radical metoxi (grupos O - CH_3), que puede deberse a la presencia de hemicelulosa. Los picos a 1369 cm^{-1} y 1243 cm^{-1} corresponden a la vibración de los enlaces C - O en el grupo acetilo en la lignina y la hemicelulosa, respectivamente [2].

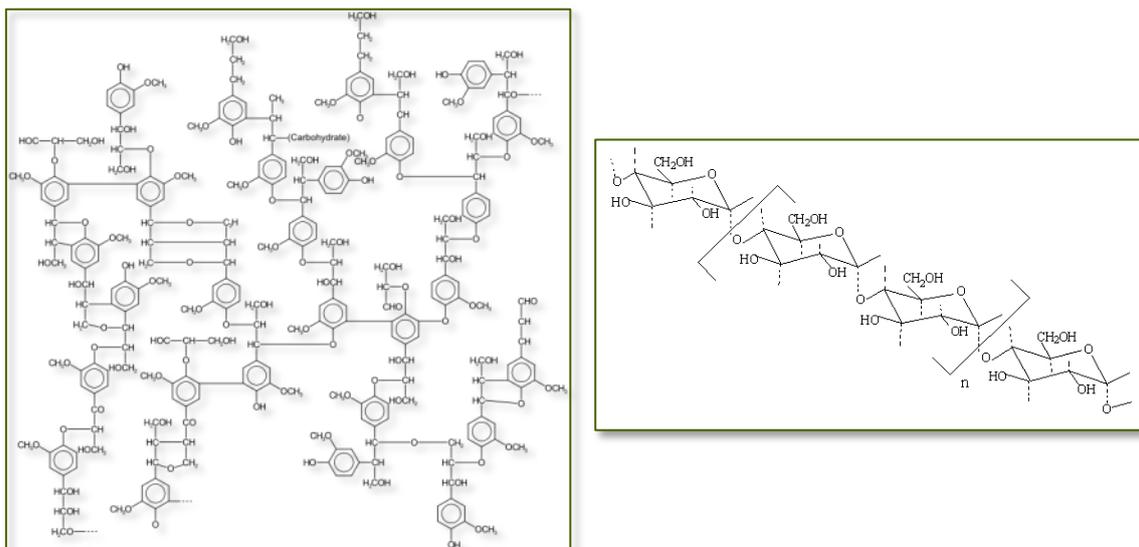


Figura 1. Estructura de la lignina (izquierda) y la hemicelulosa (derecha) [13]

Los picos que se encuentran a 1369 cm^{-1} y 1322 cm^{-1} indican la vibración de los grupos C - H y C - O en los anillos aromáticos de los polisacáridos [5]. En torno a 1350 cm^{-1} se observa picos débiles debidos a los enlaces C - H. El pico a 1250 cm^{-1} puede deberse a enlaces C - O - C, típicos de las estructuras de los polisacáridos que componen la celulosa (Figura 2):

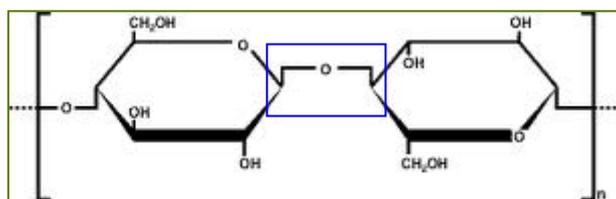


Figura 2. Estructura de la celulosa; enlace C - O - C

Sobre 1220 cm^{-1} se observa el pico asociado a los enlaces C - O en compuestos aromáticos, de baja intensidad, y que iría asociado a la lignina. A 1170 y 1100 cm^{-1} se observa la vibración del enlace C - O - C del esqueleto del anillo de la piranosa (constituyente de la hemicelulosa), con intensidad moderada.

A 1060 cm^{-1} existe un pico de intensidad alta debido a grupos C - OH, debido probablemente a los grupos CH_2OH de las cadenas laterales de la celulosa y hemicelulosas (Figura 3). En torno a 1000 cm^{-1} se observa el pico de mayor intensidad (1018 cm^{-1}), debido a los enlaces C - OH de alcoholes secundarios, presentes tanto en las cadenas de celulosa, como de hemicelulosas y lignina [2].

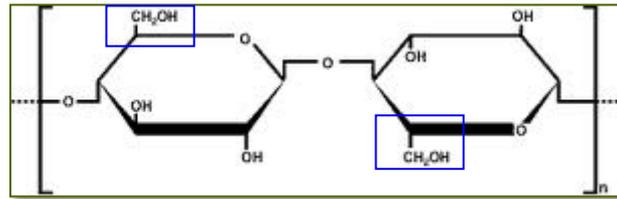


Figura 3. Estructura de la celulosa; alcoholes secundarios

En torno a 900 cm^{-1} se observa un pico muy débil correspondiente a enlaces C - H en grupos aromáticos, presentes en la estructura molecular de la lignina.

Este espectro, y todos los demás que se realizaron, muy similares entre sí, son muy parecidos a los obtenidos por otros autores [2 - 4] para otras fibras vegetales, lo que permite concluir que su composición química es prácticamente la misma.

La siguiente figura muestra el espectro FTIR de celulosa, hemicelulosa y lignina [1], en el que pueden observarse los mismos picos explicados anteriormente para la fibra virgen de platanera, y confirmando lo expuesto en el párrafo anterior.

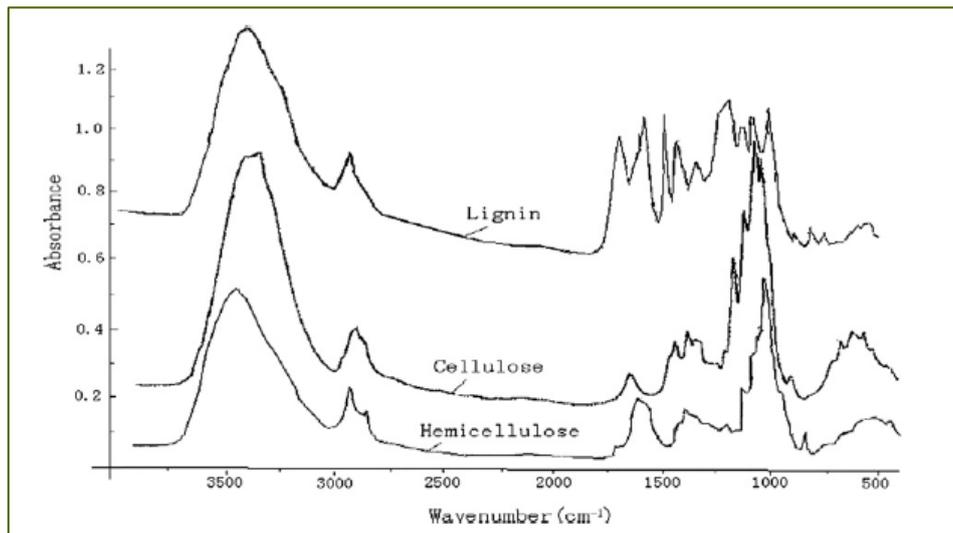


Figura 4. Espectros FTIR de los tres componentes típicos de la biomasa [1]

Si se compara no solo la forma de las curvas, sino los valores a los que estos se producen (extraídos de la figura anterior, por lo que se presentan como valores aproximados), queda patente que en el espectro de la fibra de platanera aparecen picos debidos a estos tres constituyentes (Tabla 2). Mirando la forma de las curvas, parece apreciarse que el contenido

en lignina de la fibra sea relativamente bajo, ya que en el espectro de la fibra de platanera no se aprecian los picos en forma de diente de sierra situados entre 1600 y 1000 cm^{-1} .

Tabla 2. Valores aproximados de los picos de absorción principales observados para las fibras de platanera y okra y los constituyentes de las fibras vegetales (celulosa, hemicelulosa y lignina)

Fibra de platanera	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina	Fibra de okra
λ (cm^{-1})				
3349	3300	3400	3400	3360
2929	2800	2900	2800	2925
1735	1700		1700	1743
1646		1600	1600	1627
1528			1500	
1431	1400		1400	1430
1373	1300		1300	1370
1325		1300		1320
1262				1243
1215	1200		1200	
1158				
1103	1100	1100	1100	
1024	1000	1000	1000	1035
907		800	900	894

Además, se incluye también otra figura correspondiente al espectro FTIR de la fibra obtenida de la okra [4], viendo, de nuevo, que los picos que en él figuran son prácticamente los mismos que en el caso de la fibra virgen de platanera. La tabla anterior incluye estos picos, lo que demuestra que ambos tipos de fibra son muy similares, en cuanto a composición química.

Si se compara el espectro obtenido para la fibra de platanera con los obtenidos para la celulosa, hemicelulosa y lignina [1], se observa también que existe una gran similitud con el de la celulosa, lo que podría significar que una parte importante de la fibra es celulosa. Para determinar con exactitud la composición de la fibra se necesitaría realizar el análisis de los gases de pirólisis de la fibra.

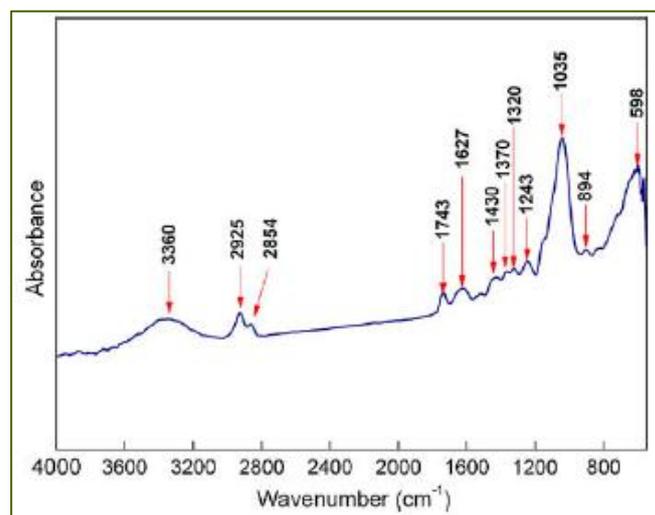


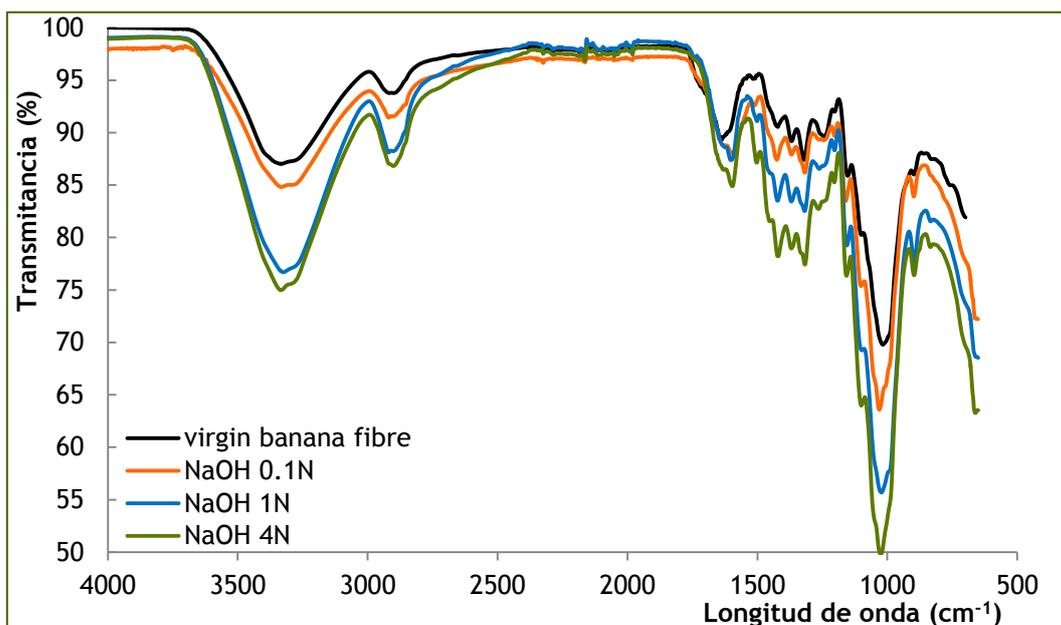
Figura 5. Espectros FTIR de la fibra de okra [4]

Se ha encontrado [2] que la composición de la fibra de platanera es la siguiente: 60 - 65 % celulosa, 6 - 8 % hemicelulosa, 5 - 10 % lignina y 1,2 % cenizas.

1.1.2. Fibra tratada con NaOH

Con el tratamiento alcalino se busca la eliminación de sustancias indeseadas presentes en la fibra de manera natural, como pectinas, ceras y lignina, por su disolución durante el tratamiento químico.

El tratamiento de la fibra con NaOH 0,1 N en condiciones ambientales no ha producido modificaciones apreciables en la fibra. Cuando se aumenta la concentración (1N y 4N) de la solución de tratamiento se observa la mayor definición del pico a 1500 cm^{-1} (prácticamente inexistente en el espectro de la fibra virgen) correspondiente a sales de carboxilatos, que podría indicar la formación de grupos $\text{R} - \text{C} = \text{O} - \text{ONa}$, y, por tanto, reducir el carácter hidrofílico de la fibra, al sustituirse los grupos COOH por COONa y la reducción (o desaparición) de la inflexión en la curva a 1700 cm^{-1} ($\text{C} = \text{O}$ de ligninas y ceras). El resto del espectro permanece invariante.



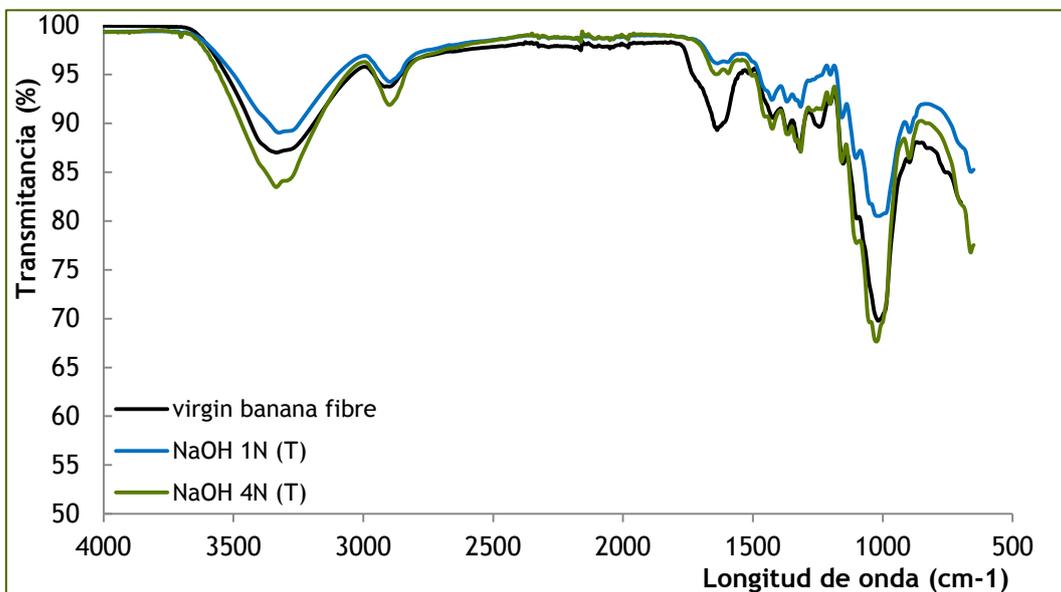
Gráfica 3. Espectros IR obtenidos para la fibra de platanera tratada con diferentes concentraciones de la solución alcalina en condiciones ambientales

Tabla 3. Valores medios obtenidos de los espectros de los tratamientos alcalinos en condiciones ambientales

Fibra virgen		NaOH 0,1 N		Fibra NaOH 1 N		Fibra NaOH 4 N	
λ (cm ⁻¹)	T (%)						
3349	85,6	3338	82,8	3338	87,0	3336	91,5
2929	93,4	2920	90,2	2913	92,3	2893	93,9
1735	95,4	1706	94,5				
1646	88,6	1645	86,6	1640	94,5	1641	95,8
1528	95,1	1526	93,1	1505	90,0	1506	88,0
1431	89,9	1421	81,6	1428	91,6	1424	93,3
1373	88,3	1371	85,3	1368	90,3	1371	92,2
1325	86,4	1319	82,5	1317	88,9	1316	92,3
1262	89,1	1257	87,2	1265	89,8	1262	94,4
1215	91,2	1203	88,5	1204	93,1	1228	94,6
1158	84,3	1174	84,8	1167	74,6	1163	94,9
1103	77,4	1133	76,3	1120	70,1	1109	65,2
1024	65,6	1031	59,5	1029	70,7	1025	51,4
907	84,3	890	82,4	900	88,0	896	89,6

Con el aumento de la temperatura del tratamiento (aumento de la severidad del mismo) se ha buscado aumentar la eficacia del mismo, es decir, que las modificaciones logradas sean de mayor magnitud ya que, generalmente, la solubilidad aumenta proporcionalmente con el aumento de la temperatura.

Cuando se realiza el tratamiento de la fibra con las soluciones NaOH 1 N y NaOH 4 N en ebullición (107 °C) se observa la desaparición de los picos a 1700 cm^{-1} y a 1220 cm^{-1} , correspondientes a los grupos C = O (ligninas, ceras) y C - O de grupos aromáticos, lo que indica una disminución del contenido en lignina de la fibra. Además, se puede observar un pico a 1500 cm^{-1} , correspondiente a las sales de carboxilato (carboxilato de sodio). Se deduce, pues, que el tratamiento con temperatura disminuye el contenido en lignina de la fibra, además de rebajar en cierta medida el carácter hidrofílico de la fibra (por la sustitución de los grupos OH por iones sodio).



Gráfica 4. Espectros FTIR obtenidos para la fibra de platanera tratada con las soluciones alcalinas a ebullición

Al haber observado una mayor modificación de los espectros en el tratamiento a ebullición, se incrementó nuevamente la severidad del tratamiento, realizándolo a presión ($0,55\text{ kg/cm}^2$ de presión manométrica, o $0,05\text{ MPa}$), con el fin de lograr un mayor alcance de las modificaciones químicas y, por tanto, que la fibra tratada posea un menor contenido en sustancias indeseables y una menor tendencia hidrofílica. Sin embargo, las fibras tratadas bajo presión no logran una mayor modificación química de la fibra que la alcanzada en los tratamientos a ebullición; por tanto, el tratamiento a presión no logra realizar una modificación más profunda de la fibra, en lo relativo a la espectrofotometría FTIR. La Tabla 4

recoge los valores medios de los picos observados en los espectros realizados a la fibra tratada a presión.

Tabla 4. Valores de transmitancia y longitud de onda para la fibra tratada a presión con NaOH

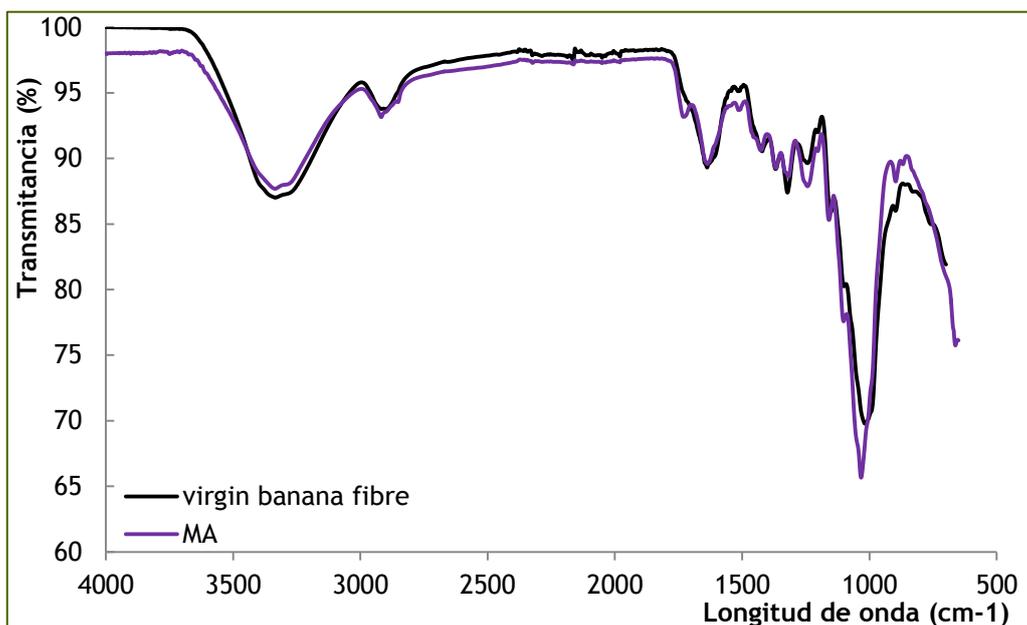
Fibra virgen		NaOH 0,1 N (P)		Fibra NaOH 1 N (P)		Fibra NaOH 4 N (P)	
λ (cm ⁻¹)	T (%)						
3349	85,6	3369	98,9	3326	76,7	3346	90,7
2929	93,4	2922	93,8	2921	88,1	2898	94,6
1735	95,4						
1664	88,6	1635	94,4	1626	95,1	1645	96,9
1528	95,1	1569	94,2	1606	87,5	1595	96,8
		1505	92,8	1495	96,1	1545	96,7
1431	89,9	1423	86,9	1427	83,8	1436	96,7
1373	88,3	1378	90,5	1376	83,9	1366	89,5
1325	86,4	1319	90,2	1327	83,1	1308	88,6
1024	65,6	1034	77,8	1029	55,9	1040	69,2
907	84,3	872	87,6	901	78,0	910	87,8

Parece que el contenido en hemicelulosa no se ve afectado por los tratamientos alcalinos. Esto concuerda con la bibliografía consultada [1 - 4], que indica que la lignina es soluble en medios básicos, no constituyendo estas soluciones un método adecuado de separación entre celulosa y hemicelulosa. Al ser la lignina un polímero amorfo, el hecho de reducir su contenido en la fibra podría afectar negativamente a las propiedades mecánicas de la fibra (la lignina forma parte de la pared celular vegetal, aportando rigidez a la misma), lo que resultaría un factor negativo a tener en cuenta; sin embargo, tal y como se ha comprobado (y como puede consultarse en el apartado correspondiente a los ensayos mecánicos) esta disminución de propiedades, aunque significativa, no resulta determinante. Además, por otra parte, la eliminación de la lignina aumenta la estabilidad de la fibra, ya que es un compuesto con tolerancia a oxidarse por efecto del aire y la radiación UV, por lo que su eliminación supondría una mejora de la calidad de la fibra para su uso en matrices termoplásticas.

1.1.3. Fibra tratada con MA

El espectro infrarrojo de la fibra tratada con anhídrido maleico (Gráfica 5) muestra, como única diferencia respecto a la fibra sin tratar, la mayor definición del pico a 1740 cm⁻¹ (C = O por adición de MA a las cadenas de celulosa o hemicelulosa). Este es precisamente el

objetivo de este tratamiento, la generación en la superficie de la fibra de enlaces C = O mediante el acoplamiento del anhídrido maleico a las cadenas de polisacáridos de la celulosa.



Gráfica 5. Espectro FTIR de la fibra de platanera tratada con anhídrido maleico (MA)

La similitud entre ambos espectros queda también clara al extraer los valores numéricos de longitud de onda a la que se producen los picos más significativos y su valor de transmitancia respectivo, que se encuentran reflejados en el anexo I, correspondiente a la caracterización de fibra.

1.1.4. Fibra tratada con NaOH + MA

Mediante la combinación de ambos tratamientos se pretendía producir las modificaciones químicas ocurridas mediante ambos tratamientos por separado, es decir, la disolución de las sustancias indeseadas (ceras, pectina y lignina), la disminución del carácter hidrofílico de la fibra y la aparición en la fibra de grupos más compatibles con la matriz polimérica (polietileno, en este caso), con el fin de conseguir un mejor acoplamiento químico entre ambas fases (enlaces CH = CH y C = O).

En el caso de las fibras tratada con NaOH 1 N + MA se observa un espectro bastante plano (con menor intensidad en los picos). Se observa un aumento ligero del pico a 1700 cm⁻¹ (enlaces C = O), probablemente como consecuencia del acoplamiento del MA a las cadenas de polisacáridos, según se observa en la Figura 6:

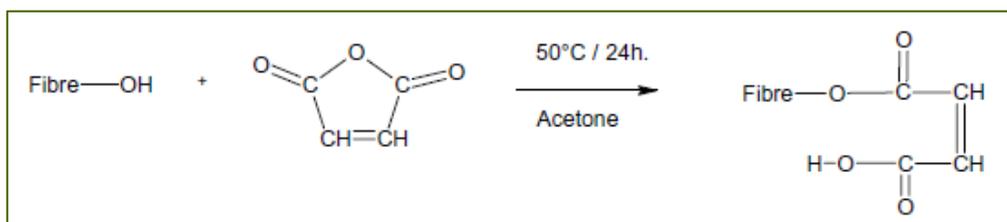
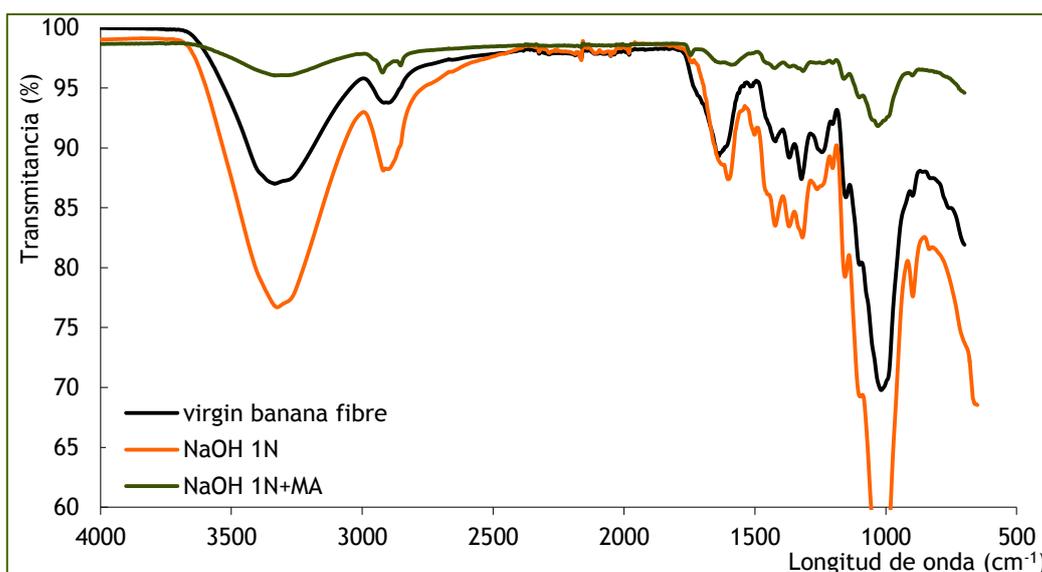


Figura 6. Representación esquemática del efecto del tratamiento con MA sobre la fibra

Sin embargo, el pico a 1650 cm^{-1} (enlaces $\text{C} = \text{C}$) disminuye considerablemente, lo que también podría suponer una modificación química superficial de la fibra (posible eliminación de estos grupos en la lignina por adición del MA).

Los cuatro picos que se observan entre 1440 y 1260 cm^{-1} (vibración $\text{C} = \text{C}$ de estructuras aromáticas y $\text{C} - \text{O}$ de compuestos aromáticos) disminuyen notablemente cuando se emplea anhídrido maleico tras el tratamiento alcalino, lo que indicaría una disminución en el contenido superficial de lignina.



Gráfica 6. Espectro FTIR comparativo de la fibra de platanera tratada con NaOH 1N y NaOH 1 N + MA

La intensidad de los picos correspondientes a los enlaces $\text{C} - \text{O} - \text{C}$ (1440 a 1200 cm^{-1}) de la hemicelulosa disminuye como consecuencia de su hidrólisis en medio ácido.

Los resultados observados en el caso de los tratamientos con NaOH 1 N llevados a cabo a ebullición y a presión son los mismos que los ocurridos en condiciones ambientales. A mayor severidad del tratamiento menor es el efecto observado en el espectro como

consecuencia del tratamiento con anhídrido maleico. El pico que aparece a 1500 cm^{-1} , debido a la formación de carboxilatos, se mantiene tras el caso del tratamiento con el anhídrido maleico. El único efecto observado debido al tratamiento con anhídrido maleico es la aparición de grupos $\text{C} = \text{O}$, en pequeña medida.

Los espectros obtenidos para la fibra tratada con $\text{NaOH } 1\text{N} + \text{MA}$ y con $\text{NaOH } 4\text{N} + \text{MA}$ no presentan diferencias entre sí, salvo por un ligero pico que aparece en el espectro de la fibra 1N NaOH y MA a 1760 cm^{-1} ($\text{C} = \text{O}$), lo que parecería indicar que el MA actúa en mayor medida con el tratamiento 1N que con el 4N ; se puede concluir, pues, que a mayor severidad del tratamiento menos efectivo es el tratamiento con MA .

1.1.5. Resumen análisis FTIR

En cuanto a los tratamientos cáusticos, se consigue una disminución del contenido en lignina de la fibra, según se desprende de los espectros, por la disminución de los grupos aromáticos en la superficie de la fibra. Además, se produce la aparición de un pico debido a la formación de carboxilatos de sodio, remplazándose los grupos OH de las cadenas laterales de los azúcares existentes en la fibra (celulosa y hemicelulosa) por iones sodio, lo que implicaría una reducción del carácter hidrofílico de la fibra, y, por tanto, lograría la mejora de la compatibilidad entre fibra y matriz. El espectro se ve más modificado cuando la fibra se trata a ebullición, probablemente por el aumento de la solubilidad de la lignina, ceras y pectinas con el aumento de la temperatura.

Por eso se considera que el tratamiento más efectivo en cuanto a modificación química superficial, tal y como queda reflejado en los correspondientes espectros IR, es el tratamiento con $\text{NaOH } 1\text{N}$ a temperatura de saturación ($107\text{ }^\circ\text{C}$), consiguiéndose, en parte, la reducción del carácter hidrofílico de la fibra por la transformación de grupos hidroxilo (OH) en grupos ONa , además de una disminución en el contenido en lignina y otras sustancias no deseables.

La diferencia más significativa entre fibra virgen y fibra tratada con MA es la aparición de grupos $\text{C} = \text{O}$ en cadenas cíclicas de cinco miembros, lo que podría indicar que el MA se acopla preferentemente sobre las cadenas de hemicelulosa y celulosa. Se ha concluido también que a mayor dureza del tratamiento alcalino, menor es la efectividad, en cuanto a modificación superficial de la fibra, que presenta el tratamiento con MA .

1.2. Estabilidad térmica

Dado que el fin último de esta tesis doctoral es la introducción de las fibras procedentes de la platanera y el abacá en una matriz de polietileno para la conformación de piezas plásticas por rotomoldeo, es necesario asegurar que la fibra es capaz de resistir las temperaturas y tiempos de procesado del material plástico. Por este motivo este ensayo se considera uno de los más importantes en la caracterización de la fibra: a mejor estabilidad térmica de la fibra, menor degradación sufrirá esta durante el rotomoldeo de la pieza y, por tanto, mejores propiedades tendrá la pieza producida.

En estos ensayos se representa el porcentaje de pérdida de peso frente a la temperatura. Con el fin de obtener datos numéricos que permitan la comparación entre sí de los diferentes ensayos realizados se determinan tres parámetros fundamentales: temperatura de inicio de degradación (“left limit temperature”), temperatura de máxima velocidad de degradación (“peak temperature”) y temperatura de degradación (“onset temperature”). El siguiente gráfico muestra la localización de las temperaturas de inicio de degradación y onset. La primera de ellas se define como la temperatura a la que se inicia la pérdida de peso, tras la pérdida inicial debida a la humedad; puede observarse en la gráfica que esta temperatura se corresponde con el inicio del descenso en la curva, tras una zona plana. La temperatura onset se obtiene como intersección de la prolongación de esta zona plana con la prolongación de la parte más vertical de la curva. Al obtenerse esta temperatura gráficamente, su valor puede variar; sin embargo, dado que en la bibliografía que trata sobre la introducción de fibras vegetales en materiales plásticos consultada [1 - 6, entre otros] se suele emplear este valor, en este documento también se ha calculado, con el fin de comparar valores.

La temperatura de pico o de máxima velocidad de degradación se obtiene a partir de la curva derivativa de pérdida de peso.

Se realizaron tres repeticiones de cada serie, obteniéndose las mismas curvas para cada tratamiento, es decir, la reproducibilidad de los resultados es muy alta.

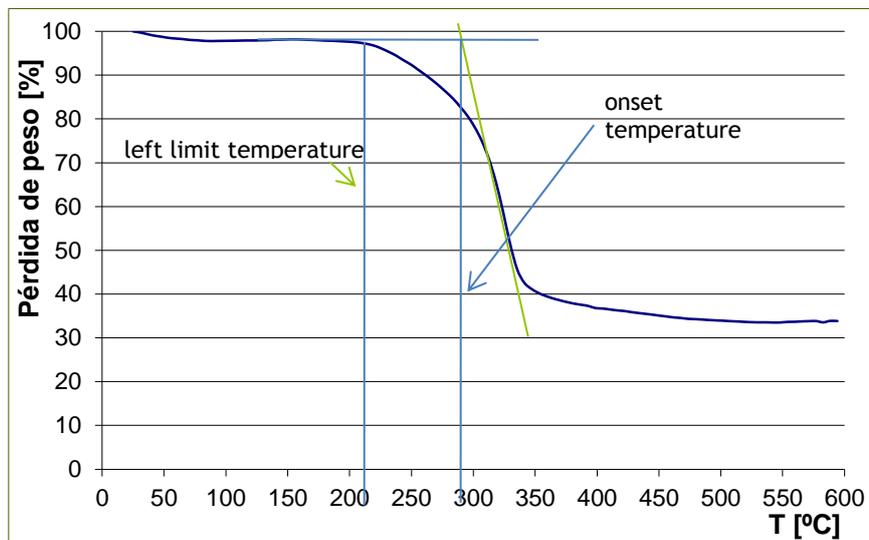
Los ensayos dinámicos se llevaron a cabo con una rampa de calentamiento de 5 °C/min, con un flujo de gas de 10 ml/min (aire o nitrógeno), hasta una temperatura máxima de 600 °C. Los ensayos isotérmicos se realizaron manteniendo la muestra a 220 °C durante 60 min, con una rampa de calentamiento inicial de 50 °C/min, con un flujo de gas de 10 ml/min (aire o nitrógeno).

1.2.1. Ensayos dinámicos

1.2.1.1. Atmósfera de nitrógeno

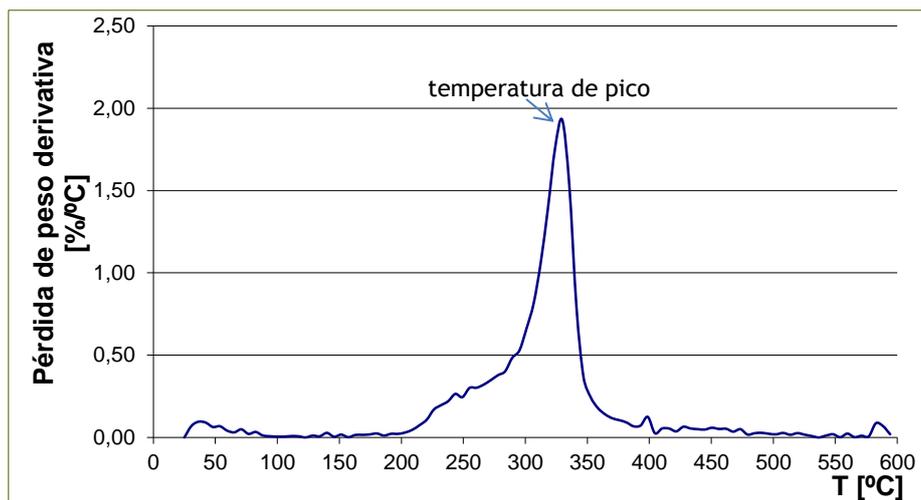
1.2.1.1.1. Fibra virgen

Los análisis termogravimétricos llevados a cabo muestran una temperatura de degradación de la fibra de platanera en torno a 220 °C (temperatura de límite izquierdo, es decir, temperatura a partir de la cual comienza a observarse una pérdida de peso en la muestra, una vez eliminado el contenido en humedad de la fibra). Otros autores [4] han obtenido una temperatura de degradación de 205 °C para el yute, 220 °C para la okra y 250 °C para el cáñamo (en las mismas condiciones del ensayo).



Gráfica 7. Curva TGA obtenida para la fibra virgen de platanera en atmósfera de nitrógeno

La pérdida de peso observada hasta 105 °C se debe a la evaporación de la humedad, que para el caso de la fibra de platanera se sitúa entorno al 2 %. Tras este punto se observa una línea plana en el gráfico anterior, hasta alcanzar los 220 °C, punto en el que se considera que comienza la degradación de la fibra. Se puede observar que a temperaturas mayores la estabilidad térmica de la fibra disminuye, es decir, que está ocurriendo la degradación de la fibra. En una primera etapa, de 220 a 278 °C, ocurre la despolimerización de la hemicelulosa y la pectina [4], con una pérdida de peso de casi el 11 %; en la segunda etapa, en el rango entre 278 y 360 °C, ocurre la degradación de la celulosa, con una pérdida de peso en el caso de la fibra de platanera del 54 %. Al final del ensayo se ha obtenido un 33 % de residuo, formado por residuos carbonosos o compuestos que no han sido degradados.



Gráfica 8. Curva derivativa obtenida para la fibra virgen de platanera en atmósfera de nitrógeno

Si se compara la curva derivativa obtenida (Gráfica 8) con el comportamiento térmico de los tres principales componentes de las fibras vegetales [1] se puede observar que la segunda etapa de pérdida de peso, entre 220 y 280 °C, corresponde a la degradación de la hemicelulosa. La pérdida de peso en este rango de temperaturas para la fibra de platanera es del 11 % y por ello se puede inferir que el contenido en hemicelulosa de esta fibra no debe de ser demasiado importante o, al menos, inferior al de otras fibras vegetales, como la okra [4], que experimentan una pérdida de peso considerablemente mayor en este rango de temperaturas.

Se observa así que la mayor pérdida de peso ocurre entre 278 y 359 °C, esto es, en el rango de temperatura en el que ocurre la pirolisis de la celulosa, con una velocidad máxima de pérdida de peso de 1,9 %/°C, valor inferior al obtenido para la celulosa pura (2,8 %/°C [1]). La diferencia observada entre estos dos valores puede deberse a la existencia de compuestos de naturaleza no celulósica en la fibra de platanera.

Para valores superiores de temperatura se observan velocidades de descomposición inferiores, correspondientes a la degradación de la lignina, que es el compuesto más difícil de degradar por medios térmicos de los tres principales de las agrofibras, con un valor máximo de 0,1 %/°C.

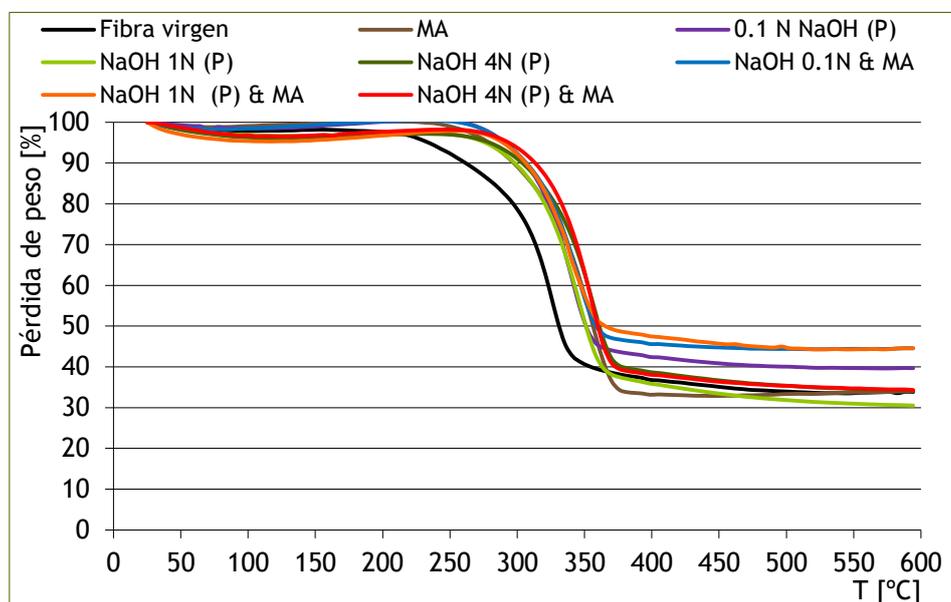
Como ya se comentó, una parte importante de la fibra (33 %) permanece como residuo, estando constituidas estas cenizas por compuestos sin degradar, como lignina o restos de celulosa, ya que la temperatura máxima alcanzada en estos ensayos fue de 600 °C y no se realizó una pirólisis completa.

Al final de estos ensayos la fibra tenía un aspecto ennegrecido (quemado), pero seguía encontrándose en forma de filamentos, lo que hace suponer que la fibra no estaba totalmente degradada a la temperatura de 600 °C.

Una vez realizados estos mismos ensayos hasta temperaturas de 1100 °C en atmósfera de aire se observó un residuo prácticamente nulo, obteniéndose las velocidades de degradación características de la lignina (así como de hemicelulosa y celulosa). Estos ensayos pueden ser consultados más adelante en este mismo documento, en la sección de estudio de la estabilidad térmica de la fibra virgen de abacá. Dado el mayor tiempo requerido para llevar a cabo estos ensayos, y que con los materiales plásticos no se alcanza en ningún caso esta temperatura, se ha optado por reducir la temperatura máxima final de estos ensayos hasta 600 °C, ya que, hasta esta temperatura, se cubren sobradamente los valores necesarios para el uso de este tipo de fibras en materiales poliméricos.

1.2.1.1.2. Fibra de platanera tratada

Como resumen de todos los ensayos realizados se presenta la Gráfica 9, en la que puede observarse la pérdida de peso frente a temperatura de las diferentes muestras, aunque únicamente de aquellas que han proporcionado los mejores valores térmicos y, por tanto, las que resultan más interesantes para el presente trabajo.



Gráfica 9. Curvas TGA que han presentado mejor comportamiento térmico, en atmósfera de N_2

Si se observa atentamente la Gráfica 9 se puede concluir que con la fibra tratada a presión se logra un aumento de la temperatura de inicio de degradación y de la temperatura

de pico, manteniéndose prácticamente constante la temperatura onset (los valores numéricos pueden consultarse en el anexo I). Parece, pues, que mediante este tratamiento se consigue una mayor disolución de sustancias indeseadas (ceras y pectinas), que tienen una menor estabilidad térmica. El aumento de la concentración de la solución alcalina no supone mejoras significativas en la estabilidad térmica de la fibra.

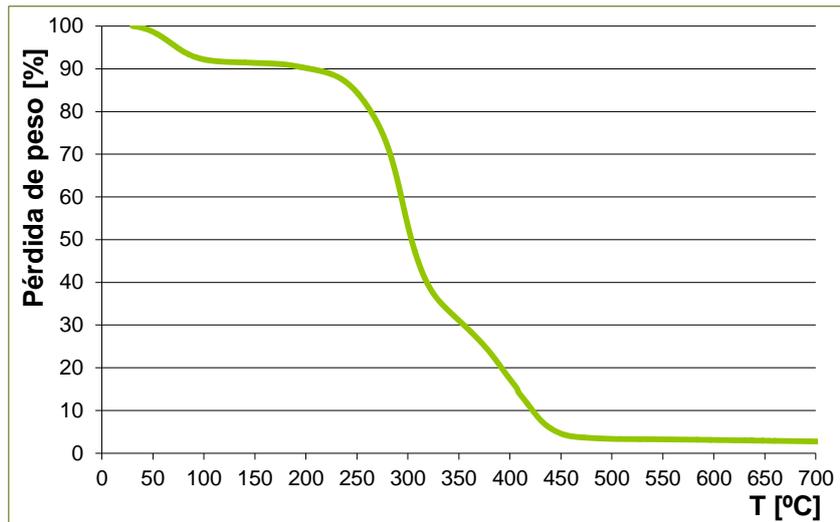
Las curvas de la fibra tratada con NaOH y anhídrido maleico se encuentran prácticamente superpuestas a las de la fibra tratada únicamente con MA, lo que indica que el tratamiento con MA no ha aportado modificación alguna respecto a la fibra tratada únicamente con la solución alcalina, tal y como ya se explicó en la sección de caracterización por espectrofotometría FTIR.

Es necesario recalcar aquí que estas pruebas se han hecho bajo atmósfera de nitrógeno, por lo que no se consideran concluyentes. Sin embargo, dada la similitud observada en las temperaturas de inicio de descomposición y onset observadas para los ensayos en atmósfera de nitrógeno y de aire (como se explicará en el siguiente apartado), no se han realizado los ensayos en atmósfera de aire para todas las muestras expuestas anteriormente, sino que se han seleccionado aquellas que se consideraron más relevantes. Además, teniendo en cuenta que en el proceso de rotomoldeo no se alcanzan temperaturas tan elevadas, sino que se opera a temperaturas más bajas durante periodos relativamente prolongados, se ha considerado fundamental realizar ensayos isotérmicos.

1.2.1.2. Atmósfera de aire

1.2.1.2.1. Fibra virgen

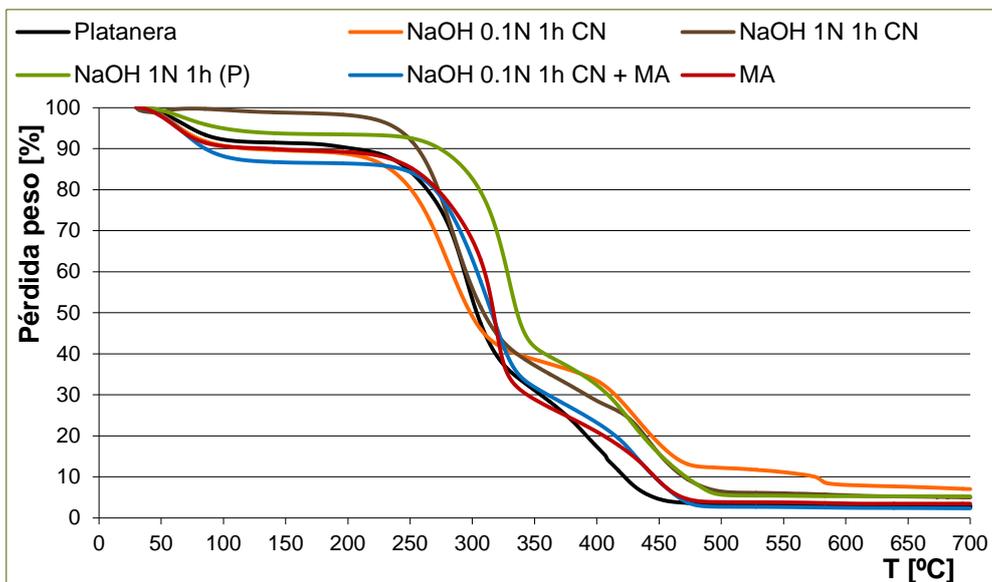
En los ensayos realizados en atmósfera de aire (Gráfica 10) se ha obtenido temperaturas de degradación similares a las obtenidas en atmósfera de nitrógeno. Ambos tipos de curva se diferencian, a pesar de tener aspectos similares, en que se producen dos caídas importantes de peso, en lugar de una, y en la cantidad de residuos al final del ensayo. En los ensayos en aire, los residuos obtenidos son muy bajos, llegando incluso a cero, como consecuencia de la degradación completa de la fibra. La segunda pérdida de peso observada se corresponde a la degradación de la lignina, que no ocurría en los ensayos realizados en atmósfera de nitrógeno.



Gráfica 10. Curva TGA obtenida para la fibra de platanera en atmósfera de aire

1.2.1.2.2. Fibra de platanera tratada

Mediante los diferentes tratamientos aplicados a la fibra se ha conseguido aumentar la estabilidad térmica de la fibra, tal y como puede observarse en la siguiente gráfica. En esta, parece quedar claro que la fibra NaOH 0,1 N 1h CN disminuye la estabilidad de la fibra, mientras que el tratamiento con NaOH 1 N (P) parece mejorar de manera notable su comportamiento térmico.



Gráfica 11. Curvas TGA obtenidas en aire para los tratamientos realizados a la fibra de platanera

La Tabla 5 recoge las temperaturas calculadas para los ensayos mostrados en la gráfica anterior. Puede observarse que el tratamiento con NaOH 1 N (P) es el que proporciona los mejores resultados, pues las temperaturas de degradación alcanzadas son las más altas. Además, el tratamiento a esta concentración es el que proporciona menor pérdida de peso por la humedad existente en la fibra; este hecho concuerda con las observaciones realizadas en el estudio FTIR, en el que se indicaba que el tratamiento alcalino a presión implicaría una reducción en la tendencia hidrofílica de la fibra.

Tabla 5. Resumen de temperaturas de degradación, °C, de los tratamientos realizados a la fibra de platanera, en atmósfera de aire

	Left limit	Onset	Pico
Fibra virgen	190	260	294
NaOH 0,1 N 1h CN	210	250	280
NaOH 0,1 N 1h CN + MA	230	280	314
NaOH 1 N 1h CN	230	260	283
NaOH 1 N 1 h (P)	250	300	329
MA	220	300	319

1.2.1.2.3. Resumen de ensayos en atmósfera de aire

Los ensayos realizados muestran que el mejor comportamiento térmico para la fibra de platanera en aire se alcanza cuando se realiza el tratamiento con la solución de NaOH 1 N (P) durante 1 h, logrando aumentar la temperatura de degradación en 60 °C, en 40 °C la temperatura onset y en 30 °C la temperatura de pico.

También se logran aumentos significativos de las temperaturas de degradación cuando se aplica el tratamiento con anhídrido maleico, tanto a la fibra virgen como a la fibra previamente tratada con NaOH, si bien no se considera que, a efectos térmicos, este ofrezca alguna ventaja respecto a los tratamientos alcalinos.

1.2.2. Ensayos isotérmicos

1.2.2.1. Atmósfera de nitrógeno

Para llevar a cabo estos ensayos se sometió la fibra a 220 °C durante 60 minutos, con una rampa inicial de calentamiento de 50 °C/min.

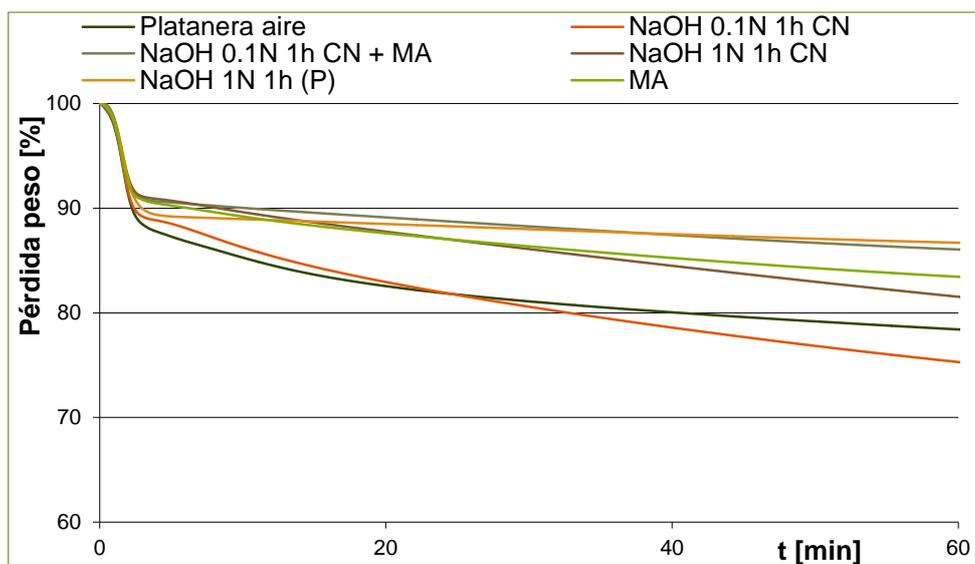
En estos ensayos se observa claramente que la menor pérdida de peso tiene lugar cuando se trata la fibra con una solución de NaOH 1N (P), presentando además esta fibra la menor pérdida de peso a 105 °C (debida a la humedad), lo que podría indicar que esta fibra

tiene menor tendencia hidrofílica (hecho que confirmaría la transformación de los radicales OH en grupos ONa mediante el tratamiento, tal y como quedó reflejado en el apartado de estudio FTIR).

En estos ensayos parece confirmarse que el tratamiento con NaOH 1N (P) proporciona mejores resultados, ya que presenta menor contenido de humedad y menor pérdida total de peso. De todas formas, tal y como se ha comentado con anterioridad, los ensayos en aire son lo que resultan de más interés.

1.2.2.2. Atmósfera de aire

Si se observa la Gráfica 12, que contiene las curvas de pérdida de peso de la fibra de platanera en los ensayos isotérmicos en aire. Se puede observar que la mayor pérdida de peso al inicio del ensayo se da para la fibra virgen, si bien al final del ensayo la mayor pérdida se obtiene para la fibra tratada con NaOH 0,1 N en condiciones ambientales. Los mejores resultados, es decir, la menor pérdida de peso se da para la fibra tratada con NaOH 1 N (P) durante una hora y para el tratamiento con anhídrido maleico.



Gráfica 12. Curvas obtenidas en los ensayos isotérmicos de la fibra de platanera en aire

Los valores de pérdida de peso a 105 °C, debida a la humedad de la fibra, y al final del ensayo (pérdida total), se encuentran en la Tabla 6, en la que puede observarse, tal y como acaba de comentarse, que el tratamiento con NaOH 1 N (P) es el que proporciona mejores resultados.

Tabla 6. Resumen de la pérdida de peso ocurrida en los ensayos isotérmicos a 105 °C y al final del ensayo a 220 °C, en atmósfera de aire

	Pérdida de peso a 105 °C (%)	Pérdida de peso a 220 °C (%)
Fibra virgen	5,81	21,86
NaOH 0,1 N 1h CN	5,63	25,24
NaOH 0,1 N 1h CN + MA	4,68	14,16
NaOH 1 N 1h CN	5,09	18,98
NaOH 1 N 1 h (P)	4,71	13,42
MA	5,25	16,83

Los resultados obtenidos en los ensayos isotérmicos en atmósfera de aire confirman que el tratamiento con la solución NaOH 1 N (P) aumenta la estabilidad térmica de la fibra, lo que indica que es el tratamiento más adecuado, de los ensayados, a aplicar a la fibra de platanera para ser usada en rotomoldeo. Sin embargo, tal y como ya se aclaró al inicio de este capítulo, dada la no existencia de fibra de platanera a nivel comercial, en este trabajo únicamente se ha realizado pruebas de rotomoldeo con fibra virgen de platanera, habiéndose fabricado piezas de rotomoldeo con fibra tratada únicamente con fibra de abacá.

Además, tal y como puede consultarse al final de este documento, en la sección correspondiente a la comparativa entre la fibra de platanera de Canarias y la de abacá, las fibras tratada de ambas especies presentan espectros FTIR muy similares, por lo que puede inferirse que los resultados obtenidos con la fibra de abacá tratada serán similares a los obtenidos con fibra de platanera tratada. Por tanto, todos los ensayos de caracterización aquí explicados sirven como base de posibles trabajos futuros, buscando la mejor formulación para la fibra de platanera y su uso para la fabricación de piezas poliméricas obtenidas por rotomoldeo.

1.3. Ensayos mecánicos

Se realizaron ensayos de tracción a varios hilos de fibra de platanera con todos los tratamientos, con el fin de establecer sus propiedades mecánicas, a pesar de que estas no son determinantes a la hora de escoger un tratamiento en concreto, pues lo principal es que no se produzca la degradación térmica de la fibra en la matriz polimérica y que exista una buena adhesión entre fibra y matriz. Sin embargo, si se consiguiera un mismo nivel de estos parámetros (degradación térmica y adhesión fibra - matriz) con dos fibras sometidas a tratamientos distintos, la fibra seleccionada sería aquella que tuviera mejor comportamiento mecánico (tensión y módulo elástico más altos). La tensión máxima recogida en las tablas resumen se corresponde a la tensión de rotura, y ha sido calculada en base a la norma de

ensayos de materiales plásticos, puesto que no se ha encontrado otra norma relativa al ensayo mecánico de fibras naturales. Sin embargo, para el cálculo del módulo elástico, dado que las curvas tensión - deformación obtenidas se ajustan bastante bien a una línea recta, se ha optado por calcular el módulo elástico como la pendiente de la curva de los datos obtenidos, en toda su extensión, en lugar de realizar el cálculo como indica la norma (deformación entre 0,0025 y 0,05 %), para evitar cometer errores por tratarse de una zona muy corta y en la que, en muchas ocasiones, se registran datos que no se corresponden con el propio ensayo, sino con ajustes iniciales de la máquina o con pequeños deslizamientos de la muestra.

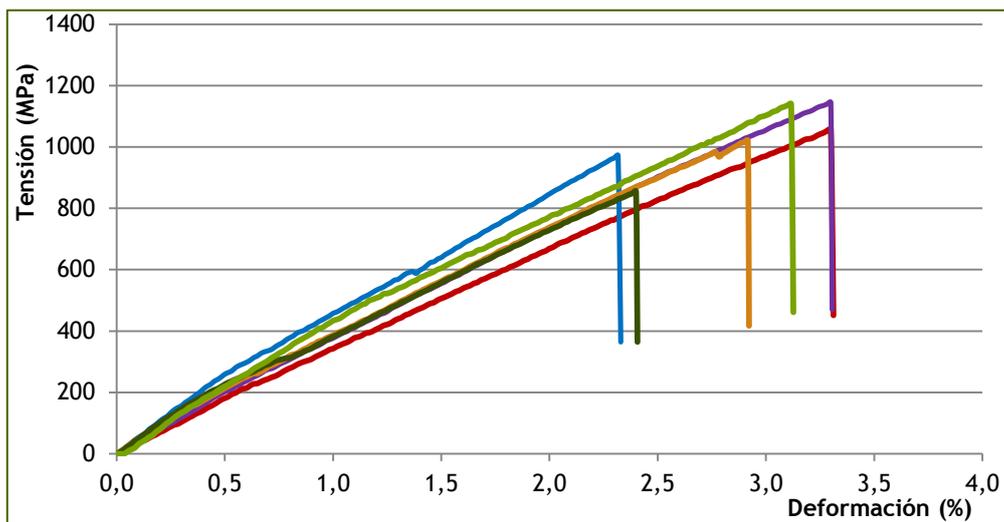


Figura 7. Máquina de ensayos empleada en la determinación de las propiedades de tracción (izquierda) y fibra durante su ensayo a tracción (derecha)

En todas las muestras se realizaron al menos cinco ensayos a cada tipo de fibra, en todos los casos a una velocidad de ensayo de 1 mm/min. Los ensayos se realizaron en muestras de 100 mm de longitud, en una máquina de ensayos universal Instron de 2 kN de capacidad.

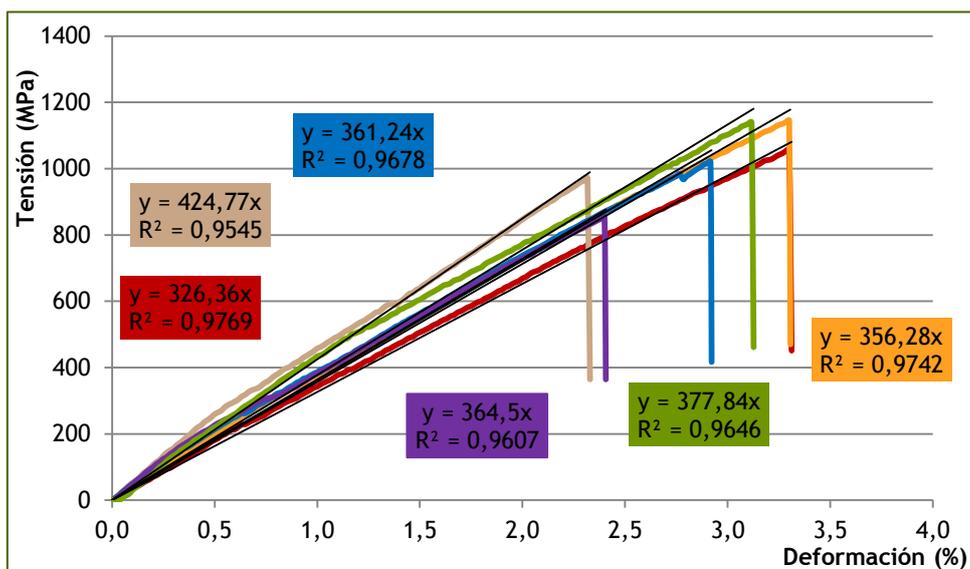
1.3.1. Fibra virgen

La fibra virgen de platanera tiene una tensión a rotura de 1032 ± 110 MPa y un módulo elástico de 37 ± 3 GPa. Los valores de dispersión obtenidos son bastantes bajos, más si se tiene en cuenta que se trata de un material natural. La Gráfica 13 recoge las curvas tensión - deformación para las fibras de platanera virgen ensayadas a tracción.



Gráfica 13. Curva tensión - deformación obtenida para la fibra virgen de platanera

Tal y como puede observarse en el siguiente gráfico (igual que el anterior, pero incluyendo las pendientes de las curvas y las ecuaciones a las que se ajusta cada una de ellas), las rectas calculadas se ajustan bastante bien a las curvas obtenidas, obteniéndose en todos los casos coeficientes de correlación (R) superiores a 0,977. Este tipo de gráficos tensión - deformación aparece únicamente en esta parte del documento de manera explicativa, y para la fibra de platanera virgen. Para los demás ensayos realizados a los distintos tipos de fibra puede consultarse estas gráficas en el anexo sobre caracterización de fibra.



Gráfica 14. Cálculo del módulo elástico para la fibra de platanera virgen

Calculando los valores medios extraídos de la Gráfica 14 se obtiene que el valor de tensión máxima (o tensión a rotura) para la fibra sin tratar es de 1032 ± 110 MPa y para el módulo elástico de 37 ± 3 GPa. Los datos obtenidos presentan una dispersión del 11 % y del 8,9 %, respectivamente, valores que son bastante aceptables teniendo en cuenta que se trata en este estudio con especímenes vegetales.

1.3.2. Fibra tratada con NaOH

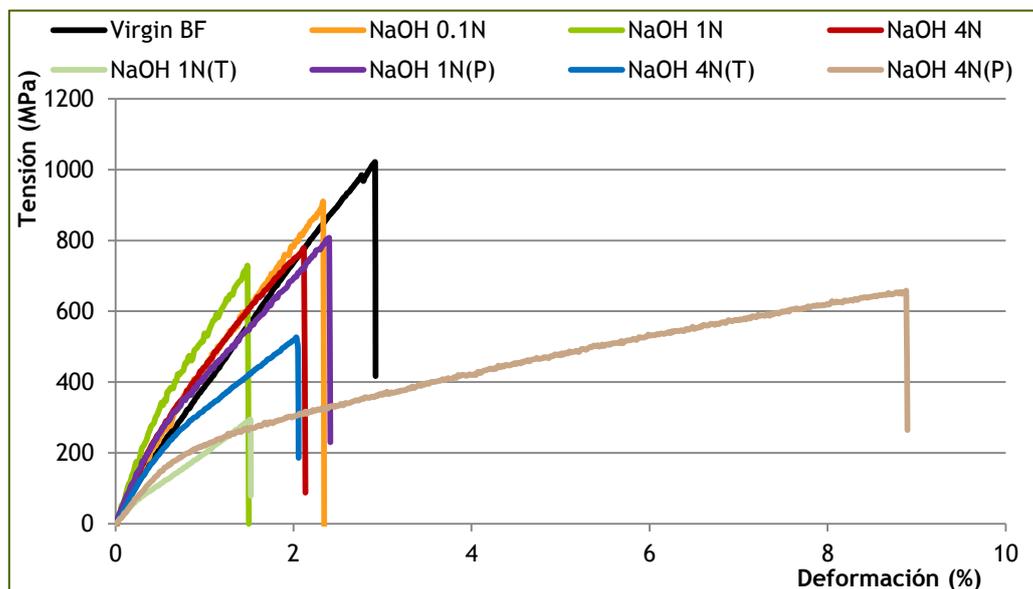
La siguiente tabla es un resumen de las propiedades mecánicas obtenidas en los ensayos de tracción de la fibra tratada con diferentes soluciones de NaOH:

Tabla 7. Propiedades mecánicas calculadas para la fibra de platanera tratada con NaOH

	Tensión (MPa)		Módulo elástico (GPa)	
	Media	Desviación	Media	Desviación
Fibra virgen	1032	110	37	3
NaOH 0,1 N 1h CN	718	128	38	6
NaOH 1 N 1h CN	752	187	42	7
NaOH 4 N 1h CN	800	130	34	5
NaOH 1 N 1h (T)	288	93	15	3
NaOH 4 N 1h (T)	484	109	19	6
NaOH 1 N 1h (P)	575	154	29	6
NaOH 4 N 1h (P)	551	96	21	4

Según se puede observar en la tabla anterior, no parecen existir grandes variaciones entre las diferentes muestras de fibra tratadas con NaOH en condiciones ambientales. Las fibras tratadas en la solución de sosa cáustica a ebullición o a presión sí difieren notablemente del resto, exhibiendo unas propiedades mecánicas muy inferiores a las mostradas por el resto de series, lo que se debe, probablemente, a que el tratamiento ha dañado la estructura de la fibra, por la eliminación de sustancias como la lignina o la pectina, que se encuentran entre los filamentos de celulosa. Esto podría significar que los tratamientos a presión o a ebullición son demasiado severos para la estructura de la fibra; sin embargo, y como ya se comentó con anterioridad, esta propiedad no se considera determinante a la hora de la elección del mejor de los tratamientos llevados a cabo y, por otra parte, esta disminución en las propiedades mecánicas implica un cambio en la morfología de la fibra, que podría aumentar el anclaje mecánico de la fibra en la matriz plástica. Ocurre lo mismo para los tratamientos realizados con la concentración de NaOH 4 N.

La Gráfica 15 recoge una muestra de las curvas tensión - deformación obtenidas en los diferentes ensayos (se ha elegido para cada tipo de fibra una curva que presente propiedades medias). En esta gráfica se puede observar claramente lo explicado en los párrafos anteriores.



Gráfica 15. Curvas tensión - deformación obtenidas para la fibra tratada con NaOH

Se observa, además, un comportamiento bastante extraño en el caso del tratamiento con la solución 4 N bajo presión, y es la deformación tan elevada que presenta. Este hecho puede explicarse debido a la forma en que se encontraba la fibra; como consecuencia del tratamiento la fibra queda bastante rizada. Al realizar el ensayo la fibra se alargó mucho más que las fibras tratadas en otras condiciones.

1.3.3. Fibra tratada con MA

Las fibras tratadas con anhídrido maleico poseen una resistencia a tracción de 1099 ± 227 MPa (dispersión del 21 %) y un módulo elástico de 45 ± 10 GPa (dispersión del 23 %). Respecto a la fibra sin tratar, se observa que la fibra tratada con MA presenta una resistencia muy similar, si bien su módulo elástico parece ser ligeramente superior.

Para las fibras tratadas con NaOH + MA se observa únicamente una disminución de las propiedades a tracción de la fibra en aquellas muestras que han sido sometidas a presión. Se puede observar una mayor dispersión en los valores, lo que indicaría que la combinación de ambos tratamientos conlleva una disminución en la uniformidad de la fibra.

Tabla 8. Propiedades mecánicas calculadas para la fibra de platanera tratada con NaOH + MA

	Tensión (MPa)		Módulo elástico (GPa)	
	Media	Desviación	Media	Desviación
Fibra virgen	1032	110	37	3
NaOH 0,1 N 1h CN + MA	867	201	44	9
NaOH 1 N 1h CN + MA	950	315	40	17
NaOH 4 N 1h CN + MA	859	302	33	9
NaOH 1 N 1h (T) + MA	992	203	53	11
NaOH 4 N 1h (T) + MA	839	137	32	3
NaOH 1 N 1h (P) + MA	520	107	32	3
NaOH 4 N 1h (P) + MA	456	165	23	7

De todas formas y tal y como ya se ha explicado en más de una ocasión, al tratarse este de un material de origen vegetal y, por tanto natural, estas diferencias deben ser tomadas en cuenta en su medida justa, pues es muy complicado saber si son realmente debidas a los tratamientos aplicados o si simplemente reflejan la distinta naturaleza de las distintas fibras.

1.3.4. Análisis estadístico de los resultados mecánicos para las fibras de platanera

A partir del análisis Anova realizado a todos los datos mecánicos obtenidos para la fibra de platanera (cuyos resultados completos se recogen en el anexo I) se observa que la dispersión de los datos es relativamente elevada (no tan alta si se tiene en cuenta, una vez más, que se está trabajando en todo momento con material vegetal).

Este análisis muestra que no existen diferencias significativas entre las diferentes series de fibra tratada con la solución de NaOH en diferentes concentraciones (0,1 N, 1 N y 4 N) y condiciones (ambientales, a ebullición y a presión). Además, en cuanto a tensión de rotura, tampoco existen diferencias entre las fibras tratadas con la solución alcalina y su homóloga tratada con MA (entre la fibra tratada con NaOH 1N y la tratada con NaOH 1N + MA, por ejemplo). Esto quiere decir que las condiciones del tratamiento no afectan a la tensión soportada por la fibra, al igual que el anhídrido maleico (MA) tampoco afecta a dicha propiedad. Además, tampoco existen diferencias entre la fibra tratada con NaOH y MA y la tratada únicamente con MA (salvo en el caso de los tratamientos a presión, en cuyo caso las diferencias observadas sí son significativas).

Los únicos tratamientos que presentan diferencias significativas respecto a la fibra sin tratar son los tratamientos alcalinos llevados a cabo a presión.

La Tabla 9 pretende ser un resumen de los valores medios de módulo elástico y tensión a rotura de las diferentes series, simplificada (en función del estudio estadístico se han agrupado aquellas series que poseen propiedades similares, calculando el valor medio de dichas series):

Tabla 9. Valores medios de tensión y módulo elástico calculados para cada serie

	Tensión (MPa)	Módulo elástico (GPa)
Fibra virgen	1032	36,9
MA	1099	45,2
NaOH CN	816	18,9
NaOH (T)	651	29,5
NaOH (P)	525	33,3

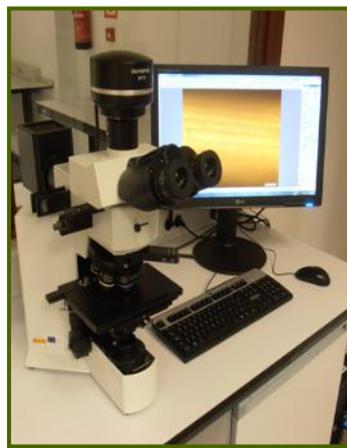
En base a los datos mostrados en la tabla anterior, se observa que el mejor comportamiento mecánico se obtiene para las fibras sin tratar (o aquellas, como la tratada con MA, que no presentan diferencias significativas respecto a la fibra virgen). En los tratamientos con NaOH se observa una pérdida significativa de propiedades (sobre todo de módulo elástico en condiciones atmosféricas, y en mayor medida de tensión a rotura en el caso de los tratamientos a temperatura y presión), lo que podría significar que el tratamiento cáustico daña de alguna forma la estructura de la fibra, disminuyendo así su resistencia a tracción. Así, la fibra virgen es la que presenta mejores propiedades mecánicas, hecho, por otra parte, totalmente esperable, dado que la modificación química de la fibra puede provocar, como parece ocurrir, un daño a la estructura de la misma.

1.4.Observación microscópica

El objetivo de este estudio es el análisis de la estructura superficial de las fibras. Los diferentes tratamientos a los que se ha sometido la fibra deberían, teóricamente, atacar y modificar su superficie con el fin de aumentar el anclaje mecánico entre fibra y polímero. El objetivo específico de este estudio ha sido, pues, analizar los posibles cambios ocurridos en la fibra como consecuencia de los tratamientos químicos. Se debe recordar que el objetivo de los tratamientos es aumentar la compatibilidad de la fibra con el polímero, tanto de manera química como física, además de eliminar las impurezas de la fibra y aumentar su estabilidad térmica. Es decir, uno de los objetivos de los diferentes tratamientos ensayados es lograr aumentar el anclaje mecánico entre fibra y matriz polimérica. Por ello, lo que se busca es una estructura algo marcada, poco uniforme y con irregularidades a lo largo de la fibra.

El análisis con el microscopio consistió en observar una serie de haces de fibra de cada tipo de tratamiento. El estudio se realizó a lo largo de la fibra, analizando las diferencias en varios puntos de la superficie. Al observar varios haces de fibra del mismo tipo se pudo conocer las características propias de la planta y los cambios que el tratamiento provoca en la superficie. Se tomaron imágenes de las características más comunes de la fibra, para tener una prueba gráfica de las diferencias y similitudes entre los diferentes tipos de tratamientos.

El equipo utilizado ha sido el microscopio BX51 de Olympus. Se han realizado observaciones a diferentes aumentos (desde x2 hasta x100), usando campo claro, campo oscuro, contraste de fase, polarización y contraste de fase diferencial DIC (Nomarski).



Fotografía 2. Microscopio Olympus BX51 empleado en la observación de muestras

Los tratamientos químicos presentan diferentes resultados que se pueden apreciar a simple vista. El análisis se ha centrado en la observación del estado de la fibra. Para ello se han estudiado una serie de aspectos a nivel macroscópico: compactación, manipulación y tacto de la fibra. En ocasiones los haces de fibra permanecen separados, otras veces se enredan, o se unen para formar haces con un diámetro mayor. Cuando se habla de manipulación se hace referencia a la capacidad de la fibra para ser manejada sin fracturarse ni romperse.

1.4.1. Fibra virgen

Los haces de fibra sin tratar presentan un diámetro muy similar. A pesar de que al tratarse de una fibra de origen natural, con su variabilidad característica, se observa que los diámetros se encuentran dentro de un rango relativamente estrecho, teniendo haces más

gruesos que otros. De aquí se puede sacar la primera conclusión, los haces están formados por fibras más finas que se espera que se separen por efecto de los tratamientos químicos.

Por otro lado, a simple vista se ve que los haces de fibra son bastante uniformes, es decir, que el haz no se suele dividir en fibras más pequeñas, y no se ven fibras elementales desprendiéndose de la superficie del haz. A pesar de ello, al manipular la fibra, esta se puede separar en haces más finos.



Fotografía 3. Fibra virgen de platanera

A nivel microscópico se puede comprobar lo comentado anteriormente. Los bordes de la fibra parecen estar bastante limpios, en el sentido de no presentar irregularidades ni fibras elementales separándose del haz. Sin embargo, en ocasiones se puede observar cómo un haz de fibra se comienza a separar en haces más finos, cada uno de ellos formado a su vez por fibras más finas, en algunos casos, elementales.

Al centrar el estudio sobre la superficie de la fibra, se pueden observar las fibras elementales que forman el haz de fibras. El equipo de microscopía permite conocer el diámetro de estas fibras elementales y conocer así la relación que existe entre el diámetro del haz (129 - 229 μm) y el diámetro de la fibra elemental (11 - 17 μm). La fibra elemental representa aproximadamente el 8 % del diámetro del haz.

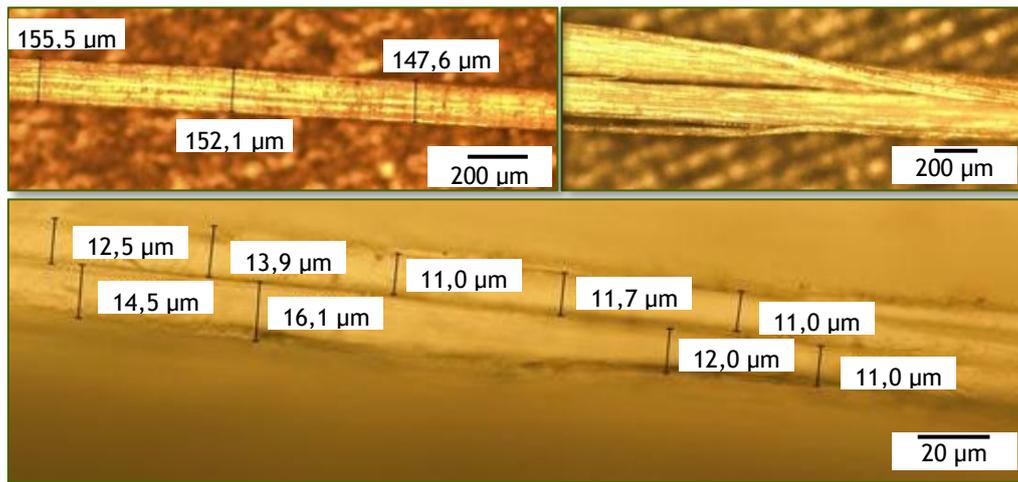


Figura 8. Superior: fotografía de la fibra de platanera virgen (izquierda), con medidas macroscópicas, alrededor de 150 μm (derecha); izquierda, fibra de platanera mostrando su separación en fibras más finas. Inferior, fibra de platanera virgen, enfocando una fibra elemental y sus medidas

Por otro lado, la superficie suele presentar una serie de marcas e irregularidades a lo largo de la superficie. Estas imperfecciones pueden derivar de la propia naturaleza de la fibra, de su manipulación o del proceso de extracción de la misma. Es importante tener en cuenta estas marcas, para no confundirlas con las marcas que aparezcan en la superficie como consecuencia del tratamiento.

1.4.2. Fibra tratada con NaOH

La fibra tratada con NaOH 0,1 N no se aglomera y se junta, sino que se ve bastante separada. Es fácil obtener un hilo de fibra simple, y, normalmente, son finos. Los bordes se ven, a simple vista, muy uniformes. En las primeras fotografías, el borde se ve recto, no se desprenden fibras del conjunto. Tampoco presenta ondulaciones ni un borde en forma de sierra, en general es bastante recto. No se observan diferencias significativas en la fibra debidas a este tratamiento.



Figura 9. Fibra de platanera tratada con NaOH 0,1 N durante 1h

Sin embargo, cuando el tratamiento empleado es el NaOH 1 N se puede observar que la fibra está bastante enrollada y pegada, formando un conjunto de haces. Por lo tanto, es difícil obtener un haz de fibras individual. Sin embargo, normalmente las fibras presentan un diámetro inferior que las fibras sin tratar. Parece que los bordes no están uniformes y se ven fibras que se separan. En las fotografías se ve cómo, efectivamente, hay muchas fibras finas, que pueden ser elementales, que se separan del haz de mayor tamaño. La superficie está compuesta por fibras muy finas. El tratamiento consigue, pues, la separación del haz de fibras en fibrillas individuales, y un aumento de la rugosidad de los bordes, lo que podría conseguir un mayor anclaje mecánico en el polímero.



Figura 10. Fibra de platanera tratada con NaOH 1 N durante 1h. Se observa que la fibra se encuentra pegada, formando haces más gruesos (izquierda). La fibra presenta bordes rugosos y fibras finas que se separan del haz de fibras (derecha).

1.4.3. Fibra tratada con MA

La fibra es muy fina y se separa con mucha facilidad. En las fotografías se ven los bordes limpios y alguna fibra que se empieza a desprender. La superficie no presenta características especiales, tiene las típicas marcas que pueden derivar de la manipulación, extracción o de la propia naturaleza de la fibra. Este tratamiento no parece conseguir modificación superficial alguna en la fibra, ni en cuanto a la rugosidad de los bordes ni respecto a la separación del haz de fibras en fibras individuales.

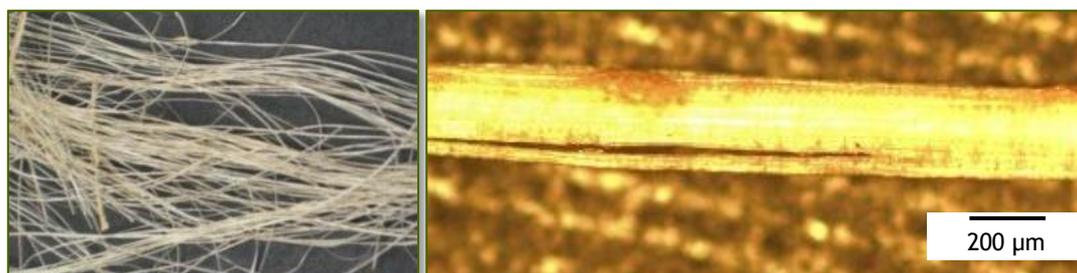


Figura 11. Fibra de platanera tratada con MA. Se han observado bordes lisos

2. Caracterización de la fibra de abacá

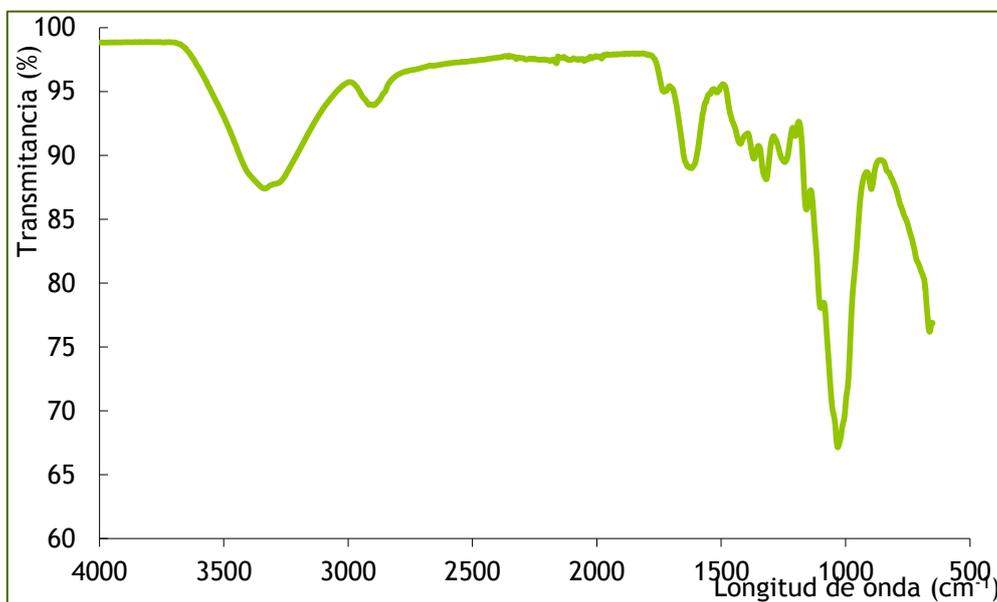
2.1. FTIR

2.1.1. Fibra virgen

El espectro FTIR de la fibra de abacá muestra las bandas de absorción características de los compuestos existentes en las fibras lignocelulósicas, y parece ser muy similar al que presenta la fibra de platanera, hecho obvio si se tienen en cuenta que ambas, además de ser agrofibras, se obtienen de especies de plantas que pertenecen a la misma familia.

Al igual que para la fibra de platanera, se realizaron varios espectros a cada tipo de fibra, si bien en las gráficas (para mayor claridad de las mismas) se representa una única curva ya que se obtienen siempre curvas muy similares entre sí en las repeticiones. El espectro que se puede observar en la siguiente gráfica corresponde a la fibra de abacá virgen y, como puede observarse, presenta una forma muy similar al obtenido para la fibra de platanera (en el apartado correspondiente, al final de este capítulo, se realiza la comparación entre ambos espectros).

En este espectro se observa de nuevo la banda de absorción entre 3700 y 3000 cm^{-1} correspondiente a la vibración de los enlaces O - H y al puente de hidrógeno formado entre grupos hidroxilo [1]. Este pico tiene su valor máximo a 3370 cm^{-1} .



Gráfica 16. Espectro FTIR de la fibra virgen de abacá

A continuación se observa otro pico a 2947 cm^{-1} que se corresponde con la banda característica de la vibración C - H de los grupos CH y CH₂ en los compuestos de celulosa y hemicelulosa [1]. A 1650 cm^{-1} existe otro pico de intensidad moderada correspondiente a la vibración C = O de grupos cetona o carbonilo, principalmente debidos a la lignina, aunque también pueden asociarse a ceras y pectinas. En la zona comprendida entre 1500 y 1200 cm^{-1} se observan varios picos seguidos: el pico a 1421 cm^{-1} se asocia a la vibración de los grupos simétricos CH₂ presentes en la celulosa [1, 2]. Alrededor de los 1450 cm^{-1} se encontraría el pico de vibración C = C de las estructuras aromáticas (debidas a la presencia de lignina en la fibra). En esta fibra, al igual que en la de platanera, este pico presenta una baja intensidad (se trata más bien de una inflexión en la curva obtenida), lo que podría indicar nuevamente que el contenido de lignina de la fibra en su superficie es relativamente bajo. A 1430 cm^{-1} se observa un pico de intensidad baja debido a la existencia del radical metoxi, que puede deberse a la presencia de hemicelulosa. Los picos a 1381 cm^{-1} y 1269 cm^{-1} corresponden a la vibración de los enlaces C - O en el grupo acetilo en la lignina y la hemicelulosa, respectivamente [2].

Los picos a 1381 cm^{-1} y 1335 cm^{-1} indican la vibración de los grupos C - H y C - O en los anillos aromáticos de los polisacáridos [7]. En torno a 1350 cm^{-1} se observan picos débiles debidos a los enlaces C - H. A 1225 cm^{-1} se observa el pico asociado a los enlaces C - O en compuestos aromáticos, de baja intensidad, y que iría asociado a la lignina. A 1165 cm^{-1} se observa la vibración del enlace C - O - C del esqueleto del anillo de la piranosa (constituyente de la hemicelulosa), con intensidad moderada.

A 1106 cm^{-1} existe un pico de intensidad alta debido a grupos C - OH, debidos probablemente a los grupos CH₂OH de las cadenas laterales de la celulosa y hemicelulosas. En torno a 1000 cm^{-1} se observa el pico de mayor intensidad (1038 cm^{-1}), debido a los enlaces C - OH de alcoholes secundarios, presentes tanto en las cadenas de celulosa, como de hemicelulosas y lignina [2].

En torno a 900 cm^{-1} se observa un pico muy débil correspondiente a enlaces C - H en grupos aromáticos, presentes en la estructura molecular de la lignina.

En resumen, el espectro FTIR de la fibra de abacá parece ser muy similar al obtenido para la fibra de platanera y, por tanto también, al obtenido para otras fibras vegetales en diferentes trabajos de investigación llevados a cabo por otros autores [2 - 4].

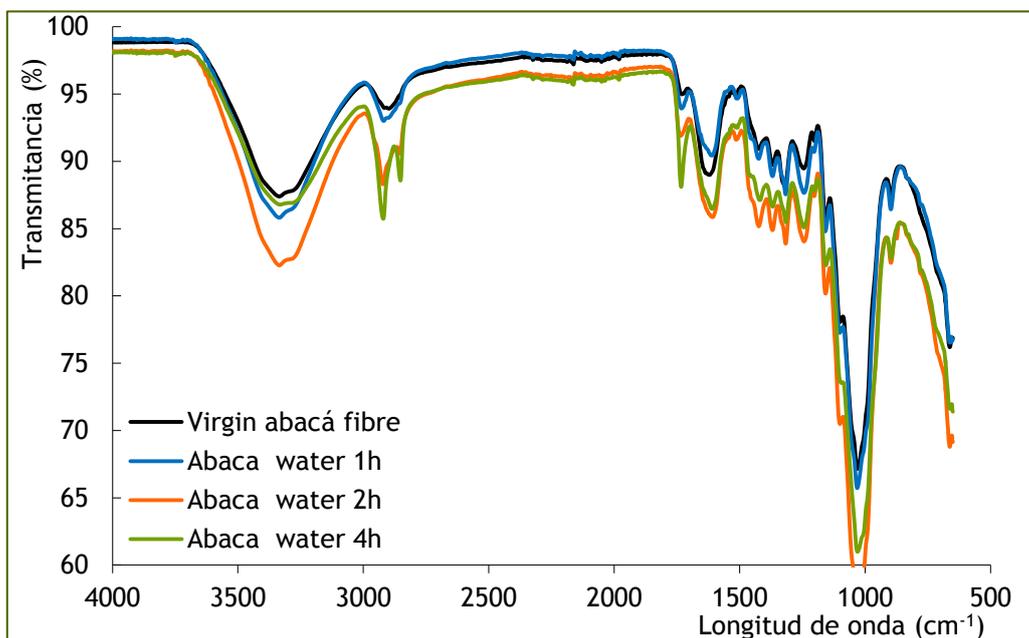
2.1.2. Fibra tratada con agua

Dado que existen ciertos compuestos en la fibra que son solubles en agua, como las pectinas, se realizaron varios tratamientos en agua a la fibra, con el fin de determinar si esto era suficiente para mejorar las propiedades de la fibra para su uso en la matriz polimérica.

Además, dado que también se realizaron tratamientos en soluciones alcalinas, el hecho de haber determinado el efecto producido por el agua permitiría determinar si las modificaciones ocurridas en dicho tratamiento eran debidas al NaOH o en parte al agua.

Los tratamientos se llevaron a cabo en diferentes condiciones, para determinar si se lograba una mayor disolución de los componentes indeseados por efecto de dichas condiciones.

Se ha observado que los tratamientos en agua bajo condiciones atmosféricas no han conseguido modificar en manera alguna la superficie de la fibra, en cuanto a composición, es decir, este tratamiento no afecta químicamente a la superficie de la fibra, tal y como puede observarse en el espectro que se muestra a continuación:



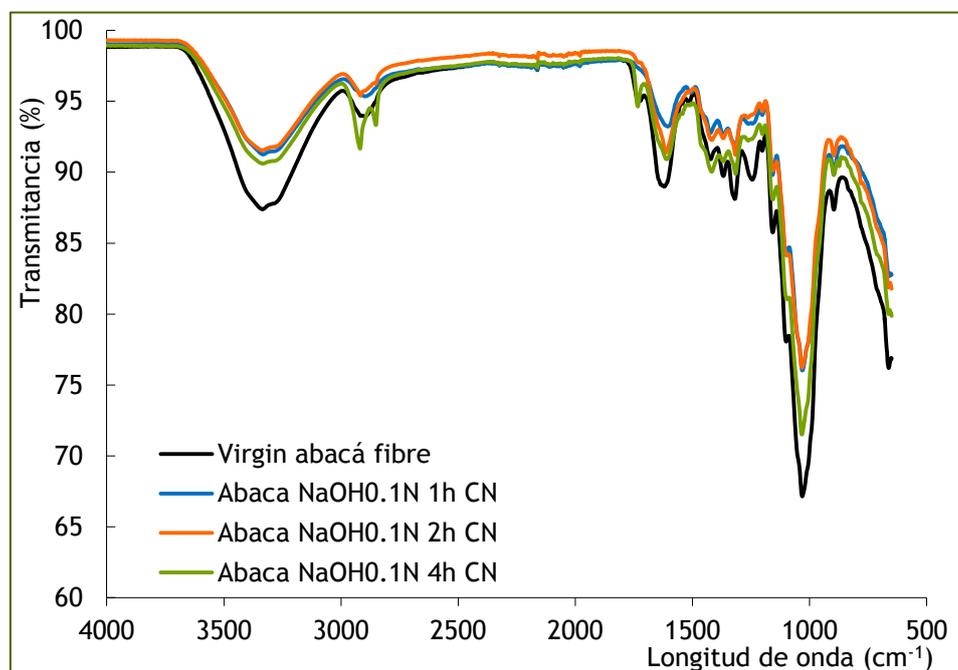
Gráfica 17. Espectros FTIR de la fibra de abacá tratada con agua en condiciones ambientales

Las fibras tratadas con agua a ebullición o a presión no logran tampoco ningún efecto, en cuanto a modificación química superficial de la fibra (los espectros realizados pueden consultarse en el anexo correspondiente a la caracterización de la fibra). Sin embargo, sí que se observa en el agua un color más oscuro cuanto se aumenta la severidad de las condiciones de tratamiento y/o el tiempo del mismo, lo que sí indicaría que existe una mayor disolución de los compuestos solubles en agua, por lo que la fibra podría presentar mejores propiedades para su empleo en matrices plásticas.

2.1.3. Fibra tratada con NaOH

A continuación se han agrupado en una misma gráfica los espectros obtenidos para el tratamiento de la fibra de abacá con una solución de NaOH 0,1 N en condiciones ambientales, durante diferentes periodos de tiempo. Se puede observar que las curvas obtenidas para los tratamientos de 1 y 2 horas están superpuestas, y que solo se observan diferencias respecto al de 4 horas en el pico situado en torno a 2500 cm^{-1} y a 1741 cm^{-1} ; el primero de ellos, y como ya se explicó en el caso de la fibra de platanera, no supone una diferencia real entre los espectros, pues se trata únicamente de un desdoblamiento de la señal a esa longitud de onda. El otro pico, que no se observa en los tratamientos de 1 y 2 horas, pero sí en la fibra virgen (es el pico que se atribuye a $\text{C} = \text{O}$ de ligninas y ceras). Realmente esta diferencia no se considera apreciable (parece más atribuible a algún tipo de interferencia que a un pico en sí; si se observa el otro espectro realizado a esta fibra, este pico no aparece, y las curvas de la fibra tratada con esta concentración en los diferentes tiempos están superpuestas).

Lo que sí se observa entonces, y como única diferencia entre la fibra tratada con esta solución de NaOH y la fibra de abacá virgen es la desaparición (o disminución en intensidad) del pico correspondiente a los enlaces $\text{C} = \text{O}$ de ligninas y ceras (en torno a 1740 cm^{-1}), lo que puede atribuirse a que estos compuestos se han disuelto en la solución cáustica. Se observa además una disminución de la intensidad del pico a 1269 cm^{-1} debido a enlaces $\text{C} - \text{O}$ en el grupo acetilo en la hemicelulosa.



Gráfica 18. Espectros FTIR obtenidos para la fibra de abacá tratada con NaOH 0,1 N en condiciones ambientales

Cuando la fibra se ha tratado con esta solución a su temperatura de ebullición (107 °C) se obtienen los mismos resultados que con la fibra tratada en condiciones ambientales, además de una disminución importante del pico a 1650cm^{-1} , atribuido a los enlaces C = O de grupos cetona o carbonilo, principalmente debidos a la lignina, aunque también pueden asociarse a ceras y pectinas, lo que parecería reforzar la idea de que la lignina y las ceras se eliminan, al menos en parte, con estos tratamientos, además de una disminución en la intensidad del pico atribuido a los enlaces C - O del grupo acetilo de la hemicelulosa. Con el tratamiento llevado a cabo a presión se observan estos mismos cambios, además de la desaparición del pico a 1269cm^{-1} debido a la disolución de las hemicelulosas. Las gráficas y las tablas correspondientes a estos ensayos pueden consultarse en el anexo I.

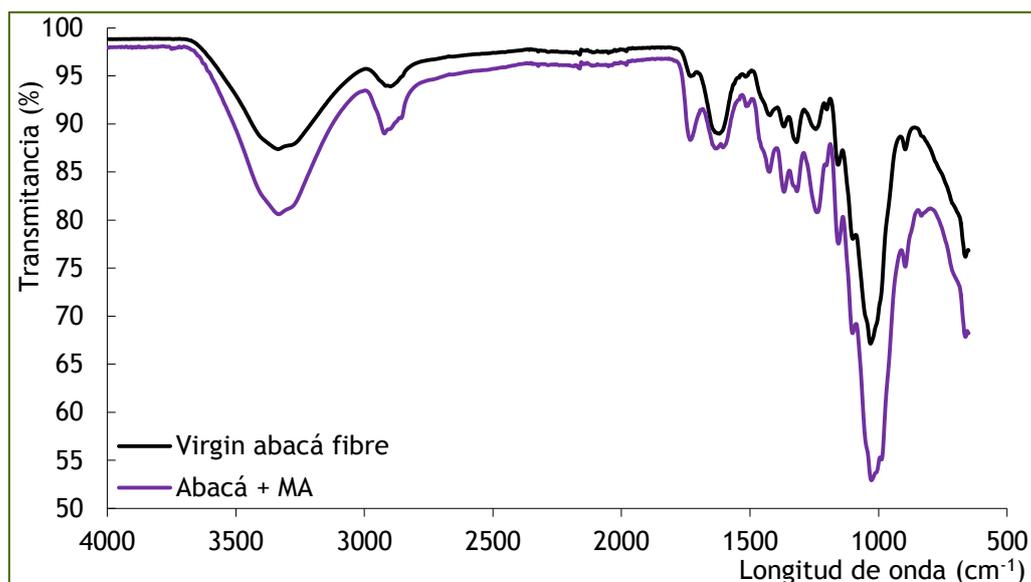
Para las tres condiciones de tratamiento ensayadas se ha observado que los tiempos a los que estos se han llevado a cabo no afectan a los resultados obtenidos, en lo referente a la modificación química superficial.

Por otra parte, no puede afirmarse que las condiciones de tratamiento influyan en la modificación química superficial, si bien sí parece que un aumento en la severidad del tratamiento consigue disminuir en mayor medida la intensidad de ciertos picos, atribuidos principalmente a la existencia de lignina en la fibra.

Como única diferencia entre los espectros obtenidos para las fibras tratadas con la concentración 0,1 N y las tratadas con NaOH 1 N y 4 N es la aparición de un pico a 1500cm^{-1} , atribuido a la formación de grupos ONa (en sustitución del grupo OH de la fibra por la introducción de Na, debido a la solución alcalina de tratamiento), cuando se aumenta la concentración de la solución de tratamiento, lo que podría significar que existe una disminución del carácter hidrofílico de la fibra, motivo por el cual se considera que la concentración que proporciona mejores resultados de las ensayadas es la 1 N.

2.1.4. Fibra tratada con MA

El espectro infrarrojo de la fibra tratada con anhídrido maleico muestra la aparición o mayor definición de un pico a 1745cm^{-1} (C = O por adición de MA a las cadenas de celulosa o hemicelulosa) como única diferencia respecto a la fibra sin tratar.



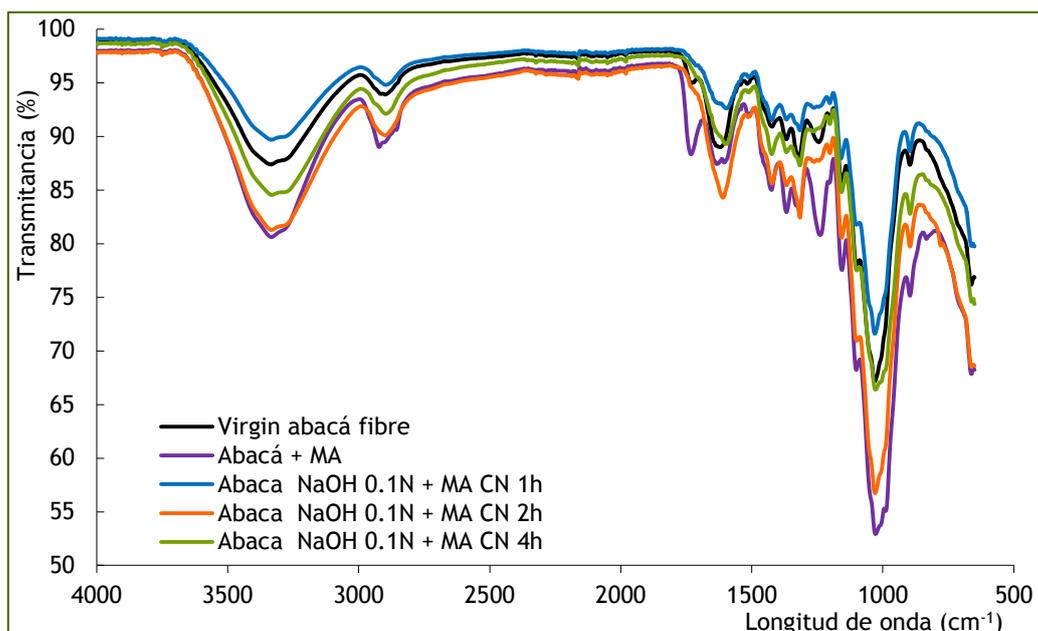
Gráfica 19. Espectro FTIR obtenido para la fibra de abacá tratada con MA

El espectro obtenido parece indicar que se ha producido la esterificación de la fibra con el anhídrido maleico, tal y como ya se explicó en el apartado de caracterización de la fibra de platanera (Figura 6).

Este tratamiento no parece presentar una modificación muy relevante, aunque sí es cierto que la modificación de la fibra mediante el maleico puede ser interesante ya que, al acoplarse sobre los grupos OH puede disminuir el carácter hidrofílico de la fibra.

2.1.5. Fibra tratada con NaOH + MA

El tratamiento con anhídrido maleico no parece afectar en gran medida a la superficie de la fibra, aunque sí aparece una inflexión a 1744 cm^{-1} en el espectro, debido a la aparición de enlaces C = O en las cadenas de celulosa y hemicelulosa. Nuevamente, no parece existir diferencias en los espectros debidas al tiempo de tratamiento o a las condiciones del mismo (ambientales, ebullición o presión). La única diferencia observada en el espectro se debe al acoplamiento del anhídrido maleico a las cadenas de celulosa y hemicelulosa. De resto no parecen existir más diferencias en el espectro por efecto del MA, presentando los espectros prácticamente el mismo aspecto que el realizado a las fibras tratadas con NaOH. Como ejemplo de lo anterior se muestra a continuación la Gráfica 20, que contiene los espectros obtenidos para la fibra tratada con NaOH 0,1 N + MA.



Gráfica 20. Espectros FTIR de la fibra de abacá tratada con NaOH 0,1 N + MA en condiciones ambientales

Se ha observado además que el tratamiento con anhídrido maleico logra el acoplamiento del mismo a las cadenas de celulosa.

2.1.6. Resumen análisis FTIR

No parece que existan diferencias entre la fibra sin tratar y la tratada con agua, ni en diferentes tiempos ni condiciones de tratamiento, por lo que, salvo que se obtenga algún parámetro positivo en alguna de las otras pruebas de caracterización, este tratamiento puede ser descartado. La realización de estas pruebas permite asegurar que las diferencias observadas en los espectros de las fibras tratadas con NaOH se deben a dicho compuesto, y no al efecto del agua.

Se puede concluir que el tratamiento con NaOH produce una disolución de la lignina y de parte de la hemicelulosa, así como de ceras y pectina presentes de manera natural en la fibra. Según lo observado en los espectros, con el incremento de la severidad del tratamiento no se consigue modificar la superficie de la fibra en mayor medida. En cuanto a concentración, la única diferencia observada es la aparición de una inflexión en la curva a 1500 cm^{-1} debida a la formación de grupos ONa en sustitución del grupo OH de la fibra, lo que podría significar una disminución del carácter hidrofílico de la fibra.

El espectro infrarrojo de la fibra tratada con anhídrido maleico muestra, como única diferencia respecto a la fibra sin tratar, la aparición o mayor definición de un pico a 1745cm^{-1} ($\text{C} = \text{O}$ por adición de MA a las cadenas de celulosa o hemicelulosa). Este tratamiento podría suponer también la disminución del carácter hidrofílico de la fibra por el acoplamiento del anhídrido maleico a los grupos OH de la fibra. Los espectros obtenidos para los tratamientos con $\text{NaOH} + \text{MA}$ no consiguen ninguna modificación adicional a las ocurridas en el tratamiento alcalino, salvo la aparición de un pico indicativo de grupos $\text{C} = \text{O}$ por adición del anhídrido maleico a las cadenas de hidratos de carbono de la fibra.

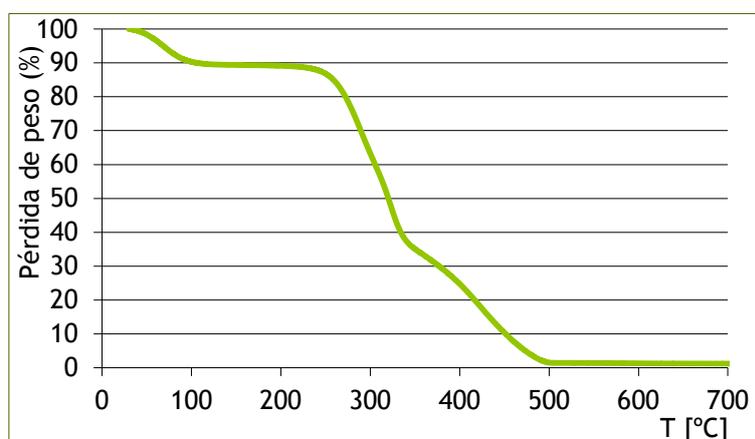
2.2. Estabilidad térmica

Se realizaron ensayos dinámicos e isotérmicos a las fibras de abacá tratadas, para determinar cuál de los tratamientos proporciona mayor estabilidad térmica. Dado el largo tiempo necesario para llevar a cabo estos ensayos, se optó por llevar a cabo inicialmente los ensayos de la fibra tratada durante 1 y 4 horas; al no observarse diferencias significativas entre ambas series, han podido obviarse los ensayos de la fibra tratada durante 2 horas.

2.2.1. Ensayos dinámicos

2.2.1.1. Fibra virgen

Se observa en la siguiente gráfica que la temperatura onset de degradación para esta fibra se sitúa próxima a los $270\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que la temperatura de inicio de la degradación se sitúa alrededor de los $240\text{ }^{\circ}\text{C}$. La temperatura a la que se ha obtenido el pico de máxima degradación es de $320\text{ }^{\circ}\text{C}$.

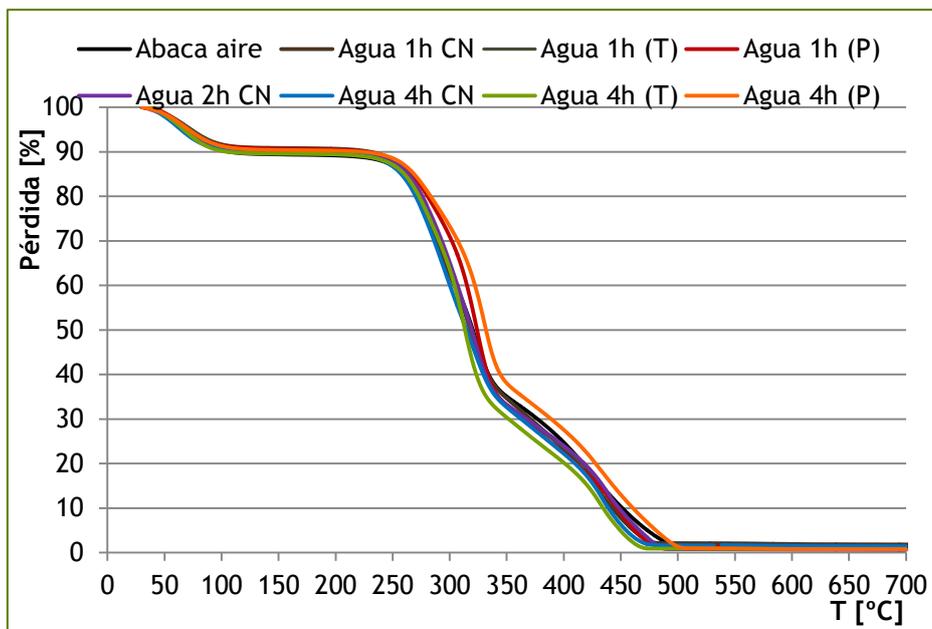


Gráfica 21. Curva TGA obtenida para la fibra de abacá virgen en aire

La forma de la curva obtenida es bastante similar a la observada para la fibra de platanera, debido a que ambas fibras poseen una composición química similar. Se producen dos pérdidas de peso importante, a parte de la inicial, debida a la humedad de la fibra. La primera se produce entre 270 y 340 ° C y se debe a la degradación de la hemicelulosa, mientras que la segunda, de 340 a 500 °C, rango de temperaturas en el que se produce la degradación térmica de la lignina.

2.2.1.2. Fibra tratada con agua

Tal y como ya se explicó, se realizaron diferentes tratamientos con agua para averiguar si la eliminación de los compuestos solubles en agua existentes en la fibra mejoraba sus características para ser empleadas en el proceso de rotomoldeo. No se observa que los tratamientos con agua supongan mejora alguna en lo referente al comportamiento térmico de la fibra, tal y como puede apreciarse en la siguiente gráfica.



Gráfica 22. Curvas TGA obtenidas para la fibra de abacá tratada con agua en atmósfera de aire

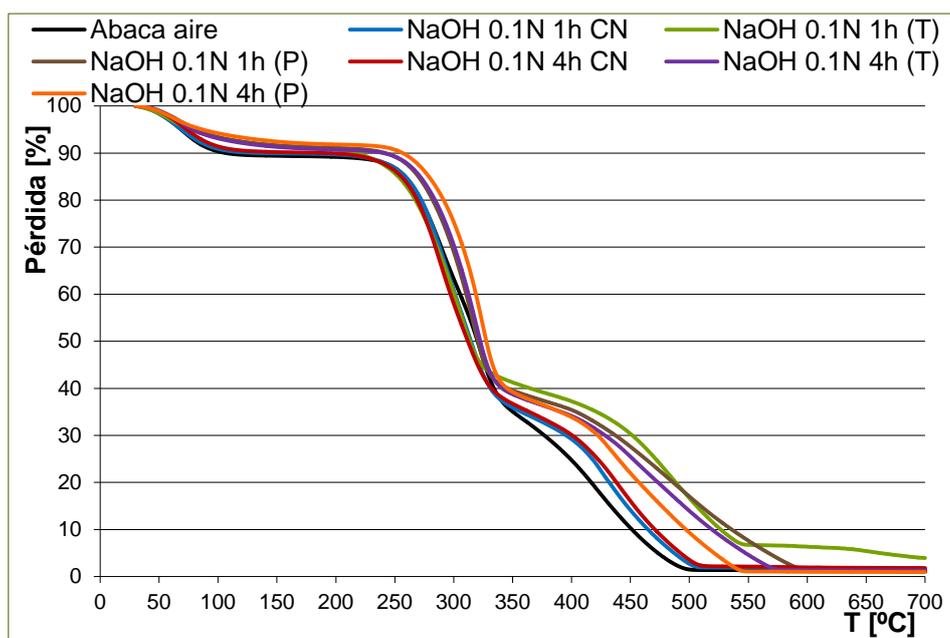
Los datos numéricos extraídos de la gráfica anterior pueden ser consultados en el anexo I, y permiten verificar que no existen diferencias apreciables entre la fibra de abacá virgen y la tratada en agua, salvo por el aumento de la temperatura onset en el caso de los tratamientos a presión. Se concluye, pues, que la fibra de abacá tratada en agua no presenta diferencias en cuanto a estabilidad térmica respecto a la fibra de abacá virgen. Esto significa que las sustancias disueltas en el agua (que le dan una coloración amarillenta) no afectan al comportamiento térmico de la fibra.

En el caso de la fibra de abacá tratada con agua + MA, las curvas obtenidas muestran que existe un aumento de las temperaturas de degradación. Si se compara estas curvas con la obtenida para la fibra tratada únicamente con MA, se aprecia que el tratamiento combinado de agua + MA proporciona temperaturas onset más elevadas, si bien las temperaturas de inicio de degradación no presentan diferencias en ninguno de los tratamientos.

Se puede, pues, concluir que los tratamientos con agua o con agua + MA modifican únicamente la temperatura onset y la de pico, pero no la de inicio de la degradación (left limit), que, como ya se comentó, es la que se considera más relevante.

2.2.1.3. Tratamientos con NaOH

En el caso de los tratamientos con la solución NaOH 0,1 N se logra modificar la estabilidad térmica de la fibra. En la Gráfica 23 se observa que a mayor severidad del tratamiento se obtiene una mayor estabilidad de la fibra.



Gráfica 23. Curvas TGA obtenidas para la fibra tratada con NaOH 0,1 N

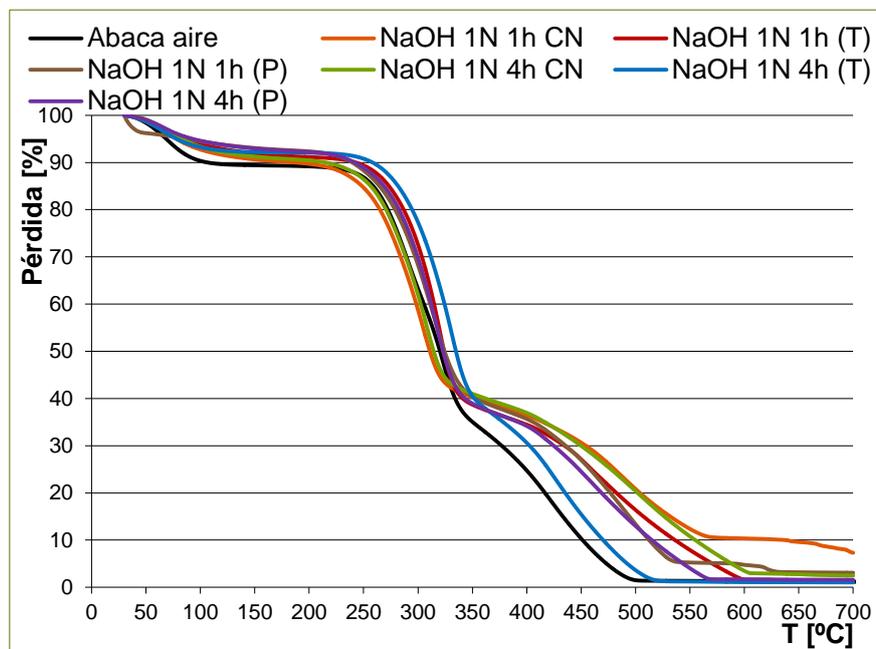
Tal y como se observa en la gráfica correspondiente y en los valores recogidos en la tabla siguiente, los mejores resultados se obtienen con el tratamiento a presión, no existiendo diferencias significativas debidas a los tiempos de tratamiento ensayados. Para los tratamientos con NaOH 0,1 N + MA parece observarse este mismo efecto.

Los valores numéricos muestran, de nuevo, que el tiempo de tratamiento no parece modificar los resultados obtenidos, y que es el tratamiento a presión el que logra mejores resultados. La combinación de tratamientos NaOH (P) + MA genera una fibra más estable que la fibra tratada únicamente con MA.

Tabla 10. Temperaturas de degradación, en °C, obtenidas para la fibra de platanera con los tratamientos en NaOH 0,1 N

	Left limit	Onset	Pico
Fibra virgen	220	260	322
NaOH 0,1 N 1h CN	220	260	290
NaOH 0,1 N 1h (T)	210	260	303
NaOH 0,1 N 1 h (P)	230	290	316
NaOH 0,1 N 4h CN	220	260	288
NaOH 0,1 N 4h (T)	240	290	320
NaOH 0,1 N 4h (P)	240	300	324

Por otro lado, cuando se aumenta la concentración de la disolución de tratamiento hasta 1 N, se logra en todos los casos una mejora de la estabilidad térmica de la fibra.



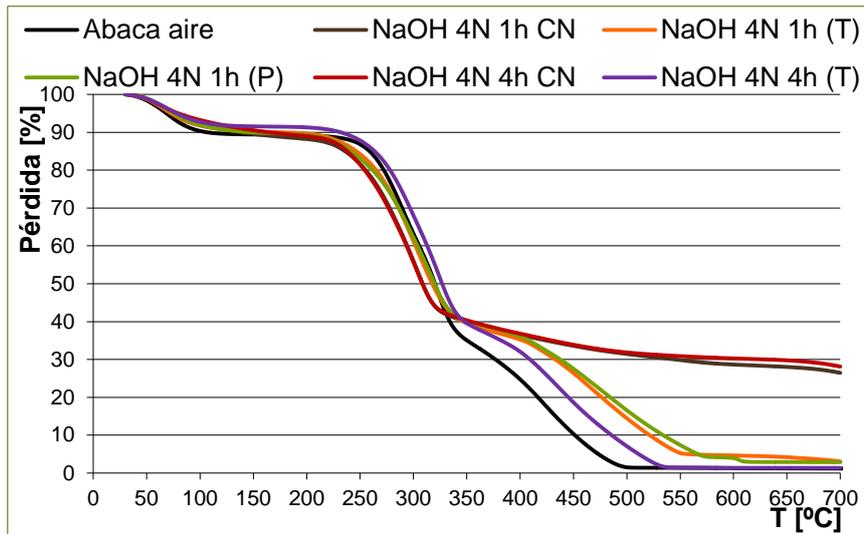
Gráfica 24. Curvas TGA de la fibra de abacá tratada con NaOH 1 N

Según lo observado en la Gráfica 24 y en la siguiente tabla, no se logran mejoras significativas en los resultados por efecto del tiempo de tratamiento, si bien sí parecen aumentar ligeramente las temperaturas de degradación como consecuencia del tratamiento alcalino. El tratamiento con NaOH 1 N + MA no parece lograr ninguna mejora respecto al tratamiento con NaOH 1 N.

Tabla 11. Temperaturas de degradación, en °C, para la fibra de platanera tratada con NaOH 1 N

	Left limit	Onset	Pico
Fibra virgen	220	260	322
NaOH 1 N 1h CN	220	270	303
NaOH 1 N 1h (T)	230	290	319
NaOH 1 N 1 h (P)	220	280	314
NaOH 1 N 4h CN	210	270	306
NaOH 1 N 4h (T)	240	300	329
NaOH 1 N 4h (P)	240	300	330

Las fibras tratadas con la solución NaOH 4 N presentan una mayor estabilidad de la fibra a altas temperaturas, ya que el porcentaje de residuos al final del ensayo aumenta bastante, desde menos de un 5 % para la fibra virgen hasta cerca del 30 % para la fibra tratada con la solución de NaOH 4 N en condiciones ambientales. Este resultado puede ser debido a un aumento en el contenido inorgánico de la fibra, por efecto del NaOH sobre la misma. Sin embargo, se observa también cómo la fibra tratada con NaOH 4 N presenta menor temperatura de inicio de degradación, hecho que puede resultar perjudicial para el procesado por rotomoldeo de la fibra.



Gráfica 25. Curvas TGA de la fibra de abacá tratada con NaOH 4 N

Los hechos resaltados en la observación de la gráfica anterior quedan confirmados al extraer las temperaturas de degradación de cada gráfica (Tabla 12). De nuevo, el tratamiento combinado con el anhídrido maleico (NaOH 4 N + MA) no parece lograr ninguna mejora respecto al tratamiento alcalino a esta misma concentración.

Tabla 12. Temperaturas de degradación, en °C, obtenidas para la fibra de platanera con los tratamientos en NaOH 4 N

	Left limit	Onset	Pico
Fibra virgen	220	260	322
NaOH 4 N 1h CN	210	260	300
NaOH 4 N 1h (T)	220	270	300
NaOH 4 N 1 h (P)	220	270	314
NaOH 4 N 4h CN	210	260	300
NaOH 4 N 4h (T)	210	270	323

2.2.1.4. Resumen ensayos dinámicos de abacá en atmósfera de aire

No se ha observado en estos ensayos que el tiempo de tratamiento sea una variable a tener en cuenta, al no observarse diferencias significativas entre los tratamientos a 1 h y 4 h. Por este motivo, y dado que se comprobó que no existían diferencias entre dichos tiempos de tratamiento, no se ha sometido a estas pruebas a las muestras tratadas durante dos horas.

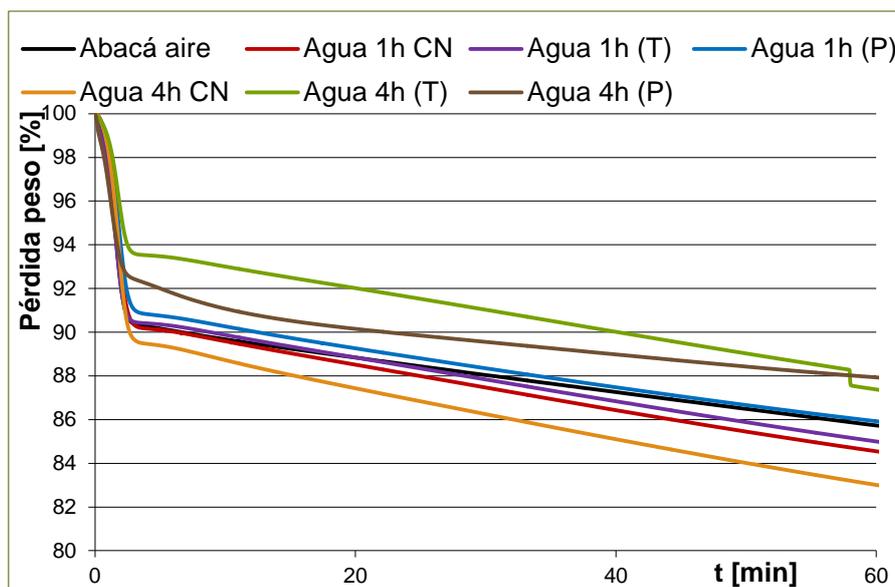
Los tratamientos combinados con anhídrido maleico no suponen mejora alguna respecto al tratamiento previo realizado. El tratamiento de la fibra únicamente con el MA aumenta las temperaturas de degradación, si bien los tratamientos alcalinos logran mejores resultados.

Los tratamientos con agua no logran una modificación apreciable en las temperaturas de degradación, lo que permite afirmar que las modificaciones observadas para las fibras alcalinizadas son debidas al NaOH.

2.2.2. Ensayos isotérmicos

2.2.2.1. Tratamientos con agua

Los tratamientos de la fibra de abacá en agua no logran disminuir la pérdida de peso al final del ensayo. Sí parece existir una reducción en la pérdida de peso a 105 °C, si bien no puede atribuirse a una mayor estabilidad térmica de la fibra, sino que puede deberse a que la fibra tuviera menor contenido en humedad, por haberse secado durante más tiempo o con menor humedad ambiental.



Gráfica 26. Curvas isotérmicas obtenidas para la fibra de abacá tratada con agua

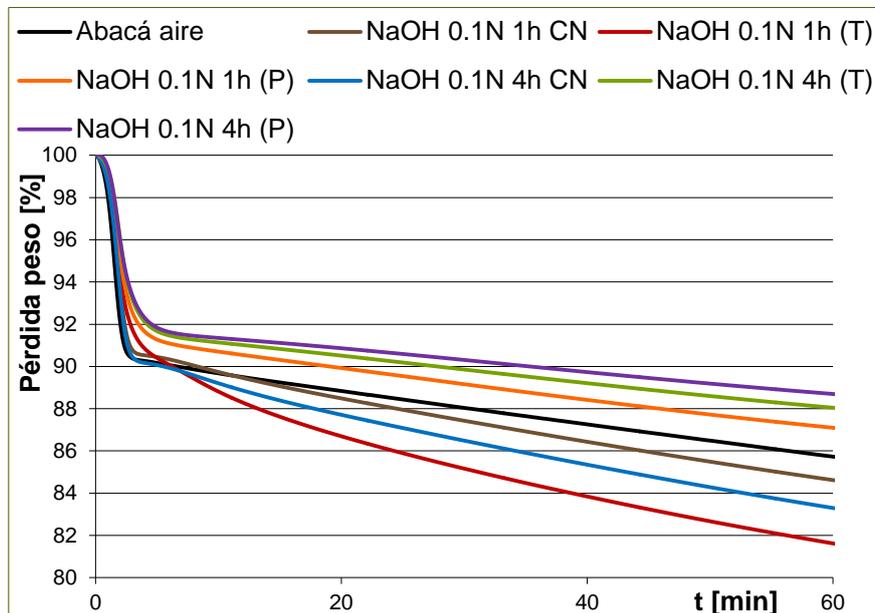
La pérdida de peso de la fibra virgen al final del ensayo se sitúa en torno al 14,6 %, con una pérdida por humedad del 5,6 %. Los resultados inferiores se obtienen para la fibra tratada durante 4h a ebullición (2,9 % y 13,4 %, respectivamente). Este tratamiento logra mejores resultados que el de anhídrido maleico.

Tabla 13. Resumen de la pérdida de peso de la fibra de abacá tratada con agua ocurrida en los ensayos isotérmicos a 105 °C y al final del ensayo a 220 °C, en atmósfera de aire

	Pérdida de peso a 105 °C (%)	Pérdida total de peso (%)
Fibra virgen	5,57	14,56
Agua 1h CN	4,50	15,77
Agua 1h (T)	5,76	15,32
Agua 1h (P)	3,85	14,34
Agua 4h CN	4,55	12,63
Agua 4h (T)	2,90	13,36
Agua 4h (P)	5,65	13,14

2.2.2.2. Tratamientos con NaOH

El tratamiento con NaOH 0,1 N logra aumentar significativamente la estabilidad térmica de la fibra, pues se logra pasar del 5,6 % y 14,6 % de pérdida a 105 °C y al final del ensayo, a 2,4 % y 11,5 % respectivamente, para el tratamiento con NaOH 0,1 N 1h (P) + MA.



Gráfica 27. Curvas isotérmicas de la fibra de abacá tratada con NaOH 0,1 N

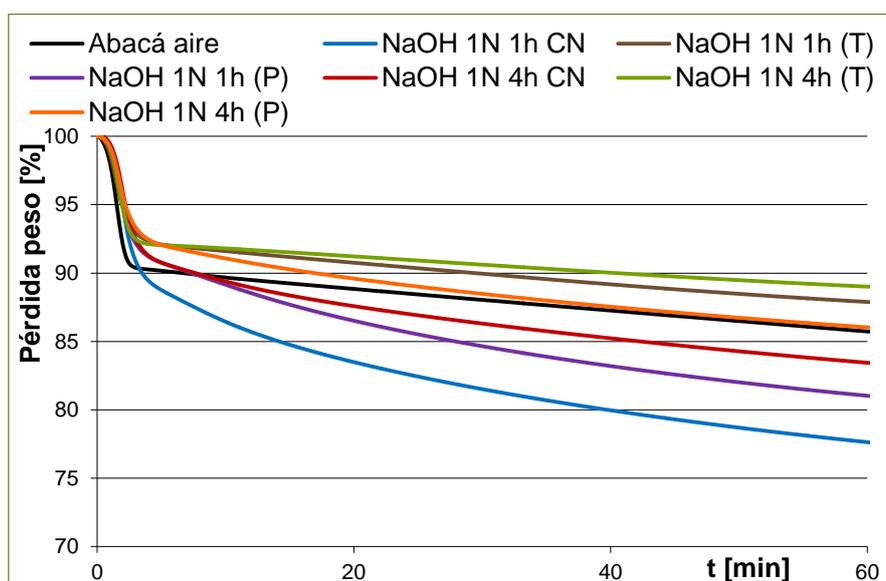
Nuevamente no parece observarse diferencias significativas debidas al tiempo de tratamiento. Sin embargo, en esta ocasión sí se logran mejores resultados con el incremento

de la severidad de operación, es decir, se logran los mejores resultados con los tratamientos a presión. Se logra disminuir la pérdida de peso al final del ensayo desde 14,6 % para la fibra virgen hasta 11,5 % con el tratamiento con NaOH 0,1 N 4 h (P).

Tabla 14. Resumen de la pérdida de peso de la fibra de abacá tratada con NaOH 0,1 N ocurrida en los ensayos isotérmicos a 105 °C y al final del ensayo a 220 °C, en atmósfera de aire

	Pérdida de peso a 105 °C (%)	Pérdida total de peso (%)
Fibra virgen	5,57	14,56
NaOH 0,1 N 1h CN	3,86	15,70
NaOH 0,1 N 1h (T)	3,75	18,75
NaOH 0,1 N 1 h (P)	3,04	13,13
NaOH 0,1 N 4h CN	4,03	17,06
NaOH 0,1 N 4h (T)	2,29	12,15
NaOH 0,1 N 4h (P)	2,38	11,47

Sin embargo, al aumentar la concentración de la solución de tratamiento se aprecian mayores diferencias entre las diferentes series de fibra tratada con NaOH 1 N debidas a las condiciones de tratamiento. Los mejores resultados se obtienen en este caso para la fibra tratada a ebullición, sin existir demasiadas diferencias entre el tratamiento durante 1 h y 4 h.



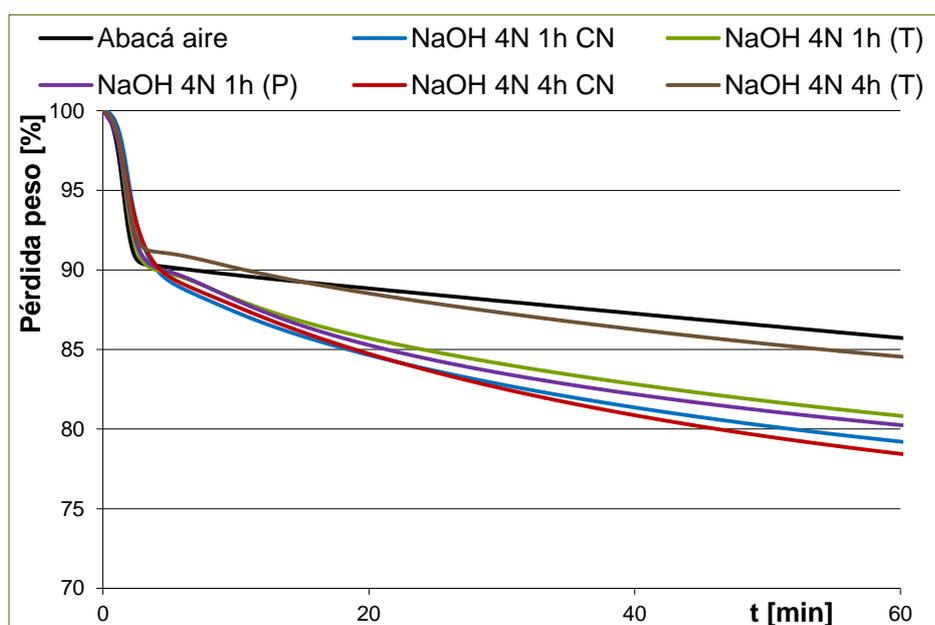
Gráfica 28. Curvas isotérmicas de la fibra de abacá tratada con NaOH 1N

La fibra tratada con NaOH 1 N + MA presenta comportamientos más similares, estando más próximas las curvas entre sí. El mejor comportamiento vuelve a darse para la fibra tratada previamente con la solución alcalina a ebullición. En esta ocasión no parece que existan diferencias debidas a las condiciones de tratamiento, y las condiciones del mismo tampoco aparentan tener una influencia importante.

Tabla 15. Resumen de la pérdida de peso de la fibra de abacá tratada con NaOH 1 N ocurrida en los ensayos isotérmicos a 105 °C y al final del ensayo a 220 °C, en atmósfera de aire

	Pérdida de peso a 105 °C (%)	Pérdida total de peso (%)
Fibra virgen	5,57	14,56
NaOH 1 N 1h CN	2,93	22,74
NaOH 1 N 1h (T)	3,86	12,31
NaOH 1 N 1 h (P)	2,99	19,31
NaOH 1 N 4h CN	2,23	16,86
NaOH 1 N 4h (T)	3,28	11,15
NaOH 1 N 4h (P)	2,68	14,21

La fibra modificada químicamente mediante el tratamiento con NaOH 4 N presenta, en general, mayores pérdidas de peso que la fibra virgen, lo que podría indicar que este tratamiento es demasiado severo, llegando a degradarla, tal y como ya se explicó en el apartado de los análisis dinámicos.



Gráfica 29. Curvas isotérmicas de la fibra de abacá tratada con NaOH 4 N

La disminución de la estabilidad térmica de la fibra ha quedado patente también durante el tratamiento de la fibra, pues cuando se trató la fibra con NaOH 4 N (P) durante cuatro horas la fibra se degradó por completo, obteniéndose una pasta al final del tratamiento y no fibra.

Tabla 16. Resumen de la pérdida de peso de la fibra de abacá tratada con NaOH 4 N ocurrida en los ensayos isotérmicos a 105 °C y al final del ensayo a 220 °C, en atmósfera de aire

	Pérdida de peso a 105 °C (%)	Pérdida total de peso (%)
Fibra virgen	5,57	14,56
NaOH 4 N 1h CN	2,78	21,12
NaOH 4 N 1h (T)	4,39	19,48
NaOH 4 N 1 h (P)	4,15	20,05
NaOH 4 N 4h CN	3,43	21,92
NaOH 4 N 4h (T)	3,70	15,73

2.2.2.3. Resumen de resultados isotérmicos

Según los resultados obtenidos, puede concluirse que los mejores tratamientos son los alcalinos con una concentración 0,1 N a presión o 1 N a ebullición, aunque, en función del tipo de pieza a fabricar y, por tanto, del tiempo de ciclo necesario para fabricarla, es decir, del tiempo que vaya la fibra a estar sometida a las temperaturas de proceso podría seleccionarse el mejor tratamiento, teniendo en cuenta los resultados obtenidos de los ensayos dinámicos.

Además, se ha vuelto a confirmar que los tratamientos en agua no aportan ninguna modificación a la fibra, y que el efecto del tratamiento con anhídrido maleico es bastante limitado, tanto para la fibra virgen como para la fibra tratada previamente con NaOH.

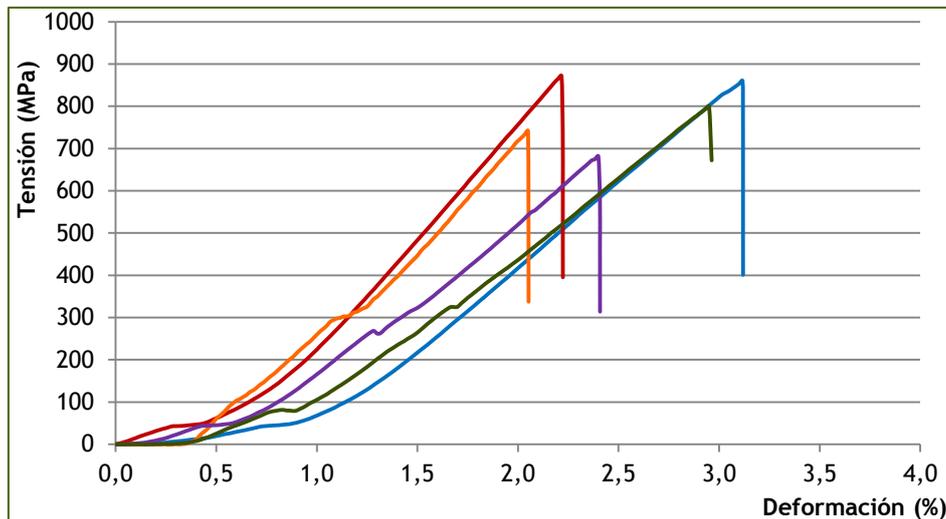
Estos resultados son consistentes con los obtenidos en los ensayos dinámicos, por lo que se puede concluir que los tratamientos con NaOH 0,1 N (P), NaOH 1 N (T) y NaOH 1 N (P) son los que aportan mejores resultados.

2.3. Ensayos mecánicos

De la misma forma que para las fibras de platanera, se llevaron a cabo ensayos mecánicos de tracción de fibras de abacá, con diferentes tratamientos ensayados, para establecer sus propiedades mecánicas y la existencia o no de variación en las propiedades mecánicas de la fibra como consecuencia de dichos tratamientos.

2.3.1. Fibra virgen

Para la fibra de abacá se ha obtenido una tensión a rotura de 219 ± 114 MPa y un módulo elástico de $7,6 \pm 2,0$ GPa. Aunque no se representa en las siguientes gráficas, las rectas calculadas para la obtención del módulo elástico se ajustan bastante bien a las curvas obtenidas, obteniéndose en todos los casos coeficientes de correlación (R) superiores a 0,976.



Gráfica 30. Curvas tensión - deformación obtenidas para la fibra de abacá

En este caso, al contrario que con la fibra de platanera, la dispersión de los datos, sobre todo de la resistencia a tracción, son bastante elevadas. Esto puede deberse, en parte, a que se trata de muestras vegetales (hecho que de por sí ya supone que se esperara una dispersión bastante elevada) y, además, al hecho de que las fibras ensayadas no presentan una geometría regular, es decir, no todas las fibras (ni siquiera una misma fibra) presentan la misma sección (ni en cuanto a dimensiones ni en cuanto a forma, siendo en algunas zonas de sección más bien rectangular y en otras circular). Este fenómeno no se observaba en la fibra de platanera, que presentaba siempre una sección prácticamente circular, aunque con diámetros variables.

Además, la variabilidad en el tamaño de las fibras es muy superior al caso de la fibra de platanera, lo que también podría hacer aumentar la dispersión de los datos, y disminuir la media de dichos parámetros.

2.3.2. Fibra tratada con agua

La siguiente tabla es un resumen de las propiedades mecánicas obtenidas en los ensayos de tracción de la fibra tratada con agua durante diferentes periodos de tiempo y en diferentes condiciones:

Tabla 17. Propiedades mecánicas calculadas para la fibra de abacá tratada con agua

	Tensión (MPa)		Módulo elástico (GPa)	
	Media	Desviación	Media	Desviación
Fibra virgen	219	114	7,6	2,0
Agua 1h CN	742	113	26,2	11,0
Agua 1h (T)	627	168	19,4	5,2
Agua 1h (P)	601	184	20,7	4,2
Agua 2h CN	664	201	20,5	3,2
Agua 2h (T)	619	63	19,3	2,9
Agua 2h (P)	627	161	21,6	4,4
Agua 4h CN	578	97	22,1	3,4
Agua 4h (T)	808	98	23,8	2,9
Agua 4h (P)	711	181	34,8	9,5

La fibra tratada a ebullición muestra valores aparentemente inferiores que los obtenidos para la fibra sumergida en agua durante el mismo tiempo (1 y 2 horas) en condiciones atmosféricas. Ocurre lo mismo para la fibra tratada a presión. Sin embargo, para la fibra tratada durante cuatro horas parece existir un aumento de las propiedades mecánicas con el aumento de la severidad del tratamiento.

En las curvas tensión - deformación obtenidas para la fibra tratada con agua parece observarse una menor dispersión que las obtenidas para la fibra sin tratar, con valores además superiores a esta. Este hecho puede deberse a que, realmente, no se esté modificando mediante este tratamiento las propiedades mecánicas de la fibra de abacá pero sí a que se esté modificando los parámetros geométricos de la misma; este hecho era observable al realizar las mediciones del diámetro de las fibras, en los que se observaba que las fibras de abacá tratadas con agua presentan mayor uniformidad en cuanto a sus dimensiones (medida y geometría) que la fibra virgen. Por tanto, a la vista de estos ensayos se ha concluido que el tratamiento con agua no modifica las propiedades mecánicas de la

fibra de abacá a tracción y se tomará los valores obtenidos de estos ensayos como valor medio de las propiedades mecánicas de la fibra de abacá a tracción.

2.3.3. Fibra tratada con NaOH

La fibra tratada con NaOH presenta mejores propiedades que la fibra virgen de abacá. Sin embargo, si se tiene en cuenta lo explicado en el epígrafe anterior, sí parece observarse una cierta disminución en las propiedades mecánicas, si bien se realizará el análisis estadístico de todas las muestras antes de afirmar este hecho.

Tabla 18. Propiedades mecánicas calculadas para la fibra de abacá tratada con NaOH

	Tensión (MPa)		Módulo elástico (GPa)	
	Media	Desviación	Media	Desviación
Fibra virgen	219	114	7,6	2,0
NaOH 0,1N 1h CN	734	69	19,4	2,0
NaOH 0,1N 1h (T)	304	94	21,0	4,0
NaOH 0,1N 1h (P)	619	157	27,1	3,7
NaOH 0,1N 4h CN	587	139	34,0	11,1
NaOH 0,1N 4h (T)	649	111	28,9	3,5
NaOH 0,1N 4h (P)	354	111	33,0	9,7
NaOH 4N 1h CN	619	63	19,3	2,9
NaOH 4N 1h (T)	627	95	14,9	7,6
NaOH 4N 1h (P)	784	124	9,5	3,6
NaOH 4N 4h CN	394	68	9,5	1,7
NaOH 4N 4h (T)	203	118	8,8	2,4

Pues observarse una cierta tendencia de disminución de las propiedades con el incremento de la severidad del tratamiento (condiciones o concentración del mismo), si bien no parecen existir diferencias significativas debidas al tiempo de tratamiento.

La fibra tratada con la solución de NaOH 4 N a ebullición durante 4 h muestra las menores propiedades mecánicas de todas las ensayadas, lo que podría significar que la fibra ya se ha degradado de manera importante (de hecho, y como ya se ha comentado, la fibra tratada con NaOH 4N durante 4 h a presión no pudo ser ensayada por haberse deshecho durante el tratamiento, formándose una pasta).

2.3.4. Fibra tratada con MA

Estas muestras, a pesar de haberse preparado, no se ensayaron en su totalidad. Lo que se decidió hacer fue ensayar los tratamientos más extremos, es decir, para el caso de los tratamientos con agua los llevados a cabo durante 1 y 4 horas, en condiciones ambientales y a presión. Los tratamientos con NaOH y MA no se ensayaron mecánicamente por las mismas razones y debido, además, a que sí se realizó este ensayo para las fibras de platanera, con lo que ya se conoce el efecto del tratamiento combinado de NaOH y MA sobre las propiedades de la fibra (el MA no tiene efecto sobre el módulo elástico de la fibra tratada con NaOH y solo modifica la tensión a rotura de la fibra tratada con NaOH 4N bajo presión, disminuyéndolo notablemente).

Tabla 19. Propiedades mecánicas calculadas para la fibra de abacá tratada con agua + MA

	Tensión (MPa)		Módulo elástico (GPa)	
	Media	Desviación	Media	Desviación
Fibra virgen	219	114	7,6	2,0
MA	890	226	34,6	9,8
Agua 1h CN + MA	918	151	31,4	5,9
Agua 1h (P) + MA	614	165	21,8	6,8
Agua 4h CN + MA	899	226	28,5	5,8
Agua 4h (P) + MA	552	217	22,6	7,5

Se observa en este caso el comportamiento descrito anteriormente, es decir, la disminución de las propiedades mecánicas de la fibra con el incremento de la severidad del mismo.

2.3.5. Análisis estadístico del comportamiento mecánico de fibras de abacá

De la misma forma que para la fibra de platanera, se realizó un análisis Anova a los resultados obtenidos de los ensayos mecánicos de las fibras de abacá. Se puede observar que la dispersión de los datos es, en general, bastante elevada. Además, hay ciertas series de muestras que presentan menor tensión a rotura que la fibra virgen (las fibras tratadas con NaOH en condiciones rigurosas), mientras que otras parecen mostrar un mayor valor en dicha propiedad.

Mediante el estudio estadístico realizado se puede concluir que no existen diferencias significativas en el comportamiento mecánico de las fibras tratadas en agua. Además, parecen no existir diferencias entre los tratamientos con agua y agua seguida de anhídrido maleico (MA), en las diferentes condiciones, y tampoco hay diferencias entre los diferentes

tratamientos con agua (diferentes tiempos, condiciones atmosféricas, temperatura y presión, y tratamientos de agua seguidos por MA) y el tratamiento de la fibra únicamente con MA. Sin embargo, sí existen diferencias entre la fibra tratada con agua y la fibra virgen.

En cuanto a los tratamientos con sosa cáustica, se concluye que, para una misma concentración y tiempo de tratamiento, las condiciones del mismo (normales, temperatura o presión) no supone cambio alguno en las propiedades mecánicas, es decir, tratar la fibra de abacá con una solución de una determinada concentración (hasta 4 N) durante un tiempo determinado (hasta 4 horas) proporciona los mismos resultados si dicho tratamiento se lleva a cabo en condiciones atmosféricas, en ebullición o a presión. En cuanto al tiempo de tratamiento, para una misma concentración y condiciones de tratamiento, se observa que este tampoco afecta a la tensión de rotura de la fibra. Sin embargo, respecto a las concentraciones sí se observan diferencias significativas en las propiedades mecánicas.

La tabla siguiente muestra, como resumen, los valores medios de módulo elástico y tensión a rotura de las diferentes series (simplificada, en función del estudio estadístico se han agrupado aquellas series que poseen propiedades similares, calculando el valor medio de dichas series):

Tabla 20. Resumen de las propiedades mecánicas calculadas para la fibra de abacá

	Resistencia a rotura (MPa)	Módulo elástico (GPa)
Fibra virgen	219	7,6
Agua (todas las variantes) y MA	703	24,8
NaOH 0,1 N	541	27,2
NaOH 4 N	484	10,4

En base a los datos mostrados en la tabla anterior, se observa que el mejor comportamiento mecánico se obtiene para las fibras tratadas con agua (en todas sus variantes) y con MA. En los tratamientos con NaOH se observa una pérdida significativa de propiedades (sobre todo de tensión a rotura en el caso del tratamiento a concentración 0,1 N y, además, de módulo elástico, para la fibra tratada con la solución más concentrada), lo que podría significar que el tratamiento cáustico daña de alguna forma la estructura de la fibra, disminuyendo así su resistencia a tracción. Sin embargo, sí parece curiosa la importante diferencia existente entre la fibra virgen y la tratada con agua o con MA; dado que las propiedades obtenidas para la fibra virgen se considera que es bastante bajo (y no concuerda, ni siquiera en cuanto a orden de magnitud, con los valores encontrados en la bibliografía, entre 430 y 760 MPa de tensión a rotura), por lo que se considera que los valores calculados deberían encontrarse más cercanos, en cuanto a magnitud, a los obtenidos para la fibra tratada con agua. Esta diferencia puede deberse al hecho ya explicado con anterioridad sobre la geometría de la fibra y su variabilidad de dimensiones. Así, teniendo en cuenta únicamente

las propiedades mecánicas a tracción (resistencia a rotura y módulo elástico), los mejores tratamientos ensayados son los de agua.

2.4. Observación microscópica

2.4.1. Fibra virgen

Como se dijo anteriormente, el objetivo de este análisis es el estudio de las diferencias en la estructura y en la superficie de la fibra cuando esta se trata químicamente. Por ello, es esencial realizar una primera visualización y análisis de la fibra sin tratar, tomándola como base del estudio para conocer los efectos del tratamiento.

Los haces de fibra de abacá sin tratar presentan un diámetro muy diferente. Al tratarse de una fibra de origen natural, con su variabilidad característica, se observa que los diámetros no se encuentran dentro de un rango estrecho, presentando haces mucho más gruesos que otros. Se sabe que los haces están formados por fibras más finas. Se espera que al tratar químicamente los haces de abacá estos se separen y, en consecuencia, presenten diámetros similares.

Por otro lado, a simple vista se ve que los haces de fibra son poco uniformes. Macroscópicamente se puede observar cómo a lo largo de la superficie se pueden ver fibras muy finas, llegando a poder ser fibras elementales, que se desprenden de la superficie. Por otro lado, al manipular la fibra, ésta se puede separar en haces más finos.



Fotografía 4. Fibra de abacá a nivel macroscópico

A nivel microscópico se puede comprobar lo comentado anteriormente. Los bordes de la fibra parecen estar bastante limpios, en el sentido de no presentar irregularidades, aunque sí se aprecia cierta rugosidad. Se puede observar también cómo un haz de fibra se comienza a separar en haces más finos, llegando en algunos casos, a identificarse las fibras elementales.

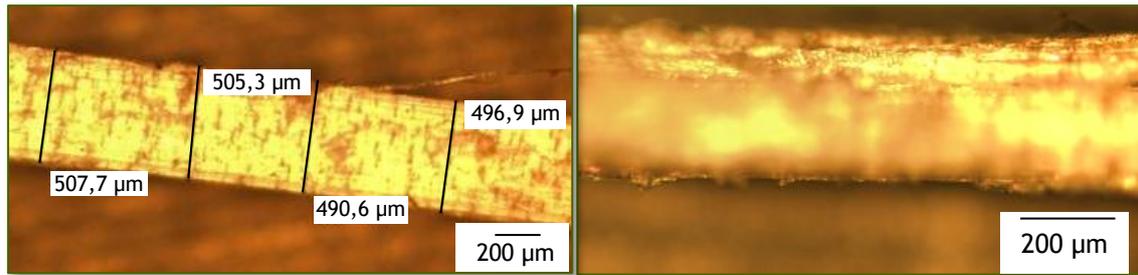
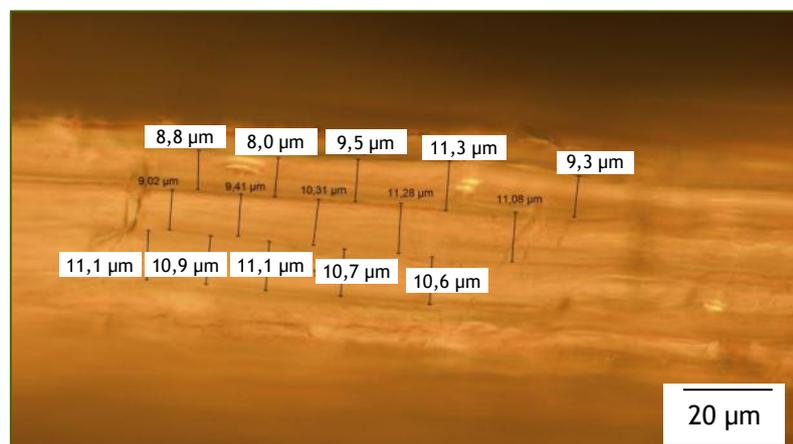


Figura 12. Fibra virgen de abacá, con medidas del diámetro del haz macroscópico (izquierda).
Rugosidad en los bordes de la fibra virgen de abacá (derecha).

Al observar la fibra con más aumentos, se observa cómo los bordes están formados por fibras elementales. Del mismo modo, se puede ver lo comentado anteriormente, los bordes son bastante uniformes. Sin embargo, en ocasiones, la fibra presenta unos bordes muy rugosos. Esto hace pensar que la fibra ha sido dañada mecánicamente por el proceso de extracción, manipulación o transporte. Incluso puede deberse a la propia naturaleza de la planta.

Al centrar el estudio sobre la superficie de la fibra, se pueden observar las fibras elementales que forman el haz de fibras. El equipo de microscopía permite conocer el diámetro de estas fibras elementales y conocer así la relación que existe entre el diámetro del haz (462 - 300 μm) y el diámetro de la fibra elemental (8 - 17 μm). La fibra elemental representa aproximadamente el 3,2% del diámetro del haz.



Fotografía 5. Fibra virgen de abacá, con medidas del diámetro de la fibra elemental

Por otro lado, la superficie suele presentar una serie de marcas e irregularidades a lo largo de la superficie. Estas imperfecciones pueden derivar de la propia naturaleza de la fibra, de su manipulación o del proceso de extracción de la misma.

2.4.2. Tratamientos con agua

El tratamiento se realizó bajo diferentes condiciones (en condiciones atmosféricas, a ebullición y a presión) y con diferentes duraciones (1, 2 y 4 horas).

A simple vista se observa que el tratamiento con agua no varía mucho la estructura de la fibra. Los haces de abacá se mantienen unidos, sin separarse en fibras más pequeñas. Sin embargo, al manipular los haces estos se separan con facilidad, lo que hace pensar que el tratamiento ha eliminado parte de la lignina que mantenía unida la fibra. Los bordes se ven bastante limpios y uniformes, en el sentido de que no se ven fibras elementales desprendiéndose del haz.

Un cambio que se observa en la fibra es la variación en el color. El tratamiento bajo condiciones atmosféricas no altera mucho el color de la fibra, pero los tratamientos a ebullición y a presión sí varían el color. Con la ebullición la fibra toma un color más grisáceo, perdiendo el amarillo característico. El color se vuelve aún más grisáceo con el tratamiento a presión. Esto hace pensar que estos tratamientos eliminan alguna sustancia que le da el color a la fibra (ceras y pectinas).

A nivel microscópico se confirma lo observado a vista macroscópica. Las fibras se mantienen unidas formando los haces, aunque en algunas fotografías se observa que las fibras se comienzan a separar. La superficie de la fibra no presenta diferencias apreciables respecto a la fibra sin tratamiento.

Es importante destacar que la única diferencia respecto al tiempo de los tratamientos es la pérdida de color. Comparando las fibras tratadas 1 hora con las tratadas 4 horas, se ve que éstas últimas tienen un color menos vivo que las primeras.

En consecuencia, se puede decir que el efecto que tiene el tratamiento con agua elimina parte de la lignina que mantiene unida a la fibra, pero no lo suficiente como para separar las fibras.

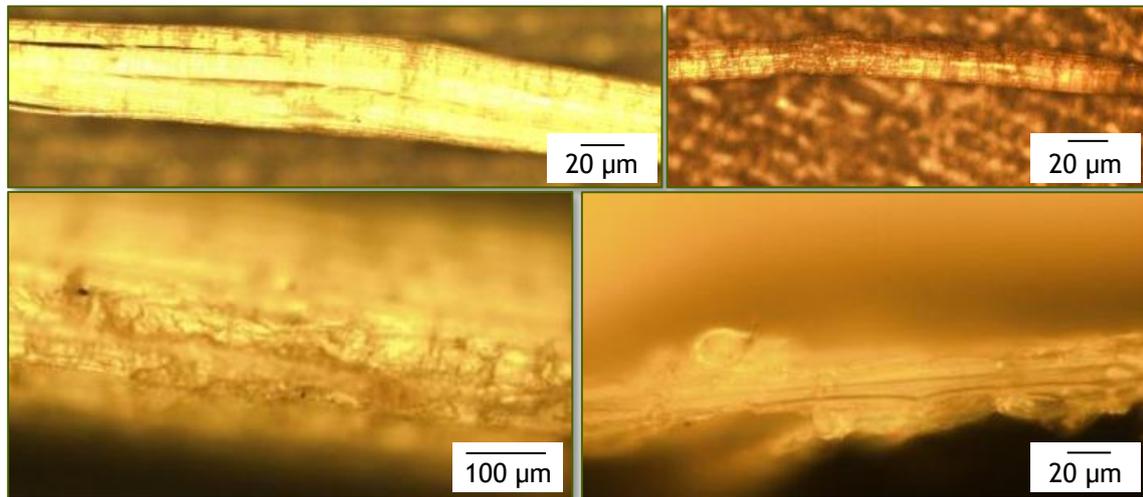


Figura 13. Fibra tratada con agua en condiciones ambientales durante 1 h y 2 h en condiciones atmosféricas (arriba izquierda y derecha, respectivamente). Abajo, fibra tratada con agua 4 h (P).

Las fibras tratadas durante dos horas a ebullición muestran que los haces de fibra no se unen entre sí y que es fácil separarlos. Se observan ondulaciones y dobleces en la fibra, es decir, la fibra se ha enredado como consecuencia del tratamiento.

Con el tratamiento de dos horas a presión se empiezan a observar una serie de fibras elementales, separadas del resto del cuerpo de la fibra en sus bordes, con una superficie más rugosa (y atacada).

La fibra con el tratamiento más severo (4 horas a presión) ha ganado en aspereza, y tiene un color más blanquecino que el resto de fibra. La fibra es fácil de separar en fibras más finas. Se observa mayor rugosidad sobre la superficie y los bordes.

Como conclusiones principales de estos tratamientos, se tiene que el tratamiento en agua a partir de dos horas aumenta la rugosidad superficial de la fibra y permite la separación más fácil de la fibra macroscópica en fibras más finas. Además, se consigue la eliminación del color amarillento de la fibra, teniendo como resultado una fibra más blanquecina.

2.4.3. Tratamiento con anhídrido maleico

Los haces de fibra suelen tener un diámetro bastante grande. Normalmente varios haces se unen para formar un hilo con un diámetro mayor. Este hilo de fibra es fácil de separar manualmente, pudiendo obtener haces más finos. A simple vista los haces no presentan una superficie atacada. Sin embargo, en las primeras fotografías se ve como el tratamiento ha atacado algo el borde de la fibra, aunque aparentemente en poca medida, ya

que solo se observan algunas zonas más oscuras cerca de los bordes, comenzando a desprenderse fibras bastante finas.

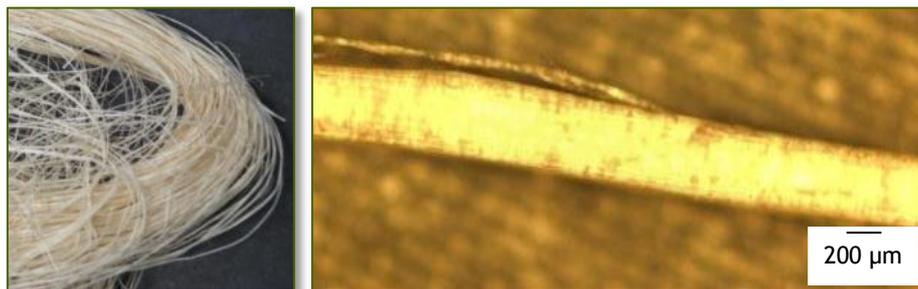


Figura 14. Fibra de abacá tratada con MA, mostrando bordes lisos, pero con fibras finas en sus bordes

2.4.4. Tratamientos con agua y MA

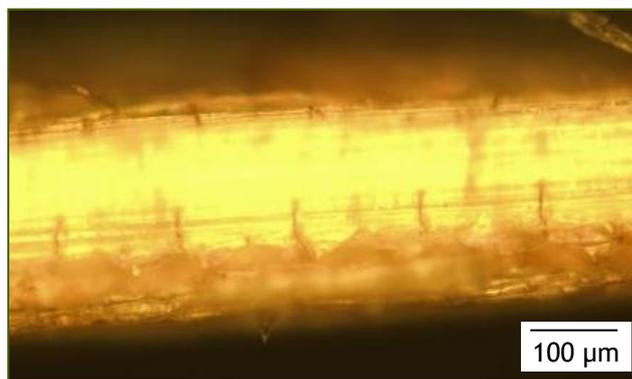
Se realizaron tratamientos de agua bajo diferentes condiciones (condiciones atmosféricas, a ebullición y a presión) y con diferentes duraciones (1, 2 y 4 horas), seguidos del tratamiento con anhídrido maleico.

A simple vista se observan unos resultados muy similares al tratamiento con agua. La estructura de la fibra no varía demasiado. Los haces de fibra se mantienen unidos, sin separarse las fibras pequeñas, y mucho menos las elementales. Sin embargo, al manipular los haces estos se separan con gran facilidad, lo que hace pensar que el tratamiento ha eliminado parte de la lignina que mantenía unida la fibra. Los bordes de la fibra son bastante uniformes, sin presentar ondulación ni rugosidad, manteniéndose las fibras elementales en el haz.

Al igual que en el tratamiento con agua se observa en la fibra un cambio en el color de la fibra. El aumento de la duración del tratamiento hace que la fibra pierda su color amarillo característico. Por su parte, el tratamiento a presión es el que más afecta a este factor. Por otro lado, la duración del tratamiento repercute en la disposición de la fibra.

A nivel microscópico se observa que los haces de fibra están formados por fibras con un diámetro menor que, en ocasiones, comienzan a separarse. La superficie de las fibras presenta las características normales, las mismas que las fibras sin tratar.

Se puede decir que este tratamiento no tiene efectos muy diferentes con respecto al tratamiento con agua, es decir, que el MA no afecta a la estructura de la fibra.



Fotografía 6. Fibra tratada durante una hora con agua a presión seguida de anhídrido maleico

2.4.5. Tratamientos con NaOH

A la fibra se le realizó este tratamiento bajo diversas condiciones (condiciones atmosféricas, a ebullición y a presión) y con varias duraciones (1, 2 y 4 horas). Además, se fue variando la concentración de NaOH (0,1N, 1N y 4N).

En el tratamiento a condiciones atmosféricas, a medida que se aumenta el tiempo de exposición y la concentración de NaOH la fibra presenta dos características importantes. La primera, los haces de fibra comienzan a separarse, teniendo haces cada vez más finos. Esto hace que la fibra presente cierta ondulación. Además, al tener fibras con un diámetro menor es más fácil que se enreden entre sí. La segunda, la fibra se caracteriza por un color más intenso.

En esta ocasión sí se aprecian diferencias significativas en el tratamiento a condiciones atmosféricas con el tratamiento a ebullición. En este último, la fibra presenta cierto grado de degradación. A simple vista se ve que los haces de fibra se han separado en fibras con un diámetro menor. Sin embargo, en ocasiones estas fibras se vuelven a unir formando un hilo de un diámetro considerable. Este hilo es áspero, sin apenas movilidad, de manera que al manipularlo, se deshace y se obtienen fibras muy finas. Este efecto es más apreciable a medida que aumenta la concentración y el tiempo del tratamiento.

El tratamiento a presión tiene las mismas consecuencias que el tratamiento a ebullición, pero aún más apreciables. Bajo estas condiciones la fibra se separa y se degrada, llegando a presentar la muestra de 4h y 1N una fibra muy degradada que empieza a formar aglomeraciones y una especie de pasta.

A nivel microscópico se afirma lo observado a nivel macroscópico. El tratamiento bajo condiciones atmosféricas y con poca duración y concentración tiene efectos totalmente diferentes al tratamiento a presión durante 4h con una concentración 4N. A medida que

aumenta el tiempo y la concentración la fibra se separa y comienzan a verse las fibras elementales. La superficie de la fibra parece ser atacada por el tratamiento, presentando irregularidades y defectos a lo largo de la fibra.

El tratamiento alcalino menos severo (NaOH 0,1 N durante una hora, en condiciones ambientales) ya modifica el color de la fibra, aunque no se observa que se produzcan modificaciones sobre la superficie de la fibra.



Fotografía 7. Fibra tratada con NaOH 0,1 N durante una hora en condiciones ambientales, mostrando bordes ligeramente rugosos

Desde que se trata la fibra con esta solución a ebullición, se observa que los haces de fibra se han unido entre sí. A mayor severidad del tratamiento (condiciones y concentración de la solución), más rígidos y difíciles de separar se vuelven estos haces de fibra. Sin embargo, el aumento en el tiempo del tratamiento de una hora a dos horas parece no ser una variable que influya sobre la modificación superficial de la fibra, para ninguna de las concentraciones ni condiciones del tratamiento. En el caso del tratamiento con la solución 0,1 N y 1 N, ninguno de los tiempos de tratamiento ensayados afecta como variable.

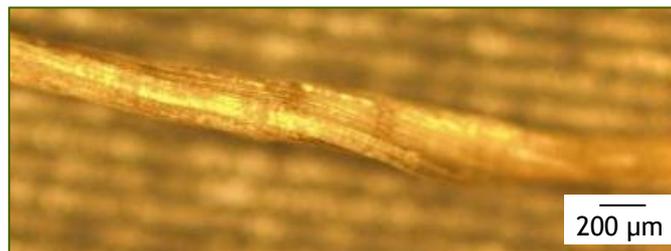
Cuando se pasa al tratamiento con la solución 1N a presión durante una hora se observa que los haces de fibra no se pegan tanto entre sí, formando hilos más gruesos, sino que empieza a formarse una bola de fibra, siendo casi imposible extraer una fibra sin romperla.



Figura 15. Fibra tratada con NaOH 0,1 N 1h (P) (izquierda) y con NaOH 1 N 1h (P) (derecha).

Los haces de fibra han disminuido su diámetro y, aparentemente, han ganado en rugosidad; sin embargo, los bordes apenas tienen rugosidad.

Cuando se aumenta la concentración hasta 4 N se obtiene una fibra más áspera al tacto, quizá debido a que el haz de fibras se enreda sobre sí mismo. El haz de fibras está muy compacto, con muy pocas fibras que se desprenden del conjunto, aunque las que están libres tienen un diámetro muy fino.



Fotografía 8. Giro en el haz de fibra tratado con NaOH 4N 1h en condiciones ambientales

Cuando se pasa a los tratamientos a ebullición y a presión se observa cierta ondulación (a nivel macroscópico en la fibra); esta fibra parece estar rizada. Sin embargo, si se observan sus bordes en el microscopio, se observa que estos están bien definidos.

Cuando se trata la fibra con la solución alcalina durante cuatro horas con la solución de NaOH 4 N se tiene que los bordes de la fibra no son uniformes y lisos, sino que presentan bastante ondulación.

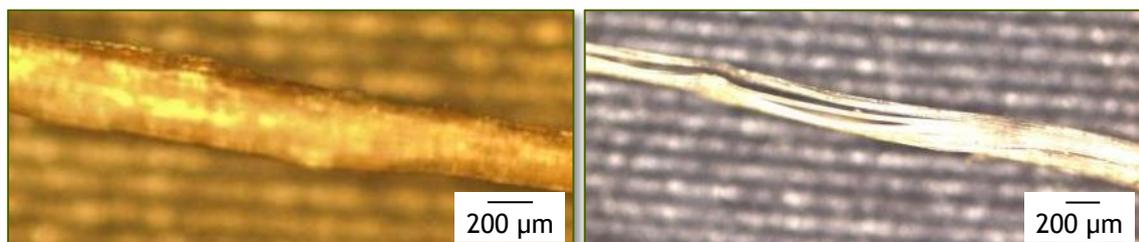


Figura 16. Fibra tratada con NaOH 4 N durante 4 horas en condiciones ambientales (izquierda) y a ebullición (derecha)

Cuando se realiza el tratamiento a ebullición, se observa que los haces de fibra se han separado en fibras más finas, con bordes nada uniformes, separándose dicho haz de fibras en fibras elementales. De hecho, este tratamiento es el más severo que se ha podido ensayar, ya que tras el tratamiento a presión con esta concentración y durante estas cuatro horas no se obtuvo fibra tratada, sino un residuo pastoso. Este tratamiento sí modifica de manera muy notable la fibra, si bien parece también que la fibra esté degradada.

Como resumen de estos tratamientos, se puede concluir que los tratamientos con la solución 0,1 N hacen que los haces de fibra se peguen entre sí, sobre todo a medida que se aumenta la severidad en las condiciones del tratamiento; el tiempo de tratamiento no afecta a los resultados obtenidos.

Tras el tratamiento con la solución 1 N, en todas las variantes ensayadas, se obtiene una fibra más fina, pero apilada, de manera que es complicado obtener fibras individuales a partir de esta bola de fibra formada durante el tratamiento. Los bordes de la fibra ya se ven modificados en cierta medida, con un aumento en la rugosidad de su superficie, y mostrando una ligera separación de la fibra en fibras individuales. Además, se observa que la fibra se retuerce sobre sí misma, observándose en varias fotografías este arrollamiento. El tiempo de tratamiento no afecta a los resultados obtenidos, que son similares también a los obtenidos con la solución 4 N durante 1 y 2 horas.

Es el tratamiento con la solución 4 N durante 4 horas el que modifica en mayor medida la geometría de la fibra, obteniéndose una rugosidad en los bordes muy elevada y logrando además, la separación de las fibras en fibras individuales, en mayor medida que con el tratamiento 1 N. De la misma forma, se observa también que la fibra se retuerce. Esto puede deberse a la disolución de la lignina, que actúa como cementante entre los haces de celulosa.

2.4.6. Tratamientos con NaOH y MA

En el tratamiento en condiciones atmosféricas, tiene mayor repercusión la concentración del tratamiento que la duración. A pesar de que al aumentar la duración se obtiene una fibra más limpia, el aumento de la concentración tiene unos efectos mucho más notables. La fibra tratada con 4N presenta una ondulación considerable, que se observa más claramente incluso a nivel microscópico. Además los haces de fibra se dividen en fibras con un diámetro menor. Estas fibras son difíciles de separar, rompiéndose la fibra cuando se intenta separar del haz.

El tratamiento a ebullición muestra efectos en la fibra desde las condiciones más suaves, 1N de concentración durante una hora. Con este tratamiento los haces de fibra se separan en fibras con un diámetro menor y presenta una superficie más limpia. Además, la fibra presenta cierta ondulación a lo largo de su longitud. Por estos factores, los haces de fibra se enrollan entre sí. Obviamente, a medida que se aumenta la concentración y el tiempo de exposición estos efectos son más visibles. Este tratamiento a ebullición tiene unas consecuencias similares al tratamiento bajo condiciones atmosféricas, con unos resultados más notables.

El tratamiento a presión tiene las mismas consecuencias que los tratamientos bajo condiciones atmosféricas y a ebullición, pero aún más apreciables. Bajo estas condiciones la fibra se separa y se degrada. Al tacto es muy suave, formando aglomeraciones donde los haces se presentan completamente enrollados.

A nivel macroscópico se afirma lo observado anteriormente. A medida que aumenta la concentración y el tiempo de tratamiento, y las condiciones son más agresivas para la fibra, se observa que las fibras se separan más y se vuelven más onduladas. En ocasiones la superficie de la fibra parece ser atacada por el tratamiento, presentando irregularidades y defectos a lo largo de la fibra.

El tratamiento con anhídrido maleico no modifica las observaciones realizadas sobre la fibra tratada con las soluciones alcalinas.

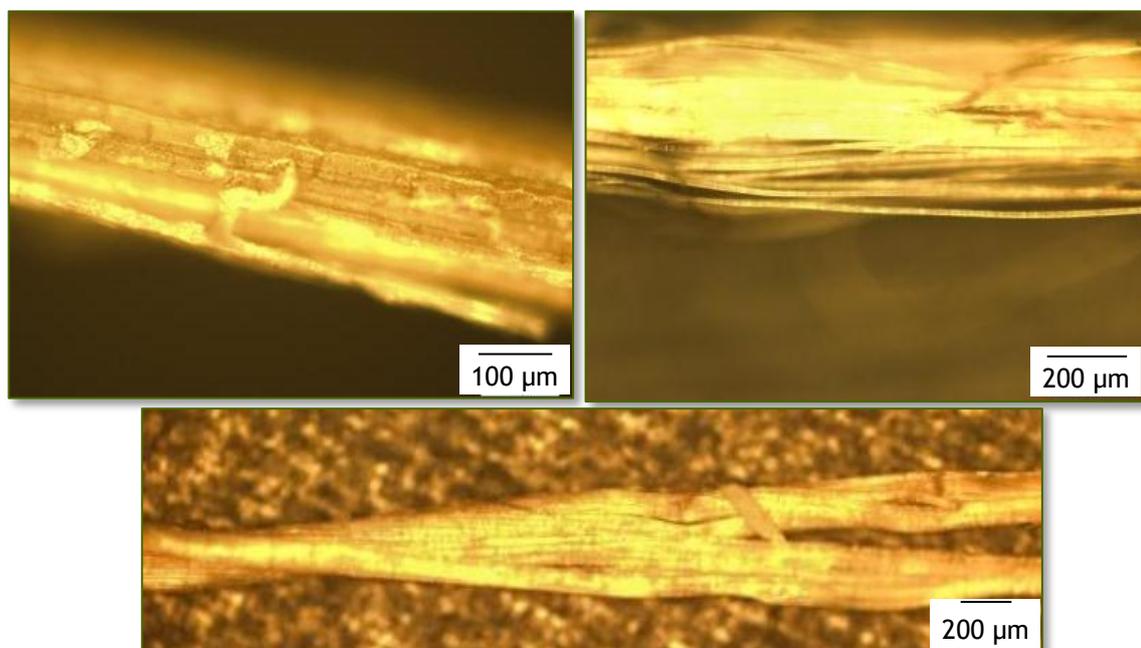
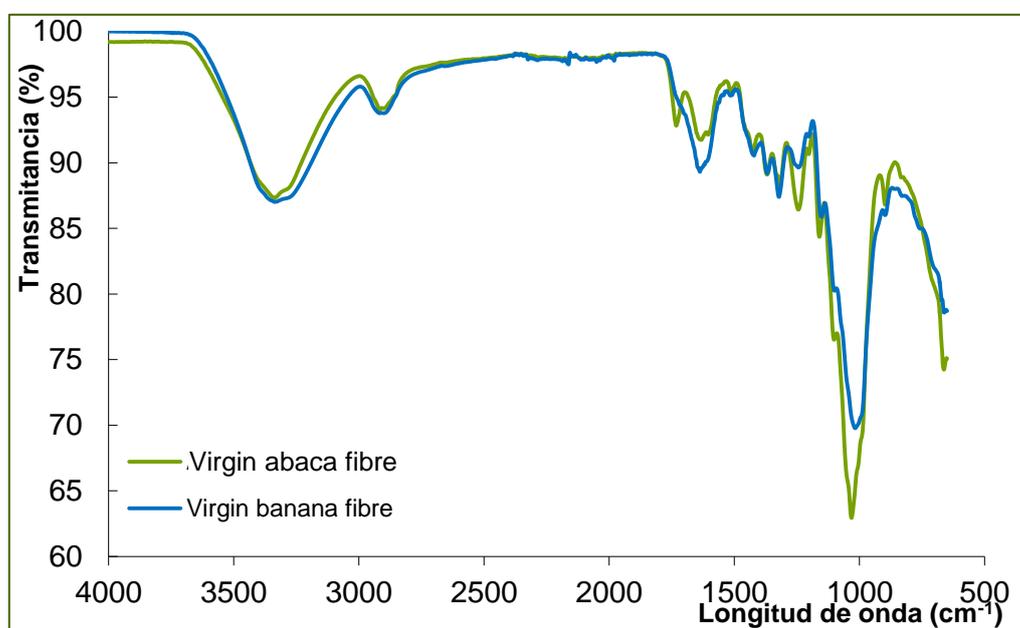


Figura 17. Fibra tratada con NaOH 1N 1h (CN) + MA (arriba izquierda), con NaOH 4 N (P) 2 h + MA (arriba derecha), y con NaOH 4 N (T) 4h + MA (abajo).

3. Comparación entre la fibra de platanera y la de abacá

3.1. Ensayos FTIR

Las fibras de abacá y platanera presentan espectros infrarrojos muy similares, con los mismos picos y transmitancias similares, lo que confirma que la composición química de ambos tipos de fibras es muy similar. Se observa como única diferencia el pico a 1735 cm^{-1} en el espectro del abacá, que es solo una inflexión en el de la fibra de platanera. Este pico corresponde a la vibración de los grupos C = O de ligninas y ceras, lo que podría indicar que la fibra de abacá presenta mayor contenido en lignina que la de platanera. Además, el pico a 1260 cm^{-1} , correspondiente a los enlaces C - O de grupos aromáticos, tiene mayor intensidad en el espectro del abacá, lo que parece confirmar que el contenido en lignina en la fibra de abacá es superior que en la fibra de platanera.



Gráfica 31. Espectro FTIR comparativo de la fibra virgen de abacá y de platanera

La siguiente tabla recoge los valores de transmitancia y longitud de onda de los principales picos observados en los espectros anteriores. Se puede observar, numéricamente, la gran similitud existente entre ambos tipos de fibra.

Tabla 21. Valores medios obtenidos de los espectros de las fibras de abacá y platanera sin tratar

Fibra de platanera		Fibra de abacá	
λ (cm ⁻¹)	T (%)	λ (cm ⁻¹)	T (%)
3349	85,6	3341	93,2
2929	93,4	2921	93,6
1735	95,4	1735	93,2
1646	88,6	1635	93,3
1528	95,1	1520	96,2
1431	89,9	1425	93,8
1373	88,3	1371	93,4
1325	86,4	1322	92,8
1262	89,1	1250	92,5
1215	91,2	1205	94,1
1158	84,3	1167	85,0
1103	77,4	1106	73,9
1024	65,6	1036	78,7
907	84,3	899	91,6

A continuación se han recogido los valores encontrados en bibliografía para las fibras de platanera, abacá, sisal, lino y algodón. Puede observarse que la fibra más pura es la de algodón, con hasta un 91 % de celulosa; por este motivo es la fibra más ampliamente empleada en la industria textil. En cuanto a las fibras de platanera y abacá, según los datos obtenidos de fuentes bibliográficas, el abacá presenta un mayor contenido en celulosa y menor en lignina que la fibra de platanera, lo que contradice lo expuesto anteriormente, a la vista de los espectros obtenidos. Sin embargo, dado que los datos encontrados en bibliografía corresponden a platanera de Sudamérica (banano) y en este estudio se emplea platanera de Canarias, por lo que su composición puede ser diferente, al tratarse de variedades de platanera diferentes, creciendo las plantas en condiciones climáticas diferentes. Existe también una diferencia considerable en el contenido en hemicelulosa entre las fibras de banano y de abacá.

Como ya se ha comentado, la composición de las fibras naturales es variable y fuertemente dependiente de las condiciones de crecimiento de la planta: climatología, edad, variedad,... Por tanto, con los datos disponibles no puede afirmarse que alguna de estas dos fibras presente mayor o menor contenido en alguna de estas sustancias; para poder hacerlo, sería necesario analizar por espectrofotometría los gases obtenidos en la pirólisis de la fibra, en los ensayos de estabilidad térmica, por ejemplo.

Tabla 22. Composición porcentual de diferentes fibras vegetales (los datos en blanco no se encuentran disponibles en la bibliografía consultada)

Componentes	Fibra de platanera [12]	Fibra de abacá [2]	Fibra de sisal [13]	Fibra de lino [13]	Fibra de algodón [13]
Celulosa	60 - 65	63 - 70,1	78	65 - 70	91
Hemicelulosa	6 - 8	20 - 21,8	10	20 - 25	
Lignina	5 - 10	5,7 - 6	8	4 - 6	
Ceras y pectinas		2,4	2		0,35
Cenizas	1		2	1 - 2	0,13

Si se comparan los diferentes tratamientos realizados a las fibras, se observa que los cambios provocados en los espectros son muy similares, es decir, que el efecto de los diferentes tratamientos en la fibra de abacá y de platanera es muy similar. Según se observa en las siguientes gráficas, que contienen los espectros obtenidos para las fibras de abacá y platanera tratadas con NaOH 1 N (P) durante 1 h y con anhídrido maleico, la forma de las curvas es muy similar, así como la intensidad de los picos.

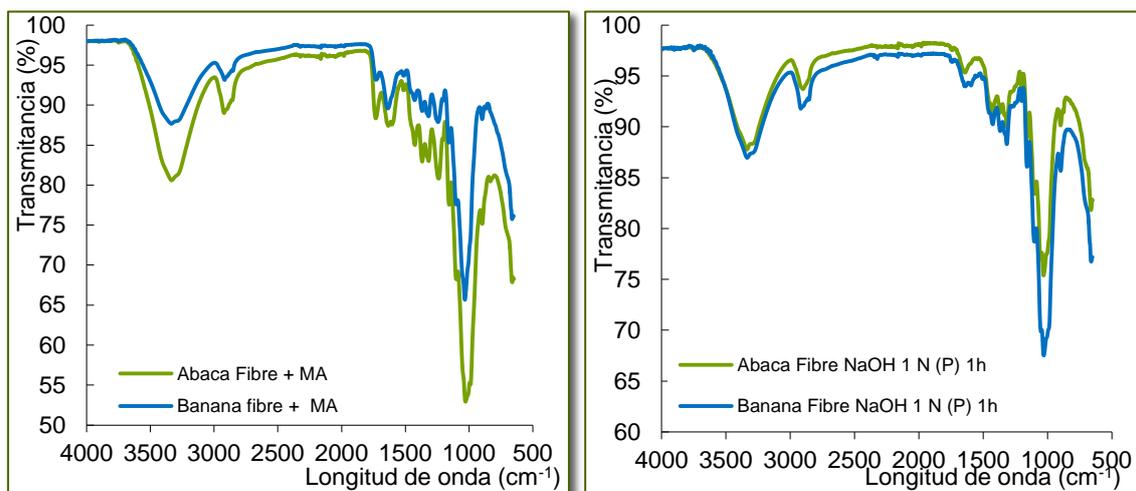


Figura 18. Espectros FTIR obtenidos para la fibra de platanera y abacá tratadas con MA (izquierda) y con NaOH 1 N (P) (derecha)

El tratamiento con anhídrido maleico consigue, pues, en ambos casos, el acoplamiento del mismo sobre las cadenas de celulosa, observable en la mayor definición del pico a 1740 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de los grupos C = O.

Cuando se realiza el tratamiento de la fibra con la solución alcalina se observa la desaparición de los picos correspondientes a los enlaces C = O y C - O de grupos aromáticos de ligninas y ceras (1700 cm^{-1} y a 1220 cm^{-1}), lo que indica una disminución del contenido en lignina de la fibra. Además, con este tratamiento ocurre la formación de carboxilatos de sodio, por sustitución de los grupos OH de la celulosa y hemicelulosa por iones sodio (pico a 1500 cm^{-1}), lo que podría rebajar en cierta medida el carácter hidrofílico de la fibra.

3.2. Estabilidad térmica

Si se comparan las fibras de abacá y de platanera en lo relativo a su estabilidad térmica, se puede observar que la fibra de abacá es más estable térmicamente que la de platanera, ya que su temperatura de inicio de degradación es superior (en $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, tal y como queda reflejado en la tabla siguiente). Se observa también que los tratamientos logran el mismo efecto, es decir, aumentar las temperaturas de degradación.

Tabla 23. Temperaturas de degradación, $^{\circ}\text{C}$, obtenidas para la fibra de platanera y de abacá, en atmósfera de aire

	Left limit	Onset	Pico
Fibra de platanera virgen	190	260	294
Platanera NaOH 1 N 1 h (P)	250	300	329
Platanera MA	220	300	319
Fibra de abacá virgen	220	260	322
Abacá NaOH 1 N 1h (P)	220	280	314
Abacá MA	220	280	325

Además, la fibra de abacá presenta una menor pérdida de peso en los ensayos isotérmicos, lo que indica, de nuevo, una mayor estabilidad térmica de la misma. Los tratamientos consiguen un efecto más acusado en la fibra de platanera que en la de abacá, pues la reducción en la pérdida de peso es superior para la platanera. Así, la fibra tratada presenta unas temperaturas de degradación y una pérdida de peso similares, independientemente del tipo de fibra de que se trate, platanera o abacá.

Tabla 24. Resumen de la pérdida de peso ocurrida en los ensayos isotérmicos a 105 °C y al final del ensayo a 220 °C para las fibras de platanera y abacá, en atmósfera de aire

	Pérdida de peso a 105 °C (%)	Pérdida de peso a 220 °C (%)
Fibra de platanera virgen	5,8	21,9
Platanera NaOH 1 N 1 h (P)	4,7	13,4
Platanera MA	5,3	16,8
Fibra de abacá virgen	5,6	14,6
Abacá NaOH 1 N 1h (P)	2,7	14,2
Abacá MA	4,1	13,8

3.3. Ensayos mecánicos

A la vista de los datos obtenidos, parece evidente resaltar que la fibra de platanera presenta mejores propiedades que la de abacá, tanto en lo referente al módulo elástico como a la tensión de rotura.

Tabla 25. Resumen de las propiedades mecánicas de las fibras de platanera y abacá

Fibra	Series	Tensión a rotura (MPa)	Módulo elástico (GPa)
Platanera	Fibra virgen y fibra con MA	1031	46
	Fibra tratada con NaOH	816	19
	Fibra tratada con NaOH (T)	651	30
	Fibra tratada con NaOH (P)	525	33
Abacá	Fibra sin tratar	220	8
	Fibra tratada con agua y con MA	703	25
	Fibra tratada con NaOH 0,1 N	541	27
	Fibra tratada con NaOH 4 N	484	10

En la tabla de resultados anterior se puede observar que el valor de tensión máxima (o tensión a rotura) para la fibra de abacá sin tratar es de 220 ± 114 MPa y para el módulo elástico de 8 ± 2 GPa. En este caso, al contrario que con la fibra de platanera, las dispersiones de los datos, sobre todo de la resistencia a tracción, son bastante elevadas. Esto puede deberse, en parte, a que se trata de muestras vegetales (hecho que de por sí ya

supone que se esperara una dispersión bastante elevada) y, además, al hecho de que las fibras ensayadas no presentan una geometría regular, es decir, no todas las fibras (ni siquiera una misma fibra) presentan la misma sección (ni en cuanto a dimensiones ni en cuanto a forma, siendo en algunas zonas de sección más bien rectangular y en otras circular). Este fenómeno no se observaba en la fibra de platanera, que presentaba siempre una sección prácticamente circular, aunque con diámetros variables.

Si se comparan estos datos con los encontrados en bibliografía para la fibra de platanera [8] se observa que estos no coinciden, ni tan siquiera en orden de magnitud, pues los datos publicados en este artículo son de 520 - 570 MPa para la resistencia a tracción y de 20 - 51 MPa para el módulo elástico. Sin embargo, los valores aquí obtenidos sí son comparables a los obtenidos por otros autores para, por ejemplo, la fibra de lino [9]. Según estos autores, la fibra de lino posee una resistencia a tracción de 802 MPa y un módulo elástico de 33,2 GPa, valores, esta vez sí, comparables a los obtenidos en los ensayos realizados en este trabajo para la fibra de platanera (963 MPa de tensión a tracción y 38 GPa).

Tabla 26. Resumen de las propiedades mecánicas de varias fibras vegetales

Fibra	Tensión a rotura (MPa)	Módulo elástico (GPa)
Platanera	1031	46
Abacá	703	25
Tiras de platanera [7]	963	38
Lino [3, 9]	802	33
Vakka [2]	549	16
Palmera [2]	377	3
Bambú [2]	503	36
Algodón [4]	400	12
Sisal [4]	575	15
Platanera [10]	54 - 754	7,7 - 20,0
Abacá [11]	529 - 764	6,2 - 20,0

Observando los datos de la tabla anterior, obtenidos de diferentes fuentes bibliográficas, se aprecia el potencial de la fibra de platanera como refuerzo de piezas poliméricas. En la bibliografía consultada se comenta siempre las elevadas propiedades mecánicas de la fibra de abacá, habiéndose obtenido en este trabajo valores similares a los encontrados en bibliografía; sin embargo, las propiedades mecánicas calculadas para la fibra de platanera de Canarias superan ampliamente a las obtenidas para la fibra de abacá, lo que parecería indicar que la fibra de platanera canaria posee mejores propiedades mecánicas que

la de abacá y, por tanto, su uso potencial en diversas aplicaciones industriales queda, así, patente.

3.4. Observación microscópica

La fibra de abacá presenta haces con un diámetro muy diverso. Los haces se forman por fibras elementales, y al manipularlos se pueden separar fácilmente en haces con un diámetro menor. La fibra de platanera, sin embargo, presenta diámetros más homogéneos, a nivel macroscópico. La fibra de abacá presenta un diámetro medio de 381 μm y la de platanera de 192 μm .

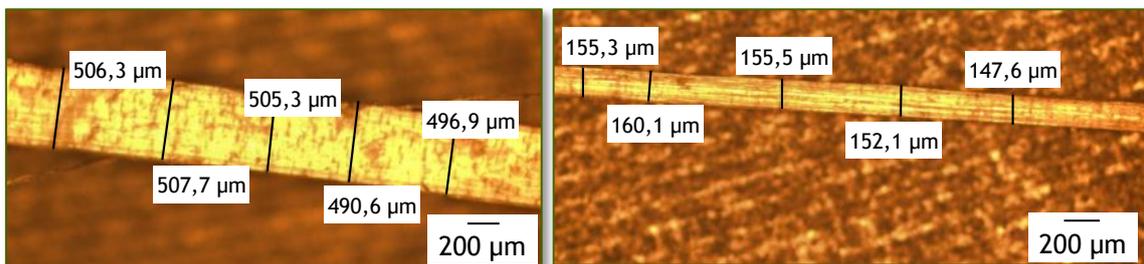


Figura 19. Diámetro de un haz de fibras de abacá (izquierda) y de fibras de platanera (derecha)

Sin embargo, cuando se realiza mediciones de las fibras elementales estas diferencias desaparecen, obteniéndose un valor medio de 12,6 μm de diámetro para el abacá y de 13,5 μm para la platanera.

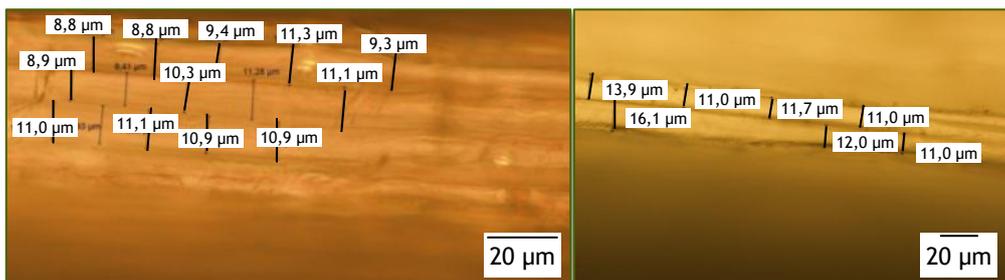


Figura 20. Diámetro de las fibras elementales de la fibra de abacá (izquierda) y de platanera (derecha)

La sección transversal de la fibra no es completamente circular. A pesar de que muchas veces se trata a la fibra como un cilindro, se ha visto que la sección transversal de la

misma no es del todo circular, aunque se asemeja mucho. La fibra de platanera tiene una sección más circular que la de abacá.

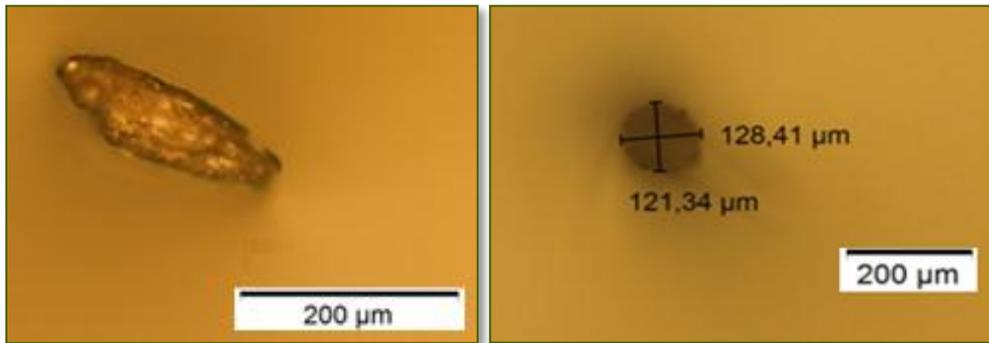


Figura 21. Sección transversal de la fibra de abacá (izquierda) y de platanera (derecha)

4. Índice de tablas, figuras, gráficas y fotografías

4.1. Tablas

Tabla 1. Valores de los picos principales observados en los espectros de la fibra virgen	114
Tabla 2. Valores aproximados de los picos de absorción principales observados para las fibras de platanera y okra y los constituyentes de las fibras vegetales (celulosa, hemicelulosa y lignina).....	118
Tabla 3. Valores medios obtenidos de los espectros de los tratamientos alcalinos en condiciones ambientales	120
Tabla 4. Valores de transmitancia y longitud de onda para la fibra tratada a presión con NaOH	122
Tabla 5. Resumen de temperaturas de degradación, °C, de los tratamientos realizados a la fibra de platanera, en atmósfera de aire	132
Tabla 6. Resumen de la pérdida de peso ocurrida en los ensayos isotérmicos a 105 °C y al final del ensayo a 220 °C, en atmósfera de aire	134
Tabla 7. Propiedades mecánicas calculadas para la fibra de platanera tratada con NaOH ...	137
Tabla 8. Propiedades mecánicas calculadas para la fibra de platanera tratada con NaOH + MA	139
Tabla 9. Valores medios de tensión y módulo elástico calculados para cada serie	140
Tabla 10. Temperaturas de degradación, en °C, obtenidas para la fibra de platanera con los tratamientos en NaOH 0,1 N.....	155
Tabla 11. Temperaturas de degradación, en °C, para la fibra de platanera tratada con NaOH 1 N.....	156
Tabla 12. Temperaturas de degradación, en °C, obtenidas para la fibra de platanera con los tratamientos en NaOH 4 N	157
Tabla 13. Resumen de la pérdida de peso de la fibra de abacá tratada con agua ocurrida en los ensayos isotérmicos a 105 °C y al final del ensayo a 220 °C, en atmósfera de aire	159
Tabla 14. Resumen de la pérdida de peso de la fibra de abacá tratada con NaOH 0,1 N ocurrida en los ensayos isotérmicos a 105 °C y al final del ensayo a 220 °C, en atmósfera de aire	160
Tabla 15. Resumen de la pérdida de peso de la fibra de abacá tratada con NaOH 1 N ocurrida en los ensayos isotérmicos a 105 °C y al final del ensayo a 220 °C, en atmósfera de aire	161
Tabla 16. Resumen de la pérdida de peso de la fibra de abacá tratada con NaOH 4 N ocurrida en los ensayos isotérmicos a 105 °C y al final del ensayo a 220 °C, en atmósfera de aire	162

Tabla 17. Propiedades mecánicas calculadas para la fibra de abacá tratada con agua	164
Tabla 18. Propiedades mecánicas calculadas para la fibra de abacá tratada con NaOH	165
Tabla 19. Propiedades mecánicas calculadas para la fibra de abacá tratada con agua + MA.	166
Tabla 20. Resumen de las propiedades mecánicas calculadas para la fibra de abacá	167
Tabla 21. Valores medios obtenidos de los espectros de las fibras de abacá y platanera sin tratar.....	180
Tabla 22. Composición porcentual de diferentes fibras vegetales (los datos en blanco no se encuentran disponibles en la bibliografía consultada)	181
Tabla 23. Temperaturas de degradación, °C, obtenidas para la fibra de platanera y de abacá, en atmósfera de aire	182
Tabla 24. Resumen de la pérdida de peso ocurrida en los ensayos isotérmicos a 105 °C y al final del ensayo a 220 °C para las fibras de platanera y abacá, en atmósfera de aire.....	183
Tabla 25. Resumen de las propiedades mecánicas de las fibras de platanera y abacá	183
Tabla 26. Resumen de las propiedades mecánicas de varias fibras vegetales	184

4.2. Figuras

Figura 1. Estructura de la lignina (izquierda) y la hemicelulosa (derecha) [13]	116
Figura 2. Estructura de la celulosa; enlace C - O - C.....	116
Figura 3. Estructura de la celulosa; alcoholes secundarios	117
Figura 4. Espectros FTIR de los tres componentes típicos de la biomasa [1]	117
Figura 5. Espectros FTIR de la fibra de okra [4].....	119
Figura 6. Representación esquemática del efecto del tratamiento con MA sobre la fibra	124
Figura 7. Máquina de ensayos empleada en la determinación de las propiedades de tracción (izquierda) y fibra durante su ensayo a tracción (derecha).....	135
Figura 8. Superior: fotografía de la fibra de platanera virgen (izquierda), con medidas macroscópicas, alrededor de 150 µm (derecha); izquierda, fibra de platanera mostrando su separación en fibras más finas. Inferior, fibra de platanera virgen, enfocando una fibra elemental y sus medidas	143
Figura 9. Fibra de platanera tratada con NaOH 0,1 N durante 1h	143
Figura 10. Fibra de platanera tratada con NaOH 1 N durante 1h. Se observa que la fibra se encuentra pegada, formando haces más gruesos (izquierda). La fibra presenta bordes rugosos y fibras finas que se separan del haz de fibras (derecha).	144

Figura 11. Fibra de platanera tratada con MA. Se han observado bordes lisos 144

Figura 12. Fibra virgen de abacá, con medidas del diámetro del haz macroscópico (izquierda). Rugosidad en los bordes de la fibra virgen de abacá (derecha). 169

Figura 13. Fibra tratada con agua en condiciones ambientales durante 1 h y 2 h en condiciones atmosféricas (arriba izquierda y derecha, respectivamente). Abajo, fibra tratada con agua 4 h (P)..... 171

Figura 14. Fibra de abacá tratada con MA, mostrando bordes lisos, pero con fibras finas en sus bordes..... 172

Figura 15. Fibra tratada con NaOH 0,1 N 1h (P) (izquierda) y con NaOH 1 N 1h (P) (derecha). 175

Figura 16. Fibra tratada con NaOH 4 N durante 4 horas en condiciones ambientales (izquierda) y a ebullición (derecha) 176

Figura 17. Fibra tratada con NaOH 1N 1h (CN) + MA (arriba izquierda), con NaOH 4 N (P) 2 h + MA (arriba derecha), y con NaOH 4 N (T) 4h + MA (abajo). 178

Figura 18. Espectros FTIR obtenidos para la fibra de platanera y abacá tratadas con MA (izquierda) y con NaOH 1 N (P) (derecha) 181

Figura 19. Diámetro de un haz de fibras de abacá (izquierda) y de fibras de platanera (derecha) 185

Figura 20. Diámetro de las fibras elementales de la fibra de abacá (izquierda) y de platanera (derecha) 185

Figura 21. Sección transversal de la fibra de abacá (izquierda) y de platanera (derecha).... 186

4.3. Gráficas

Gráfica 1. Espectros obtenidos para la fibra virgen de platanera 113

Gráfica 2. Espectro obtenido para la fibra virgen de platanera..... 115

Gráfica 3. Espectros IR obtenidos para la fibra de platanera tratada con diferentes concentraciones de la solución alcalina en condiciones ambientales 120

Gráfica 4. Espectros FTIR obtenidos para la fibra de platanera tratada con las soluciones alcalinas a ebullición 121

Gráfica 5. Espectro FTIR de la fibra de platanera tratada con anhídrido maleico (MA) 123

Gráfica 6. Espectro FTIR comparativo de la fibra de platanera tratada con NaOH 1N y NaOH 1 N + MA 124

Gráfica 7. Curva TGA obtenida para la fibra virgen de platanera en atmósfera de nitrógeno 127

Gráfica 8. Curva derivativa obtenida para la fibra virgen de platanera en atmósfera de nitrógeno	128
Gráfica 9. Curvas TGA que han presentado mejor comportamiento térmico, en atmósfera de N ₂	129
Gráfica 10. Curva TGA obtenida para la fibra de platanera en atmósfera de aire.....	131
Gráfica 11. Curvas TGA obtenidas en aire para los tratamientos realizados a la fibra de platanera	131
Gráfica 12. Curvas obtenidas en los ensayos isotérmicos de la fibra de platanera en aire ...	133
Gráfica 13. Curva tensión - deformación obtenida para la fibra virgen de platanera	136
Gráfica 14. Cálculo del módulo elástico para la fibra de platanera virgen	136
Gráfica 15. Curvas tensión - deformación obtenidas para la fibra tratada con NaOH.....	138
Gráfica 16. Espectro FTIR de la fibra virgen de abacá	145
Gráfica 17. Espectros FTIR de la fibra de abacá tratada con agua en condiciones ambientales	147
Gráfica 18. Espectros FTIR obtenidos para la fibra de abacá tratada con NaOH 0,1 N en condiciones ambientales	148
Gráfica 19. Espectro FTIR obtenido para la fibra de abacá tratada con MA	150
Gráfica 20. Espectros FTIR de la fibra de abacá tratada con NaOH 0,1 N + MA en condiciones ambientales.....	151
Gráfica 21. Curva TGA obtenida para la fibra de abacá virgen en aire	152
Gráfica 22. Curvas TGA obtenidas para la fibra de abacá tratada con agua en atmósfera de aire	153
Gráfica 23. Curvas TGA obtenidas para la fibra tratada con NaOH 0,1 N	154
Gráfica 24. Curvas TGA de la fibra de abacá tratada con NaOH 1 N	155
Gráfica 25. Curvas TGA de la fibra de abacá tratada con NaOH 4 N	157
Gráfica 26. Curvas isotérmicas obtenidas para la fibra de abacá tratada con agua	158
Gráfica 27. Curvas isotérmicas de la fibra de abacá tratada con NaOH 0,1 N.....	159
Gráfica 28. Curvas isotérmicas de la fibra de abacá tratada con NaOH 1N	160
Gráfica 29. Curvas isotérmicas de la fibra de abacá tratada con NaOH 4 N	161
Gráfica 30. Curvas tensión - deformación obtenidas para la fibra de abacá.....	163
Gráfica 31. Espectro FTIR comparativo de la fibra virgen de abacá y de platanera	179

4.4. Fotografías

Fotografía 1. Equipo FTIR - ATR Perkin - Elmer Spectrum 100	112
Fotografía 2. Microscopio Olympus BX51 empleado en la observación de muestras.....	141
Fotografía 3. Fibra virgen de platanera	142
Fotografía 4. Fibra de abacá a nivel macroscópico.....	168
Fotografía 5. Fibra virgen de abacá, con medidas del diámetro de la fibra elemental.....	169
Fotografía 6. Fibra tratada durante una hora con agua a presión seguida de anhídrido maleico	173
Fotografía 7. Fibra tratada con NaOH 0,1 N durante una hora en condiciones ambientales, mostrando bordes ligeramente rugosos.....	174
Fotografía 8. Giro en el haz de fibra tratado con NaOH 4N 1h en condiciones ambientales..	175

5. Bibliografía

- [1] H Yang, R Yan, H Chen, D Ho Lee, C Zheng. Fuel 86. 1781 - 1787 (2007)
- [2] KM MohanRao, K Mohana Rao. Composite structures, 77: 288 - 295 (2007)
- [3] G Cantero, A Arbelaiz, R Llano - Ponte, I Mondragon. Compos Sci Tech 63:9. 1247 - 1254 (2003)
- [4] IM De Rosa, JM Kenny, D Puglia, C Santulli, F Sarasini. Compos Sci Technol 70. 116-122 (2010)
- [5] KG Satyanarayana, JL Guimaraes, F Wypych. Composites Part A, 38: 1694 - 1709 (2007)
- [6] PR Hornsby, E Hinrichsen, K Tarverdi. Journal of materials science 32 (1997) 443 - 449
- [7] Z Ortega, AN Benítez, MD Monzón, PM Hernández, I Angulo, MD Marrero. J Biobased Mater Bioenergy. 4:2. 116 - 120 (June 2010)
- [8] Pothan, L. et als “Short banana fiber reinforced polyester composites: mechanical, failure and aging characteristics” Journal of Reinforced Plastics and Composites, Volumen 17 (1997)
- [9] Arbelaiz, A. et als “Flax fiber surface modifications: effects on fiber physico - mechanical and flax/polypropylene interface properties” Polymer Composites, 2005
- [10] N Venkateshwaran, A Elayaperumal. “Banana Fiber Reinforced Polymer Composites - A review”. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2010. 29:2387
- [11] Mark C. Symington, W.M. Banks, Opukuro David West and R.A. Pethrick. “Tensile Testing of Cellulose Based Natural Fibers for Structural Composite”. Journal of Composite Materials 2009 43: 1083
- [12] Proyecto previo a la obtención del título de ingeniero “Obtención de compuestos de polipropileno reforzado con fibras de abacá mediante moldeo por compresión”, Juan Carlos Páez Moscoso, Quito, Junio de 2007
- [13] Kirk, R. E., Othmer, D. F. “Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 5th Edition” Wiley Interscience (2004)

Capítulo 5. Ensayos experimentales

Contenido

1. Condiciones del rotomoldeo	197
1.1. Características de máquina	197
2. Análisis de los ciclos de rotomoldeo	201
2.1. Curvas de aire exterior	201
2.2. Curvas de aire interior	202
3. Piezas resultantes del rotomoldeo	209
4. Caracterización de piezas.....	217
4.1. Ensayos DSC	217
4.2. Ensayos mecánicos: tracción, flexión e impacto	219
4.2.1. Ensayos previos: probetas con fibra de sisal	221
4.2.2. Formulaciones con fibra micronizada.....	223
4.2.3. Probetas con pellets de platanera	239
4.2.4. Comparación de resultados	241
4.3. Ensayos DMA.....	244
4.4. Observaciones microscópicas.....	249
4.5. Ensayos de microtracción	255
5. Conclusiones.....	260
6. Índice de tablas, gráficas, figuras y fotografías.....	262
6.1. Índice de tablas.....	262
6.2. Índice de gráficas.....	262
6.3. Índice de figuras	264
6.4. Índice de fotografías.....	265
7. Bibliografía	267

Este capítulo contiene las condiciones experimentales en las que se llevó a cabo el moldeo de las diferentes formulaciones plásticas preparadas, así como una descripción de la máquina de rotomoldeo empleada y sus sistemas de control. A continuación, se realiza un análisis comparativo de los perfiles de temperatura obtenidos en cada uno de los ciclos llevados a cabo; se ha tenido en cuenta tanto el perfil de aire exterior al molde, que permite asegurar que el ciclo térmico al que se ha sometido a cada formulación es el mismo, como el interior, que establece el comportamiento del material durante el moldeo.

La siguiente parte de este capítulo recoge una serie de fotografías mostrando el resultado de las piezas y realizando un análisis visual de las mismas. Por último, la sección de caracterización de las piezas obtenidas recoge los resultados mecánicos de los ensayos de tracción, flexión e impacto realizados a cada una de las piezas obtenidas, así como un conjunto de fotografías de las secciones de las piezas y su superficie, obtenidas en el microscopio óptico. Se ha incluido también en este apartado los análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de las diferentes formulaciones llevados a cabo, así como los ensayos dinámico - mecánicos (DMA) realizados a las diferentes piezas. Por último, este capítulo contiene algunas fotografías obtenidas durante la realización de ensayos micromecánicos sobre films preparados a partir de las piezas rotomoldeadas.

1. Condiciones del rotomoldeo

Las pruebas de rotomoldeo se llevaron a cabo en una máquina biaxial de carrusel con tres brazos Ferry RotoSpeed modelo RS - 1600 Turret Style, de 450 kg de capacidad.

Se empleó un molde cúbico de 200 x 200 x 200 mm, fabricado en aluminio. Para el control de temperaturas se empleó un sistema de almacenamiento y transmisión de datos en tiempo real mediante señal de radio (Rotolog), midiendo la temperatura del aire del interior del molde y la exterior al molde. La medición de la temperatura se realizó mediante diferentes termopares tipo K.

En todos los casos, el horno se programó a 350 °C, y el enfriamiento se realizó con aire forzado.

1.1. Características de máquina

Esta máquina es capaz de proporcionar cinco estaciones de trabajo, según se muestra en la Figura 1: horno (1), pre - enfriamiento (2), enfriamiento (3), descarga de la pieza (4) y carga del material (5).

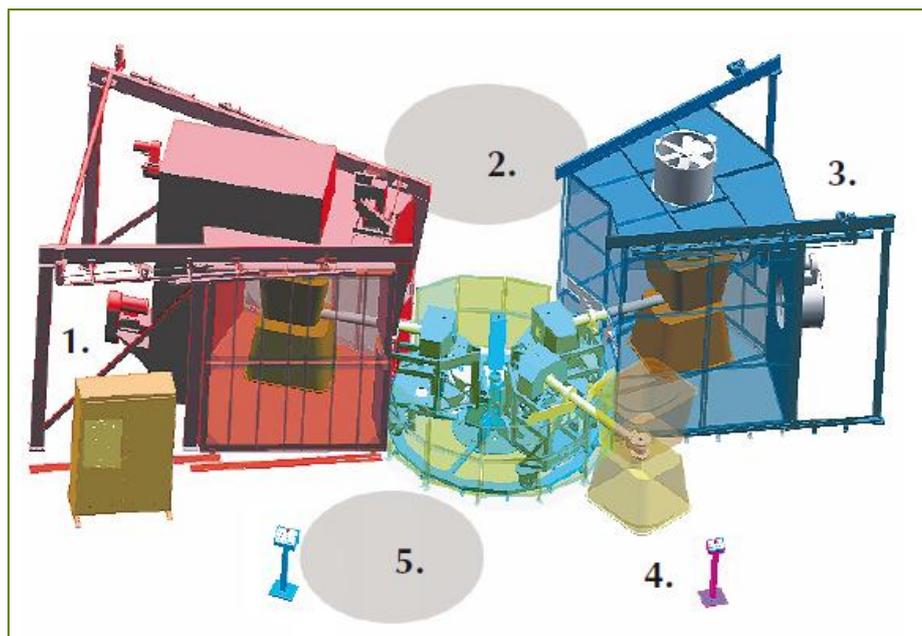


Figura 1. Esquema de la instalación de rotomoldeo de carrusel Ferry RS

El control de temperaturas se realiza por transmisión de datos vía radio con un sistema Rotolog (Figura 2), que consta de una caja aislada térmicamente a la que se conectan los termopares para la transmisión de los datos por radio (en la parte izquierda de la fotografía) y del receptor de los datos (en el centro de la figura), que se conecta al ordenador para el tratamiento y almacenamiento de los mismos. Este sistema permite la transmisión de datos en tiempo real, lo que permite realizar los ciclos de manera manual.



Figura 2. Componentes del sistema de transmisión de datos por radio, Rotolog

El sistema RotoLog permite identificar el momento en el que el polvo se ha fundido en el interior del horno, el instante de tiempo en el que se produce la solidificación en el ciclo de enfriamiento así como cuándo puede realizarse el desmoldeo de la pieza. Todo esto permite establecer un ciclo óptimo, minimizando el gasto energético y maximizando la producción.

Todo el sistema se controla mediante el programa RotoCure 2000 System Manager, soportado en Windows, y que permite realizar el control y monitorización del proceso, el mantenimiento del sistema y el almacenamiento de todos los datos del proceso, con la posibilidad de obtención de gráficos históricos.

Se recogen a continuación en la Tabla 1 los datos más relevantes sobre dicho modelo de máquina de rotomoldeo, proporcionados por el fabricante de la misma:

Tabla 1. Especificaciones principales de la Ferry RotoSpeed modelo RS - 1600 Turret Style

Brazos	
Número de brazos	3
Peso máximo	455 kg
Diámetro máximo	1625 mm
Horno	
Potencia máxima	2264766 kJ/h
Consumo máximo de GLP	88,73 l/h
Consumo máximo de gas natural	60,89 m ³ /h
Consumo máximo de diesel	54,25 l/h
Temperatura máxima de horno	455 °C
Circulación de aire (7,46 kW)	375,2 m ³ /min
Estación de enfriamiento	
Circulación de aire (1,119 kW)	311,50 m ³ /min
Agua (8 boquillas)	15,14 L/min

Las pruebas se llevaron a cabo en un molde de aluminio con forma de cubo de 200 x 200 x 200 mm. La siguiente figura (Figura 3) muestra una foto del molde empleado, en la que se observa también el equipo de transmisión de datos por radio, además de una foto de la máquina de rotomoldeo en la que puede observarse el horno a la izquierda y la sección de enfriamiento a la derecha, con el molde y el equipo de toma de datos instalados en uno de los brazos.



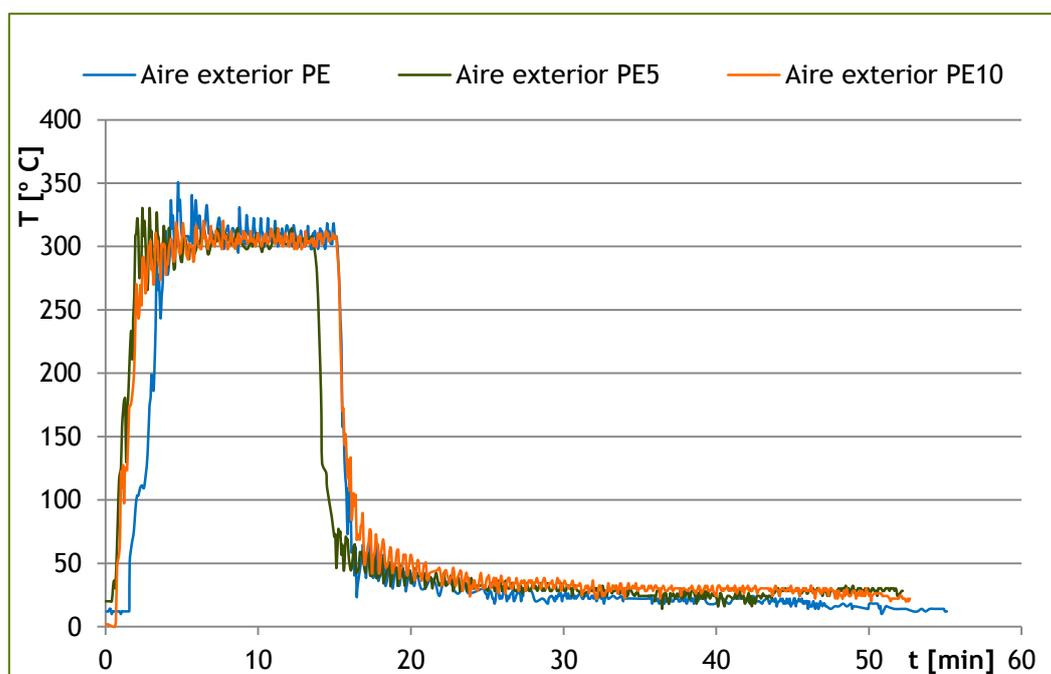
Figura 3. Máquina y molde de rotomoldeo empleados

2. Análisis de los ciclos de rotomoldeo

A continuación se analizan los diferentes ciclos térmicos obtenidos durante las pruebas de rotomoldeo.

2.1. Curvas de aire exterior

Las curvas obtenidas para el aire en el exterior del molde son bastante similares entre sí, en lo referente a niveles de temperatura alcanzados, debido a que se trata de un calentamiento por horno, y también en cuanto a tiempo, lo que permite asegurar que las condiciones de los diferentes ciclos de moldeo se han mantenido. A continuación (Gráfica 1) se muestra algunas de estas curvas para las pruebas monocapa con fibra de abacá micronizada:

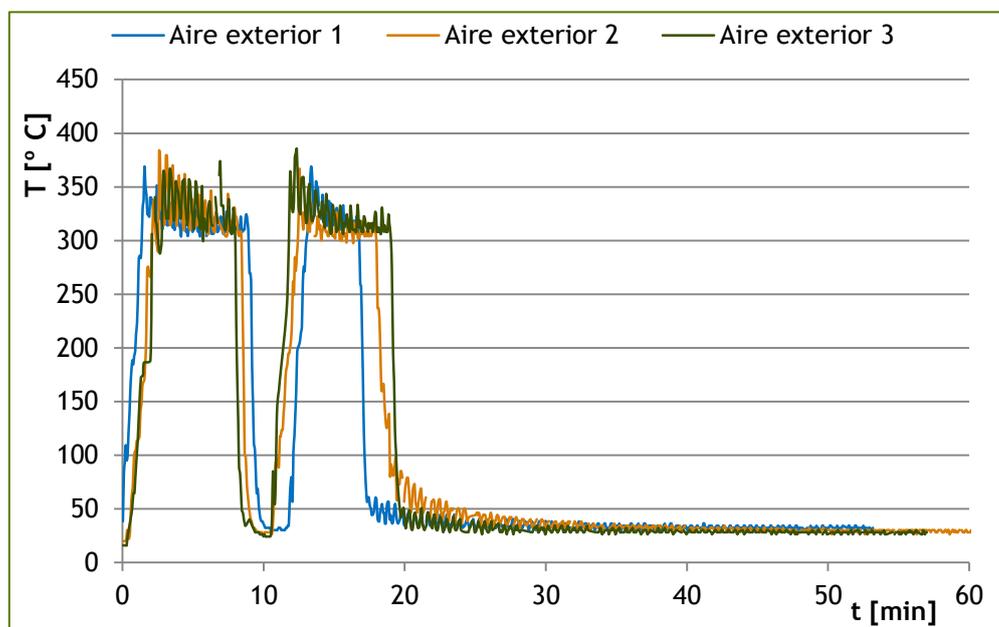


Gráfica 1. Curvas obtenidas para el aire del exterior del molde en el rotomoldeo de piezas monocapa de fibra de abacá

Se observa, tal y como se comentó, que las curvas de aire exterior son muy similares en todos los casos, encontrándose el horno a una temperatura de unos 300 °C.

Para las pruebas realizadas con estructura bicapa, las curvas de aire exterior tienen la forma recogida en la Gráfica 2. Se observa aquí nuevamente que el perfil de temperaturas de

aire del horno es muy similar en los tres casos, con temperaturas de horno en torno a 300 °C. El hecho de que estos perfiles sean tan similares significa que puede decirse que las condiciones de rotomoldeo han sido, de nuevo, las mismas, permitiendo descartar que las variaciones observadas en las curvas de aire interior, en el aspecto visual de las piezas o en el comportamiento mecánico de las mismas sea debido a un distinto procesado del material.



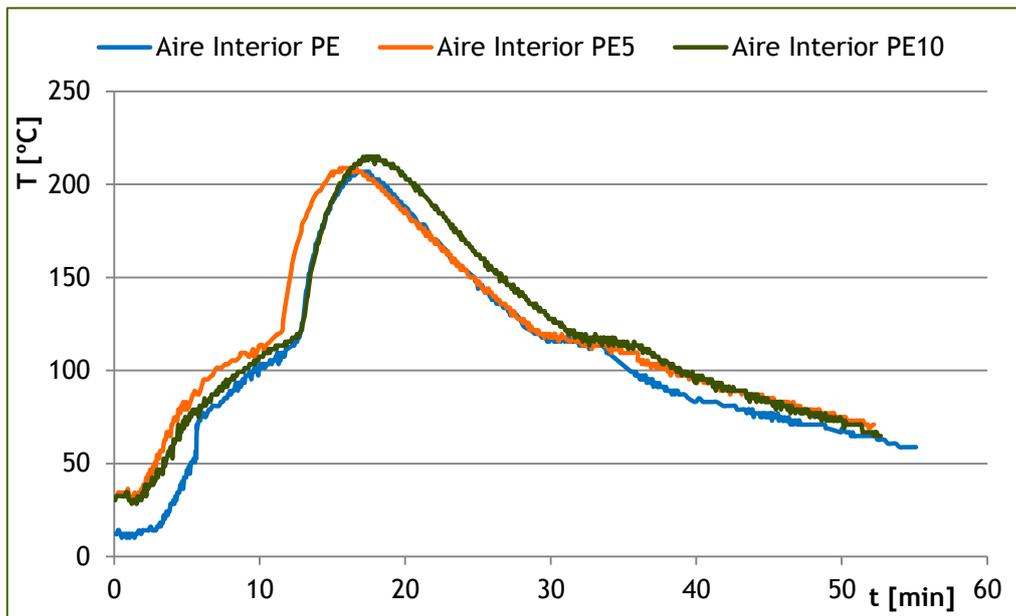
Gráfica 2. Curvas obtenidas para el aire del exterior del molde en el rotomoldeo de piezas bicapa de fibra de abacá (formulaciones 1, 2 y 3)

Las curvas de temperatura de horno para las pruebas realizadas con estructura tipo sándwich (tricapa) son nuevamente muy similares entre sí. Una vez observadas estas curvas, se puede asegurar que todos los moldeos han seguido el mismo procedimiento y el mismo perfil de temperatura, es decir, que el método seguido ha sido el mismo, por lo que las diferencias que puedan existir deberían ser debidas únicamente a la distinta formulación de los materiales. Este hecho es especialmente importante en el caso de las estructuras de dos y tres capas.

2.2. Curvas de aire interior

A continuación se muestran las curvas obtenidas para el aire del interior del molde (Gráfica 3). Para las pruebas de rotomoldeo realizadas con PE virgen y PE con un 5 y un 10 % de fibra (PE, PE5 y PE10, respectivamente) no se observa que exista diferencias apreciables en el perfil de temperaturas. Esto significa, ya que el perfil de temperaturas externas es el

mismo para los tres casos, que la cantidad de fibra empleada no hace modificar el perfil de temperaturas internas del aire, es decir, que el ciclo de fusión y cristalización del material polimérico está ocurriendo de la misma manera en los tres casos. En las curvas de aire interior se aprecian todos los tramos esperados para un material cristalino, ya que se ha obtenido el tramo de cristalización en la zona final de la curva.



Gráfica 3. Curvas obtenidas para el aire del interior del molde en el rotomoldeo de piezas monocapa de fibra de abacá

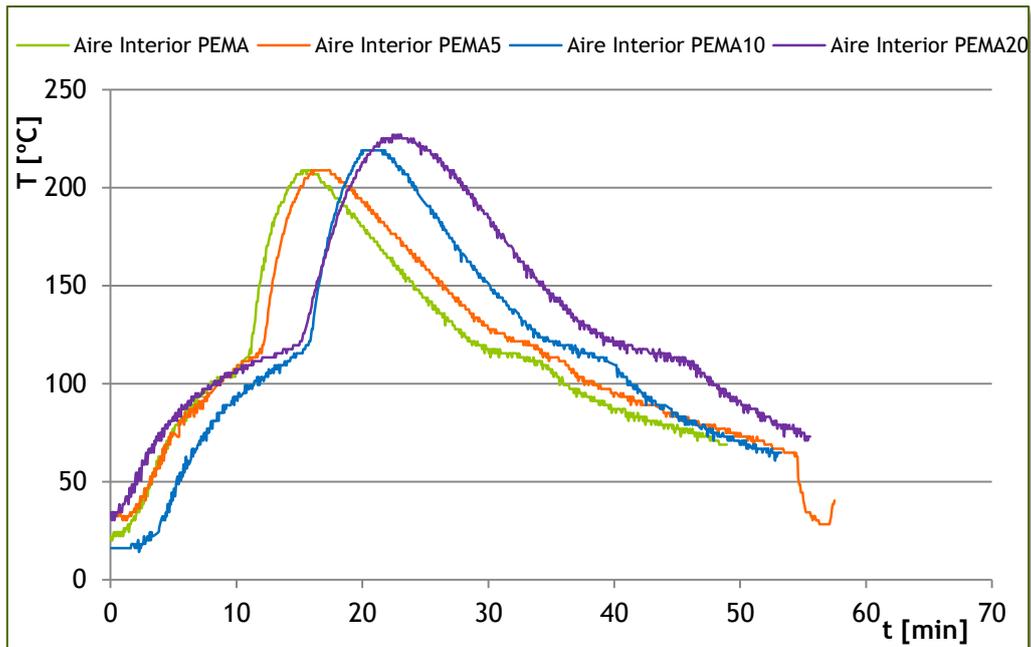
En concreto, los tiempos de ciclo para las tres pruebas anteriores son 49,5, 50,4 y 50,7 minutos para las formulaciones PE, PE5 y PE10 respectivamente.

Tabla 2. Porcentajes de tiempo dedicados a cada fase del proceso para las formulaciones PE, PE5 y PE10

Fases del rotomoldeo	PE	PE5	PE10
Inducción	5,6 %	8,2 %	10,4 %
Sinterización	13,9 %	12,3 %	12,5 %
Densificación	8,9 %	9,7 %	9,1 %
Enfriamiento	26,1 %	28,5 %	26,7 %
Cristalización	6,9 %	8,6 %	8,7 %
Enfriamiento	38,6 %	32,7 %	32,6 %

Si para cada formulación se calculan los porcentajes de tiempo dedicados a cada una de las fases (Tabla 2) se observa que la fase de inducción se incrementa con el contenido en fibra de la formulación, manteniéndose muy similares entre sí el resto de etapas en todas las formulaciones. Esto podría ser debido a un aumento de la capacidad térmica del material como consecuencia de la introducción de la fibra o a la existencia de un cierto efecto de aislamiento debido también a la fibra. Los ensayos DSC realizados muestran que las temperaturas de fusión y cristalización no varían por efecto de la fibra, es decir, tanto el PE virgen como las formulaciones preparadas, presentan las mismas temperaturas de fusión y cristalización.

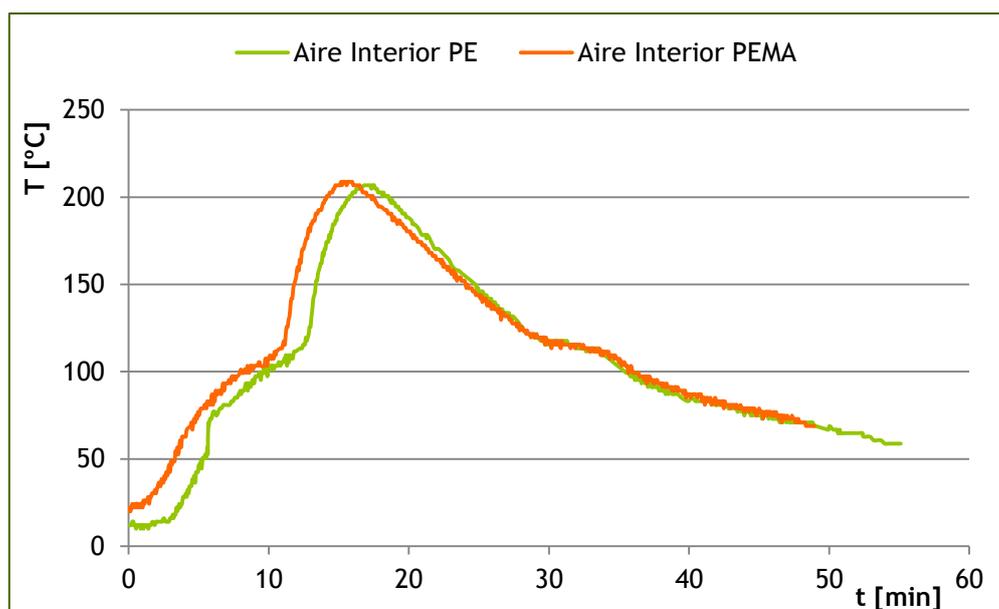
Para las pruebas de moldeo realizadas con la mezcla de PE y PEMA al 5 % en peso, y con diferentes proporciones de fibra, sí parece existir diferencias en los perfiles de temperatura del aire interior (Gráfica 4). Las pruebas PEMA y PEMA5 presentan prácticamente el mismo perfil (con un ligero retardo en el caso del PEMA5, más apreciable en el tramo de enfriamiento), pero si se comparan estas curvas con las obtenidas para las formulaciones PEMA10 y PEMA20 se observa que, a mayor cantidad de fibra, más se alarga el ciclo de rotomoldeo, de manera que, esta vez sí, parecería que la fibra de la formulación en cuestión está actuando como aislante, haciendo que la zona de fusión se alcance en un periodo mayor de tiempo, aunque a la misma temperatura, aumentando, principalmente la etapa de inducción. El retraso en la aparición del pico máximo de temperatura podría deberse al efecto aislante de la fibra; dado que los ciclos seguidos en cada moldeo son los mismos (tal y como atestiguan los perfiles de aire exterior), este retraso (así como la consecución de una mayor temperatura interna) ocurren cuando el molde ya ha salido del horno. Por tanto, se tarda un periodo de tiempo más prolongado hasta que el termopar (situado en el interior del cubo) comienza a registrar el descenso de la temperatura ocurrido durante el enfriamiento de la pieza.



Gráfica 4. Curvas obtenidas para el aire del interior del molde en el rotomoldeo de piezas monocapa de fibra de abacá con PEMA

Este hecho puede afectar a la estructura cristalina del plástico, ya que es en la etapa de enfriamiento donde los cristales poliméricos crecen y, en función de la velocidad de enfriamiento, puede variar la estructura y, por tanto, las propiedades de la pieza. Para tratar de dilucidar si existe realmente alguna diferencia en la cristalización, se han observado las piezas obtenidas al microscopio.

Se ha realizado también la comparación del perfil obtenido para el PE virgen y el PE mezclado con el PEMA (Gráfica 5). Se observa a continuación que la formulación con PEMA tiende a fundir ligeramente antes que el PE virgen, si bien ambas curvas se superponen en la zona de enfriamiento, lo que indicaría que el tiempo de enfriamiento con PEMA aumenta ligeramente. Sin embargo, las diferencias observadas se considera que son poco significativas; aun así, las fotografías obtenidas a partir de la observación microscópica de las muestras se han comparado entre sí, con el fin de determinar si existe alguna diferencia en la cristalización de las mismas.



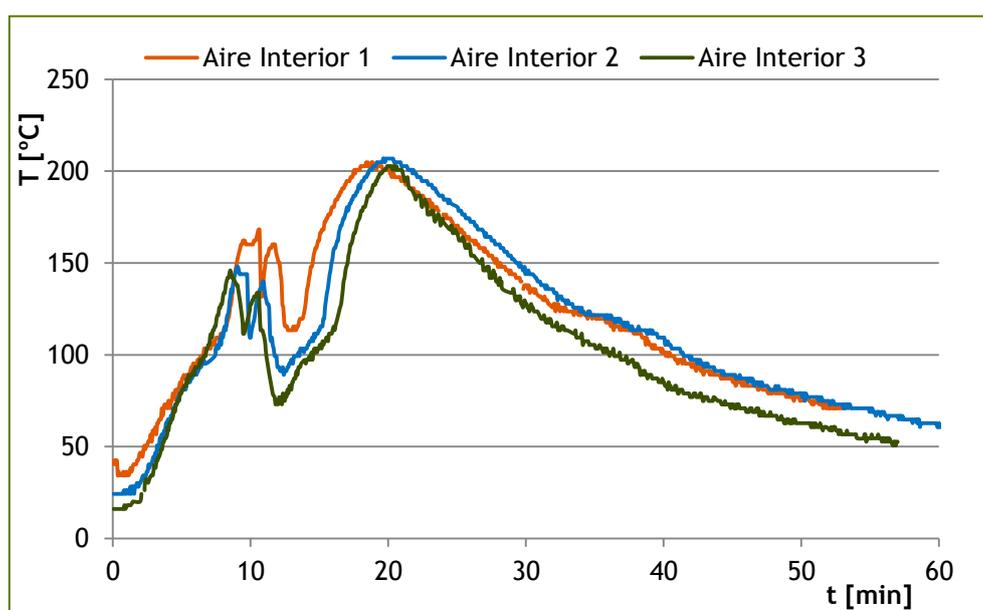
Gráfica 5. Comparación de las curvas obtenidas para el aire del interior del molde en el rotomoldeo de piezas de PE y PEMA

Si se realiza el mismo análisis de tiempos, cuyos resultados se encuentran en la Tabla 3, se observa que los tiempos de ciclo son similares para las diferentes formulaciones, con un aumento en el tiempo de la formulación PEMA20, principalmente en las fases de enfriamiento. Si se tiene en cuenta las fracciones de tiempo dedicadas a cada etapa en cada formulación se observa un aumento en la etapa de inducción para todas las formulaciones, a niveles superiores a los obtenidos en las formulaciones PE5 y PE10, si bien los tiempos de ciclo son similares; por el contrario, la etapa de sinterización se reduce, con lo que las fracciones de tiempo dedicadas a las etapas de inducción y sinterización se sitúa en niveles similares. En cuanto a la densificación, se tiene que a mayor contenido en fibra, más larga es esta etapa (para contenidos en fibra superiores al 10 %, cuando se emplea PEMA); esto se atribuye a la existencia de fibra entrelazada en la matriz, que dificulta que el aire contenido en el seno del material fundido escape hacia el interior de la pieza, o se solubilice en el plástico.

Tabla 3. Porcentajes de tiempo dedicados a cada fase del proceso para las formulaciones PE, PEMA, PEMA5, PEMA10 y PEMA20

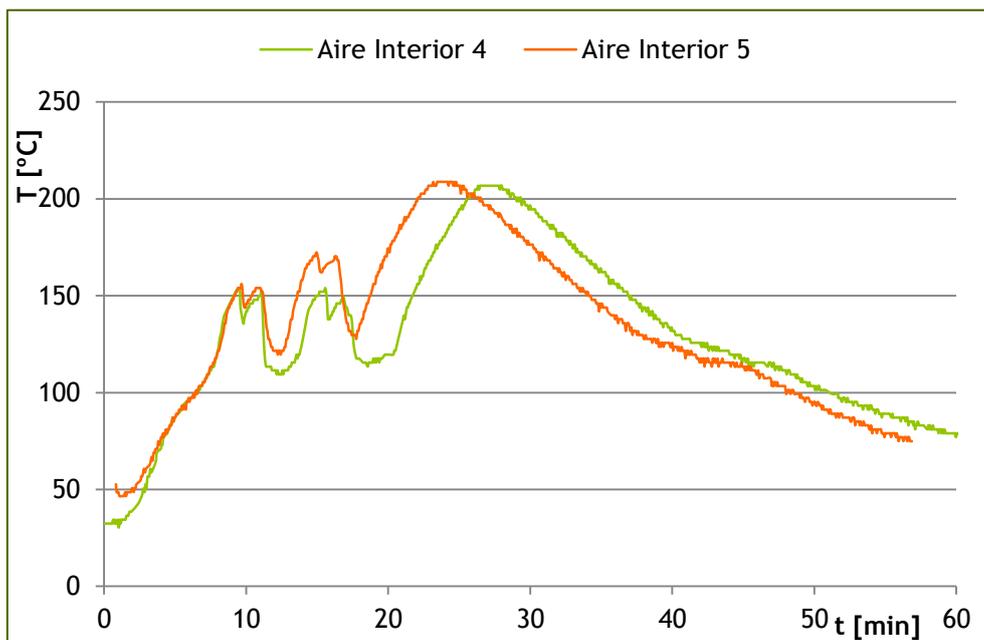
Fases del rotomoldeo	PE	PEMA	PEMA5	PEMA10	PEMA20
Inducción	5,6 %	14,2 %	15,9 %	21,4 %	18,0 %
Sinterización	13,9 %	7,8 %	6,4 %	6,6 %	7,3 %
Densificación	8,9 %	9,0 %	9,1 %	12,6 %	15,1 %
Enfriamiento	26,1 %	31,0 %	27,9 %	27,9 %	29,2 %
Cristalización	6,9 %	8,6 %	8,3 %	11,6 %	13,5 %
Enfriamiento	38,6 %	29,4 %	32,4 %	19,9 %	16,9 %
Tiempo de ciclo (min)	49,5	46,8	49,4	46,2	53,9

Los perfiles obtenidos para las pruebas bicapa muestran, obviamente, dos picos de temperatura, correspondientes a las dos etapas del moldeo (Gráfica 6). En estos casos, no se observan diferencias significativas ni de temperatura ni de tiempo en los tres ciclos, aunque sí da la sensación de que la tercera prueba (200g PE/600g PE5) parece enfriar más rápidamente que las otras dos pruebas, sin que pueda observarse de manera clara la etapa de cristalización del material, lo que podría indicar que la existencia de fibra en la formulación dificulta o imposibilita la cristalización del polietileno. De hecho, si se calcula la proporción de tiempo correspondiente a esta etapa, para la formulación 1 (600g PE/200g PE5) se obtiene un 12,3 %, mientras que para la formulación 2 (400g PE/400g PE5) se obtiene un 9,9 %, quedando esta zona muy poco clara para la formulación 3 (que es la que tiene mayor proporción de fibra).



Gráfica 6. Curvas obtenidas para el aire del interior del molde en el rotomoldeo de piezas bicapa de fibra de abacá (formulaciones 1, 2 y 3)

En el caso de las pruebas tricapa (Gráfica 7) parece evidente que existe un desplazamiento de la curva de aire interior “4” respecto a la “5”, hecho coincidente con el mayor contenido de fibra en la capa intermedia en la formulación “4” que en la “5” (400 g PE/200 g PE con fibra al 10 y 5 %, respectivamente/200 g PE). Ya se comentó en el apartado anterior que hubo un ligero retraso en el inicio de la tercera etapa en el caso de la formulación “4”, si bien el desplazamiento hacia mayores tiempos de ciclo es superior a lo que cabría esperar por dicho retraso, por lo que se vuelve a notar en cierta medida el efecto aislante de la fibra.



Gráfica 7. Curvas obtenidas para el aire del interior del molde en el rotomoldeo de piezas tricapa de fibra de abacá (formulaciones 4 y 5)

Una vez comentados los diferentes perfiles térmicos obtenidos, solo queda verificar, mediante los ensayos mecánicos y la observación al microscopio, si existen diferencias en el comportamiento mecánico de las probetas obtenidas, así como en la estructura interna del material, y que puedan ser debidas a las diferencias observadas en los ciclos, principalmente en lo referente al tiempo de enfriamiento.

3. Piezas resultantes del rotomoldeo

En este apartado se realiza un análisis del aspecto de las piezas obtenidas para las diferentes formulaciones, presentando únicamente algunas de las fotografías de dichas piezas.

Se observa a continuación dos moldes con fibra de sisal de 10 mm de longitud, en una cantidad del 5 y del 10 %, respectivamente (Figura 4). Puede observarse que la fibra no queda bien distribuida, sino que tiende a desplazarse hacia el interior de la pieza; además, tal y como se observa en la segunda fotografía (10 % fibra), la cantidad de fibra empleada o su longitud son excesivas para su uso en rotomoldeo.

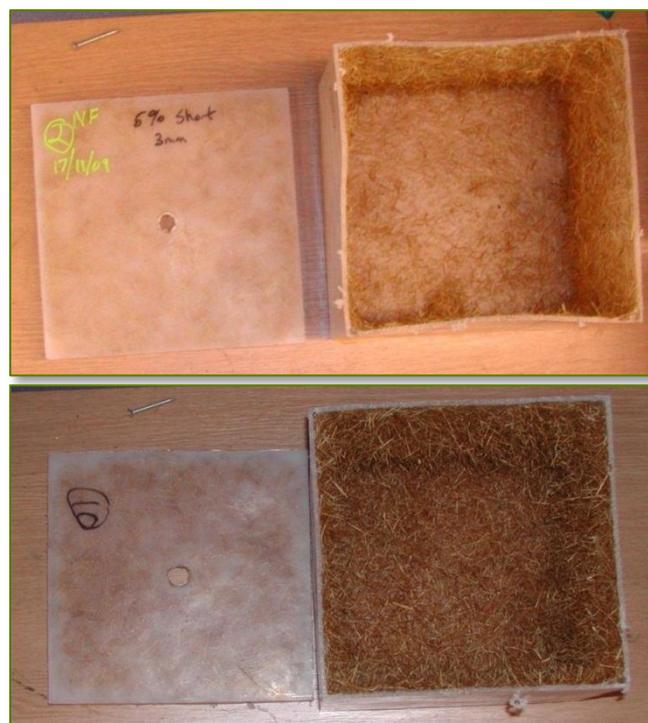


Figura 4. Piezas con un 5 % de fibra (arriba, Sisal1) y con un 10 % de fibra (abajo, Sisal2) de 10 mm de longitud, en un cubo de 3 mm de espesor

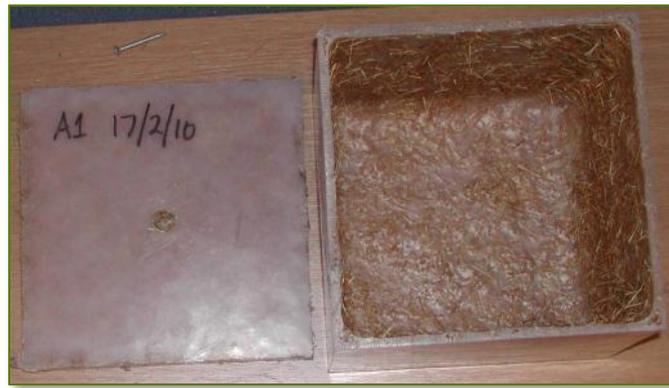
En las fotografías de la formulación Sisal3 (Figura 5) se observa que la fibra no se ha distribuido bien en el molde y que se ha formado, además, una pelota de fibra en el interior del cubo durante el proceso de rotomoldeo. Viendo también cómo ha quedado el interior, y como queda el de los cubos que tienen la fibra de 10 mm de longitud, se puede concluir que este tamaño de fibra (25 mm) es demasiado largo para emplear en rotomoldeo. De hecho, parece que la fibra de 10 mm de longitud sea también demasiado larga, si bien no se forman estas pelotas en su interior. Al observar las piezas se puede ver claramente que no existe una distribución uniforme de la fibra, y que en todas estas formulaciones se tiene que la fibra se

desplaza hacia el interior del molde, quedando la mayor parte de la fibra en el interior de la pieza. Se puede concluir que un 10 % de fibra de 25 mm de longitud es demasiada cantidad de fibra y demasiado larga para ser empleada en rotomoldeo; además, se considera que la fibra de 10 mm de longitud es también excesivamente larga para su uso en rotomoldeo. Si bien la teoría indica que a mayor longitud de fibra, mayor es el refuerzo producido, también es cierto que, al ser difícil su procesado por rotomoldeo, la pieza obtenida no tiene la fibra bien distribuida y, por tanto, las propiedades mecánicas se verán afectadas.



Figura 5. Pieza obtenida con un 10 % de fibra de 25 mm de longitud, en un cubo de 3 mm de espesor (Sisal3)

Cuando se realizan los moldeos de tres capas con esta fibra (10 mm), situándola en la capa intermedia, se obtiene un interior de pieza más uniforme, si bien se tiene de nuevo que el plástico introducido en la tercera capa (más interior) no es capaz de cubrir toda la fibra introducida, aunque sí queda integrada, en su mayoría, en la pieza (no quedan hilos de fibra totalmente sueltos en el interior de la pieza). Tal y como se observa en la Fotografía 1, el interior de la pieza es bastante rugoso.



Fotografía 1. Pieza obtenida con tres capas 0,43 kg PE/0,06 kg fibra/0,65 kg PE, en un cubo de 6 mm de espesor (Sisal5)

Las formulaciones que contienen Fusabond (Sisal6, Sisal8 y Sisal10) tienen bastantes burbujas de aire en el interior de la pieza, tal y como puede apreciarse en las paredes del cubo que se muestra a continuación (Fotografía 2). Estas burbujas pueden deberse a dos causas: 1) a que el tiempo de ciclo fuera inferior al requerido y que, por tanto, no se diera tiempo suficiente al aire que queda atrapado en el material a disolverse en el seno del plástico (ver capítulo 2, de Estado de la técnica), o bien 2) a que sean burbujas formadas durante el ciclo debido a la descomposición térmica del material plástico o de la fibra (pérdida de humedad). En este caso, no se considera que las burbujas sean debidas a un tiempo de ciclo insuficiente, sino que se cree que se deben a la degradación térmica del agente compatibilizante (Fusabond EMB 226D, con temperatura de fusión de 120 °C, bastante inferior a la de procesado del material).



Fotografía 2. Pieza obtenida con tres capas 0,43 kg PE/0,1 kg Fusabond + 0,075 kg fibra/0,65 kg PE, en un cubo de 6 mm de espesor (Sisal6)

La formulación que contiene el agente adhesivo en su capa intermedia (Sisal7) presenta dificultades en su procesamiento, quedándose parte de esta segunda capa retenida en las esquinas de la pieza. El adhesivo se aplica a la fibra en un mezclador, haciendo que los filamentos de fibra queden adheridos entre sí (Fotografía 3), por lo que es necesario que la fibra vuelva a ser cortada.



Fotografía 3. Aspecto de la fibra tras aplicar en spray adhesivo

La Fotografía 4 permite observar el aspecto con el que queda la formulación Sisal7 que contiene la fibra con el agente adhesivo; queda claro que el uso de dicho spray no parece ofrecer un buen resultado, ya que la fibra queda distribuida de manera nada uniforme en la pieza, siendo el PE incapaz de recubrirla en su totalidad.



Fotografía 4. Pieza obtenida con tres capas 0,43 kg PE/0,43 kg PE + 0,05 kg adhesivo + 0,02 kg fibra/0,55 kg PE, en un cubo de 6 mm de espesor (Sisal7)

Las piezas de 8 mm de espesor parecen tener mejor aspecto (Fotografía 5), principalmente cuando se realiza el moldeo en varias capas. Al igual que en el resto de

moldeos, se observa que la fibra empleada es demasiado larga. Se observa de nuevo que el empleo de agente compatibilizante produce piezas con bastantes burbujas.



Fotografía 5. Pieza obtenida con tres capas 0,65 kg PE + 0,06 kg fibra/0,435 kg PE + 0,02 kg fibra/0,435 kg PE, en un cubo de 8 mm de espesor (Sisal11)

Mediante estos ensayos preliminares se ha determinado que el uso del agente adhesivo en forma de spray y del Fusabond como agente compatibilizante no mejoran la procesabilidad del material y que la fibra empleada debe tener longitudes inferiores a 25 mm (10 mm como máximo) para que su distribución en la pieza sea buena y quede incluida en la matriz plástica. Además, se considera que las estructuras de tres capas son las que proporcionan mejores resultados, al menos a nivel estético.

A la vista de los resultados anteriores, se consideró interesante el empleo de fibra micronizada, obteniendo que las piezas fabricadas presentan mejor aspecto, por estar la fibra distribuida más homogéneamente y estar más integrada en la matriz de polietileno (Figura 6). El siguiente conjunto de fotografías muestra algunas fotografías de las piezas obtenidas con fibra micronizada de platanera y abacá.



Figura 6. Arriba, pieza obtenida con 200 g PE/600 g PE + 5 % BF (formulación 18), a la izquierda y detalle de la pieza fabricada con PE + 5 % BF (formulación 22), a la derecha. Abajo, pieza obtenida con PE + 5 % AF (izquierda, formulación PE5) y aspecto de la parte interior de la pieza obtenida con 200 g PE/600 g PE + 5 % AF (derecha, formulación 3)

El aspecto que presentan estas piezas es notablemente mejor que el de las piezas realizadas con fibra larga, consiguiéndose una buena distribución de la fibra en la matriz plástica, y logrando que toda la fibra quede recubierta por el PE, incluso en la parte interior del molde.

En este lote de piezas únicamente se ha desechado, de partida, una de las formulaciones (con un 20 % de fibra de abacá micronizada), pues la cantidad de fibra era excesiva. Durante el moldeo se detectó un fuerte olor a quemado, y la pieza resultante tenía un color muy oscuro; además, fue necesario cortar la pieza en el interior del molde para poder extraerla. Al observar la parte interior del cubo, se observó que existía fibra que no se embebió en la matriz plástica, sino que formó pequeñas bolas que quedaron sueltas en el interior de la pieza. Se considera, pues, que esta cantidad de fibra es excesiva para ser empleada en el proceso de rotomoldeo. La Figura 7 muestra algunas fotografías de esta pieza:



Figura 7. Diferentes fotografías de la pieza fabricada con un 20 % de fibra de abacá (formulación PEMA20)

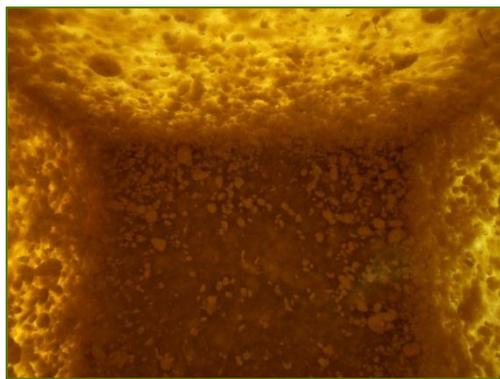
Por tanto, se considera que el límite máximo de uso de fibra micronizada para rotomoldeo es del 10 %. Se puede observar que la matriz plástica es incapaz de admitir mayores contenidos de fibra, formándose bolas de la fibra en el interior de la pieza y dándole a esta un color muy oscuro, con fuerte olor a quemado.

Ocurre algo similar cuando se emplea fibra tratada. Debido al tratamiento químico, la fibra se presenta más apelmazada y difícil de separar en fibras. Una vez micronizada se forman en el material pequeñas bolas de fibra, que le dan un aspecto y tacto algodonoso (Figura 8).



Figura 8. Material preparado con PE y un 5 % de fibra de abacá tratada

Este material, una vez rotomoldeado, es capaz de producir piezas, pero la uniformidad de las mismas es bastante pobre, y ocurre de nuevo que parte de la fibra queda sin incorporar a la matriz plástica, lo que conduce a la formación de pequeños cúmulos de fibra en el interior de la pieza (Fotografía 6).



Fotografía 6. Interior de la pieza obtenida con la formulación 13 (abacá tratado)

En el caso de emplear fibra tratada, se considera un 5 % como límite máximo aceptable de fibra, ya que el uso de un 10 % proporciona piezas como la observada en la Figura 9 (derecha), prácticamente incapaz de reproducir, por ejemplo, las esquinas del cubo; en este caso, además, la pieza obtenida presenta muchos cúmulos de fibra suelta.



Figura 9. Detalles de las piezas obtenidas con 5 y 10 % de fibra de abacá tratada (formulaciones 20 y 21, respectivamente)

Puede concluirse que el uso de fibra tratada reduce notablemente la procesabilidad del material, así como la calidad estética de las piezas obtenidas.

4. Caracterización de piezas

4.1. Ensayos DSC

Los ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizan con el objetivo de determinar las temperaturas de fusión y cristalización de las diferentes muestras. Se trata de una técnica experimental dinámica que permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas, o cuando es mantenida a temperatura constante, durante un tiempo determinado.

En esta técnica se dispone de dos cápsulas, una de las cuales contiene la muestra a analizar, mientras que la otra se encuentra vacía (y se denomina cápsula de referencia). Se usan calefactores individuales para cada cápsula y si se detecta cualquier diferencia entre la temperatura medida en ambas cápsulas, los calefactores individuales se corregirán de tal manera que la temperatura se mantendrá igual en ambas cápsulas. Es decir, cuando tiene lugar un proceso exotérmico o endotérmico, el instrumento compensa la energía necesaria para mantener la misma temperatura en ambas cápsulas.

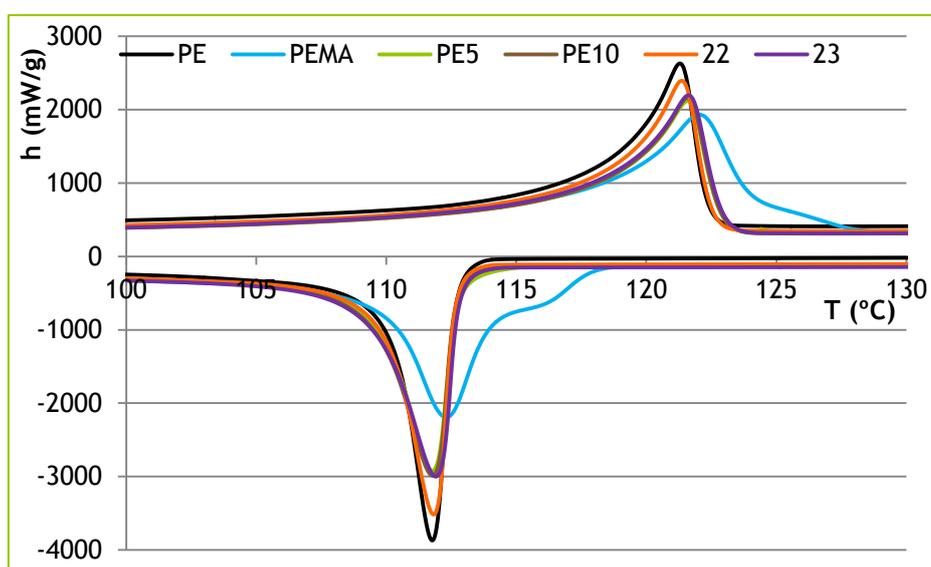
Los ensayos se realizaron con un flujo de 50 ml/min de nitrógeno, con una rampa de calentamiento de 5 °C/min, alcanzando 140 °C como temperatura máxima, en DSC Q10, de TA Instruments. Se realizó un ciclo de calentamiento hasta 140 °C, un enfriamiento hasta 70 °C con una velocidad de enfriamiento de 5°C/min y un nuevo calentamiento, a esta misma velocidad, hasta 140 °C. El objetivo de realizar dos rampas de calentamiento es eliminar el posible estrés térmico de la pieza por el ciclo de rotomoldeo, es decir, eliminar posibles formaciones cristalinas existentes en la pieza; durante el ciclo de enfriamiento se apreciará la temperatura de cristalización del material (si la muestra es cristalina).



Figura 10. Equipo DSC Q10 empleado, y situación de los crisoles en su interior

Tal y como se observa en la siguiente gráfica, las curvas obtenidas están superpuestas unas a otras, lo que indicaría que no existe diferencia en el comportamiento térmico de las

muestras debido a su diferente composición. Se observa que los picos correspondientes a la fusión se sitúan a 121 °C, mientras que los correspondientes a la cristalización se encuentran a 112 °C. Las diferentes dimensiones de los picos de cristalización se deben a que las muestras presentan diferentes niveles de cristalización; el pico más grande (más exotérmico) indicaría que se libera mayor cantidad de energía durante la cristalización y, por tanto, que mayor es la cristalinidad de la muestra. Según esto, el material más cristalino sería el PE virgen y el menos cristalino el que contiene PEMA en su formulación. Esto no significa, necesariamente, que las muestras rotomoldeadas presenten esta misma tendencia, ya que lo que se mide en este ensayo es la energía absorbida o liberada por la muestra a determinadas temperaturas; para determinar la cristalinidad de las muestras sería necesario emplear otros aparatos específicos, como microscopios de difracción de rayos X.



Gráfica 8. Curvas DSC obtenidas para las distintas formulaciones

La única formulación que presenta un comportamiento ligeramente diferente al resto es la que contiene PEMA; el pico de cristalización es más ancho que para el resto de formulaciones, lo que podría indicar que ocurre una cristalización en dos etapas (primero el PEMA y luego el PE).

La Tabla 4 contiene los valores de temperatura y entalpía específica a los que se produce la fusión y cristalización de las diferentes formulaciones. Tal y como se comentó anteriormente, no existen diferencias significativas en las temperaturas de fusión y cristalización, si bien sí se dan ciertas diferencias en los valores de entalpía específica, principalmente de cristalización. Estas diferencias son debidas al diferente grado de cristalinidad que presentan las diferentes formulaciones; según esto, el material más

cristalino sería el PE virgen, pues es el que libera mayor energía en proceso de cristalización, y el más amorfo sería el que contiene PEMA.

Tabla 4. Temperaturas y entalpías específicas de fusión y cristalización de diferentes formulaciones

Formulación	Fusión		Cristalización	
	T (°C)	h (mW/g)	T (°C)	h (mW/g)
PE	121	2513	112	-3819
PEMA	122	2074	112	-2188
PE5	122	2112	112	-2974
PE10	122	2155	112	-2914
22	121	2299	112	-3507
23	122	2186	112	-2965

4.2. Ensayos mecánicos: tracción, flexión e impacto

Para la realización de los ensayos mecánicos de las piezas plásticas fue necesario, en primer lugar, cortar los cubos para obtener las caras planas sobre las que mecanizar las probetas de ensayo con la geometría definida en las normas correspondientes:

- Ensayos de tracción y flexión: UNE 527 - 1:1996, titulada “Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 1: Principios Generales”.
- Ensayos de impacto: UNE 7765 - 1:2005, titulada “Películas y láminas de plástico. Determinación de la resistencia al impacto por el método de caída de dardo”.

La siguiente figura muestra la geometría y medidas de las probetas empleadas. Las probetas de flexión se obtienen de la parte central de las probetas de tracción.

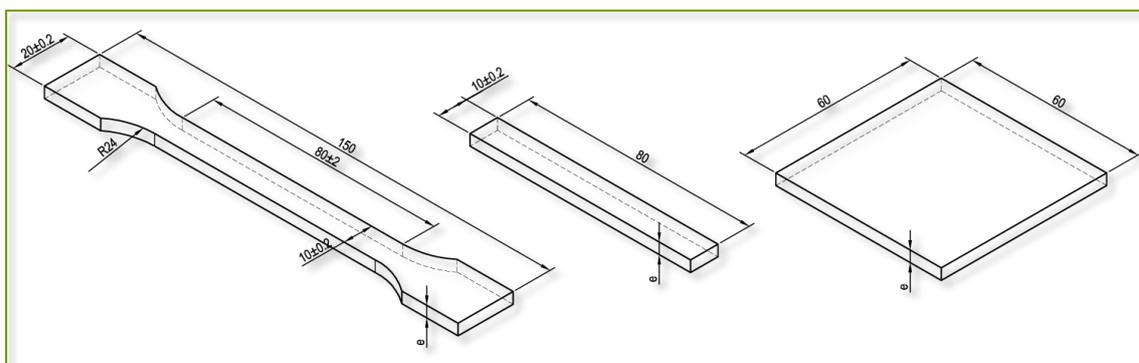


Figura 11. Representación y medidas de las probetas de tracción, flexión e impacto

La Figura 12 muestra algunas fotografías de diferentes probetas de tracción, flexión e impacto:



Figura 12. Fotografías de algunas probetas de tracción, flexión e impacto (de izquierda a derecha)

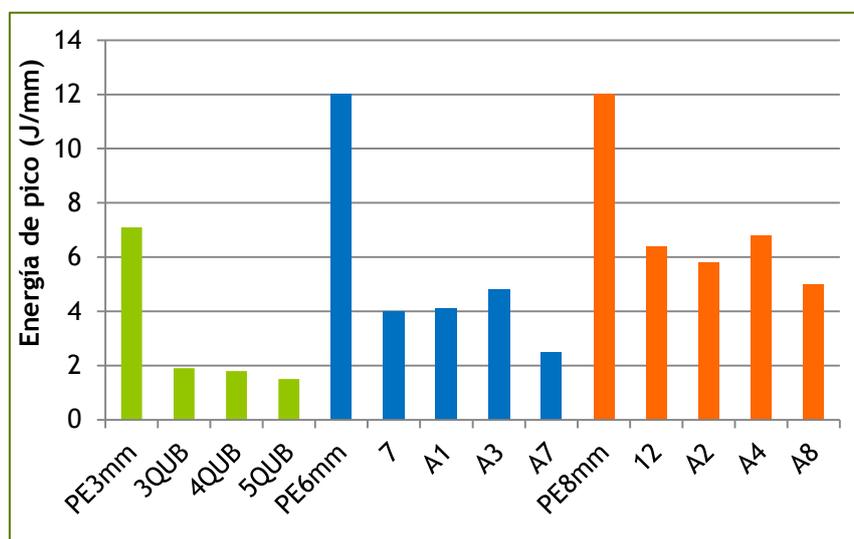
Todos los ensayos mecánicos se han llevado a cabo siguiendo las normas UNE correspondientes para cada uno de los ensayos realizados:

- Ensayos de tracción: UNE 527 - 2:1997, titulada “Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 2: Condiciones de ensayo de plásticos para moldeo y extrusión”. En concreto, los ensayos se realizaron en una máquina de ensayos universal Instron 4411, de 5 kN de capacidad máxima, a una velocidad de 5 mm/min. De cada una de las formulaciones se extrajeron cinco probetas.
- Ensayos de flexión: UNE 178:2011, titulada “Plásticos. Determinación de las propiedades de flexión”. Los ensayos de flexión se realizaron en una máquina de ensayos universal Instron 4411, a una velocidad de 10 mm/min, ensayando cinco probetas de cada formulación. Se realizaron ensayos de flexión sobre tres puntos, sobre ambas caras de las probetas, de manera que se determinaron las propiedades a flexión ensayando sobre la cara interior y exterior de las piezas.
- Ensayos de impacto: UNE 7765 - 1:2005, titulada “Películas y láminas de plástico. Determinación de la resistencia al impacto por el método de caída de dardo”. Se realizaron diez ensayos para cada formulación, a temperatura ambiente y a 20 °C, para determinar si existe cambio en las propiedades a impacto por debajo de la temperatura de transición vítrea del material. Estos ensayos se llevaron a cabo en una máquina de impacto de caída de dardo Ceast Fractovis, con un peso total del dardo de 18,63 kg.

4.2.1. Ensayos previos: probetas con fibra de sisal

Los moldeos realizados con sisal en una única capa presentan gran cantidad de fibra en el interior de las piezas, tal y como se puede observar en las fotografías correspondientes a estas piezas en la sección 3 (Piezas resultantes del rotomoldeo) de este mismo documento. Los resultados obtenidos muestran que estas formulaciones provocan una disminución de las propiedades mecánicas de las piezas. El menor descenso se da para las probetas que contienen menor cantidad de fibra (formulación Sisal1).

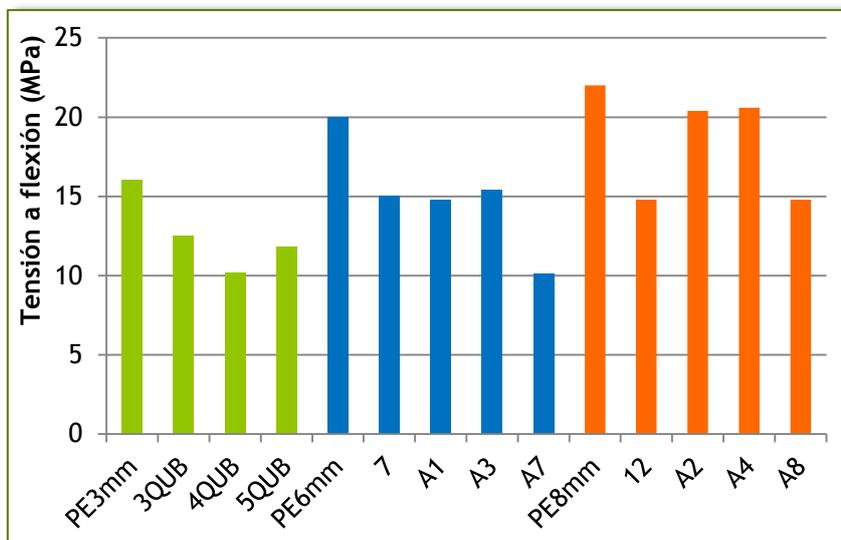
Los moldeos realizados para un espesor de 3 mm de pieza (en una única capa) muestran un descenso importante de las propiedades a impacto de las piezas, reduciendo en alrededor del 70 % el valor obtenido para la pieza realizada en PE (en color verde en la siguiente gráfica). Los moldeos realizados con material suficiente para obtener un espesor de pieza de 6 mm (1,3 kg) muestran el mismo comportamiento descrito anteriormente, con una reducción importante en las propiedades mecánicas del material, incluso tratándose de piezas realizadas en tres capas. Las formulaciones de 8 mm de espesor (en naranja en la Gráfica 9) presentan una menor reducción de las propiedades a impacto (alrededor del 50 %), debido tanto al mayor espesor de la pieza como al hecho de que las piezas se han realizado en tres capas, situando la fibra en la capa intermedia. Estas formulaciones con fibra de sisal son, además, las que proporcionaron mejores características estéticas y de homogeneidad de las piezas.



Gráfica 9. Resultados obtenidos en los ensayos de impacto de las piezas con sisal

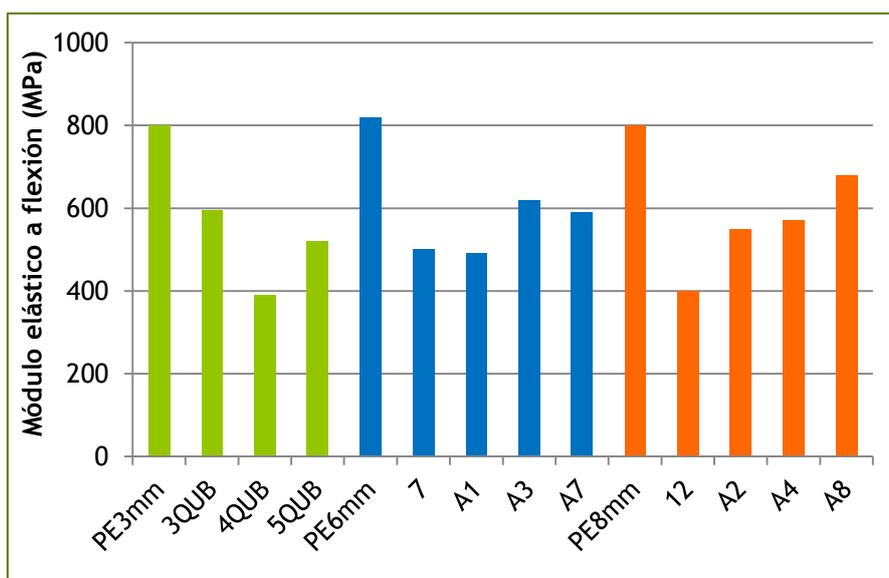
La resistencia a flexión de las piezas con fibra también se ve disminuida en las piezas con fibra, dándose los mayores descensos en las probetas de 3 mm de espesor. Al igual que ocurría en los ensayos a impacto, las probetas de 8 mm de espesor son las que presentan

menor descenso en esta propiedad, llegando incluso dos formulaciones (Sisal8 y Sisal10) a presentar una resistencia similar al PE virgen.



Gráfica 10. Tensión a flexión de los diferentes moldeos con sisal

Respecto al módulo elástico a flexión de las probetas (Gráfica 11), mediante estos moldeos ocurre una pérdida importante del módulo a flexión, llegando incluso a reducirse este a la mitad. Las menores disminuciones en el módulo ocurren para los moldeos Sisal9 y Sisal6.



Gráfica 11. Módulo elástico a flexión de los moldeos con sisal

Teniendo en cuenta los tres parámetros anteriores, se llega a la conclusión de que los mejores resultados se obtienen para la formulación Sisal10, ya que es aquella en la que se producen menores disminuciones en las propiedades.

De todo lo anterior se puede deducir que la fibra de menor longitud (10 mm) se encuentra más embebida en la matriz plástica que la fibra más larga (25 mm).

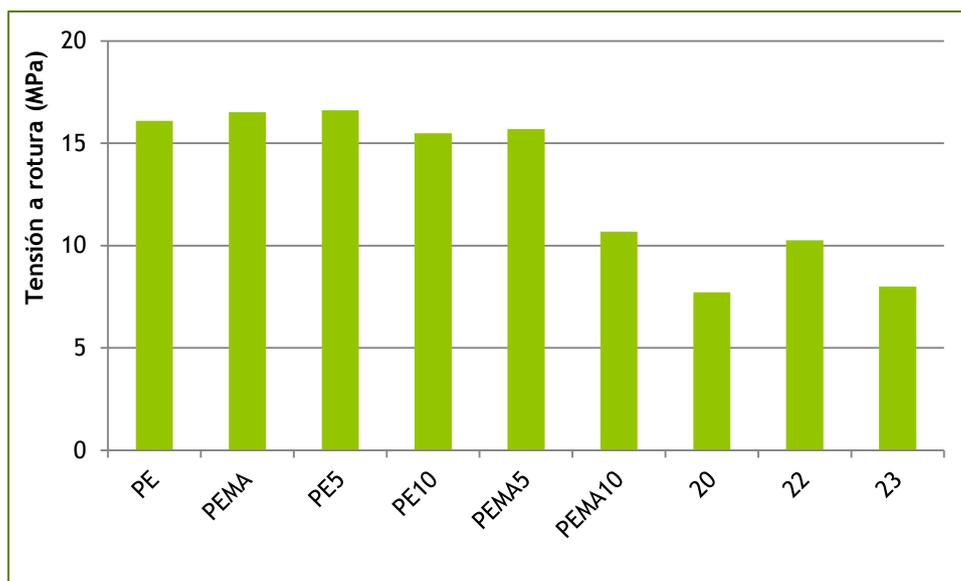
Se puede observar además que el uso del spray adhesivo no logra obtener piezas con buenas propiedades mecánicas; además, la pieza obtenida presenta aglomeraciones de fibra en las esquinas. Por otra parte, el uso del agente compatibilizante (Fusabond en este caso) no logra que las piezas obtenidas mejoren el comportamiento mecánico del PE virgen.

A partir de estos resultados se decidió que la fibra a emplear debería ser de tamaño inferior a los empleados en los moldeos anteriores. Por este motivo se decidió realizar moldeos con pellets de fibra (obtenidos por compounding de PE con fibra de platanera al 20 %), además de con fibra micronizada. Por tanto, estos moldeos previos han servido para averiguar que este tamaño de fibra es excesivamente largo para el proceso de rotomoldeo.

4.2.2. Formulaciones con fibra micronizada

4.2.2.1. Ensayos a tracción

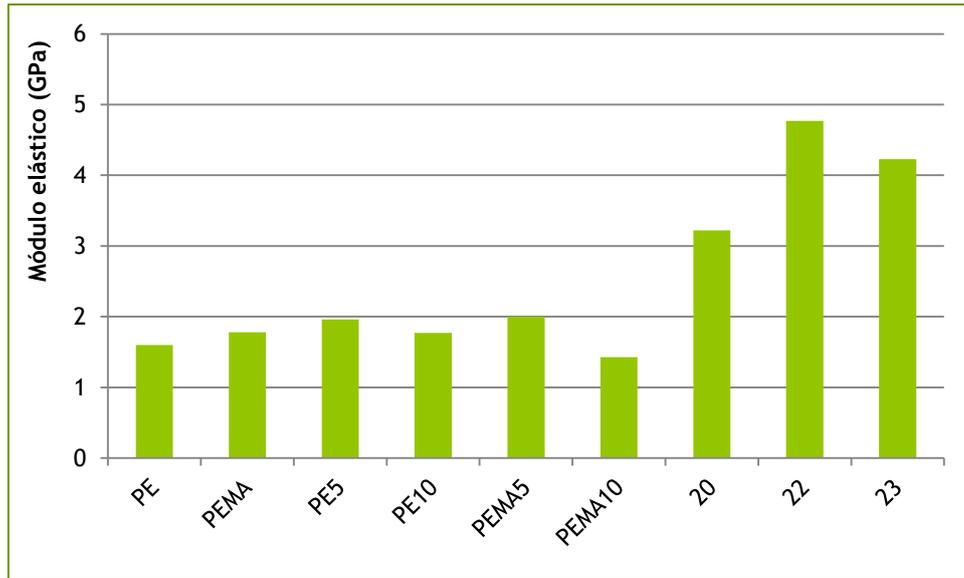
La resistencia a tracción de las probetas realizadas en una única capa con fibra de abacá presentan una tensión a rotura similar a la de las probetas sin fibra (Gráfica 12); sin embargo, las probetas con fibra de platanera presentan una resistencia a rotura bastante inferior. Por otra parte, se observa que las probetas con un 5 % de fibra tienen mayor resistencia a tracción que las que contienen un 10 % de fibra, lo que podría significar que esta es demasiada cantidad de fibra para ser empleada en rotomoldeo. Por último, el uso del PEMA no mejora los resultados obtenidos con la fibra virgen de abacá, lo que indicaría que no está actuando realmente como agente compatibilizante. La serie que presenta menor resistencia a tracción es la que contiene un 5 % de fibra tratada (formulación 20), y que se debe seguramente a la mala distribución de fibra en la pieza por la formación de cúmulos de fibra.



Gráfica 12. Tensión a rotura media para las probetas monocapa con fibra micronizada

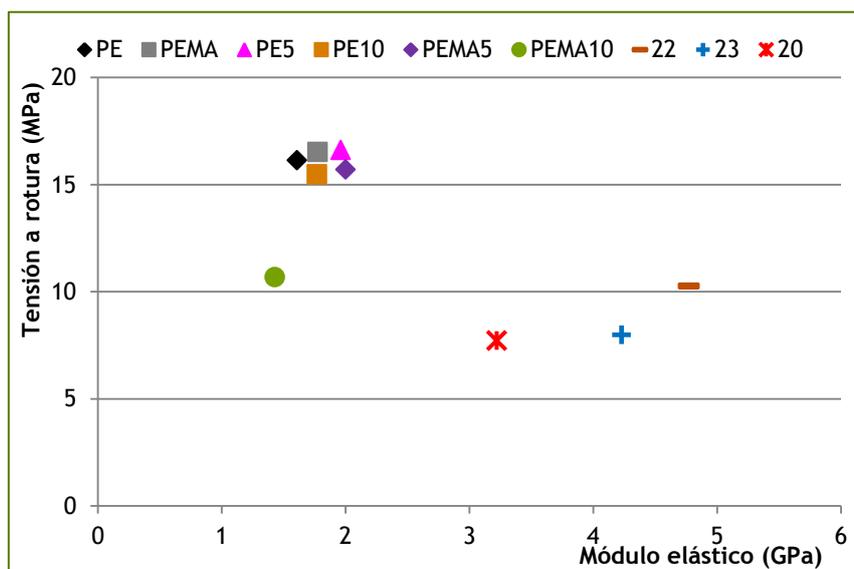
La diferencia observada entre las formulaciones que contienen fibra de platanera y de abacá puede ser debida a la menor estabilidad térmica de la fibra de platanera, tal y como demuestran los ensayos termogravimétricos (tanto los dinámicos como los isotérmicos). La mayor degradación de la fibra implica que podría existir una menor compatibilidad entre fibra y matriz, además de una reducción de las propiedades mecánicas de la fibra.

Sin embargo, los resultados para el módulo elástico muestran la tendencia contraria: los mejores resultados (valores más altos) se dan para las formulaciones con fibra de platanera (formulaciones 22 y 23), seguidas de la formulación con fibra de abacá tratada (Gráfica 13). En concreto, la formulación con un 5 % de fibra virgen de platanera consigue triplicar el módulo elástico de la matriz de PE virgen (de $1,6 \pm 0,1$ a $4,8 \pm 0,1$ GPa). Las formulaciones con fibra virgen de abacá presentan niveles de rigidez similares al PE virgen.



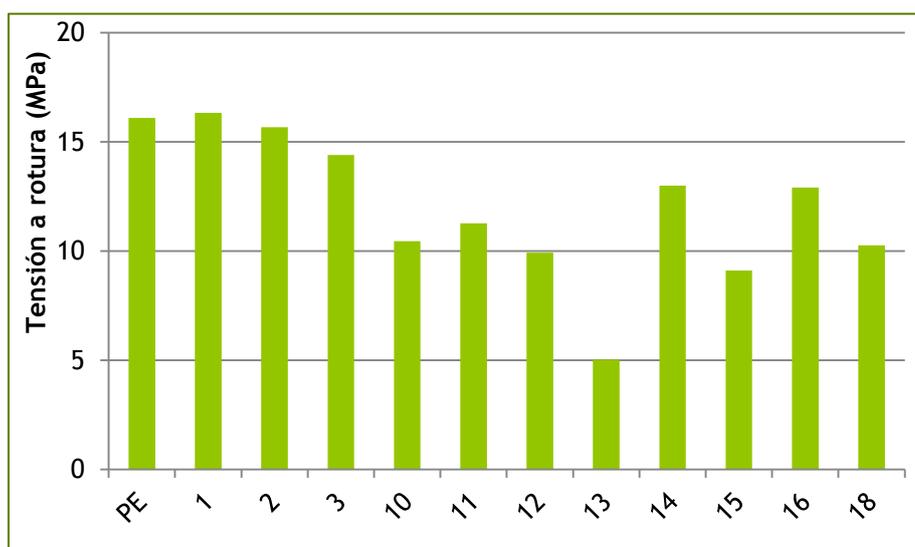
Gráfica 13. Módulo elástico medio para las probetas monocapa con fibra micronizada

De todo lo anterior se deduce que las formulaciones con fibra virgen de abacá no modifican de manera apreciable el comportamiento mecánico del PE virgen; sin embargo, las formulaciones con fibra de platanera disminuyen la resistencia a tracción un 60 %, pero llegan a triplicar los valores de módulo elástico. Si se comparan ambos parámetros (Gráfica 14) se observa con mayor claridad que las formulaciones PE5, PE10 y PEMA 5 poseen un comportamiento mecánico similar a las probetas de PE virgen, mientras que la formulación 22 (5 % de fibra de platanera) es la que proporciona mayor módulo elástico con la menor pérdida de resistencia.



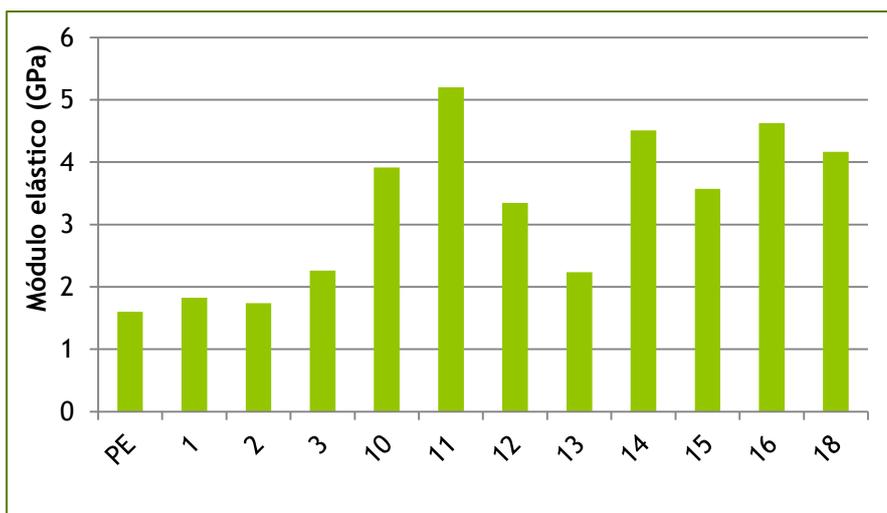
Gráfica 14. Tensión a rotura frente a módulo elástico para las probetas monocapa

En cuanto a los moldeos de dos capas, las únicas formulaciones en las que no se produce un descenso importante en la resistencia a rotura (Gráfica 15) son las que contienen fibra de abacá en un 5 % en la capa interna (formulaciones 1, 2 y 3). Le siguen las formulaciones con menor contenido en fibra, es decir, las que contienen 200 g de material con fibra al 5 % en la capa interna (formulación 14, con fibra de abacá tratada, y formulación 16, con fibra de platanera). Por otra parte, el descenso más importante en esta propiedad se da para las probetas con fibra de abacá tratada en mayor cantidad (formulaciones 12, 13 y 15). Al igual que en los moldeos de una única capa, se obtienen, en general, mejores resultados con las formulaciones que contienen un 5 % de fibra micronizada que con las que tienen mayores proporciones de fibra.



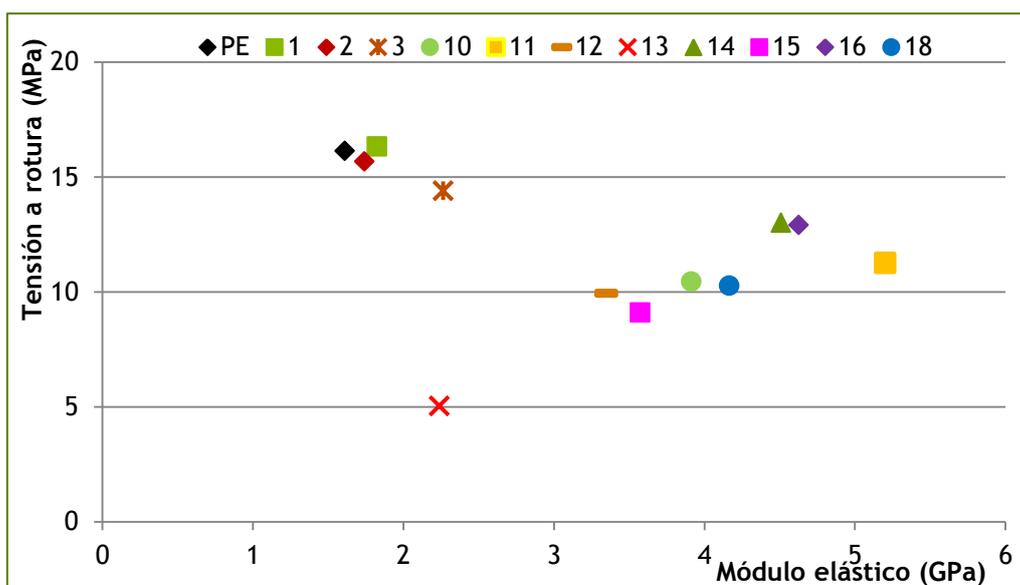
Gráfica 15. Tensión a rotura media para las probetas bicapa con fibra micronizada

En cuanto al módulo elástico, estas probetas presentan la misma tendencia que la observada para los moldeos monocapa, es decir, a pesar de producirse una disminución en la tensión a rotura de las probetas, se producen aumentos significativos del módulo elástico de las diferentes formulaciones (Gráfica 16). En concreto, el valor más alto supera en más de tres veces el módulo elástico de la matriz de PE virgen, y se corresponde con la formulación con mayor contenido en fibra virgen de abacá (formulación 11, formada por 200 g de PE en la capa exterior y 600 g de PE + 10 % fibra en la capa interior).



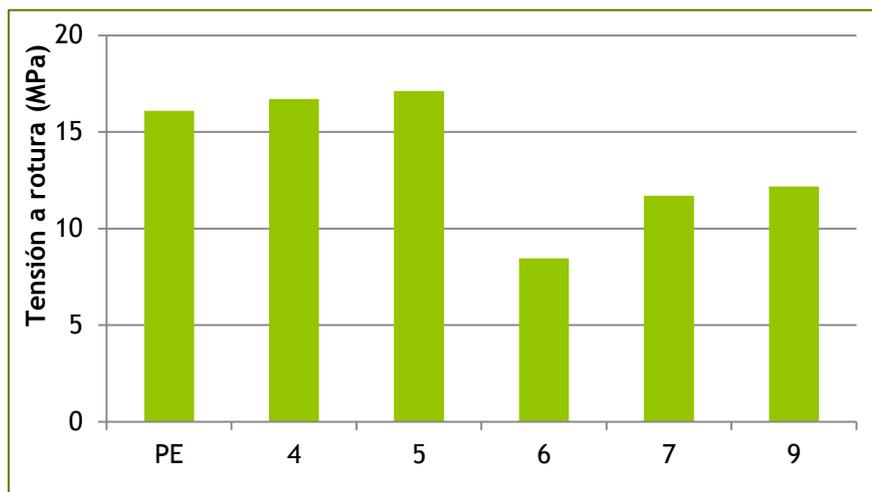
Gráfica 16. Módulo elástico medio para las probetas bicapa con fibra micronizada

Todas estas formulaciones presentan un módulo elástico mayor que las probetas de PE virgen (al menos un 6 % superior, para la formulación 2); de hecho, las formulaciones 1 y 2 presentan el mismo comportamiento que las probetas de PE virgen, tal y como se muestra en la siguiente gráfica. Las probetas 14 y 16 (600 g PE en la capa exterior y 200 g de PE con un 5 % de fibra de abacá tratada y fibra virgen, respectivamente) son las que proporcionan mayor módulo elástico con menor disminución de la resistencia a tracción, si bien la formulación 11 (con la capa interior de 600 g de PE con un 10 % de fibra de abacá) es la que posee mayor módulo elástico. El peor comportamiento mecánico se da para las probetas con mayor cantidad de fibra de abacá tratada (formulación 13).



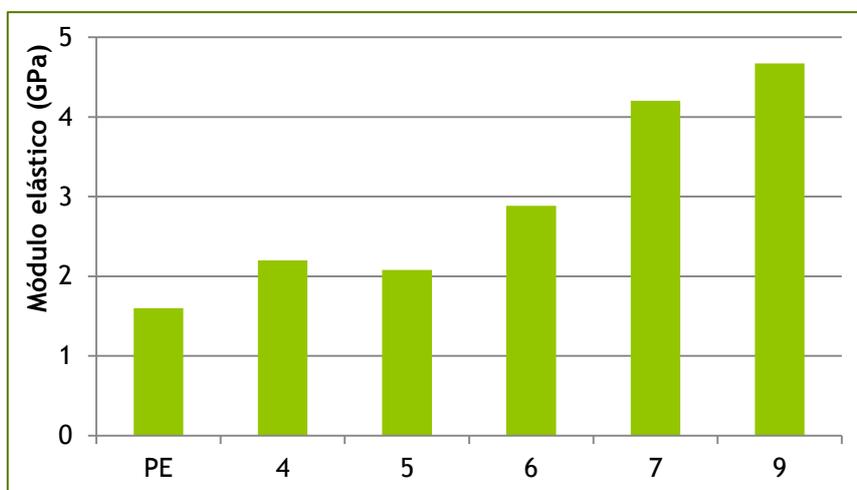
Gráfica 17. Tensión a rotura frente a módulo elástico para las probetas bicapa

Las piezas realizadas con estructura sándwich son las que presentan mayores valores de resistencia a tracción, produciéndose disminuciones de esta propiedad del 50 % como máximo, para las probetas con un 10 % de fibra de abacá tratada en la capa intermedia (Gráfica 18). Las probetas con fibra virgen de abacá, ya sea en proporción del 5 o del 10 % en la capa intermedia, son las que proporcionan mejores valores de tensión a rotura, con un incremento del 6 % respecto a las probetas de PE virgen. Las probetas que contienen fibra de platanera presentan menores valores de resistencia a tracción debido, como ya se explicó en las estructuras monocapa, a la menor estabilidad térmica de la fibra de platanera.



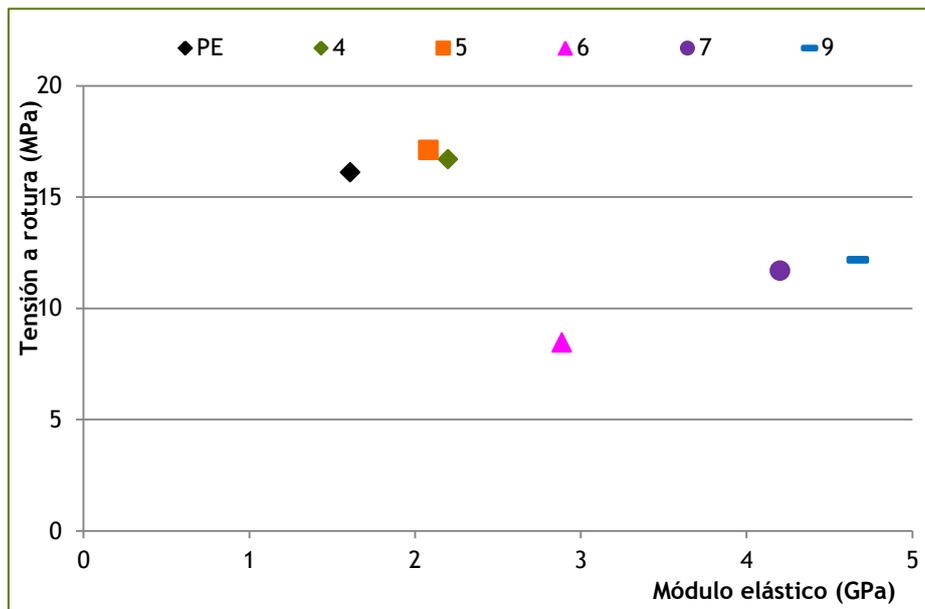
Gráfica 18. Tensión a rotura media para las probetas tricapa con fibra micronizada

Sin embargo, y al igual que ocurría en las probetas monocapa, los mejores valores de módulo elástico se dan para las formulaciones que contienen fibra de platanera (formulación 9), que llega casi a triplicar el valor obtenido para el PE virgen (Gráfica 19).



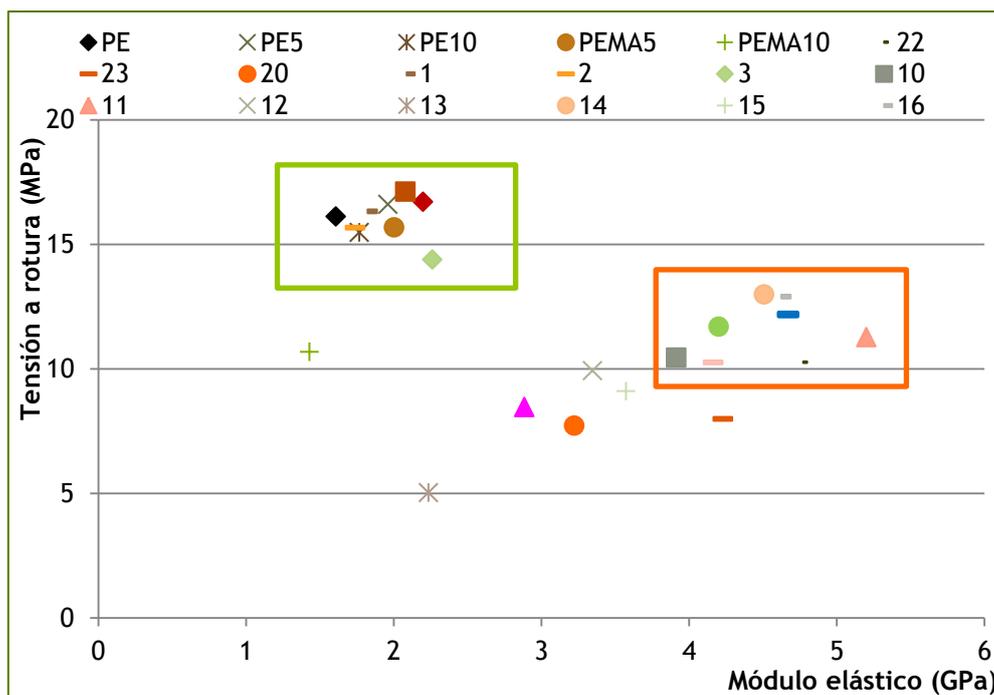
Gráfica 19. Módulo elástico medio para las probetas tricapa con fibra micronizada

De todo lo anterior se deduce que las probetas con fibra virgen de platanera logran aumentar de manera notable el módulo elástico, reduciendo en un 25 % la resistencia a tracción respecto a las probetas de PE. De hecho, tal y como se puede observar en la gráfica que se muestra a continuación, las formulaciones 4 y 5 (con fibra virgen de abacá en la capa intermedia) tienen mejor comportamiento mecánico que las probetas de PE virgen, pues presentan mayor módulo elástico y niveles de resistencia a tracción ligeramente superiores a los del PE virgen.



Gráfica 20. Tensión a rotura frente a módulo elástico para las probetas tricapa

Todas las formulaciones con fibra ensayadas presentan un módulo elástico igual o superior a las probetas de PE virgen. En concreto, la formulación que presenta mayor módulo elástico es la formulación bicapa que contiene mayor cantidad de fibra virgen de abacá (formulación 11). Por otra parte, el mayor valor de resistencia a tracción se da para la formulación monocapa con un 5 % de fibra de abacá. Para tener en cuenta ambos parámetros se realiza la representación gráfica de los valores medios de tensión frente a módulo elástico para las diferentes series (Gráfica 21).



Gráfica 21. Representación de los valores medios de tensión a rotura y módulo elástico para las diferentes series de probetas

En la gráfica anterior se puede observar que los puntos tienden a agruparse en tres zonas diferenciadas: 1) alrededor de los valores para las probetas de PE, es decir, formulaciones con comportamiento similar al de las probetas de PE, en todos los casos con mayor módulo elástico (marcada en verde); 2) formulaciones con un módulo elástico considerablemente mayor que el PE y con una disminución de la tensión a rotura inferior al 50 % (marcada en naranja); 3) formulaciones que disminuyen notablemente su resistencia a tracción, aunque modifiquen el módulo elástico.

Según esto, puede afirmarse que un 10 % de fibra tratada de abacá es una proporción excesiva de fibra (por las aglomeraciones de fibra producidas); de hecho, la pieza producida con un 10 % de este tipo de fibra, en una única capa, no se ensayó, ya que presentaba un aspecto muy deficiente. Por otra parte, las probetas de la formulación PEMA10 también quedarían excluidas, así como las realizadas con la formulación 23, si bien esta última se encuentra cerca de la zona delimitada en naranja. Esto último podría explicarse por la posible degradación de la fibra de platanera durante el moldeo.

Teniendo en cuenta tanto la resistencia a tracción como el módulo elástico, queda claro que los mejores resultados se obtienen para los moldeos tricapa, pues consiguen aumentar el módulo elástico con las menores disminuciones de la resistencia a tracción. Como conclusión de estos ensayos se presenta la siguiente tabla, en la que se recogen los

valores medios de resistencia a tracción y módulo elástico para las series representadas en los cuadros marcados en la Gráfica 21.

Tabla 5. Valores medios de tensión a rotura (en MPa) y módulo elástico (en GPa) de las series de probetas con mejor comportamiento

Formulación	Tensión	Módulo	Formulación	Tensión	Módulo
PE	16,1	1,6	7	11,7	4,2
PE5	16,6	2,0	9	12,2	4,7
PE10	15,5	1,8	10	10,5	3,9
PEMA5	15,7	2,0	11	11,3	5,2
1	16,3	1,8	14	13,0	4,5
2	15,7	1,7	16	12,9	4,6
3	14,4	2,3	18	10,3	4,2
4	16,7	2,2	22	10,3	4,8
5	17,1	2,1			

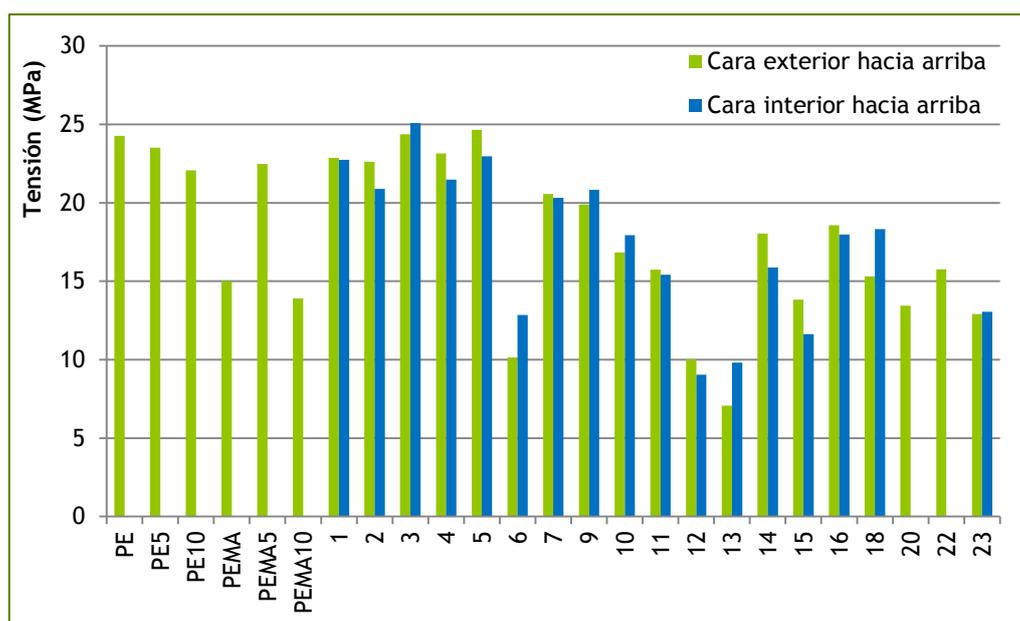
Los resultados mostrados en la Tabla 5 podrían servir de indicación acerca de la formulación a emplear en función del comportamiento deseado para cada pieza específica. Una de las conclusiones más importantes que pueden extraerse es, no solo que consigue aumentarse la rigidez de las piezas, sino que el uso de materiales que podrían ser considerados “extraños”, no afecta negativamente al comportamiento mecánico (a tracción) del PE virgen, y, por tanto, puede lograrse piezas con comportamiento a tracción similar al PE, aumentando la biodegradabilidad del material y su carácter “verde”.

4.2.2.2. Ensayos a flexión

Estos ensayos se realizaron, como ya se indicó, sobre ambas caras de las piezas, de manera que se han obtenido los resultados de resistencia a flexión sobre las caras exteriores e interiores. De esta manera se han ensayado las probetas realizadas por capas y no las formulaciones monocapa, ya que al encontrarse la fibra distribuida de manera homogénea en todo el espesor de la probeta, los resultados serán los mismos en ambos ensayos.

La siguiente gráfica representa los valores medios de la tensión máxima de las diferentes formulaciones, para los ensayos realizados en ambas caras de la pieza. Puede observarse que no existen diferencias significativas en los resultados obtenidos para la tensión máxima como consecuencia de la diferente orientación de las piezas durante el ensayo, salvo

para las formulaciones 6, 13 y 18, que presentan una diferencia entre ambos ensayos superior al 20 % (27 %, 20 % y 39 %, respectivamente). La mayor diferencia se da para las probetas de dos capas realizadas con 200 g de PE en la cara exterior y 600 g PE + 10 % fibra tratada en el interior; dado que, para esta formulación, el mejor resultado a flexión se da para los ensayos realizados con la cara interior hacia arriba, la capa de fibra tratada resiste mejor una combinación de compresión y tracción que a tracción (ya que la formulación 12, que contiene menor cantidad de material compuesto en la capa interior, presenta el mismo comportamiento para ambos ensayos, y, en todo caso, resiste mejor a tracción que a compresión).



Gráfica 22. Valores medios de la tensión máxima para las formulaciones con fibra micronizada

La gráfica anterior muestra que las formulaciones 6, 12 y 13 son las únicas en las que se observa una disminución importante de la tensión máxima soportada, que son todas las formulaciones que contienen un 10 % de fibra de abacá tratada. Esto es un hecho totalmente esperado y fácilmente explicable a la vista macroscópica de las probetas y por el propio comportamiento observado durante el ensayo de flexión (Figura 13). En estas probetas, la capa interior presenta zonas con muy poco material plástico, lo que hace que, tras vencerse la resistencia de la capa exterior de PE, la probeta se rompa, siendo la resistencia máxima presentada la ofrecida por esta capa exterior.

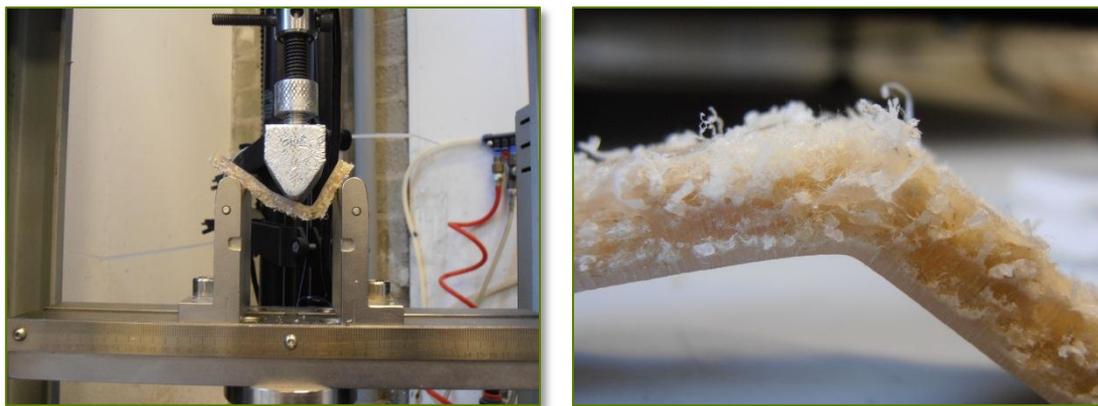
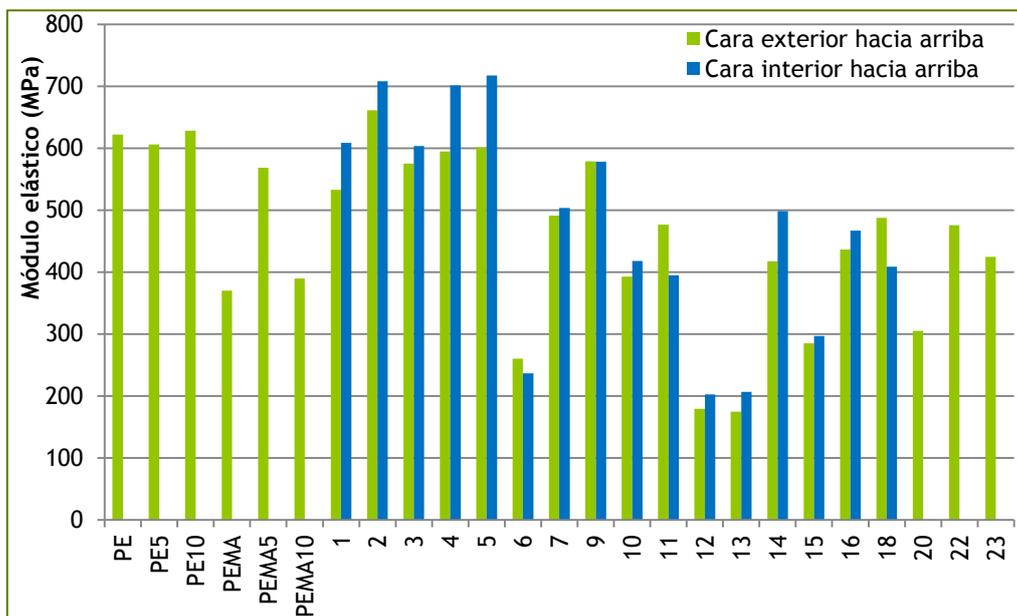


Figura 13. Probeta de la formulación 13 durante su ensayo, y tras este

Para el módulo elástico no se observan diferencias importantes entre los ensayos de una misma serie realizados sobre ambas caras, tal y como se observa en la siguiente gráfica. De la misma manera que para la tensión máxima soportada, solo las formulaciones que contienen un 10 % de fibra de abacá tratada (formulaciones 6, 12 y 13) disminuyen notablemente el módulo elástico de las probetas respecto al PE virgen:

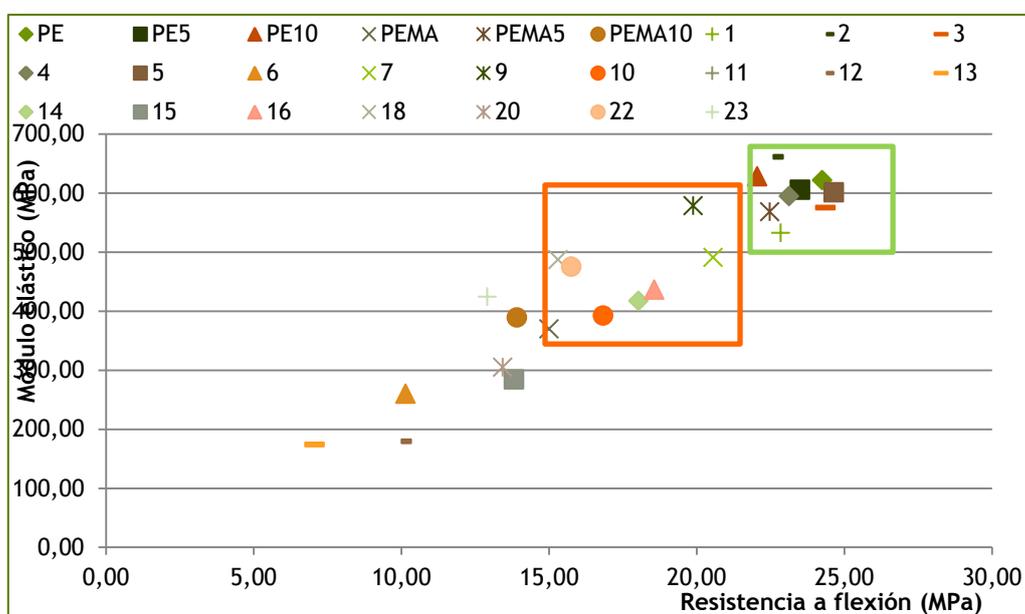


Gráfica 23. Valores medios del módulo elástico para las formulaciones con fibra micronizada

La ficha técnica del material establece que el módulo elástico del material virgen se sitúa alrededor de 700 MPa, valor que se encuentra muy cercano al obtenido en este estudio. Las probetas con PEMA disminuyen notablemente la tensión máxima y el módulo elástico a

flexión, incluso a pesar de que estas formulaciones contienen únicamente un 10 % de PEMA. Sin embargo, las probetas con PEMA que contienen un 5 % de fibra mejoran notablemente sus propiedades a flexión (respecto a las probetas con PEMA sin fibra); es decir, en estas probetas sí se observa claramente el efecto de refuerzo realizado por la fibra. Esto no se repite para las probetas con un 10 % de fibra, debido probablemente a que esta proporción de fibra sea excesiva.

La siguiente gráfica muestra que las formulaciones PE5, PE10, PEMA5, 1, 2, 3, 4 y 5 presentan comportamiento similar a flexión que el PE virgen. Según se puede observar, estas formulaciones no logran mejorar el comportamiento a flexión del PE, pero tampoco lo reducen de manera significativa (área marcada en verde en la Gráfica 24). Estos resultados coinciden plenamente con los obtenidos en los ensayos a tracción, en los que se determinó que estas mismas formulaciones no modificaron de manera apreciable las propiedades a tracción del PE virgen.



Gráfica 24. Valores medios del módulo elástico frente a la resistencia máxima a flexión para las probetas con fibra micronizada

La gráfica anterior permite determinar también que las formulaciones que mejoraron el módulo elástico a tracción, aunque disminuyendo la resistencia a tracción, empeoran ligeramente el comportamiento a flexión del PE (formulaciones 7, 9, 10, 11, 14, 16, 18 y 22, englobadas en el recuadro naranja de la gráfica anterior).

Como conclusión de todo lo anterior, se recogen en la Tabla 6 los valores medios de resistencia máxima y módulo elástico a flexión para las series marcadas en el recuadro verde en la gráfica anterior.

Tabla 6. Valores medios de tensión máxima (en MPa) y módulo elástico (en MPa) a flexión de las series de probetas con fibra micronizada con mejor comportamiento

Formulación	Tensión	Módulo
PE	24,3	621,9
PE5	23,5	605,7
PE10	22,1	628,2
PEMA5	22,5	568,4
1	22,9	532,5
2	22,6	661,4
3	24,4	575,2
4	23,1	594,8
5	24,7	601,2

4.2.2.3. Ensayos a impacto

En los ensayos a impacto los estudios pueden realizarse en base a dos parámetros: energía de pico o energía total absorbida por la pieza. Estos ensayos se realizan para averiguar la tenacidad del material. El principio básico de este ensayo es someter a la muestra al impacto de una masa conocida (dardo), que cae desde una altura determinada. Las probetas empleadas tienen forma cuadrada y pueden obtenerse de piezas reales, lo que supone una ventaja de este método respecto a otros, como el impacto Charpy.

La siguiente figura muestra una curva obtenida en los ensayos de impacto. Puede observarse el pico de fuerza máxima y los instantes inicial y final del ensayo. El pico de fuerza máxima se corresponde con la energía de pico (J), mientras que la energía total sería la correspondiente a toda la energía absorbida por la pieza durante el ensayo, y que se calcula como el área bajo la curva obtenida. La resistencia a impacto en el pico (J/mm) se obtiene dividiendo la energía del pico entre el espesor de la probeta ensayada, y es la magnitud que se empleará en este estudio; tras este punto el material ya se encuentra dañado, aunque es capaz de seguir soportando una pequeña carga.

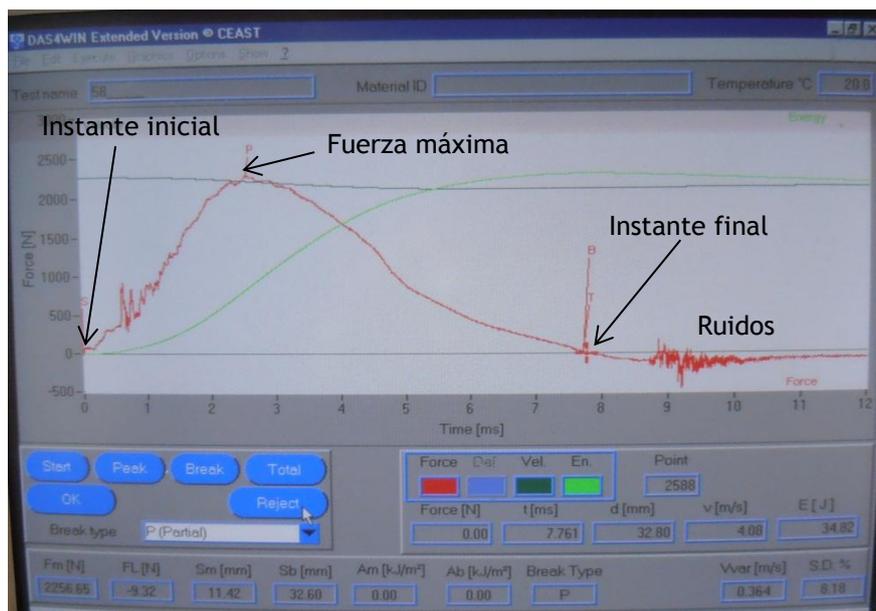


Figura 14. Captura de pantalla durante un ensayo de impacto

Los ensayos se realizaron tanto a temperatura ambiente como a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cuando un polímero se encuentra a una temperatura inferior a la de su transición vítrea ($-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el PE), este se encuentra en estado vítreo y, por tanto, posee algunas características, como la fragilidad, que pueden ser diferentes a las del polímero cuando se encuentra por encima de esta temperatura. A temperaturas muy inferiores a la de transición vítrea los polímeros amorfos rompen con fractura frágil, ya que se encuentran en su estado vítreo, sin embargo, conforme más nos vamos acercando a esta temperatura, van adquiriendo más tenacidad, ya que empiezan a producirse ciertos movimientos entre cadenas.

Un grado alto de cristalinidad en un polímero significa que una elevada fracción del polímero se encuentra en estado sólido, de manera ordenada, lo que supone una moderada resistencia al impacto, aportada por la fase amorfa. Dentro de estos polímeros, el tamaño de la estructura cristalina es un factor importante a tener en cuenta, ya que grandes estructuras de esferulitas conducen a bajas resistencias a impacto, debido a que como los granos son de mayor tamaño y absorben peor los golpes que si fuesen de menor tamaño, provocando así una fractura frágil, en vez de dúctil, como es el caso de grano pequeño.

Todas las formulaciones mostraron una rotura frágil, salvo las probetas sin fibra, que presentan un carácter dúctil en la rotura; es decir, las probetas sin fibra se deforman antes de su rotura.

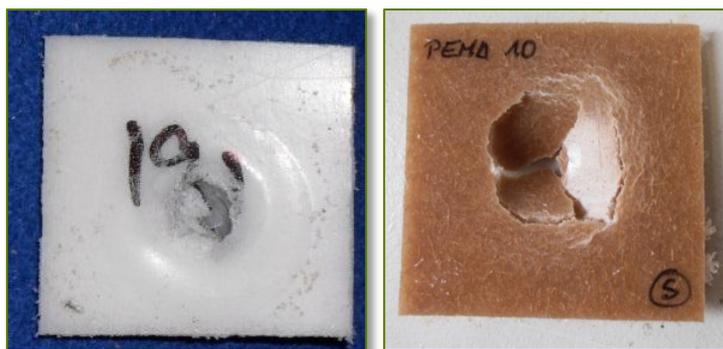


Figura 15. Fotografías mostrando la rotura dúctil de una probeta de PE (izquierda) y frágil de una probeta con fibra (derecha)

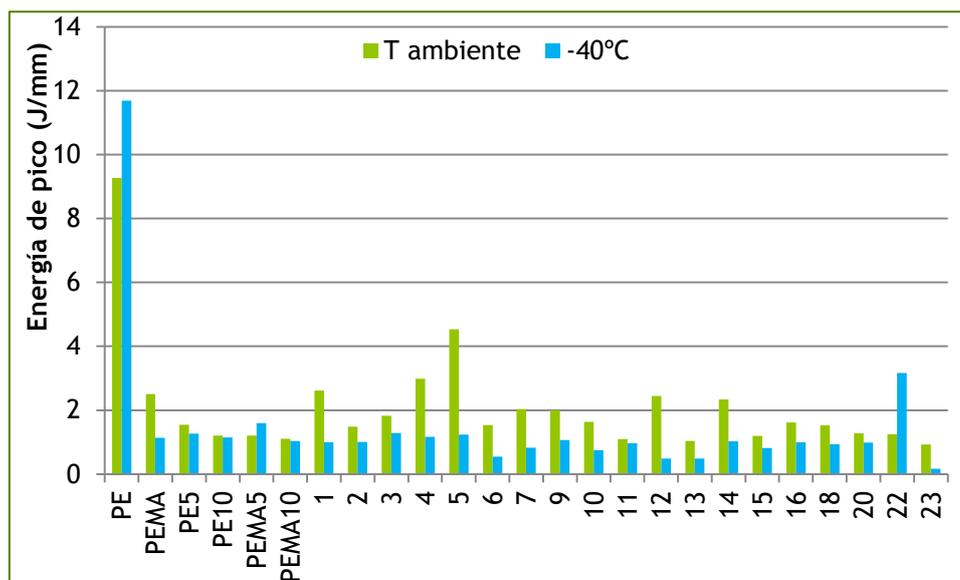
Los factores que pueden hacer que el PE presente fractura frágil son el grado de cristalinidad del material, tamaño de las esferulitas (estructura cristalina del PE) formadas, la orientación de las cadenas poliméricas en la muestra (relacionada con la cristalinidad del material) y la morfología del material. Una mayor cristalinidad de la muestra supone una menor resistencia a impacto, y una fractura más frágil. Las observaciones microscópicas de las probetas (consultar apartado 4.4, que contiene dichas observaciones) muestran que las probetas de PE presentan mucha cantidad de pequeños cristales, mientras que las probetas con fibra presentan áreas de cristalización mayores, probablemente debido a que la fibra actúa como semilla de la cristalización, hecho que podría explicar el peor comportamiento a impacto observado para estas formulaciones.

La Gráfica 25 recoge los valores medios para la energía de pico de todas las series de probetas. Se observa que existe un descenso brusco de la resistencia a impacto en todos los casos, tanto a temperatura ambiente como a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, como consecuencia de la modificación de la matriz de PE virgen, tanto por el empleo de fibra como de PEMA. Disminuyen todas las propiedades asociadas a este ensayo: fuerza en el pico de la curva (N), energía en el pico (J) y energía total absorbida (J).

Se observa que las propiedades de impacto son inferiores a temperatura ambiente que a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ en caso del polietileno virgen y de las formulaciones PEMA5 y 22 (que contienen un 5 % de fibra virgen de abacá y de platanera, respectivamente), lo que indica que únicamente estas probetas presentan una temperatura de transición vítrea superior a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ y que, por tanto, se ha realizado el ensayo por debajo de dicha temperatura, una vez se ha alcanzado el estado cristalino del material; esto podría confirmarse mediante la realización de análisis DSC a las diferentes muestras, de manera que se calcule la temperatura de transición vítrea para cada una de las formulaciones preparadas (así como para el propio PE virgen). La explicación a este hecho habría que buscarla en la estructura interna del material,

para lo que sería necesaria la realización de ensayos de microscopía SEM o de difracción de rayos X.

Las diferencias observadas entre todas las series de probetas con fibra se ven reducidas en el caso de los ensayos a - 40 °C, hasta el punto en que no puede decirse que existan diferencias significativas entre las dichas series, con una pérdida de entorno al 90 % de la resistencia a impacto frente a las probetas de PE virgen, y resaltando únicamente la formulación 22.



Gráfica 25. Valores medios de los ensayos de impacto de las probetas con fibra micronizada

La simple adición de un 10 % de PEMA supone la pérdida de propiedades a impacto, tanto a temperatura ambiente como a - 40°C, si bien a esta temperatura la pérdida es considerablemente mayor (de un 75,5 % a temperatura ambiente a un 90,7 % a - 40°C).

A temperatura ambiente, los menores descensos ocurren para las formulaciones 4 y 5, con una reducción del 68 y 51 %, respectivamente, es decir, la mejor formulación con fibra de todas las ensayadas llega a disminuir a la mitad la resistencia a impacto del PE virgen. Por el contrario, el mayor descenso de esta propiedad se da para las probetas PEMA10, debido tanto al efecto del PEMA como de la fibra.

En cuanto a los ensayos en frío, el menor descenso de los observados se da para la formulación 22, mientras que no puede decirse que existan diferencias significativas en el resto de series de probetas, tal y como ya se comentó con anterioridad.

Si se analizan separadamente las formulaciones PE, PE5 y PE10, se observa que el mayor porcentaje de fibra provoca mayor pérdida de propiedades en los ensayos a

temperatura ambiente, aunque a -40°C ambas pérdidas son similares. Ocurre lo mismo si se tienen en cuenta las formulaciones 22 y 23, o las probetas PEMA, PEMA5 y PEMA10. Por tanto, puede concluirse que a mayor cantidad de fibra más disminuyen las propiedades de impacto o, lo que es lo mismo, que a mayor cantidad de PE virgen, mejores son las propiedades de impacto.

Si se comparan las series de probetas sin y con PEMA entre sí (PE5 vs PEMA5 y PE10 vs PEMA10), se observa que el uso del PEMA como compatibilizante no aporta ninguna mejora, obteniéndose valores de resistencia a impacto muy similares. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los ensayos a tracción y flexión, además de los aquí mencionados, puede afirmarse que el uso de PEMA no supone una mejora en las propiedades mecánicas de las piezas obtenidas por rotomoldeo cuando se emplean fibras naturales.

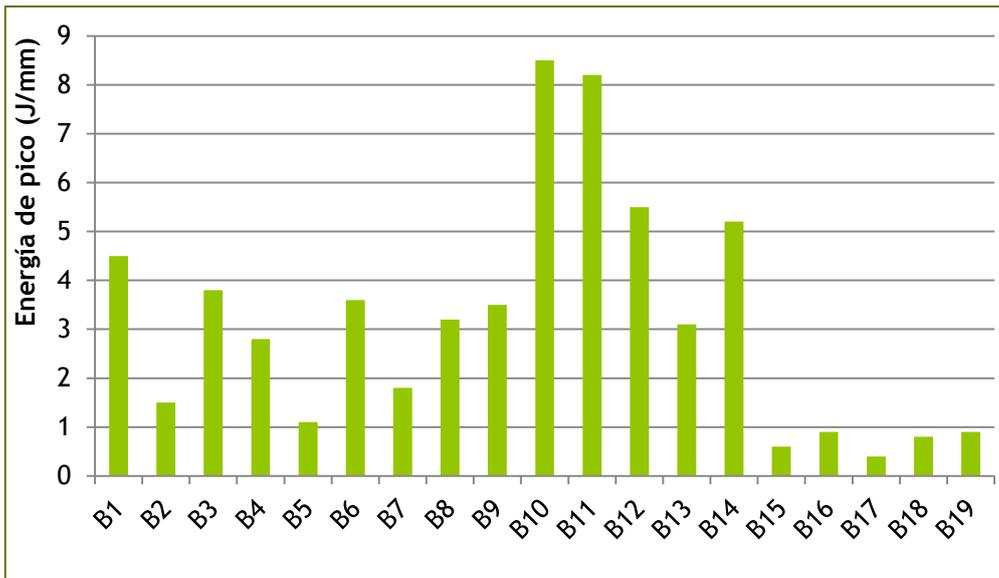
Respecto a los diferentes tipos de moldeo, se puede afirmar que, de manera general, las estructuras bicapa presentan mejores propiedades que las monocapa, mientras que las estructuras de tres capas son las que muestran mayores propiedades a impacto.

4.2.3. Probetas con pellets de platanera

En estos ensayos se observa de nuevo el importante descenso en las propiedades a impacto de las piezas, si bien en este caso el descenso es, en términos generales, inferior al observado en los moldeos anteriores. En concreto las formulaciones B12 y B14 (que únicamente difieren en la distribución de las capas de PE virgen) son las que presentan mejor comportamiento a impacto de toda esta serie de piezas. Estas probetas tienen en su capa intermedia pellets de platanera triturados.

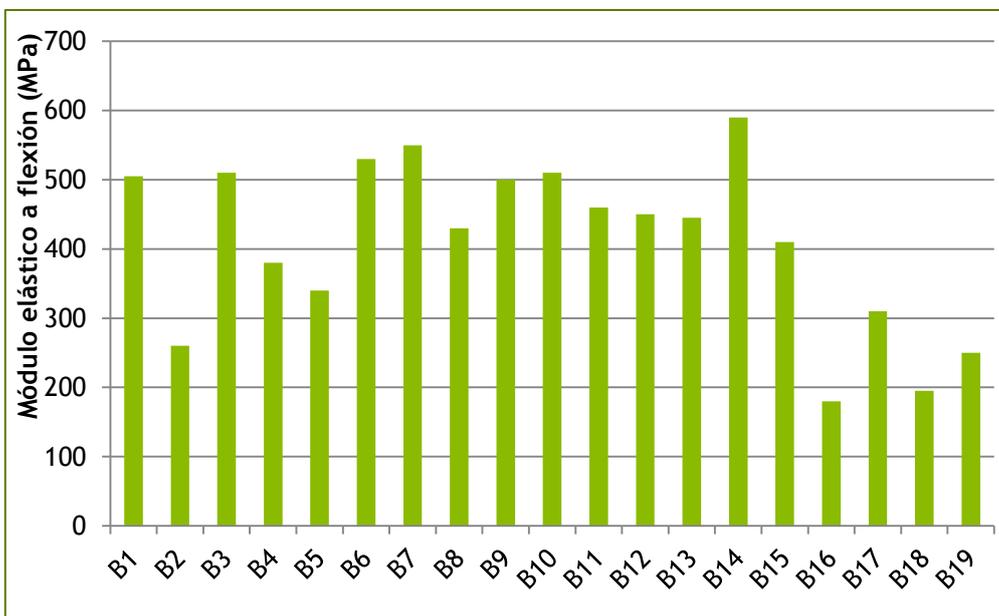
De hecho, si se comparan las formulaciones B12 y B13, que tienen como única diferencia el empleo de pellets enteros o triturados, se observa que los pellets triturados proporcionan mejores propiedades a impacto. Este hecho se observa en todas parejas de moldeos que difieren únicamente en el estado de los pellets, es decir, el hecho de emplear pellets triturados mejoraría el comportamiento a impacto de las piezas, si bien el descenso ocurrido en dicha propiedad es ciertamente relevante. De nuevo, la mayor resistencia a impacto se da para probetas realizadas en tres capas.

No parece que el empleo del PE con propiedades adhesivas modifique el comportamiento a impacto de las piezas. El empleo del agente espumante tiende a aumentar ligeramente la resistencia a impacto de las piezas (Gráfica 26), si bien su comportamiento se encuentra entre los más bajos.



Gráfica 26. Energía de pico para los ensayos a impacto de las probetas con pellets de platanera

En cuanto a los ensayos de flexión, el módulo elástico no se ve modificado de manera apreciable, salvo en las piezas espumadas y las realizadas en una única capa (Gráfica 27).



Gráfica 27. Módulo elástico a flexión de las probetas con pellets de platanera

Como resumen de todo lo anterior, cabe resaltar los siguientes puntos:

- El empleo de pellets disminuye la resistencia a impacto de las piezas, debido al empleo de la fibra.
- Las piezas que contienen pellets presentan mayor resistencia a impacto que las piezas con fibra micronizada (5,5 J/mm frente a 4,5 J/mm, respectivamente), si bien se consigue un mayor módulo elástico con las probetas con fibra micronizada (661 MPa para las probetas con fibra micronizada y 590 MPa para las probetas con pellets).
- El efecto de la molienda en los pellets es más acusado en los moldeos de una y tres capas, mientras que en las piezas bicapa el efecto de dicha molienda es mínimo. Los pellets micronizados presentan mejores propiedades a impacto que los pellets enteros. El mejor comportamiento se da para la formulación B12.
- Las piezas espumadas presentan propiedades a impacto muy bajas.
- Existen grandes diferencias en el comportamiento a flexión de las diferentes muestras, siendo la formulación B14 la que presenta mayor módulo elástico.
- De todas las formulaciones con pellets, la que presenta mejores propiedades es la B14, pues posee el mayor módulo elástico a flexión y resistencia a impacto (590 MPa y 5,2 J/mm, respectivamente).

4.2.4. Comparación de resultados

A continuación se realizará un análisis comparativo de los mejores resultados alcanzados en las diferentes series de moldeos y en los trabajos publicados por otros autores. Se han encontrado referencias de rotomoldeo con fibra de lino [1], con fibra de cabuya y sisal [2], con fibra de vidrio [3] y fibra de wollastonita [4]. Se ha comparado tanto en términos porcentuales de variación de las propiedades de las diferentes formulaciones respecto al polietileno virgen como en términos absolutos.

La Tabla 7 contiene únicamente los resultados de las mejores series de las ensayadas, así como los obtenidos por otros autores. En esta comparación se ha tenido en cuenta las propiedades a impacto, las propiedades a flexión y a impacto (no en todas las series, ya que a algunas series no se realizó todos los ensayos, y los datos bibliográficos tampoco se encuentran completos).

Según se observa, los descensos en las propiedades a impacto son muy importantes en todos los casos, dándose la mayor reducción para las probetas de la formulación 2, con un

descenso del 84 %. La menor caída se da en las probetas con formulación B12. Estas formulaciones presentan, respectivamente, una energía de pico de 1,5 J/mm y 5,5 J/mm; estos valores solo son superados para las probetas realizadas con composite de fibra de vidrio micronizado [3], que presenta una energía de pico de 7,1 J/mm.

Respecto a las propiedades en los ensayos a flexión, las probetas con fibra de vidrio micronizada son las que presentan un mayor incremento en el módulo elástico, mientras que el mayor descenso se da para las probetas Sisal10. Las probetas B14 son las que presentan el mayor aumento en el módulo elástico de entre todas las realizadas con fibras vegetales. Las diferencias observadas en esta propiedad entre las probetas con fibra de vidrio y con fibras vegetales se deben, indudablemente, a las propiedades, tanto mecánicas como físicas (que permiten que exista una mayor compatibilidad con la matriz polimérica), que presenta la fibra de vidrio. Sin embargo, esta referencia [3] no proporciona los resultados obtenidos en cuanto a resistencia a flexión; las series de probetas ensayadas presentan una resistencia a flexión similar o inferior al PE virgen, llegando la formulación Sisal9 a disminuir esta propiedad en un 32,7 %.

Tabla 7. Variación, en términos porcentuales, de las diferentes propiedades mecánicas ensayadas

Formulación	Impa cto	Módulo a flexión	Resistencia a flexión	Módulo a tracción	Resistencia a tracción
Sisal1	-73,2	-25,6	-21,9		
Sisal6	-60,0	-24,4	-23,0		
B12	-32,9	-2,2			
B14	-36,6	28,3			
4	-67,8	-4,3	-4,6	34,3	3,6
5	-51,1	-3,3	1,6	27,0	6,1
Lino [1]					6,6
Sisal [2]	-38,5				0,0
Cabuya [2]	-38,5				-10,7
PE/pellets vidrio/PE [3]	-60,2	22,9		32,8	
PE/pellets vidrio micronizados/PE [3]	-39,0	33,1		69,2	
Pellets vidrio micronizados [3]	-75,2	166,6		169,9	
Pellets wollastonita [4]	-51,7			120,0	10,0

En cuanto a los ensayos a tracción, las probetas con fibra de vidrio micronizada presentan, de nuevo, el mayor aumento en el módulo elástico, seguida de la formulación con

fibra de wollastonita, presentando incrementos del 170 y 120 %, respectivamente. Las probetas con fibras vegetales que presentan mayores incrementos del módulo elástico son las de las formulaciones 4 y 5 (34,3 % y 27 %, respectivamente). Numéricamente, esto se traduce en que las probetas con fibra de vidrio pasan de un módulo elástico de 318 MPa para el PE virgen a 858 MPa, de 1 GPa para el PE virgen a 2,2 GPa cuando se emplea fibra de wollastonita, y de 1,6 GPa a 2,2 y 2,1 GPa, para las probetas con fibra de abacá. Las diferencias en los valores absolutos se deben a la diferente velocidad a la que se realizó el ensayo de tracción (50 mm/min para los dos primeros valores [3, 4] y 5 mm/min en los ensayos llevados a cabo en este trabajo). En cuanto a la resistencia máxima soportada por las probetas, el mayor incremento se da para las formulaciones 5 y con fibra de wollastonita [4], si bien las probetas con fibra de cabuya [2] presentan descensos del 11 %; esto significa que cuando se realizan las probetas con la formulación 5 se aumenta la resistencia máxima a tracción de 16,1 MPa a 17,1 MPa, las que emplean wollastonita de 20 MPa a 22 MPa, mientras que las que contienen fibra de cabuya pasan de 14 MPa a 12,5 MPa (esta misma formulación con sisal no aumenta ni reduce la resistencia a tracción [2]).

Por tanto y a la vista de todos los resultados, se deduce que, el mejor comportamiento mecánico se obtiene para las probetas que contienen fibra de vidrio en su capa intermedia (en formulaciones tricapa), seguidas de las probetas con wollastonita. Sin embargo, dado que ambas fibras son de origen mineral, y deben ser sintetizadas y extruidas o granuladas, con el consiguiente consumo energético, pueden no ser consideradas en este estudio como las formulaciones óptimas. Es indudable que la fibra de vidrio proporciona valores de módulo elástico muy elevados, llegando casi a triplicar el módulo elástico a tracción y flexión, respecto a las probetas de PE virgen. Por otra parte, para estas probetas no se conoce la resistencia máxima soportada, ni a tracción ni a flexión. Ocurre lo mismo con las probetas que contienen wollastonita, se duplica el módulo elástico a tracción y se mejora ligeramente la resistencia a tracción, pero no se conocen sus propiedades a flexión, con lo que la comparativa no es completa.

Si se tiene en cuenta únicamente los moldeos con fibras vegetales, se puede observar cómo las formulaciones desarrolladas a lo largo de esta tesis doctoral presentan mejores propiedades que las obtenidas por otros autores (también incompletas). La formulación que posee mayor resistencia a tracción es la 5, seguida de la 4. Como ya se comentó, las probetas con fibra de sisal no modifican su resistencia a tracción, y las que contienen fibra de cabuya disminuyen dicha propiedad [2]. La formulación con fibra de lino tratada con hidróxido de sodio y cloruro de benzoilo [1], extruidas con el PE y posteriormente peletizadas, también logran mejorar esta propiedad. Se observan mayores incrementos para estas mismas formulaciones (4 y 5) para el módulo elástico, proporcionando valores similares a los obtenidos para la fibra de wollastonita.

En cuanto a las propiedades de flexión, no es posible establecer comparaciones entre los resultados obtenidos y los publicados en bibliografía, ya que las únicas investigaciones sobre el uso de fibras naturales en rotomoldeo no aportan dichos resultados. Sí se observa, por otra parte, que la reducción de las propiedades a impacto se sitúa en niveles similares para las formulaciones desarrolladas y los datos bibliográficos encontrados.

Como resumen de todo lo anterior se puede concluir que el mejor comportamiento de las piezas se obtiene para los moldeos en tres capas, situando la fibra micronizada en la capa intermedia. Se obtienen, pues, mejores resultados con la fibra micronizada que con la fibra larga (ocurre lo mismo para la fibra de vidrio, [3]).

4.3. Ensayos DMA

Los ensayos dinámicos mecánicos (DMA: Dynamic Mechanical Analysis) se emplean para estudiar las propiedades viscoelásticas de los polímeros. Estos ensayos consisten en aplicar una carga dinámica sinusoidal al material, permitiendo variar tanto la temperatura de la muestra como la frecuencia de la vibración, obteniendo como uno de los resultados posibles la temperatura de transición vítrea. Este ensayo es mucho más preciso para la determinación de dicha temperatura que el DSC y permite, además, determinar las transiciones debidas a otros movimientos moleculares.

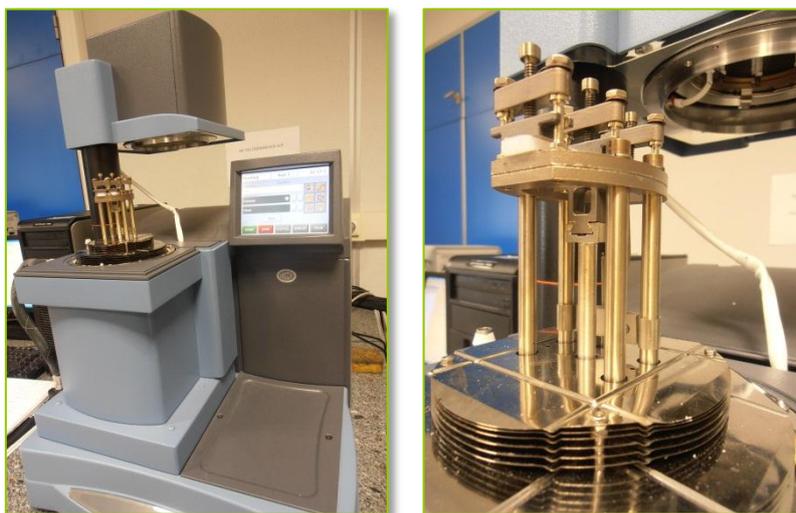


Figura 16. Equipo DMA Q800 empleado en los ensayos (izquierda), con el horno abierto. Probeta situada en las mordazas del equipo (derecha)

Las propiedades viscoelásticas de los materiales se estudian aplicando una fuerza sinusoidal al material, midiendo el desplazamiento o elongación que tiene lugar. Para un

sólido totalmente elástico, la tensión y el desplazamiento se encuentran en fase, mientras que para un fluido totalmente viscoso, existen 90 ° de desfase entre ambas propiedades. Los polímeros viscoelásticos poseen propiedades intermedias, con un cierto desfase entre tensión y deformación.

La tensión aplicada se definiría como $\sigma = \sigma_0 \cdot \sin(t\omega + \delta)$, mientras que el desplazamiento se expresa como $\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \sin(t\omega)$, donde ω es la frecuencia de la oscilación, t el instante de tiempo y δ representa el desfase entre tensión y deformación.

El módulo de almacenamiento (*storage modulus*) representa la energía almacenada en la pieza, por lo que tendría en cuenta el comportamiento elástico de la misma, mientras que el módulo perdido (*loss modulus*) representa la energía que se pierde en forma de calor, asociada al comportamiento viscoelástico. Estas magnitudes se definen como:

$$\text{Módulo de almacenamiento: } E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \cos \delta$$

$$\text{Módulo perdido: } E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \sin \delta$$

$$\text{Ángulo de fase: } \tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

Una de las aplicaciones más importantes de los ensayos DMA es la medición de la temperatura de transición vítrea de los polímeros. Los polímeros amorfos poseen diferentes temperaturas de transición vítrea, por encima de las cuales el material posee propiedades de elastómero en lugar de vítreo, ocurriendo una pérdida importante de la rigidez del material y un incremento de su viscosidad. Cuando se alcanza la temperatura de transición vítrea el módulo de almacenamiento (E') disminuye drásticamente y el módulo de pérdida (E'') alcanza un máximo.

Uno de los ensayos más comunes consiste en medir el módulo complejo (E' y E'') de un material a una frecuencia constante y baja, mientras se varía la temperatura de la muestra. Un máximo en la curva de $\tan(\delta)$ significa que se ha alcanzado la temperatura de transición vítrea del polímero. Pueden observarse transiciones secundarias, atribuidas a diferentes movimientos de las cadenas poliméricas. En polímeros semicristalinos se puede observar transiciones para las fases amorfas y cristalinas; algo similar ocurre cuando se estudian mezclas de polímeros.

Los ensayos se realizaron a diferentes probetas rotomoldeadas, a una frecuencia constante de 1 Hz, variando la temperatura desde -140 °C hasta 100 °C, con una rampa de 3 °C/min. El equipo empleado es un DMA Qseries - Q800, de TA Instruments, equipado con una

mordaza de un único voladizo (*single cantilever*), que es la más adecuada para materiales termoplásticos. La siguiente figura muestra unas fotografías del equipo empleado y de la sujeción de la probeta en el mismo.

Cuando se somete a un material polimérico a una tensión sinusoidal en un determinado rango de temperaturas, la respuesta obtenida se compone de dos partes: una en fase con la carga aplicada (respuesta elástica) y la otra desfasada (respuesta viscosa). Al dividir estas dos partes entre la deformación ocurrida se obtienen, respectivamente, el módulo de almacenamiento (E') y el módulo perdido (E''). El primero de ellos está relacionado con el almacenamiento de energía potencial, mientras que el segundo se refiere a la disipación de energía en forma de calor cuando se produce la deformación de la pieza. La relación entre ambos módulos se denomina $\tan(\delta)$; la siguiente figura muestra la forma que presenta la curva de $\tan(\delta)$ frente a la temperatura para un polietileno de baja densidad y otro de alta densidad.

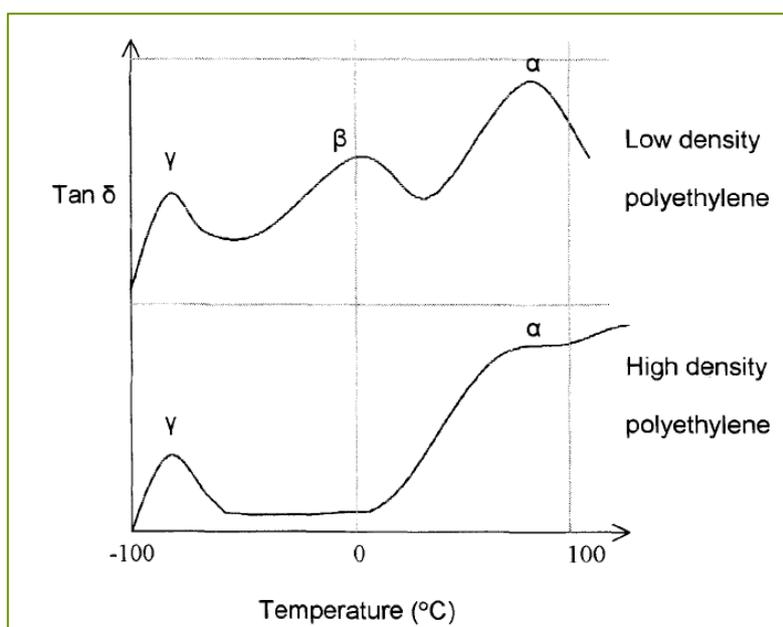


Figura 17. Transiciones térmicas polietileno de baja y alta densidad [1]

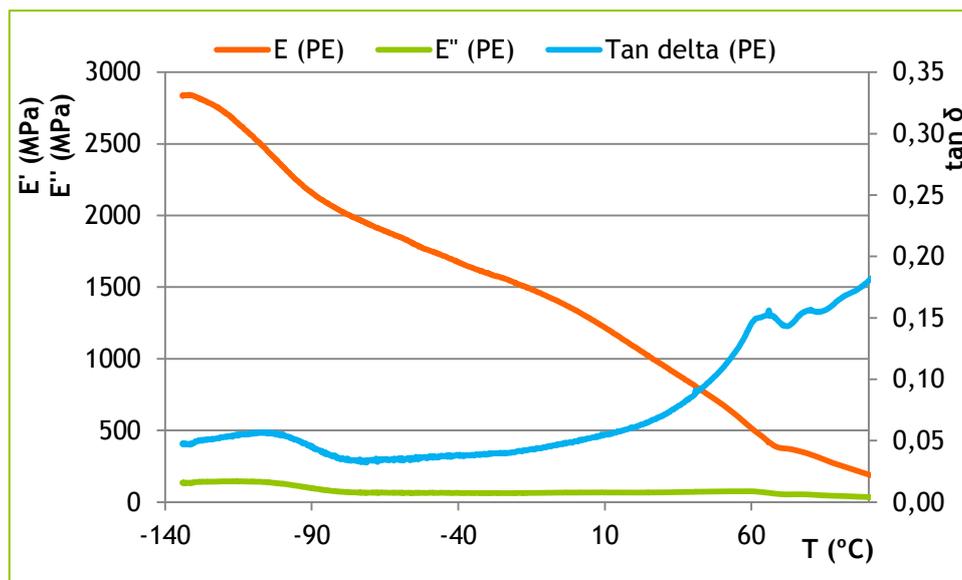
Para el polietileno de baja densidad (LDPE) se observan claramente tres picos, denominados α , β y γ , mientras que para el polietileno de alta densidad (HDPE) se observan dos transiciones, α y γ . Puede observarse que la transición γ es similar en ambos casos, siendo la β difícil de detectar para el HDPE, y siendo diferente la relajación α para ambos materiales. La transición α se debe a los movimientos de las cadenas poliméricas en la sección cristalina; a mayor intensidad de este pico, mayor es la cristalinidad del material. Se cree que la situación e intensidad de esta transición depende fundamentalmente del número

de pliegues en las superficies de la lamela y, por tanto, que está influenciada por el espesor del cristalito y de la estructura interfacial.

Se cree que la incorporación de factores químicos y estructurales a las cadenas poliméricas, como la cloración o el aumento en el número de ramificaciones laterales, disminuye la intensidad de la transición β y, por tanto, puede suponerse que la cristalinidad del polímero afecta a la magnitud de dicha transición. Algunos autores han sugerido que la transición β se corresponde con la transición vítrea del polietileno.

La relajación γ también disminuye en intensidad al aumentar la cristalinidad del material y se cree que se debe principalmente a la fase amorfa; sin embargo, este tipo de relajación se ha encontrado también en ensayos sobre cristales individuales, lo que indica que existe una cierta relación entre la fase cristalina y la relajación γ .

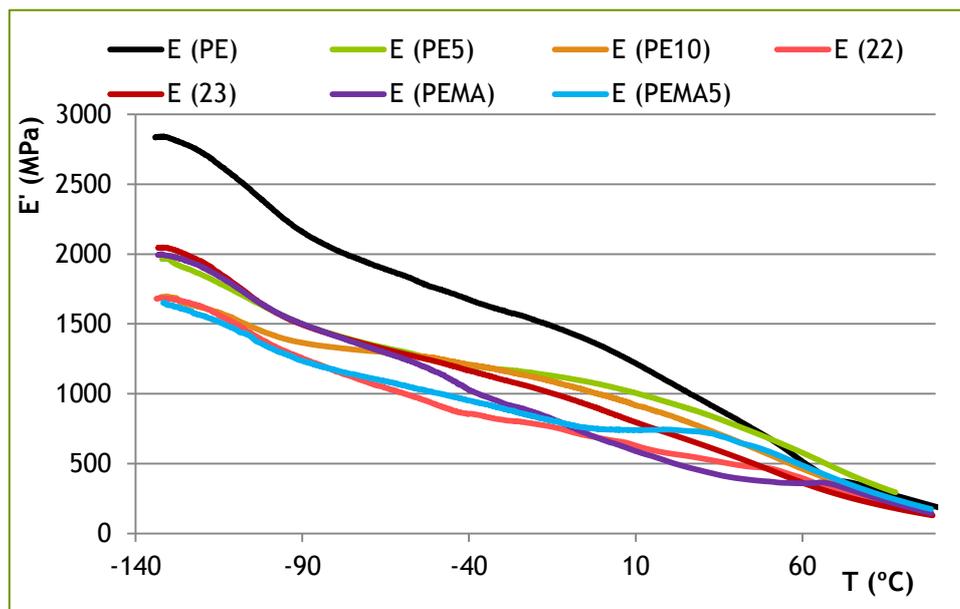
La siguiente gráfica recoge los valores de módulo de almacenamiento (E'), módulo perdido (E'') y la relación entre ambos ($\tan \delta$).



Gráfica 28. Curvas obtenidas en el ensayo DMA de una probeta de PE virgen

Si se observa las tres curvas obtenidas, se puede apreciar que la curva perteneciente a $\tan(\delta)$, en color azul, presenta claramente unos picos, que se corresponden con picos en la curva de E'' o con puntos de inflexión en la curva E' . Estos puntos se corresponden con diferentes transiciones en el material. En concreto, el primero de ellos, situado a $-104\text{ }^{\circ}\text{C}$ se corresponde con la temperatura de transición vítrea del PE (T_g). Se observan otras transiciones a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y a $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, correspondientes a diferentes movimientos de las cadenas laterales del PE (se consideran transiciones menores).

La forma de las curvas obtenidas para todos los ensayos es similar, encontrándose siempre el punto de la T_g del PE (alrededor de $-104\text{ }^\circ\text{C}$). Se observa que, si bien el módulo inicial es superior para el PE virgen que para el resto de formulaciones, la disminución ocurrida en esta propiedad hace que a temperaturas más elevadas, todas las curvas se encuentren prácticamente superpuestas, es decir, el descenso ocurrido en las propiedades elásticas es superior para el PE que para las diferentes formulaciones ensayadas (Gráfica 29). Estas mismas observaciones se pueden apreciar en las gráficas correspondientes a la pérdida de módulo (E'') y de $\tan(\delta)$, que se encuentran en el anexo II.



Gráfica 29. Representación de E' frente a la temperatura para los diferentes ensayos

A pesar de que la forma de todas las gráficas es similar, sí se ha observado que en las curvas pertenecientes a los ensayos con fibra existen picos que no aparecen en el ensayo del PE virgen. Esto es debido a la influencia de la fibra; en cualquier caso, se trata de transiciones menores.

Sí es importante destacar que la fibra consigue disminuir el carácter viscoso del material, pues la pérdida del módulo de almacenamiento (la disminución en los valores de E') es de alrededor de 1800 MPa para las formulaciones con fibra (un 86 % de descenso) y de 2670 MPa para el PE virgen (90 % MPa).

No se observan diferencias significativas debidas a la proporción de fibra; las curvas obtenidas para las probetas con un 5 % y un 10 % de fibra son muy similares entre sí. Tampoco se observan diferencias debidas al tipo de fibra. Estas gráficas se encuentran (solo para los

valores de E') en la siguiente figura; se puede observar que, a pesar de no presentar exactamente los mismos valores, la forma de las curvas se asemeja mucho.

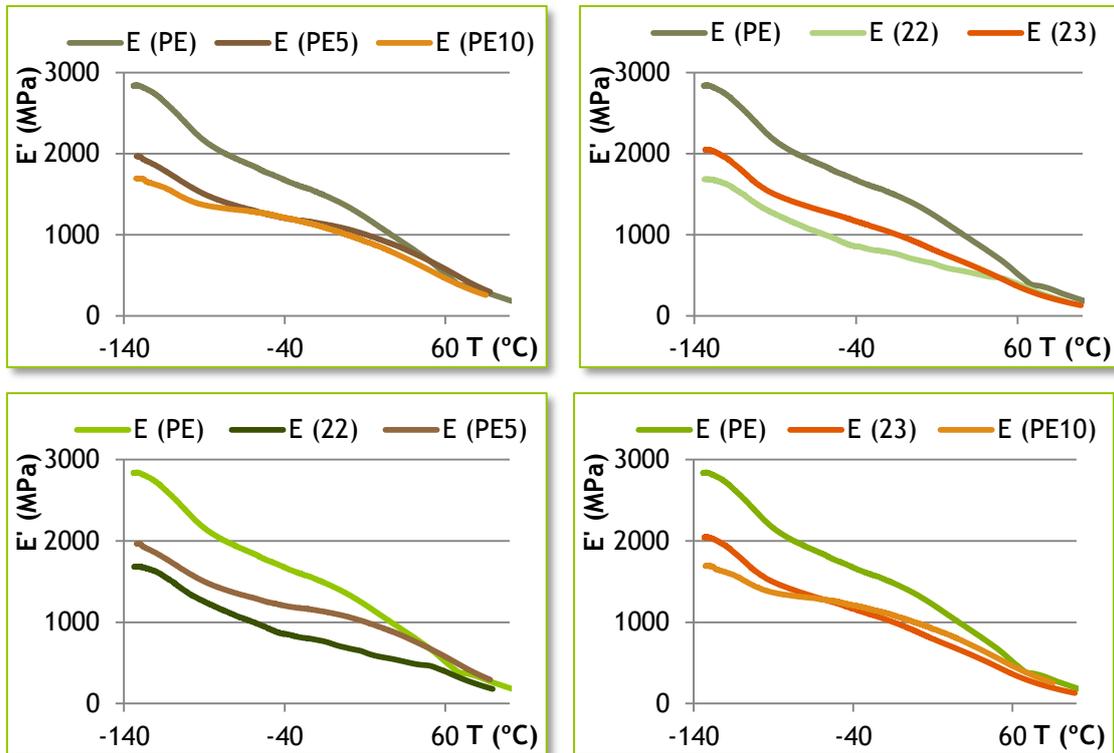


Figura 18. Gráficas comparativas de E' para probetas con diferente contenido en fibra, o diferente tipo de fibra

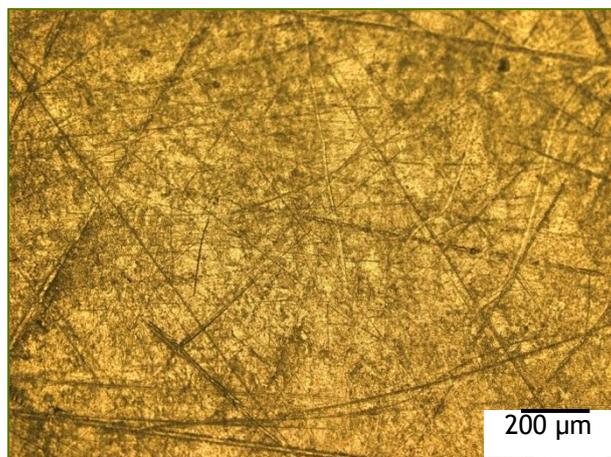
De la misma forma, las probetas con PEMA presentan la misma forma de la curva que las probetas de PE virgen, aunque con valores inferiores.

4.4. Observaciones microscópicas

El análisis de las probetas consiste en observar a través del microscopio óptico Olympus BX51 las probetas para evaluar sus características: superficie de la probeta, dispersión de la fibra y presencia de burbujas.

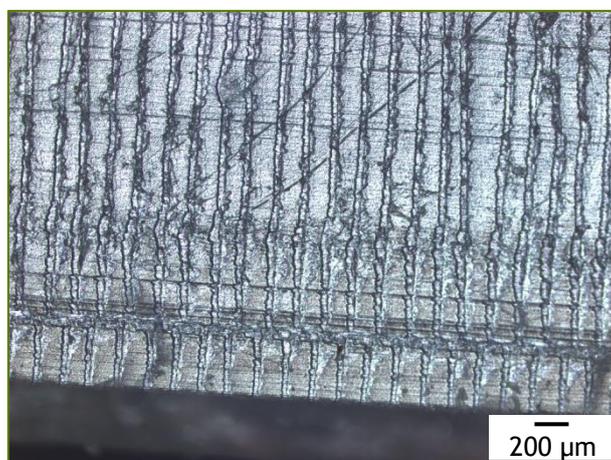
Se ha realizado observaciones tanto en la cara externa de la pieza (pegada al molde durante el conformado), como en la cara interna (interior del cubo) y en la sección transversal de las probetas. En ocasiones se ha observado también la zona de rotura de las probetas (tras su ensayo mecánico).

En todas las fotografías de la cara externa de las diferentes piezas se pueden observar algunas marcas, debidas a defectos existentes en el molde, como rayaduras (Fotografía 7).



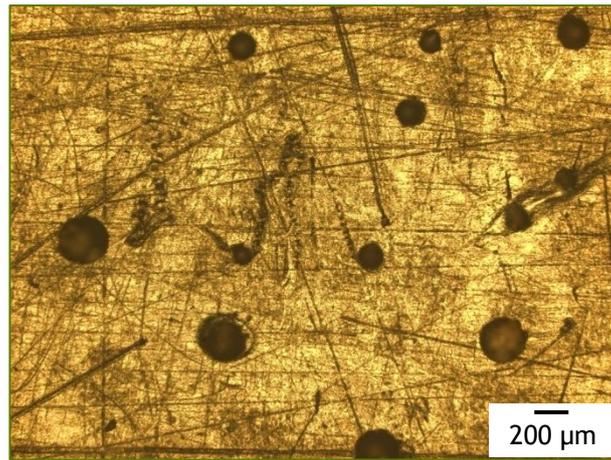
Fotografía 7. Rayaduras en la cara externa de una probeta de PE virgen

De la misma manera, cuando se realiza observaciones en la sección transversal se observan las marcas de mecanizado de las probetas (Fotografía 8).



Fotografía 8. Marcas de mecanizado en la sección transversal de una probeta de PE virgen

Las probetas de PE virgen son bastante uniformes, y puede observarse algunas burbujas en la superficie exterior. La sección transversal, sin embargo, no presenta estas burbujas, que pueden ser debidas a defectos en el molde (Fotografía 9).



Fotografía 9. Superficie exterior de una probeta de PE virgen

Sobre la superficie se observan también áreas de colores diferentes, lo que significa que hay áreas que reflejan la luz de manera distinta, indicando estructuras internas diferentes. En concreto, estas marcas (Figura 19), indican zonas de diferente cristalización. La fotografía de la izquierda muestra estas áreas a mayor aumento, mientras que en la de la derecha se observan pequeños granos oscuros, correspondientes a dichos cristales de PE.

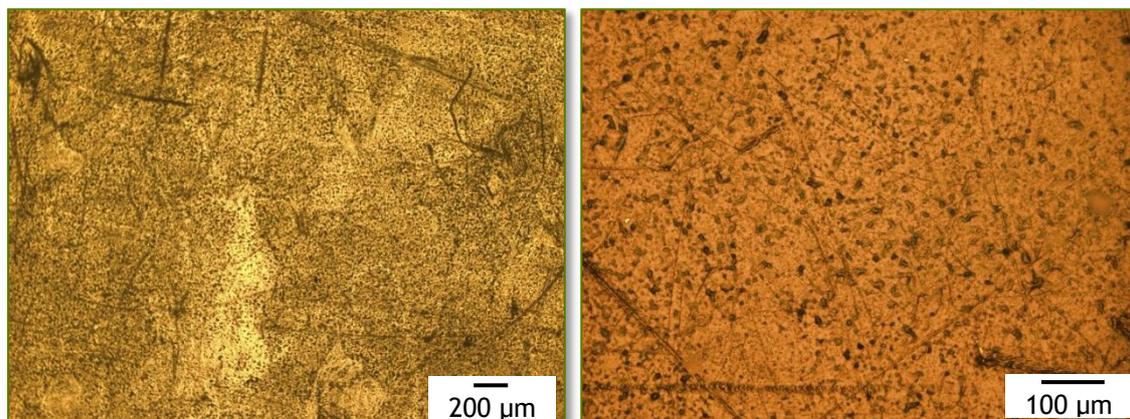
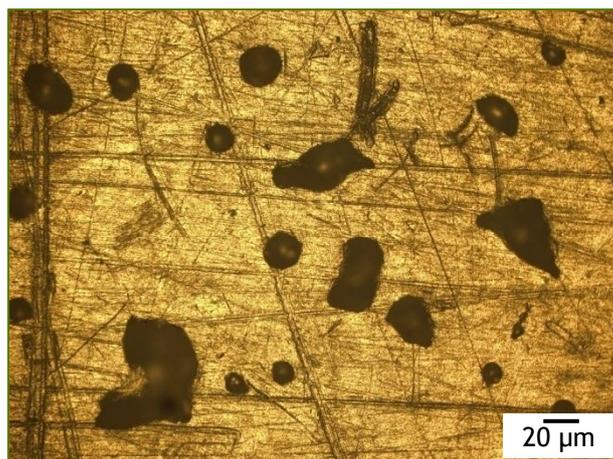


Figura 19. Probeta de PE virgen, mostrando áreas de cristalización diferentes (izquierda) y pequeños cristales (derecha)

La cara exterior de las probetas con la formulación PEMA presenta muchas burbujas repartidas por toda la superficie, de varias formas y tamaños (Fotografía 10). La existencia de mayor número de burbujas de mayor tamaño que en las probetas de PE virgen indican que se produce una cierta degradación del anhídrido maleico presente en el PEMA. Al emplear mayores aumentos se observa también zonas de cristalización.



Fotografía 10. Superficie exterior de la formulación PEMA

En las piezas con un 5 % de fibra de platanera (formulación 22) se observa que la mayor parte de la superficie interior de la pieza es uniforme y está cubierta por PE, aunque hay ciertas áreas en las que el polímero no ha cubierto todas las fibras (Figura 20, izquierda). Las fibras se encuentran bien distribuidas a lo largo de toda la pieza, sin formar aglomeraciones. No se observan burbujas en el interior de la pieza.

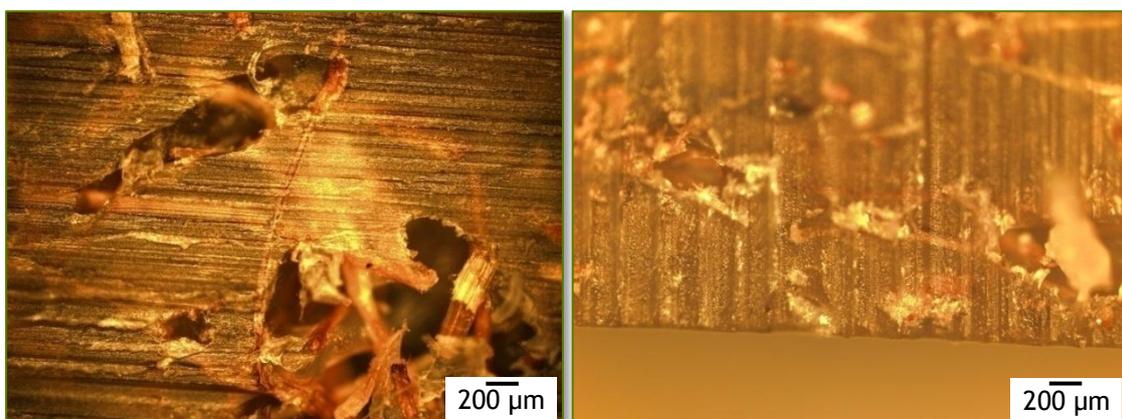


Figura 20. Superficie interior de la probeta con formulación 22 (izquierda) y sección transversal (derecha)

Las piezas con un 5 % de fibra de abacá (formulación PE5) muestran, al igual que las piezas con la formulación 22, que la fibra está bien distribuida a lo largo de toda la superficie de la pieza, sin ninguna orientación preferente, tal y como se muestra en la Fotografía 11:



Fotografía 11. Fibras en una probeta PE5

Las probetas que contienen un 10 % de fibra virgen, ya sea de platanera o de abacá, presentan las características ya descritas para las probetas con un 5 % de fibra. Las probetas con fibra y PEMA presentan también la fibra bien distribuida en toda la superficie de las piezas, así como en la sección transversal.

Así como las probetas con fibra virgen muestran la fibra bien distribuida, las que contienen fibra tratada, ya sea al 5 % o al 10 % en peso (formulaciones 20 y 21, respectivamente), se observan aglomeraciones de fibra, con la cara interior de la pieza muy desigual.

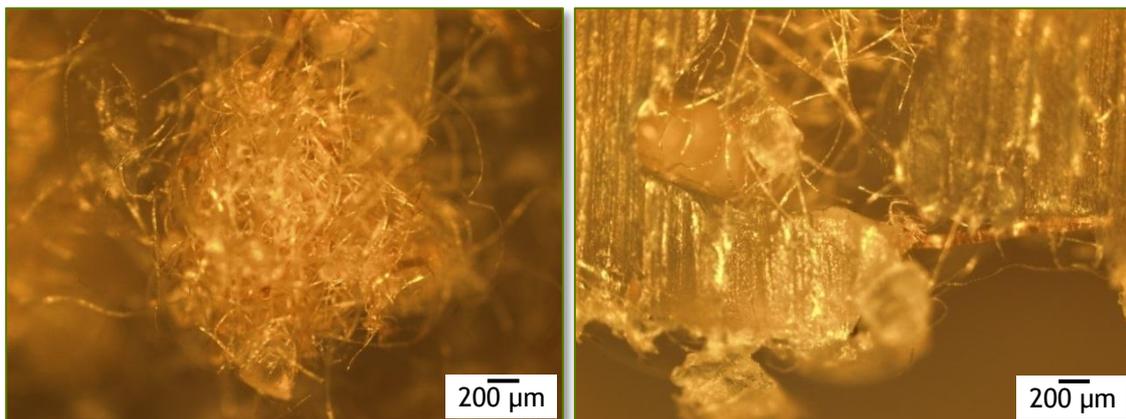


Figura 21. Izquierda, cúmulos de fibra en la formulación 20; derecha, irregularidad en la superficie interna de una pieza de la formulación 21

Las formulaciones de dos capas con fibra sin tratar (ya sea de platanera o de abacá) presentan una buena distribución de la fibra, con la fibra de la cara interior embebida en la

matriz plástica. La única diferencia observada en el microscopio entre estas formulaciones se encuentra en el espesor de la capa con fibra, debido a la diferente cantidad empleada de material con fibra.

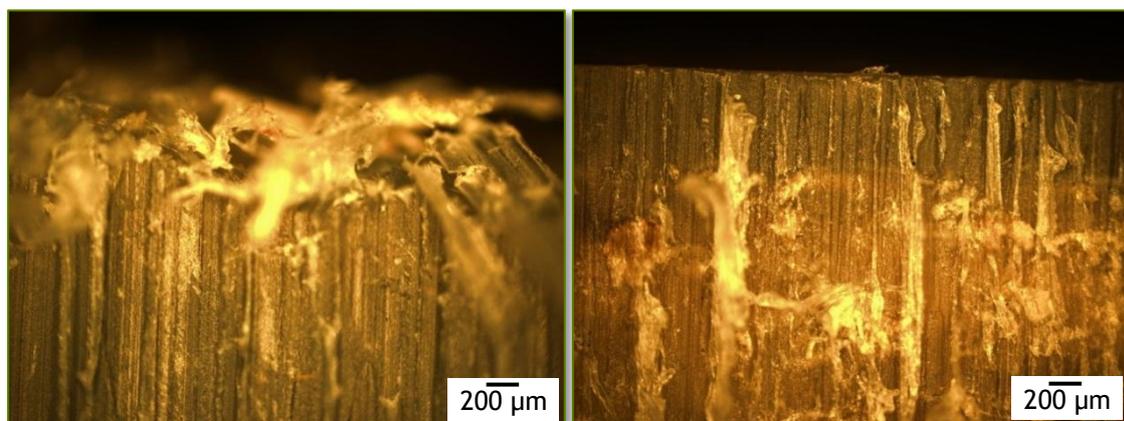
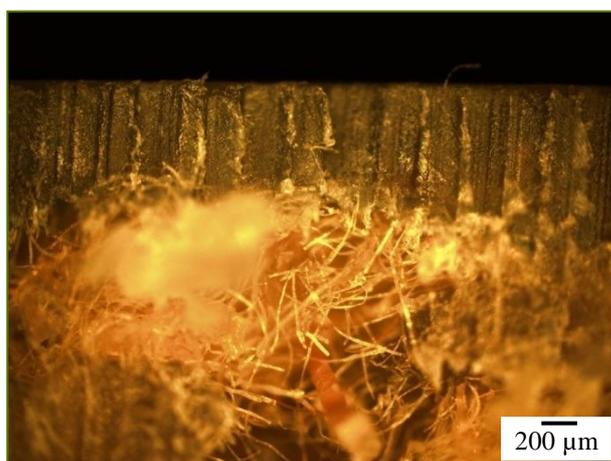


Figura 22. Diferencia de espesores en la capa de plástico y de material con fibra para las formulaciones 10 (izquierda) y 11 (derecha)

Las piezas de dos capas con fibra de abacá tratada presentan acumulaciones de fibra, al igual que en las piezas monocapa. Se observa fácilmente la interfase entre la capa de PE virgen y la del composite (Fotografía 12), cuya superficie interna es bastante irregular.



Fotografía 12. Interfase observada en la formulación 13 entre la capa de PE y la que contiene fibra de abacá tratada al 10 %

En las estructuras de tres capas se observa claramente la estructura tipo sándwich. La sección transversal permite ver perfectamente la capa de fibra entre las dos capas de polímero. La Figura 23 muestra una fotografía tomada a la probeta de tres capas con fibra de

platanera (formulación 9) y la de la derecha la de una probeta con fibra de abacá tratada (formulación Sisal4).

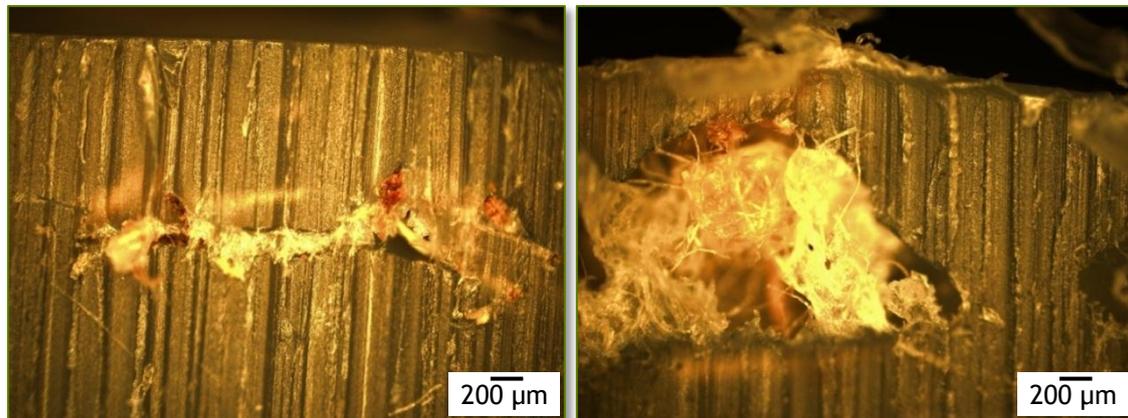


Figura 23. Imágenes tomadas de las estructuras tricapa con fibra virgen de platanera (izquierda) y de abacá tratada (derecha)

4.5. Ensayos de microtracción

Estos ensayos se realizaron en una máquina de microtracción experimental, desarrollada por el grupo de investigación Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux (PIMM), de la Universidad École Nationale Supérieure des Arts et Métiers (ENSAM). Este equipo cuenta con un microscopio que, con un aumento de 5x, permite que pueda visualizarse, durante el ensayo, los cambios ocurridos en el material y la forma en que se produce la rotura del mismo. Los ensayos se realizaron a una velocidad de 1000 $\mu\text{m}/\text{min}$, siendo el rango de velocidades posibles desde 50 hasta 20000 $\mu\text{m}/\text{min}$. El equipo empleado se muestra en la siguiente fotografía:



Fotografía 13. Equipo de microtracción con microscopio empleado

Para la realización de estos ensayos es necesario disponer de finas láminas del material a ensayar. Para ello, se trató de cortar dichas láminas (de 35 μm de espesor) directamente de las probetas rotomoldeadas, en una cortadora Reichert - Jung modelo 1140/Autocut. Mediante este procedimiento no fue posible obtener láminas sin defectos (burbujas o excesivo enrollamiento del material), obteniéndose en muchos casos viruta del material.

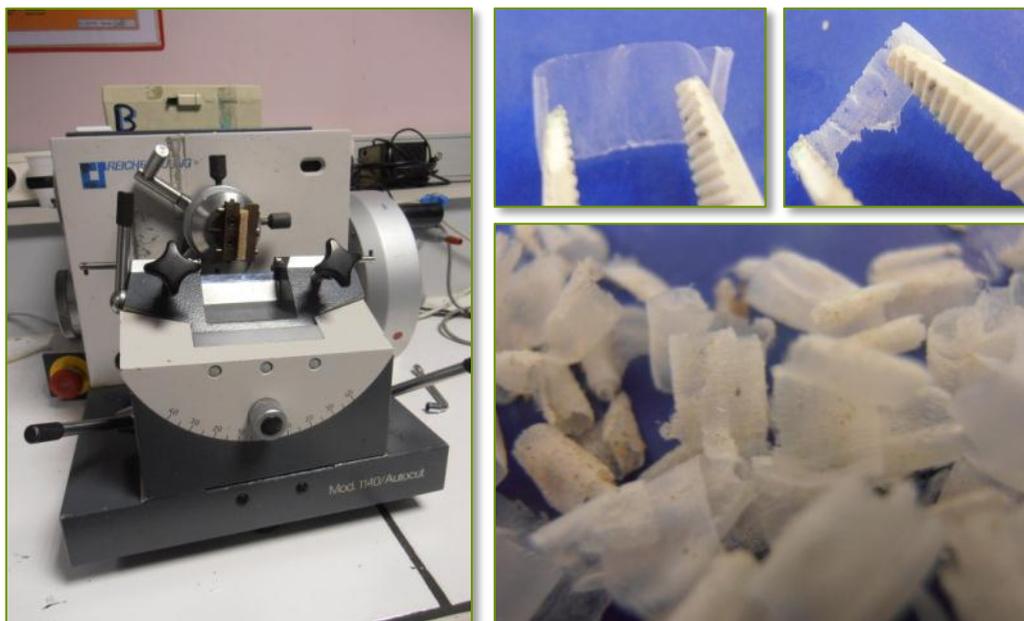


Figura 24. Fotografía de la cortadora (izquierda), de una lámina de PE virgen y de una lámina de PE con fibra (arriba centro y derecha, respectivamente); diferentes pruebas realizadas con diferentes formulaciones, obteniéndose viruta en todos los casos (abajo derecha)

Para poder realizar estas pruebas se optó por obtener los films necesarios mediante el uso de una prensa Gibitre instruments, que permite trabajar hasta 400 bar de presión y 400 $^{\circ}\text{C}$. Se situó una muestra de material rotomoldeado entre dos láminas de teflón y se introdujeron en la prensa a 140 $^{\circ}\text{C}$; tras unos minutos, al producirse el fundido del material, se comenzaba con el ciclo de compresión, consistente en mantener la muestra a 200 bar durante 2 segundos y a 250 bar durante 1,5 segundos.



Fotografía 14. Láminas obtenidas tras el proceso de compresión

Tras este procedimiento y el posterior enfriamiento se obtuvieron las diferentes láminas de material a ensayar (Fotografía 14). Una vez obtenidos los films, estos se cortaron mediante el troquel que se observa en la siguiente fotografía, para obtener probetas con las dimensiones adecuadas (1,97 mm de ancho y 13,5 mm de largo en la zona central y 6 mm de ancho en los extremos, con una longitud total de 36 mm).



Fotografía 15. Troquel para la obtención de probetas para los ensayos de microtracción

A pesar de que durante los ensayos se ha registrado los valores de tensión y desplazamiento, estos no se han tenido en cuenta, ya que no se consideran representativos. Se ensayaron varias probetas de las formulaciones PE, PEMA, PE5, PE10, 22, 23 y 7, con el objetivo de observar las interacciones entre los diferentes tipos de fibra (abacá, platanera y abacá tratado) y la matriz de PE; dado el procedimiento seguido, mediante estos ensayos no se realizarán ensayos a las probetas de dos y tres capas.

Se ha observado que, en todos los casos, si la fibra se encuentra en dirección perpendicular a la del ensayo, la rotura se produce donde se sitúa dicha fibra. La siguiente figura muestra una secuencia de imágenes de dicha rotura:

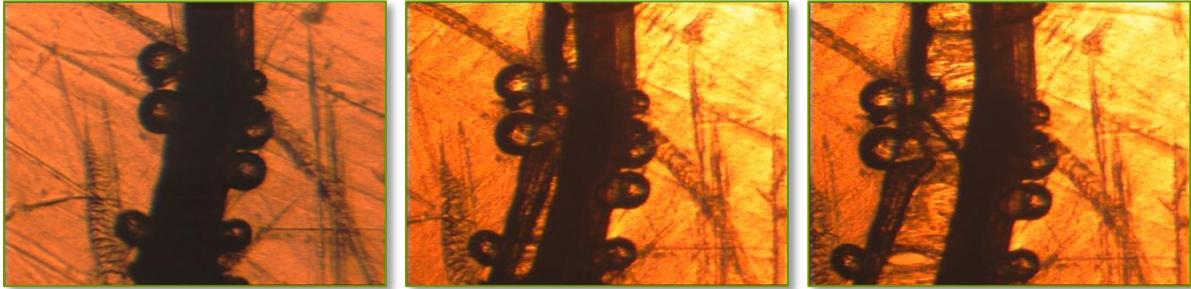


Figura 25. Fotografías mostrando la rotura ocurrida cuando la fibra se encuentra perpendicular a la fuerza aplicada

Sin embargo, cuando la fibra se sitúa en la misma dirección del ensayo se ha observado diferente comportamiento entre las diferentes fibras. Mediante estos ensayos ha podido apreciarse que la fibra virgen de abacá presenta una pobre adhesión entre la fibra y la matriz de PE, dado que se produce el deslizamiento de la fibra y esta no llega a romper (denominado fenómeno de *pull - out*).

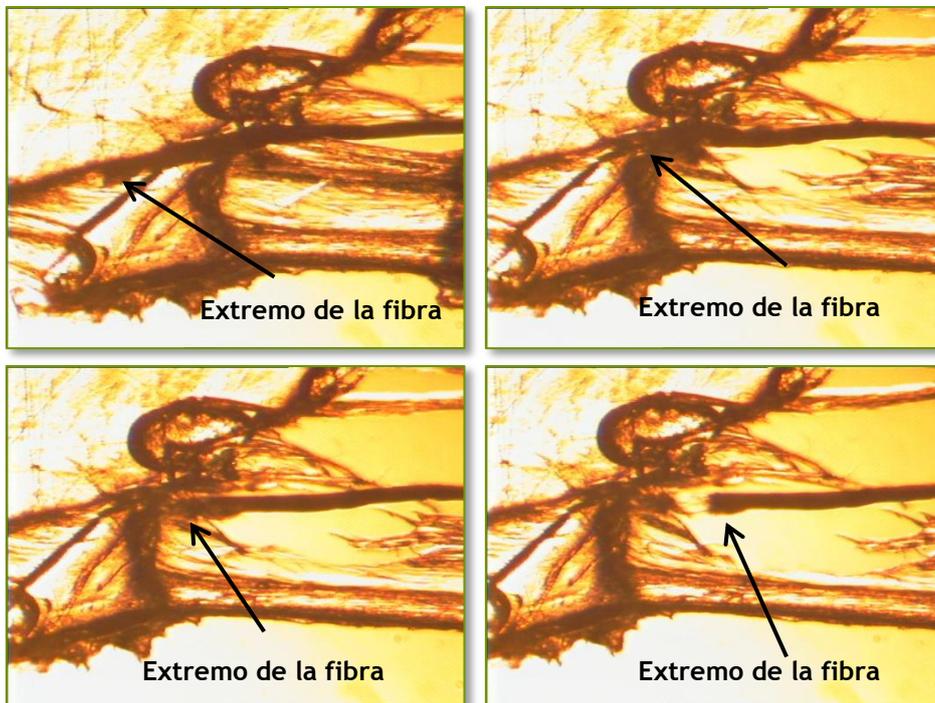


Figura 26. *Pull - out* de la fibra de abacá en la matriz de PE

Por el contrario, la fibra de platanera presenta mejor adhesión con el PE, lo que se traduce en la rotura de la fibra en la matriz plástica, antes de producirse la rotura del material compuesto.



Figura 27. Rotura de la fibra de platanera en la matriz de PE

La fibra de abacá tratada presenta un comportamiento similar al de la fibra de platanera; esto se debe probablemente a los diferentes valores de diámetro que presentan las fibras. Tanto la de abacá tratada con la fibra virgen de platanera poseen diámetros similares, lo que, sin duda, provoca efectos similares en la matriz de PE y, por tanto, en la rotura de la misma.

5. Conclusiones

- Se han seguido perfiles de temperatura de aire exterior al molde muy similares en todos los tipos de rotomoldeo con la misma estructura, lo que permite descartar este factor como variable que influya sobre las propiedades observadas en las piezas obtenidas.
- Los tiempos de ciclo son similares entre sí, para cada tipo de moldeo (mono o multicapa).
- Las curvas de aire interior muestran que a mayor proporción de fibra mayor es el tiempo de enfriamiento, debido a que la fibra actúa como aislante térmico.
- La máxima cantidad de fibra a emplear en el proceso de rotomoldeo varía en función del formato en que se introduzca la fibra, con un máximo del 10 % para la fibra micronizada.
- Los cubos obtenidos muestran una buena distribución de la fibra cuando esta se encuentra micronizada, desplazándose hacia el interior del cubo cuando se trabaja con fibra de mayor longitud. Las piezas obtenidas con fibra micronizada muestran mejor aspecto estético que las obtenidas con fibra larga, debido a la mayor homogeneidad del material y a la mayor integración de la fibra en la matriz plástica.
- Las piezas obtenidas con fibra de abacá tratada no generan piezas con buen aspecto estético y presentan, además, numerosas burbujas. La distribución de la fibra en estas piezas no es buena, quedando la fibra apelmazada en forma de pequeñas bolas en determinadas zonas de la pieza.
- Las formulaciones con mejor comportamiento a tracción son las que presentan también mejor comportamiento a flexión. Las mejores formulaciones muestran un comportamiento a flexión y tracción similar al PE virgen (23 MPa de tensión máxima y 599 MPa de módulo elástico a flexión, y 16 MPa de resistencia a rotura y 1,9 GPa de módulo elástico a tracción). Existen otras formulaciones que disminuyen ligeramente la resistencia a flexión y a tracción pero que incrementan de manera notable el módulo elástico de las probetas a tracción (hasta 5,2 GPa).
- En cuanto a los ensayos de impacto, se ha producido la drástica disminución esperada por la introducción de materiales distintos al PE. Se ha determinado que contenidos mayores en fibra suponen menores propiedades a impacto. Las mejores propiedades las presentan las piezas tricapa.
- Se obtiene mejor comportamiento mecánico de las piezas realizadas en tres capas, presentando estas también un buen aspecto estético. Sin embargo, las piezas

realizadas en una única capa con fibra micronizada presentan también un buen aspecto estético, con aspecto que recuerda a un aglomerado de madera.

- Las observaciones microscópicas de las probetas con fibra micronizada presentan una buena distribución de la fibra a lo largo de toda la superficie de las piezas, así como en su sección transversal.
- Las observaciones realizadas en los ensayos de microtracción muestran que las fibras de abacá tratada y de platanera presentan mayor nivel de transmisión de esfuerzos con la matriz, y, por tanto, menor *pull - out*.

6. Índice de tablas, gráficas, figuras y fotografías

6.1. Índice de tablas

Tabla 1. Especificaciones principales de la Ferry RotoSpeed modelo RS - 1600 Turret Style .	199
Tabla 2. Porcentajes de tiempo dedicados a cada fase del proceso para las formulaciones PE, PE5 y PE10	203
Tabla 3. Porcentajes de tiempo dedicados a cada fase del proceso para las formulaciones PE, PEMA, PEMA5, PEMA10 y PEMA20	207
Tabla 4. Temperaturas y entalpías específicas de fusión y cristalización de diferentes formulaciones	219
Tabla 5. Valores medios de tensión a rotura (en MPa) y módulo elástico (en GPa) de las series de probetas con mejor comportamiento	231
Tabla 6. Valores medios de tensión máxima (en MPa) y módulo elástico (en MPa) a flexión de las series de probetas con fibra micronizada con mejor comportamiento	235
Tabla 7. Variación, en términos porcentuales, de las diferentes propiedades mecánicas ensayadas	242

6.2. Índice de gráficas

Gráfica 1. Curvas obtenidas para el aire del exterior del molde en el rotomoldeo de piezas monocapa de fibra de abacá.....	201
Gráfica 2. Curvas obtenidas para el aire del exterior del molde en el rotomoldeo de piezas bicapa de fibra de abacá (formulaciones 1, 2 y 3).....	202
Gráfica 3. Curvas obtenidas para el aire del interior del molde en el rotomoldeo de piezas monocapa de fibra de abacá.....	203
Gráfica 4. Curvas obtenidas para el aire del interior del molde en el rotomoldeo de piezas monocapa de fibra de abacá con PEMA	205
Gráfica 5. Comparación de las curvas obtenidas para el aire del interior del molde en el rotomoldeo de piezas de PE y PEMA.....	206
Gráfica 6. Curvas obtenidas para el aire del interior del molde en el rotomoldeo de piezas bicapa de fibra de abacá (formulaciones 1, 2 y 3).....	207
Gráfica 7. Curvas obtenidas para el aire del interior del molde en el rotomoldeo de piezas tricapa de fibra de abacá (formulaciones 4 y 5)	208

Gráfica 8. Curvas DSC obtenidas para las distintas formulaciones.....	218
Gráfica 9. Resultados obtenidos en los ensayos de impacto de las piezas con sisal	221
Gráfica 10. Tensión a flexión de los diferentes moldeos con sisal.....	222
Gráfica 11. Módulo elástico a flexión de los moldeos con sisal	222
Gráfica 12. Tensión a rotura media para las probetas monocapa con fibra micronizada.....	224
Gráfica 13. Módulo elástico medio para las probetas monocapa con fibra micronizada.....	225
Gráfica 14. Tensión a rotura frente a módulo elástico para las probetas monocapa.....	225
Gráfica 15. Tensión a rotura media para las probetas bicapa con fibra micronizada	226
Gráfica 16. Módulo elástico medio para las probetas bicapa con fibra micronizada	227
Gráfica 17. Tensión a rotura frente a módulo elástico para las probetas bicapa	227
Gráfica 18. Tensión a rotura media para las probetas tricapa con fibra micronizada	228
Gráfica 19. Módulo elástico medio para las probetas tricapa con fibra micronizada	228
Gráfica 20. Tensión a rotura frente a módulo elástico para las probetas tricapa	229
Gráfica 21. Representación de los valores medios de tensión a rotura y módulo elástico para las diferentes series de probetas	230
Gráfica 22. Valores medios de la tensión máxima para las formulaciones con fibra micronizada	232
Gráfica 23. Valores medios del módulo elástico para las formulaciones con fibra micronizada	233
Gráfica 24. Valores medios del módulo elástico frente a la resistencia máxima a flexión para las probetas con fibra micronizada	234
Gráfica 25. Valores medios de los ensayos de impacto de las probetas con fibra micronizada	238
Gráfica 26. Energía de pico para los ensayos a impacto de las probetas con pellets de platanera	240
Gráfica 27. Módulo elástico a flexión de las probetas con pellets de platanera	240
Gráfica 28. Curvas obtenidas en el ensayo DMA de una probeta de PE virgen	247
Gráfica 29. Representación de E' frente a la temperatura para los diferentes ensayos.....	248

6.3. Índice de figuras

Figura 1. Esquema de la instalación de rotomoldeo de carrusel Ferry RS	198
Figura 2. Componentes del sistema de transmisión de datos por radio, Rotolog	198
Figura 3. Máquina y molde de rotomoldeo empleados	200
Figura 4. Piezas con un 5 % de fibra (arriba, Sisal1) y con un 10 % de fibra (abajo, Sisal2) de 10 mm de longitud, en un cubo de 3 mm de espesor	209
Figura 5. Pieza obtenida con un 10 % de fibra de 25 mm de longitud, en un cubo de 3 mm de espesor (Sisal3).....	210
Figura 6. Arriba, pieza obtenida con 200 g PE/600 g PE + 5 % BF (formulación 18), a la izquierda y detalle de la pieza fabricada con PE + 5 % BF (formulación 22), a la derecha. Abajo, pieza obtenida con PE + 5 % AF (izquierda, formulación PE5) y aspecto de la parte interior de la pieza obtenida con 200 g PE/600 g PE + 5 % AF (derecha, formulación 3)	214
Figura 7. Diferentes fotografías de la pieza fabricada con un 20 % de fibra de abacá (formulación PEMA20).....	215
Figura 8. Material preparado con PE y un 5 % de fibra de abacá tratada.....	215
Figura 9. Detalles de las piezas obtenidas con 5 y 10 % de fibra de abacá tratada (formulaciones 20 y 21, respectivamente)	216
Figura 10. Equipo DSC Q10 empleado, y situación de los crisoles en su interior	217
Figura 11. Representación y medidas de las probetas de tracción, flexión e impacto.....	219
Figura 12. Fotografías de algunas probetas de tracción, flexión e impacto (de izquierda a derecha).....	220
Figura 13. Probeta de la formulación 13 durante su ensayo, y tras este	233
Figura 14. Captura de pantalla durante un ensayo de impacto	236
Figura 15. Fotografías mostrando la rotura dúctil de una probeta de PE (izquierda) y frágil de una probeta con fibra (derecha)	237
Figura 16. Equipo DMA Q800 empleado en los ensayos (izquierda), con el horno abierto. Probeta situada en las mordazas del equipo (derecha).....	244
Figura 17. Transiciones térmicas polietileno de baja y alta densidad [1]	246
Figura 18. Gráficas comparativas de E' para probetas con diferente contenido en fibra, o diferente tipo de fibra	249
Figura 19. Probeta de PE virgen, mostrando áreas de cristalización diferentes (izquierda) y pequeños cristales (derecha)	251

Figura 20. Superficie interior de la probeta con formulación 22 (izquierda) y sección transversal (derecha)	252
Figura 21. Izquierda, cúmulos de fibra en la formulación 20; derecha, irregularidad en la superficie interna de una pieza de la formulación 21	253
Figura 22. Diferencia de espesores en la capa de plástico y de material con fibra para las formulaciones 10 (izquierda) y 11 (derecha)	254
Figura 23. Imágenes tomadas de las estructuras tricapa con fibra virgen de platanera (izquierda) y de abacá tratada (derecha)	255
Figura 24. Fotografía de la cortadora (izquierda), de una lámina de PE virgen y de una lámina de PE con fibra (arriba centro y derecha, respectivamente); diferentes pruebas realizadas con diferentes formulaciones, obteniéndose viruta en todos los casos (abajo derecha)	256
Figura 25. Fotografías mostrando la rotura ocurrida cuando la fibra se encuentra perpendicular a la fuerza aplicada	258
Figura 26. <i>Pull - out</i> de la fibra de abacá en la matriz de PE	258
Figura 27. Rotura de la fibra de platanera en la matriz de PE	259

6.4. Índice de fotografías

Fotografía 1. Pieza obtenida con tres capas 0,43 kg PE/0,06 kg fibra/0,65 kg PE, en un cubo de 6 mm de espesor (Sisal5)	211
Fotografía 2. Pieza obtenida con tres capas 0,43 kg PE/0,1 kg Fusabond + 0,075 kg fibra/0,65 kg PE, en un cubo de 6 mm de espesor (Sisal6)	211
Fotografía 3. Aspecto de la fibra tras aplicar en spray adhesivo.....	212
Fotografía 4. Pieza obtenida con tres capas 0,43 kg PE/0,43 kg PE + 0,05 kg adhesivo + 0,02 kg fibra/0,55 kg PE, en un cubo de 6 mm de espesor (Sisal7)	212
Fotografía 5. Pieza obtenida con tres capas 0,65 kg PE + 0,06 kg fibra/0,435 kg PE + 0,02 kg fibra/0,435 kg PE, en un cubo de 8 mm de espesor (Sisal11).....	213
Fotografía 6. Interior de la pieza obtenida con la formulación 13 (abacá tratado)	216
Fotografía 7. Rayaduras en la cara externa de una probeta de PE virgen.....	250
Fotografía 8. Marcas de mecanizado en la sección transversal de una probeta de PE virgen	250
Fotografía 9. Superficie exterior de una probeta de PE virgen.....	251
Fotografía 10. Superficie exterior de la formulación PEMA	252
Fotografía 11. Fibras en una probeta PE5	253

Fotografía 12. Interfase observada en la formulación 13 entre la capa de PE y la que contiene fibra de abacá tratada al 10 %.....	254
Fotografía 13. Equipo de microtracción con microscopio empleado	255
Fotografía 14. Láminas obtenidas tras el proceso de compresión	257
Fotografía 15. Troquel para la obtención de probetas para los ensayos de microtracción....	257

7. Bibliografía

- [1] B Wang, S Panigrahi, L Tabil, W Crerar. Jour Reinf Plast Compos 26: 447 - 463 (2007)
- [2] FG Torres, CL Aragon. Polym test 25: 568 - 577 (2006)
- [3] WC Chang, E Harkin - Jones, M Kearns, M McCourt. "Glass fibre - reinforced polyethylene composites in rotational moulding". Proceedings of ANTEC 2011
- [4] X Yuan, AJ Easteal, D Bhattacharyya. Intern Jour Mod Phys B, 21 : 1059 - 1066 (2007)
- [5] L.T. Pick and E. Harkin - Jones. Polym. Eng. Sci. 43:4, 905 - 918 (2003)

Capítulo 6. Conclusiones y líneas futuras

Contenido

1. Conclusiones.....	273
1.1. Caracterización de fibra	273
1.2. Formulaciones.....	274
1.3. Ensayos experimentales	274
2. Líneas futuras	276
3. Conclusions	277
3.1. Fibre characterization.....	277
3.2. Preparation of formulations	278
3.3. Experimental tests	278
4. Future research lines	280

En este capítulo se recogen las principales conclusiones extraídas de los diferentes ensayos realizados en el conjunto de la tesis doctoral. Dichas conclusiones se han dividido en diferentes secciones, en función del tipo de ensayos del que estas se han extraído. El capítulo finaliza con un resumen de posibles líneas futuras de investigación en este campo.

1. Conclusiones

1.1. Caracterización de fibra

- Las fibras de abacá y platanera presentan espectros infrarrojos muy similares, lo que confirma que la composición química de ambos tipos de fibras es muy similar.
- Los cambios provocados en la fibra debidos a los tratamientos químicos aplicados son muy similares para ambos tipos de fibra. El efecto de los diferentes tratamientos químicos aplicados es muy similar para la fibra de abacá y la de platanera.
- Mediante el tratamiento alcalino se logra una disminución del contenido en lignina de la fibra y la disminución del carácter hidrofílico de la misma.
- El tratamiento con anhídrido maleico consigue el acoplamiento del mismo sobre las cadenas de celulosa.
- La fibra de abacá presenta mayor estabilidad térmica que la de platanera, pues la temperatura de inicio de degradación es de 190 °C para la platanera y de 220 °C para el abacá. En los ensayos isotérmicos, la pérdida total de peso se sitúa en el 21,9 % para la platanera y en el 14,6 % para el abacá.
- Los tratamientos químicos logran aumentar la estabilidad térmica de la fibra, con un efecto más acusado en la fibra de platanera que en la de abacá. Las fibras de abacá y platanera que han sido sometidas al mismo tratamiento presentan unas temperaturas de degradación similares, con temperaturas de inicio de la degradación de 220 °C, onset de 290 °C y de pico de 320 °C. En los ensayos isotérmicos, las pérdidas de peso al final del ensayo son también similares para las fibras tratadas (alrededor del 14 %).
- Respecto a los ensayos mecánicos de las fibras, la de platanera presenta mejores propiedades que la de abacá, tanto en lo referente al módulo elástico como a la tensión de rotura. La fibra de platanera presenta una tensión a rotura de 1031 MPa y un módulo elástico de 46 GPa, mientras que el

abacá muestra una tensión a rotura de 703 MPa y un módulo elástico de 25 GPa. Respecto al resto de fibras vegetales empleadas en la industria plástica, queda claro el potencial de la fibra de platanera como refuerzo de piezas, pues presenta unas buenas propiedades mecánicas, superiores incluso a la de otras fibras, como el lino (con resistencia a tracción de 802 MPa y módulo elástico de 33 GPa), más empleadas en la industria.

- A nivel macroscópico, la fibra de platanera presenta diámetros más homogéneos y más pequeños que la de abacá. Sin embargo, las fibras elementales presentan diámetros similares, alrededor de 13 μm .

1.2. Formulaciones

- Se realizaron diferentes tratamientos a las fibras de platanera y abacá, variando tanto la concentración de las disoluciones, como el tiempo del tratamiento y las condiciones del mismo.
- Se determinó que el tiempo no es una variable influyente en las modificaciones químicas realizadas a la fibra durante el tratamiento, pues los ensayos a tiempos superiores a 1h no proporcionaron resultados diferentes. Se observó que, en general, a mayor severidad del tratamiento mayores fueron los cambios sufridos por la fibra.
- De todas las combinaciones realizadas, se determinó que el tratamiento que proporciona mejores resultados es el llevado a cabo con NaOH 1 N a presión durante 1h.

1.3. Ensayos experimentales

- Todas las formulaciones preparadas fueron rotomoldeadas, en las mismas condiciones de horno. Estas condiciones son las empleadas en el rotomoldeo de piezas de PE, y se consideran adecuadas para las formulaciones desarrolladas.
- Se realizaron diferentes formulaciones con el material plástico, tanto en lo relativo a las proporciones de fibra como en cuanto a su tamaño. Los moldeos se llevaron a cabo con estas formulaciones, realizando piezas de una, dos y tres capas.
- Las formulaciones que contienen fibra presentan un tacto diferente, algodonoso. Aquellas que contienen fibra tratada presentan un aspecto aún más grumoso.

- Se determinó que la fibra a emplear debe encontrarse en longitudes inferiores a 10 mm, obteniéndose piezas más estéticas cuando se trabaja con fibra micronizada. El empleo de fibra muy larga genera piezas poco homogéneas, con gran parte de la fibra en la parte interior de la pieza, en ocasiones sin llegar a integrarse en la matriz plástica, mientras que las piezas realizadas con fibra micronizada presentan una buena distribución de la misma en toda la pieza.
- Respecto a la proporción de fibra a emplear, se considera que el límite máximo se sitúa en el 10 %, tanto para piezas monocapa como multicapa.
- Las piezas realizadas con fibra tratada presentan un aspecto estético bastante pobre, con poca homogeneidad. En estas piezas se han formado cúmulos de fibra, produciendo piezas con aspecto acolchado y blandas al tacto.
- Las formulaciones con mejor comportamiento a tracción son las que presentan también mejor comportamiento a flexión. Las mejores formulaciones muestran un comportamiento a flexión y tracción similar al PE virgen (23 MPa de tensión máxima y 599 MPa de módulo elástico a flexión, y 16 MPa de resistencia a rotura y 1,9 GPa de módulo elástico a tracción). Existen otras formulaciones que disminuyen ligeramente la resistencia a flexión y a tracción pero que incrementan de manera notable el módulo elástico de las probetas a tracción (hasta 5,2 GPa).
- En cuanto a los ensayos de impacto, se ha producido la drástica disminución esperada por la introducción de materiales distintos al PE. Se ha determinado que contenidos mayores en fibra suponen menores propiedades a impacto. Las mejores propiedades las presentan las piezas tricapa.
- Las observaciones microscópicas de las probetas con fibra micronizada presentan una buena distribución de la fibra a lo largo de toda la superficie de las piezas, así como en su sección transversal.

2. Líneas futuras

Se considera que los resultados obtenidos muestran diferentes vías sobre las que seguir avanzando en el campo del rotomoldeo con fibras naturales. Por otra parte, estos resultados podrían extrapolarse a otros materiales fibrosos, que no tienen uso actualmente en esta tecnología, pero que podrían suponer la mejora de las propiedades de las piezas rotomoldeadas, como la fibra de vidrio.

Se ha observado que los mejores resultados se han obtenido para las piezas con fibra micronizada, por lo que se considera interesante emplear microfibras vegetales. Para ello, habría que realizar una serie de operaciones químicas o físicas a la fibra para conseguir eliminar las sustancias que mantienen unidas entre sí a las fibrillas microscópicas que forman las fibras. En concreto, se plantea realizar a medio plazo diferentes pruebas para la obtención de estas microfibras celulósicas y su introducción al proceso de rotomoldeo.

Por otra parte, algunos de los problemas observados durante el procesado de las formulaciones con fibra se deben al diferente carácter de ambos materiales, PE y fibra. De la misma forma que en otros procesos de transformación de plástico, se plantea la posibilidad de emplear mallas tejidas con fibras naturales para la obtención de piezas reforzadas. Esto tendría la ventaja de conseguir piezas con fibra orientada en la dirección del esfuerzo predominante, lo que aumentaría en gran medida sus propiedades mecánicas.

Se plantea también la posibilidad de realizar rotomoldeo reactivo con fibras. En este proceso, el polímero no se encuentra en forma de polvo, sino que se trata de una reacción química de polimerización que ocurriría en el interior del molde; inicialmente se colocaría la fibra y uno de los componentes de la resina en el interior del molde y, tras agregar el componente que comenzaría la polimerización, comenzaría el proceso de movimiento del molde para conformar la pieza con este tipo de resinas.

Por último, se considera que sería de gran interés emplear no solo rellenos de origen biológico, sino que la propia matriz polimérica podría estar formada por un material de origen biológico o biodegradable. El problema que suelen presentar este tipo de materiales es su pobre comportamiento mecánico. Si se consiguiera una buena compatibilidad entre la matriz bio y la fibra, se conseguiría aumentar las propiedades mecánicas y de estabilidad dimensional de las piezas producidas. En este sentido se está desarrollando en la actualidad el proyecto de investigación BioRot, financiado por la convocatoria Innpacto 2011 del Ministerio de Economía y Competitividad y cofinanciado con fondos FEDER; uno de los objetivos de este proyecto es precisamente el estudio e implementación de materiales biodegradables en este proceso, para la obtención de un proceso de rotomoldeo más sostenible.

3. Conclusions

3.1. Fibre characterization

- Abaca and banana fibres show very similar infrared spectra, fact which allows confirming that chemical composition of both types of fibres is very close.
- Changes observed in the fibre as consequence of chemical treatments applied to them are also similar between both fibres. So, the effect in surface chemical composition of different chemical treatments is the same for both fibres.
- The alkaline treatment decreases the content in lignin and the hydrophilic character of the fibres. Maleic anhydride is effectively grafted in cellulose chains.
- Abaca fibre is more stable thermally than banana fibre, as left limit temperature is 190 °C for banana and 220 °C for abaca. Isothermal tests carried out at 220 °C show that the loss weight of banana is 21,9 % and 14,6 % for abaca fibre.
- Chemical treatments are able to increase thermal stability of the fibre, with a more pronounced effect in banana fibre. Fibres which have been put under the same treatment show similar degrading temperatures, with left limit temperature of 220 °C, 290 °C and 320 °C for onset and peak temperatures, respectively. Results obtained from isothermal tests also show similar weight losses for treated fibres, around 14 %.
- Regarding to mechanical tests, banana fibre shows better properties than abaca fibre, both in terms of elastic modulus and tensile strength. Banana fibre has a tensile strength of 1031 MPa and an elastic modulus of 46 GPa, while abaca fibre shows 703 MPa and 25 GPa, respectively. Comparing these results with some other vegetable fibres used in plastic industries, the potential of banana fibre is clear, because of its good mechanical properties, even higher than other fibres more widely used in industry, such as flax (tensile strength of 802 MPa and elastic modulus of 33 GPa).
- Banana fibre shows more homogeneous and smaller diameters than abaca. However, elementary fibres show similar diameters for both fibres, around 13 µm.

3.2. Preparation of formulations

- Different chemical treatments were applied to banana and abaca fibres, varying concentration of solutions, treatment time and conditions.
- It was determined that the time of treatment does not influence the chemical modifications achieved during the chemical treatment, as treatments longer than 1 h do not provide different results. It is observed that the most severe are the conditions, more in depth are the changes happened to the fibre.
- From all tests carried out it was determined that NaOH 1 N under pressure for 1 h provides the best results.

3.3. Experimental tests

- All prepared formulations were rotomoulded with the same furnace conditions. These are the conditions used for rotomoulding PE parts, and are considered as adequate for developed formulations.
- Different formulations were prepared, varying the rates and sizes of fibres. Mouldings were produced with these formulations, making parts with one, two or three layers.
- The powder material prepared by grinding simultaneously fibre and PE pellets have different touch, like cottony. Formulations with treated fibre have even more lumpy touch.
- It was found that fibre should have lengths under 10 mm, getting parts with better aesthetics when fibre is micronized. Parts produced with long fibre are inhomogeneous, with a lot of fibre placed in the inner surface of the fibre, even without been incorporated to the plastic matrix, while parts produced with grinded fibre show good distribution of fibre in the part.
- It is considered that 10 % of fibre is the maximum limit to be used in rotational moulding, unless compounding is prepared.
- Parts produced with treated fibre present poor aesthetic aspect, with low homogeneity. In these parts clusters of fibre are formed, producing parts with quilted look and soft at touch.
- Formulations with better tensile properties also show higher flexural properties. Better formulations show a tensile and flexural behaviour similar

to virgin PE (23 MPa for strength and 599 MPa for modulus in flexural tests, and 16 MPa for strength and 1,9 GPa of modulus in tensile tests). On the other hand, some formulations slightly decrease the strength, but increases very significantly the tensile elastic modulus (up to 5,2 GPa).

- Regarding to impact tests, they drastically decrease when materials different to PE are used. It has been determined that the higher the amount of fibre, the lower is the impact behaviour. Three layers parts provide the higher impact properties.
- Microscopic observations of parts with grinded fibre show a good distribution of fibre along the entire surface of the parts, as well as in its cross section.

4. Future research lines

Results obtained show that different ways to continue advancing in rotomoulding technology with natural fibres are open. On the other hand, these results could be extrapolated to other fibrous materials which have no use in these days in this plastic processing technology, but which could be an important improvement in properties of rotomoulded parts.

It has been observed that better results happen for grinded fibre, which allows thinking on the use of microfibers. To achieve this, a number of chemical or physical operations would be needed to remove substances which keep micro - fibrils bonded together; these tests are planned to be done in the medium - short term.

On the other hand, some problems observed during formulations with fibre processing are due to different character of PE and fibre. Another possibility is the use of woven meshes, with the advantage of getting parts with fibre oriented in the direction of the predominant strain, significantly increasing that way the mechanical properties.

Another possible way could be the use of fibres in reactive rotomoulding process. In this process, the polymerization reaction would happen inside the mould, with the fibres included from the beginning of the cycle.

Finally, it is considered of high interest to use not only bio - based reinforcements or fillers, but that the matrix also was a bio - based material. The problem of this type of materials is their difficult processing and their poor mechanical behaviour. If the bio - matrix and the fibre had good compatibility, mechanical and dimensional properties of produced parts could be considerably increased.

Anexo I. Caracterización de fibra

Contenido

1. Fibra de platanera.....	285
1.1. FTIR	285
1.1.1. Fibra tratada con NaOH a ebullición y bajo presión	285
1.1.2. Fibra tratada con MA	287
1.1.3. Fibra tratada con NaOH + MA	287
1.2. Estabilidad térmica	290
1.2.1. Ensayos dinámicos en atmósfera de nitrógeno	290
1.2.2. Ensayos isotérmicos en atmósfera de nitrógeno	291
1.3. Ensayos mecánicos	291
1.3.1. Análisis estadístico de los resultados mecánicos para las fibras de platanera	291
2. Caracterización de la fibra de abacá	294
2.1. FTIR	294
2.1.1. Fibra tratada con agua	294
2.1.2. Fibra tratada con NaOH	296
2.1.3. Fibra tratada con NaOH + MA	300
2.2. Estabilidad térmica	302
2.2.1. Ensayos dinámicos.....	302
2.3. Ensayos mecánicos	304
2.3.1. Fibra virgen.....	304
2.3.2. Análisis estadístico del comportamiento mecánico de fibras de abacá .	305
3. Índice de tablas, figuras y gráficas.....	308
3.1. Tablas	308
3.2. Figuras.....	308
3.3. Gráficas	309

En este anexo se han recogido aquellos resultados obtenidos durante los ensayos de caracterización de las fibras de platanera y abacá.

1. Fibra de platanera

1.1. FTIR

1.1.1. Fibra tratada con NaOH a ebullición y bajo presión

Cuando se realiza el tratamiento de la fibra con la solución NaOH 1 N en ebullición (107 °C) se observa la desaparición del pico a 1700 cm^{-1} y a 1220 cm^{-1} , correspondientes a los grupos C=O (ligninas, ceras) y C-O de grupos aromáticos, lo que indica una disminución del contenido en lignina de la fibra. Según se especificó en el capítulo 4, de caracterización de la fibra, el tratamiento con temperatura disminuye el contenido en lignina de la fibra, además de rebajar en cierta medida el carácter hidrofílico de la fibra.

La siguiente tabla muestra los valores de longitud de onda y transmitancia obtenidos para los tratamientos alcalinos a ebullición. Se han obviado algunos de los puntos del final del espectro, que no se ven modificados por los tratamientos.

Tabla 1. Valores medios de longitud de onda y transmitancia obtenidos para los tratamientos alcalinos a ebullición

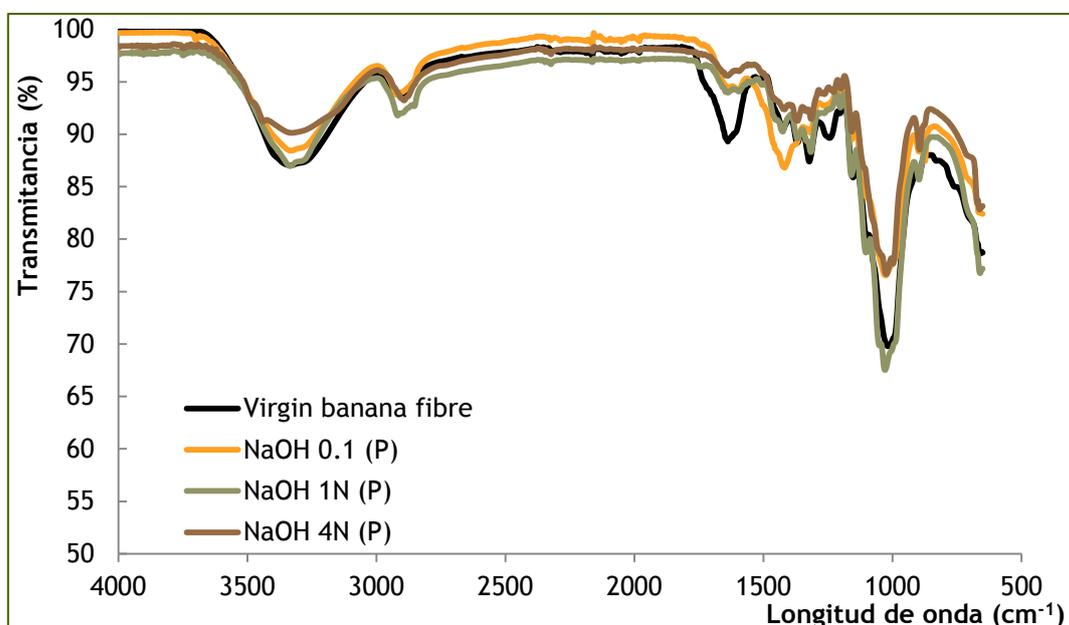
Fibra virgen		Fibra NaOH 1 N (T)		Fibra NaOH 4 N (T)	
λ (cm^{-1})	T (%)	λ (cm^{-1})	T (%)	λ (cm^{-1})	T (%)
3349	85,6	3329	89,1	3336	83,5
2929	93,4	2915	94,6	2898	91,9
1735	95,4				
1646	88,6	1641	96,2	1640	95,0
1528	95,1	1505	96,4	1502	94,9
1431	89,9	1427	92,4	1431	89,7
1373	88,3	1372	92,3	1369	88,9
1325	86,4	1315	91,7	1320	87,4
1215	91,2	1208	95,3	1203	92,0
1024	65,6	1032	80,8	1032	80,1
907	84,3	904	89,5	897	86,43

Debida a la mayor modificación de los espectros en los tratamientos alcalinos a ebullición, se realizaron tratamientos con las soluciones de NaOH bajo presión con el fin de lograr un mayor alcance de las modificaciones químicas.

Cuando se somete a la fibra al efecto de la solución 0,1 N NaOH (P), se observa la disminución del pico en torno a 1664 cm^{-1} disminuye en intensidad como consecuencia del tratamiento químico bajo presión, si bien sigue tratándose de un pico de intensidad no desdeñable. El pico a 1735 cm^{-1} desaparece en el tratamiento a presión, correspondiente a la vibración C=O de grupos cetona, debido posiblemente a que el tratamiento disuelve la lignina y las pectinas y ceras. El resto del espectro permanece prácticamente invariable. Aparece también el pico a 1500 cm^{-1} , debido a la formación de carboxilatos sobre la superficie de la fibra.

En el caso de la fibra tratada con NaOH 1 N (P), el efecto del tratamiento sobre la fibra, en lo referente a la modificación superficial de la misma, parece ser el mismo que para el tratamiento a temperatura, lo que significa que, a esta concentración, el hecho de someter a la fibra a un tratamiento a presión no supone cambio alguno respecto al tratamiento con temperatura. Se logra, pues, la disolución de sustancias indeseables y la disminución del carácter hidrofílico de la fibra por la sustitución de grupos hidroxilo por carboxilatos de sodio. Ocurre lo mismo para el tratamiento realizado con la concentración 4 N NaOH (P).

Según se desprende de lo anterior, el tratamiento a presión no logra realizar una modificación más profunda de la fibra, en lo relativo a la espectrofotometría infrarroja. La siguiente gráfica muestra los espectros obtenidos para los diferentes tratamientos alcalinos bajo presión.



Gráfica 1. Espectros FTIR obtenidos para la fibra tratada con las soluciones alcalinas bajo presión

1.1.2. Fibra tratada con MA

El espectro infrarrojo de la fibra tratada con anhídrido maleico muestra, como única diferencia respecto a la fibra sin tratar, la mayor definición del pico a 1740 cm^{-1} (C=O por adición de MA a las cadenas de celulosa o hemicelulosa), según puede observarse en la gráfica correspondiente (gráfica 5 del capítulo 4).

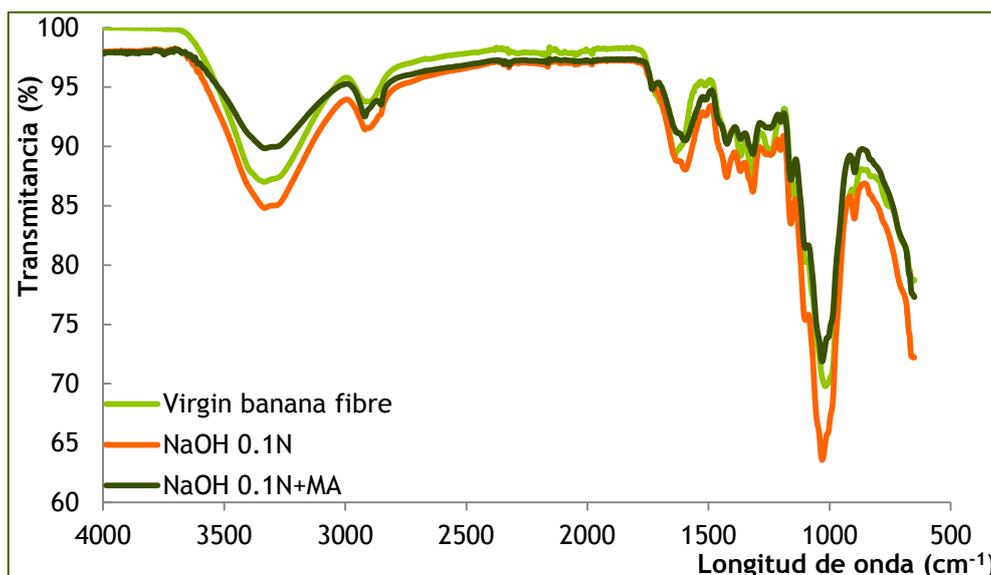
La similitud entre ambos espectros queda también clara al extraer los valores numéricos de longitud de onda a la que se producen los picos más significativos y su valor de transmitancia respectivo.

Tabla 2. Valores de longitud de onda y transmitancia para la fibra de platanera tratada con MA

Fibra virgen		Fibra tratada con MA	
λ (cm^{-1})	T (%)	λ (cm^{-1})	T (%)
3349	85,6	3338	83,8
2929	93,4	2915	88,9
1735	95,4	1734	89,2
1646	88,6	1636	85,2
1528	95,1	1514	91,9
1431	89,9	1428	85,9
1373	88,3	1370	84,6
1325	86,4	1323	83,1
1262	89,1	1246	82,3
1215	91,2	1203	86,3
1158	84,3	1167	86,7
1103	77,4	1115	81,02
1024	65,6	1032	54,7
907	84,3	900	81,5

1.1.3. Fibra tratada con NaOH + MA

Para el tratamiento con NaOH 0,1 N + MA se observa la disminución del pico debido a los enlaces C-O-C (1250 cm^{-1}), que no se da cuando se emplea NaOH 0,1N, lo que podría indicar una modificación del enlace éter de las cadenas de celulosa y hemicelulosa, por reacción del anhídrido maleico (doble enlace o grupo carbonilo) sobre el enlace C-O-C (en pequeña medida). Por tanto, este tratamiento no parece producir modificaciones significativas sobre la composición superficial de la fibra, tal y como ya se explicó en la sección correspondiente al tratamiento con la solución de NaOH 0,1 N; esto significa que el tratamiento con maleico no supone modificación alguna sobre las generadas en el tratamiento con la solución alcalina.

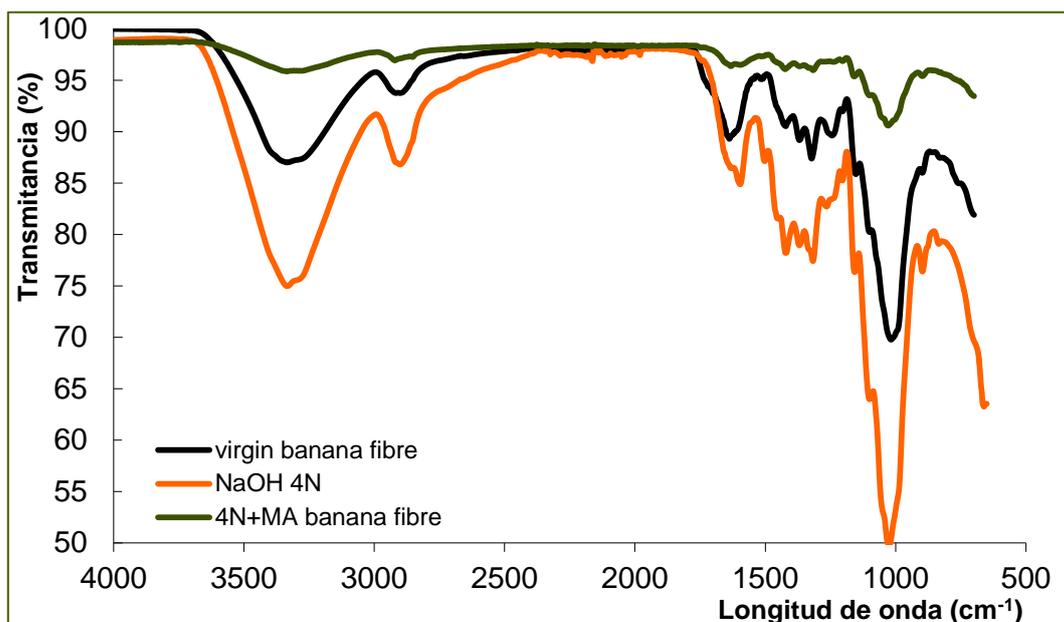


Gráfica 2. Espectro FTIR comparativo de los tratamientos con NaOH 0,1 N y NaOH 0,1 N + MA

Tabla 3. Resumen de los valores de los picos principales observados en los espectros FTIR de la fibra tratada con NaOH 0,1 N y NaOH 0,1 N + MA

Fibra virgen		NaOH 0,1N		NaOH 0,1N (P)		NaOH 0,1 N+MA	
λ (cm ⁻¹)	T (%)						
3349	85,58	3338	82,81	3699	98,91	3336	87,63
2929	93,37	2920	90,19	2922	93,76	2910	92,18
1735	95,43	1706	94,49				
1646	88,64	1600	86,56	1635	94,43	1634	95,63
1528	95,12	1526	88,91	1569	94,20	1514	93,50
1431	89,93	1421	81,61	1505	92,83	1425	89,0
1373	88,3	1371	85,3	1423	86,90	1370	89,4
1325	86,4	1319	82,5	1319	90,2	1319	87,9
1262	89,1	1257	87,2	1263	92,7	1256	90,6
1215	91,2	1203	88,6	1211	94,0	1204	91,3
1024	65,6	1031	59,5	1028	76,5	1032	68,3
907	84,3	890	82,4	872	87,6	898	86,3

Para los tratamientos con NaOH 4 N + MA se obtiene unos espectros aún más planos que para la fibra tratada con NaOH 1 N. Se observa una disminución importante de la intensidad de los picos a 3300 cm⁻¹ (grupos OH) y a 2900 cm⁻¹ (C-H_n), por una posible disminución de los radicales metilo. De manera muy notable disminuye el pico a 1650 cm⁻¹ que puede ser debido a la disminución de dienos conjugados (por lignina).



Gráfica 3. Espectros FTIR obtenidos para la fibra tratada con NaOH 4 N y NaOH 4 N + MA

La zona entre 1500 y 1200 cm^{-1} disminuye notablemente la intensidad de sus picos, mostrando solo señales débiles, debido a la reducción de los grupos metoxi de la hemicelulosa. La señal entre 1200 y 800 cm^{-1} no muestra variaciones en los picos (aparición o desaparición), si bien parecen estar atenuados (en cuanto a intensidad). Parece que la combinación 4N y MA disminuiría el contenido en lignina y hemicelulosa. Los resultados obtenidos no varían como consecuencia de la severidad del tratamiento, es decir, los resultados obtenidos son los mismos en el caso de la fibra tratada con NaOH 4 N a ebullición y a presión. De nuevo, a mayor severidad del tratamiento alcalino previo la modificación sufrida por la fibra debido al MA es menor.

Se observa también que los espectros obtenidos para la fibra tratada con NaOH 1N + MA y con NaOH 4N + MA no presentan diferencias entre sí, salvo por un ligero pico que aparece en el espectro de la fibra 1N NaOH y MA a 1760 cm^{-1} (C=O), lo que parecería indicar que el MA actúa en mayor medida con el tratamiento 1N que con el 4N; se puede concluir, pues, que a mayor severidad del tratamiento menos efectivo es el tratamiento con MA.

La siguiente tabla recoge los valores medios de longitud de onda y transmitancia para todos los tratamientos con NaOH y NaOH + MA, en condiciones ambientales. Se confirma que el tratamiento con MA prácticamente no modifica el espectro FTIR obtenido, es decir, el tratamiento con MA no realiza ningún cambio apreciable en la fibra, salvo la adición de los enlaces C=O por la incorporación del MA a las cadenas de celulosa que forman la fibra.

Tabla 4. Valores obtenidos de longitud de onda (cm^{-1}) y transmitancia (%) para la fibra tratada con NaOH y NaOH + MA en condiciones ambientales

Fibra virgen		NaOH 0,1N		NaOH 0,1N + MA		NaOH 1N		NaOH 1N + MA		NaOH 4N		NaOH 4N + MA	
λ	T	λ	T	λ	T	λ	T	λ	T	λ	T	λ	T
3349	85,6	3338	82,8	3336	87,63	3338	87,0	3300	95,3	3336	91,5	3336	92,2
2929	93,4	2920	90,2	2910	92,18	2913	92,3	2925	95,3	2893	93,9	2893	94,3
1735	95,4	1706	94,5					1746	97,0				
1646	88,6	1645	86,6	1634	95,63	1640	94,5	1636	96,3	1641	95,8	1640	95,8
1528	95,1	1526	93,1					1593	96,0			1574	95,5
				1514	93,50	1505	90,0	1502	89,4	1506	88,0	1506	96,2
1431	89,9	1421	81,6	1425	89,0	1428	91,6	1425	95,8	1424	93,3	1425	93,0
1373	88,3	1371	85,3	1370	89,4	1368	90,3	1369	96,0	1371	92,2	1369	92,7
1325	86,4	1319	82,5	1319	87,9	1317	88,9	1317	95,7	1316	92,3	1315	92,6
1262	89,1	1257	87,2	1256	90,6	1265	89,8	1237	96,4	1262	94,4	1266	94,7
1215	91,2	1203	88,5	1204	91,3	1204	93,1	1205	96,5	1228	94,6	1228	94,8
1024	65,6	1031	59,5	1032	68,3	1029	70,7	1031	89,9	1025	51,4	1026	79,3
907	84,3	890	82,4	898	86,3	900	88,0	898	94,7	896	89,6	896	90,0

1.2. Estabilidad térmica

1.2.1. Ensayos dinámicos en atmósfera de nitrógeno

Los datos mostrados en la gráfica de pérdida de peso frente a temperatura obtenida a partir de los ensayos dinámicos de las diferentes fibras de platanera tratadas (gráfica 9 del capítulo 4) permiten extraer la siguiente tabla de temperaturas de degradación:

Tabla 5. Resumen de temperaturas de degradación, $^{\circ}\text{C}$, de los tratamientos que han proporcionado mejores resultados, en atmósfera de nitrógeno

	Left limit	Onset	Pico
Fibra virgen	206	300	330
NaOH 0,1 N (P)	262	302	341
NaOH 1 N (P)	264	320	347
NaOH 4 N (P)	266	330	359
MA	259	325	359
NaOH 0,1 N + MA	264	320	347
NaOH 1 N (P) + MA	267	320	341
NaOH 4 N (P) + MA	267	328	359

1.2.2. Ensayos isotérmicos en atmósfera de nitrógeno

La siguiente tabla recoge la pérdida total de peso obtenida para los ensayos llevados a cabo. Se observa claramente que la menor pérdida de peso observada tiene lugar cuando se trata la fibra con una solución de NaOH 1N (P), presentando además esta fibra la menor pérdida de peso a 105 °C (debida a la humedad), lo que podría indicar que esta fibra tiene menor tendencia hidrofílica (hecho que confirmaría la transformación de los radicales OH en grupos ONa mediante el tratamiento).

Tabla 6. Resumen de la pérdida de peso ocurrida en los ensayos isotérmicos a 105 °C y al final del ensayo a 220 °C, en atmósfera de nitrógeno

	Pérdida de peso a 105 °C (%)	Pérdida de peso a 220 °C (%)
Fibra virgen	0,3	3,0
NaOH 1 N 1h CN	5,6	8,5
NaOH 1 N 1h (T)	3,2	5,6
NaOH 1 N 1h (P)	0,2	2,2
NaOH 1 N 1 h + MA	2,9	6,5
NaOH 1 N 1h (T) + MA	0,8	3,1
NaOH 4 N 1h CN	2,9	6,1
NaOH 4 N 1h CN + MA	1,1	3,5

1.3. Ensayos mecánicos

1.3.1. Análisis estadístico de los resultados mecánicos para las fibras de platanera

En el gráfico que se muestra a continuación (gráfico de cajas y bigotes de la tensión a rotura de la fibra de platanera) se observa que la dispersión de los datos es relativamente elevada (no tan alta si se tiene en cuenta, una vez más, que se está trabajando en todo momento con material vegetal).

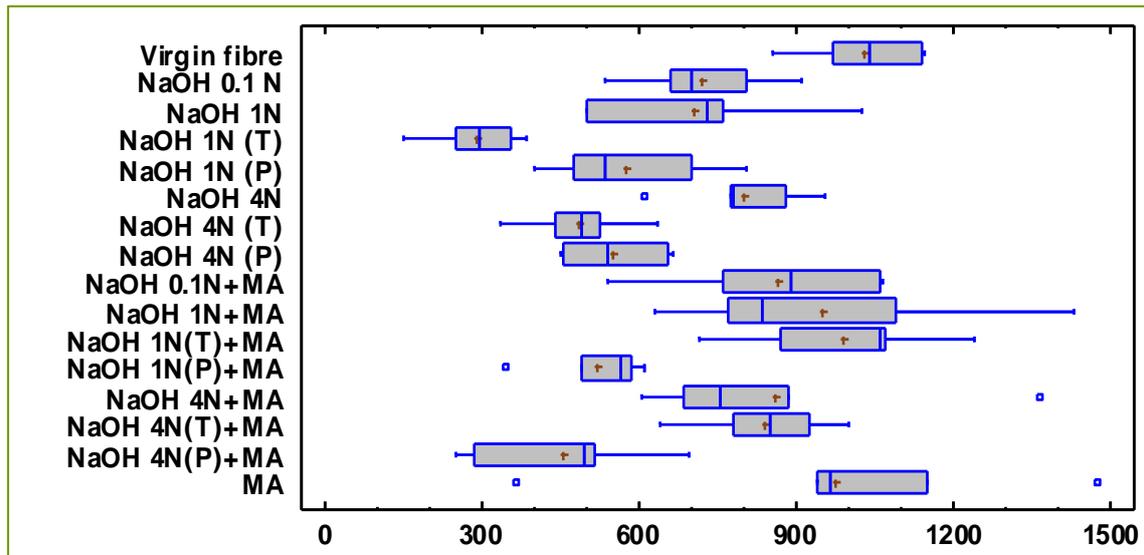


Figura 1. Gráfico que muestra los valores medios y la dispersión obtenidas para la tensión (en MPa), obtenida en el programa de estadística Statgraphics®

Tras el análisis estadístico Anova realizado se han determinado las parejas de datos con diferencias significativas entre sí. Esta tabla puede consultarse en el anexo correspondiente.

Mediante este análisis se observa que no existen diferencias significativas entre las diferentes series de fibra tratada con la solución de NaOH en diferentes concentraciones (0,1 N, 1 N y 4 N) y condiciones (ambientales, a ebullición y a presión). Además, en cuanto a tensión de rotura, tampoco existen diferencias entre la fibra tratada con la solución alcalina y su homóloga tratada con MA (entre la fibra tratada con NaOH 1N y la tratada con NaOH 1N + MA, por ejemplo). Esto quiere decir que las condiciones del tratamiento no afectan a la tensión soportada por la fibra, al igual que el anhídrido maleico (MA) tampoco afecta a dicha propiedad. Además, tampoco existen diferencias entre la fibra tratada con NaOH y MA y la tratada únicamente con MA (salvo en el caso de los tratamientos a presión, en cuyo caso las diferencias observadas sí son significativas).

Los únicos tratamientos que presentan diferencias significativas respecto a la fibra sin tratar son los tratamientos alcalinos llevados a cabo a presión.

Al igual que con la tensión de rotura, el siguiente diagrama representa la dispersión de los datos obtenidos para el módulo elástico; en este caso sí se observan diferencias apreciables en cuanto a la dispersión de los datos:

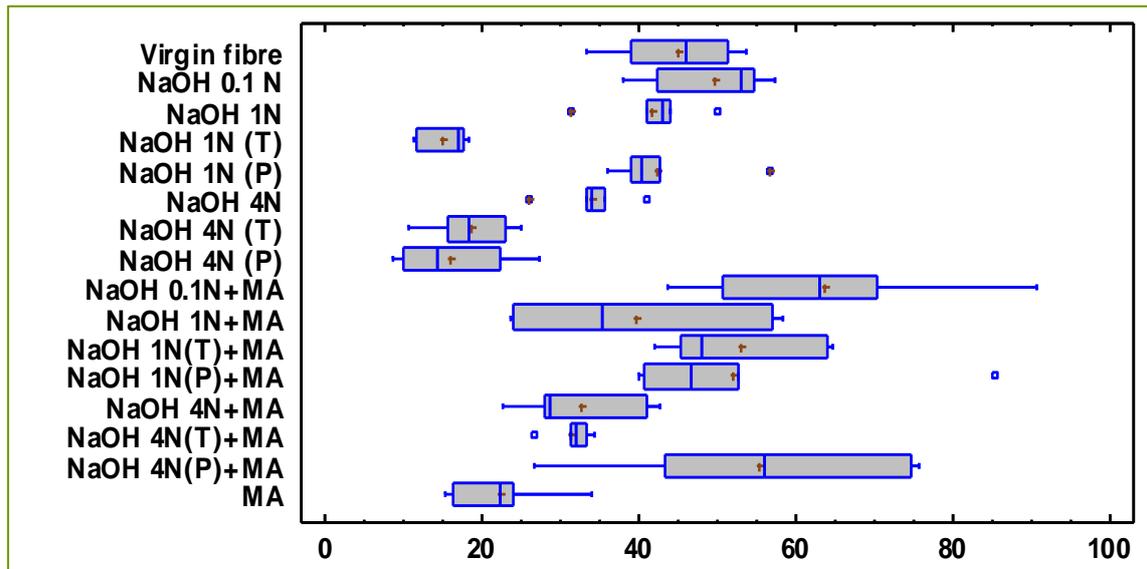


Figura 2. Gráfico que muestra los valores medios y la dispersión obtenidas para el módulo elástico (GPa), obtenida en el programa de estadística Statgraphics®

De la misma forma que para la tensión a rotura, tras el análisis estadístico se ha determinado qué valores son significativamente diferentes entre sí y, por tanto, qué series de datos (y qué tratamientos) ofrecen módulos elásticos significativamente diferentes.

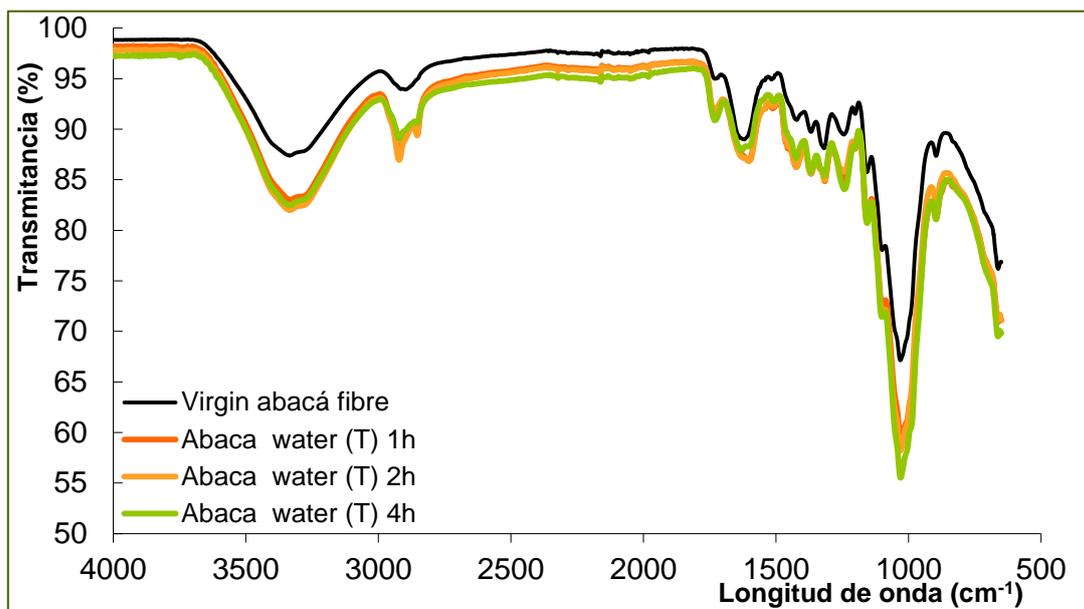
Al igual que en el caso de la tensión de rotura, no se aprecian diferencias significativas entre las series de diferentes concentraciones de sosa cáustica ni entre las diferentes condiciones de tratamiento, ni siquiera cuando esta se trata posteriormente con MA. Tampoco existen diferencias entre la fibra tratada con NaOH y la tratada con NaOH y MA. Por tanto, las conclusiones alcanzadas son prácticamente las mismas para el módulo elástico que para la tensión de rotura.

2. Caracterización de la fibra de abacá

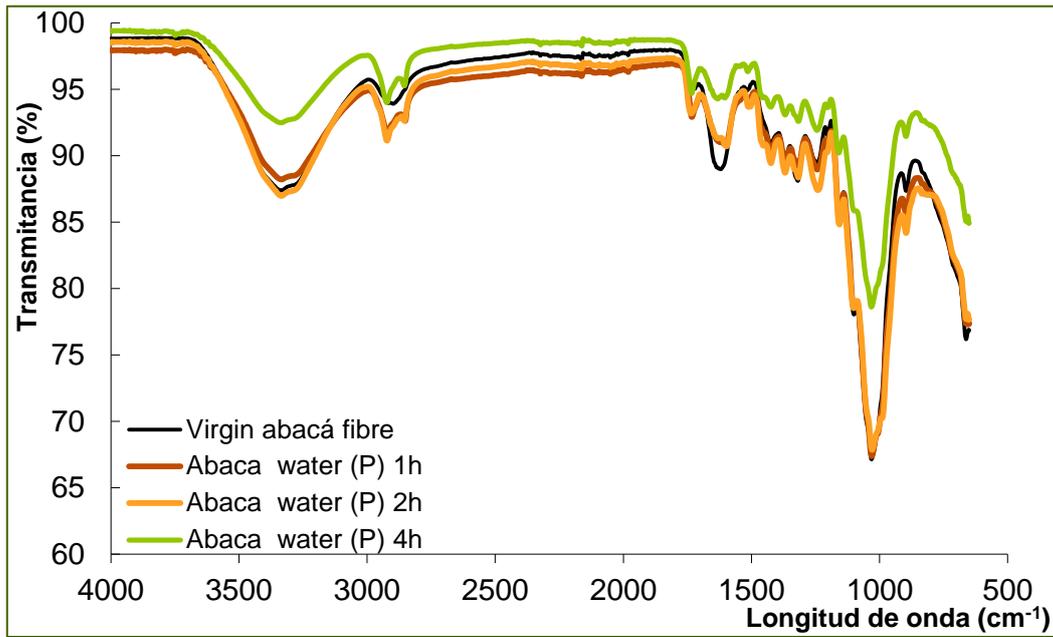
2.1. FTIR

2.1.1. Fibra tratada con agua

Los tratamientos se llevaron a cabo en diferentes condiciones, para determinar si se lograba una mayor disolución de los componentes indeseados por efecto de dichas condiciones. Se ha observado que los tratamientos en agua bajo condiciones normales no modificaron en manera alguna la superficie de la fibra, en cuanto a composición. Las fibras tratadas con agua a ebullición o a presión no logran tampoco ningún efecto, en cuanto a modificación química superficial de la fibra. Sin embargo, sí que se observa en el agua un color más oscuro cuanto se aumenta la severidad de las condiciones de tratamiento y o el tiempo del mismo, lo que sí indicaría que existe una mayor disolución de los compuestos solubles en agua, por lo que la fibra podría presentar mejores propiedades para su empleo en matrices plásticas.



Gráfica 4. Espectros FTIR obtenidos para la fibra de abacá tratada con agua a ebullición



Gráfica 5. Espectros FTIR de la fibra de abacá tratada con agua a presión

Las siguientes tablas recogen los valores de longitud de onda y transmitancia para la fibra de abacá tratada en agua, en la que pueden apreciarse que no existe diferencias entre la fibra virgen y la tratada bajo las diferentes condiciones y tiempos:

Tabla 7. Longitudes de onda (en cm^{-1}) y transmitancia (en %) de los picos observados para la fibra de abacá tratada en agua bajo condiciones ambientales

Fibra virgen		Condiciones ambientales					
		1 h		2 h		4 h	
λ	T	λ	T	λ	T	λ	T
3341	93,2	3340	85,8	3341	82,3	3338	86,8
2921	93,6	2924	93,1	2925	88,4	2924	85,9
2854	94,8	1736	94,1	2858	90,7	2855	88,8
1735	94,2	1617	90,5	1740	92,0	1735	88,3
1635	93,3	1516	94,8	1616	86,0	1617	86,7
1520	96,2	1426	90,2	1518	91,8	1514	92,5
1425	93,8	1372	89,0	1426	85,3	1425	87,3
1371	93,4	1318	87,6	1372	85,0	1372	86,8
1322	92,8	1246	87,7	1318	84,0	1318	85,6
1250	92,5	1206	90,8	1249	84,2	1248	85,2
1205	94,1	1031	65,7	1206	87,6	1205	87,9

Tabla 8. Longitudes de onda (en cm^{-1}) y transmitancia (en %) de los picos observados para la fibra de abacá tratada en agua a ebullición y bajo presión

Fibra virgen		Ebullición						Presión					
		1 h		2 h		4 h		1 h		2 h		4 h	
λ	T	λ	T	λ	T	λ	T	λ	T	λ	T	λ	T
3341	93,2	3341	83,1	3340	82,0	3341	82,5	3337	88,2	3339	87,0	3341	92,5
2921	93,6	2925	87,2	2926	87,2	2926	89,2	2923	91,7	2926	91,3	2926	94,1
2854	94,8	2857	89,7	2857	89,5	2857	90,7	2854	92,7	2857	92,7	2857	95,3
1735	94,2	1739	91,6	1738	91,8	1734	90,9	1735	93,1	1740	93,3	1735	94,8
1635	93,3	1612	87,1	1608	86,9	1636	88,0	1613	91,0	1604	90,8	1638	94,4
1520	96,2	1550	91,9	1519	92,5	1610	88,3	1518	94,3	1516	93,9	1607	94,4
1425	93,8	1517	92,2	1429	86,5	1513	92,8	1429	90,5	1429	89,7	1517	96,4
1371	93,4	1426	86,3	1371	85,7	1427	87,2	1373	89,8	1372	88,9	1430	93,8
1322	92,8	1373	85,8	1319	85,1	1373	85,9	1320	89,1	1322	88,6	1372	93,2
1250	92,5	1319	85,0	1251	86,0	1319	85,4	1248	89,1	1246	87,5	1320	92,7
1205	94,1	1248	85,1	1205	88,3	1248	84,3	1206	91,0	1209	90,3	1248	92,0

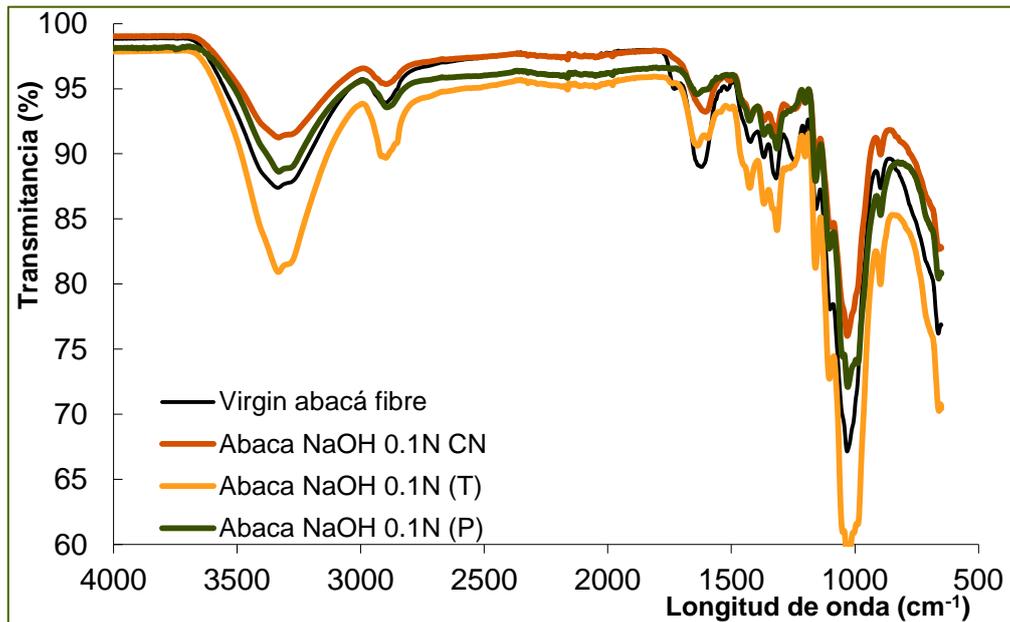
2.1.2. Fibra tratada con NaOH

Cuando la fibra se ha tratado con las soluciones alcalinas a su temperatura de ebullición ($107\text{ }^{\circ}\text{C}$) se obtienen los mismos resultados que con la fibra tratada en condiciones ambientales, además de una disminución importante del pico a 1650cm^{-1} , atribuido a los enlaces $\text{C}=\text{O}$ de grupos cetona o carbonilo, principalmente debidos a la lignina, aunque también pueden asociarse a ceras y pectinas, lo que parecería reforzar la idea de que la lignina y las ceras se eliminan, al menos en parte, con estos tratamientos, además de una disminución en la intensidad del pico atribuido a los enlaces $\text{C}-\text{O}$ del grupo acetilo de la hemicelulosa. Con el tratamiento llevado a cabo a presión se observa estos mismos cambios, además de la desaparición del pico a 1269 cm^{-1} debido a la disolución de las hemicelulosas.

Para las tres condiciones de tratamiento ensayadas se ha observado que los tiempos a los que estos se han llevado a cabo no afectan a los resultados obtenidos, en lo referente a la modificación química superficial.

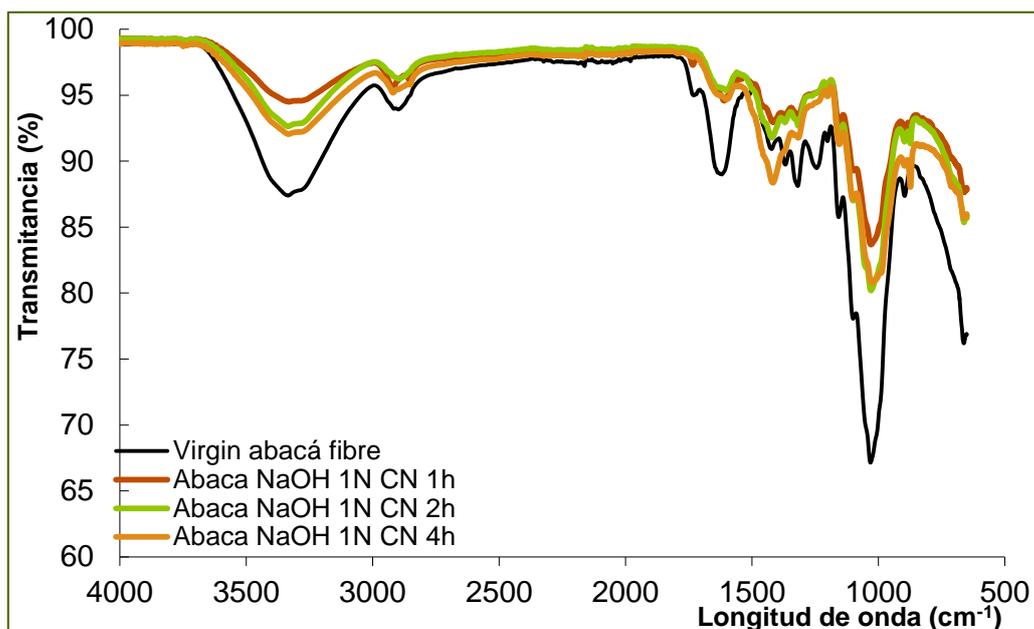
Una vez descartado el efecto del tiempo de tratamiento sobre la modificación química superficial de la fibra para esta concentración de NaOH se ha determinado si existen diferencias en dicha modificación como consecuencia de las condiciones de tratamiento. Para ello, se ha realizado el siguiente espectro comparativo. En general, no parece poder afirmarse que las condiciones de tratamiento influyan en la modificación química superficial para la concentración de tratamiento de NaOH 0,1 N, si bien sí parece que un aumento en la

severidad del tratamiento consigue disminuir en mayor medida la intensidad de ciertos picos, atribuidos principalmente a la existencia de lignina en la fibra.



Gráfica 6. Espectros FTIR de la fibra de abacá tratada con NaOH 0,1 N

Con el aumento en la concentración de tratamiento hasta 1 N se observan prácticamente las mismas modificaciones que las ocurridas en el tratamiento con la solución 0,1 N, es decir, la eliminación de parte de la lignina y las ceras existentes en la fibra y de una reducción en el contenido de hemicelulosa. En este caso, además, no parece que las condiciones del tratamiento hayan afectado a las modificaciones realizadas, es decir, la disolución de la lignina y las ceras no aumenta en esta solución debido al aumento de la temperatura del licor de tratamiento. Se ha observado también, que los tiempos de tratamiento superiores a una hora no modifican en mayor extensión la fibra.

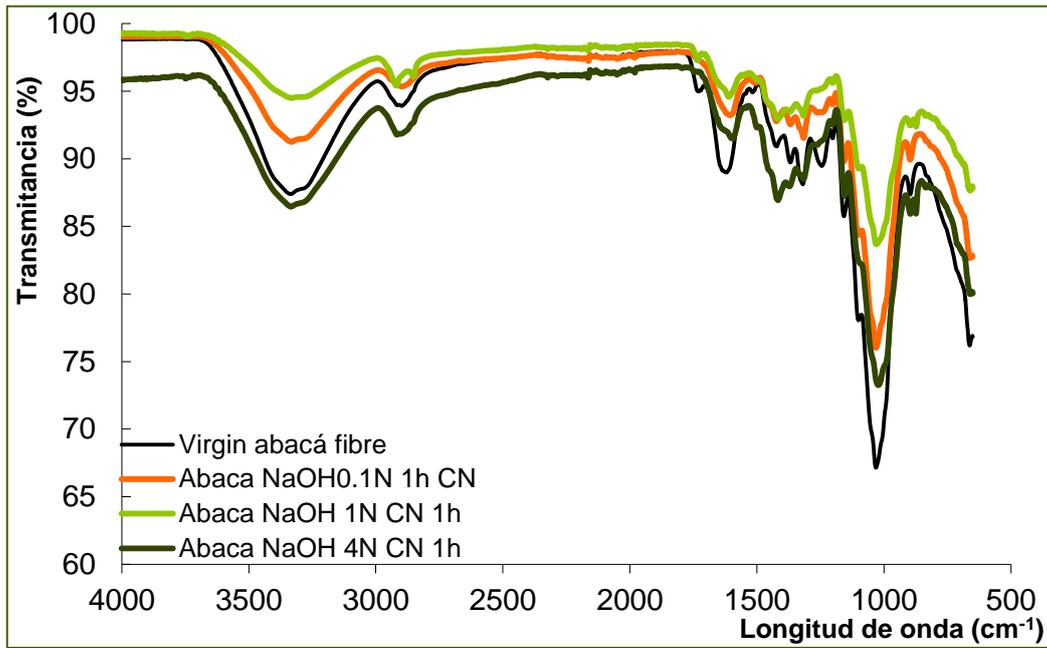


Gráfica 7. Espectros FTIR de la fibra de abacá tratada con NaOH 1 N en condiciones ambientales

Por todo lo anterior, puede concluirse que con el tratamiento de la fibra con la solución NaOH 1N en cualquiera de las condiciones y tiempos de tratamiento ensayados, se produce la desaparición de los picos a 1700 cm^{-1} y a 1279 cm^{-1} , correspondientes a los grupos C=O (ligninas, ceras) y C-O de grupos aromáticos, lo que indica una disminución del contenido en lignina de la fibra; es decir, mediante este tratamiento se consigue la disminución del contenido en lignina de la fibra.

Los resultados obtenidos para la fibra tratada con NaOH 4 N son similares para los obtenidos con NaOH 1 N. Se observa la reducción de los picos correspondientes a ligninas y ceras, y no se ha observado que los tiempos de tratamiento ensayados y las condiciones de tratamiento empleadas proporcionen resultados diferentes a los obtenidos en condiciones ambientales durante una hora. Los espectros obtenidos se encuentran recogidos en los anexos correspondientes.

Cuando se comparan las tres concentraciones de la solución de NaOH ensayadas se observa que tampoco parece existir diferencias, en términos de modificación química superficial, es decir, el aumento de la concentración en la disolución empleada en el tratamiento no supone mejoras significativas en las modificaciones químicas superficiales ocurridas en la fibra. La única diferencia observada es la aparición de un pico (más bien una inflexión en la curva) a 1500 cm^{-1} , atribuido a la formación de grupos ONa (en sustitución del grupo OH de la fibra por la introducción de Na, debido a la solución alcalina de tratamiento), cuando se aumenta la concentración del licor de tratamiento, lo que podría significar que existe una disminución del carácter hidrofílico de la fibra.



Gráfica 8. Comparación de espectros FTIR de la fibra de abacá tratada con diferentes concentraciones de NaOH en condiciones ambientales

De la misma forma que para el resto de tratamientos, se ha extraído los puntos correspondientes a los picos observados en los espectros de la fibra tratada con NaOH:

Tabla 9. Longitudes de onda (en cm^{-1}) y transmitancia (en %) de los picos observados para la fibra de abacá tratada con NaOH bajo condiciones ambientales durante 1 h

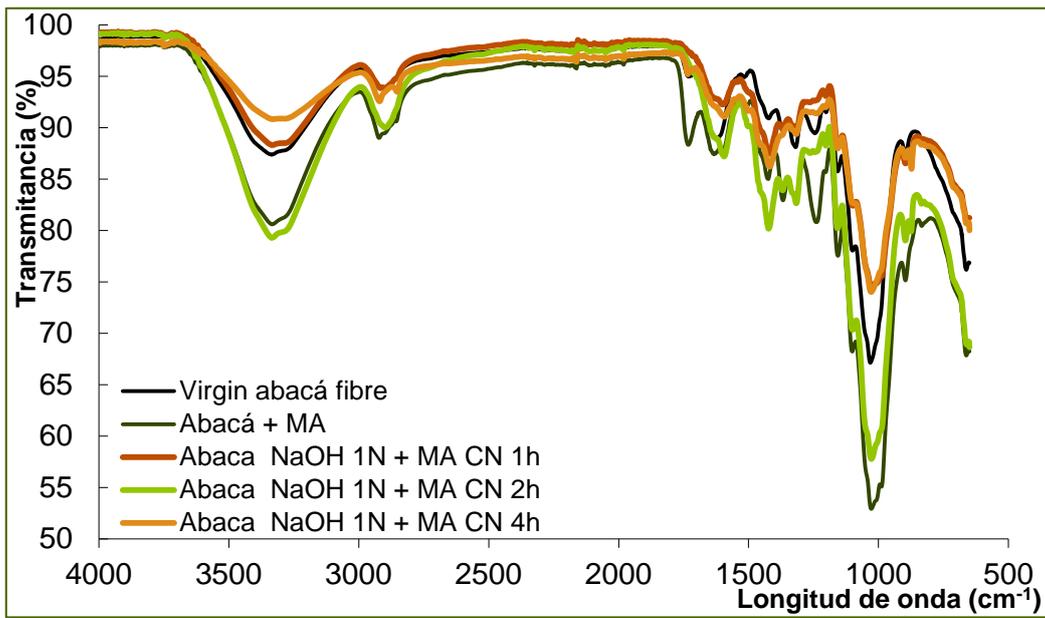
Fibra virgen		Condiciones ambientales					
		NaOH 0,1 N		NaOH 1 N		NaOH 4 N	
λ	T	λ	T	λ	T	λ	T
3341	93,2	3337	91,3	3341	94,5	3336	86,5
2921	93,6	2905	95,4	2924	95,5	2920	91,8
2854	94,8	1609	93,3	2856	96,2	1603	91,6
1735	94,2	1514	95,7	1737	97,4	1505	92,6
1635	93,3	1427	92,9	1614	94,6	1417	86,9
1520	96,2	1371	92,6	1550	96,2	1378	88,1
1425	93,8	1318	91,6	1422	93,0	1319	88,5
1371	93,4	1266	93,5	1376	93,6	1270	91,1
1322	92,8	1252	93,5	1319	93,2	1208	92,7
1250	92,5	1205	94,1	1267	95,1	1027	73,4
1205	94,1	1033	76,1	1206	95,7	899	86,1

Tabla 10. Longitudes de onda (en cm^{-1}) y transmitancia (en %) de los picos observados para la fibra de abacá tratada en agua a ebullición y bajo presión

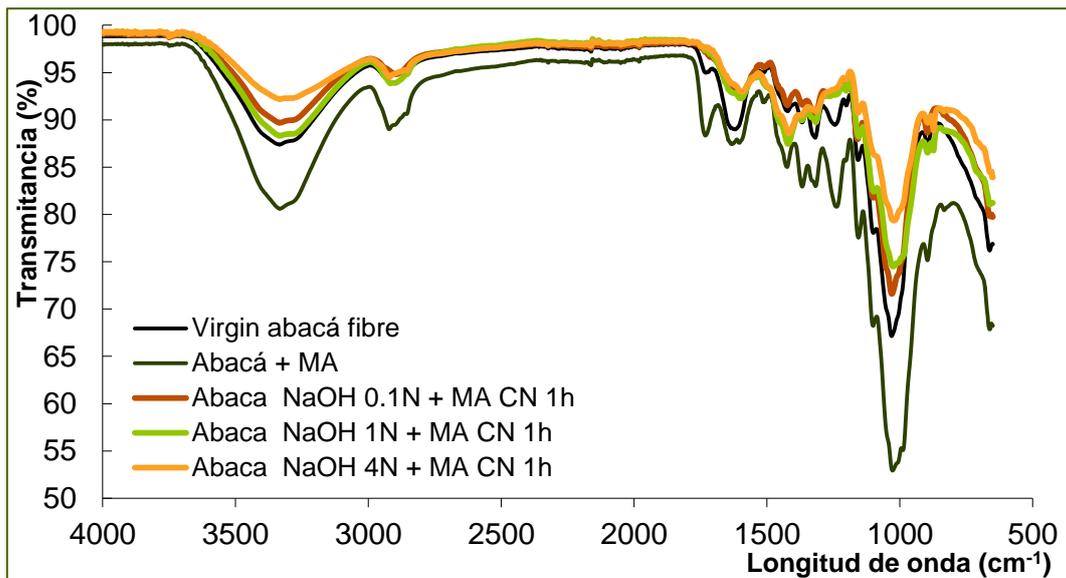
Fibra virgen		Ebullición						Presión					
		NaOH 0,1 N		NaOH 1 N		NaOH 4 N		NaOH 0,1 N		NaOH 1 N		NaOH 4 N	
λ	T	λ	T	λ	T	λ	T	λ	T	λ	T	λ	T
3341	93,2	3340	95,1	3339	85,7	3339	85,7	3336	95,1	3342	87,9	3334	94,0
2921	93,6	2919	93,3	2905	92,5	2899	91,0	2920	96,4	2904	93,7	2926	95,3
2854	94,8	2853	94,5	1645	94,0	1648	93,4	2853	96,8	1647	95,4	2860	95,7
1735	94,2	1735	95,3	1554	95,4	1603	94,2	1746	98,1	1548	96,7	1749	97,4
1635	93,3	1637	95,5	1430	89,9	1507	94,5	1637	96,7	1429	91,5	1648	96,1
1520	96,2	1548	96,2	1372	89,3	1426	90,2	1595	96,5	1371	91,4	1550	96,9
1425	93,8	1518	96,5	1319	88,2	1371	89,2	1547	97,1	1317	90,0	1459	95,5
1371	93,4	1425	94,0	1205	92,6	1318	89,1	1508	97,4	1204	94,0	1423	95,1
1322	92,8	1371	93,9	1030	67,8	1271	91,9	1428	95,6	1032	75,5	1368	94,0
1250	92,5	1317	93,7	898	83,9	1240	92,4	1370	95,5			1339	94,7
1205	94,1	1269	94,7			1202	92,9	1318	95,2	900	90,2	1316	94,2

2.1.3. Fibra tratada con NaOH + MA

El tratamiento con anhídrido maleico no parece afectar en gran medida a la superficie de la fibra, aunque sí aparece una inflexión a 1744 cm^{-1} en el espectro, debido a la aparición de enlaces C=O en las cadenas de celulosa y hemicelulosa. Nuevamente, no parece existir diferencias en los espectros debidas al tiempo de tratamiento o a las condiciones del mismo (ambientales, ebullición o presión). La única diferencia observada en el espectro se debe al acoplamiento del anhídrido maleico a las cadenas de celulosa y hemicelulosa.



Gráfica 9. Espectros FTIR obtenidos para la fibra de abacá tratada con NaOH 1 N + MA en condiciones ambientales



Gráfica 10. Espectros FTIR de la fibra de abacá tratada con diferentes concentraciones de NaOH + MA en condiciones ambientales

La siguiente tabla recoge los valores de transmitancia y longitud de onda obtenidos de los espectros de las fibras de abacá tratadas con anhídrido maleico:

Tabla 11. Longitudes de onda (en cm^{-1}) y transmitancia (en %) de los picos observados para la fibra de abacá tratada con MA

Fibra virgen		Fibra + MA		Fibra + NaOH 1N (P) + MA	
λ	T	λ	T	λ	T
3341	93,2	3340	80,7	3340	80,7
2921	93,6	2928	89,3	2928	89,3
2854	94,8	2864	90,6	2864	90,6
1735	94,2	1736	88,5	1736	88,5
1635	93,3	1636	87,5	1636	87,5
		1608	87,7	1608	87,7
1520	96,2	1518	92,1	1518	92,1
1425	93,8	1430	85,2	1430	85,2
1371	93,4	1371	83,1	1371	83,1
1322	92,8	1321	83,2	1321	83,2
1250	92,5	1244	80,9	1244	80,9
1205	94,1	1210	85,8	1210	85,8

2.2. Estabilidad térmica

2.2.1. Ensayos dinámicos

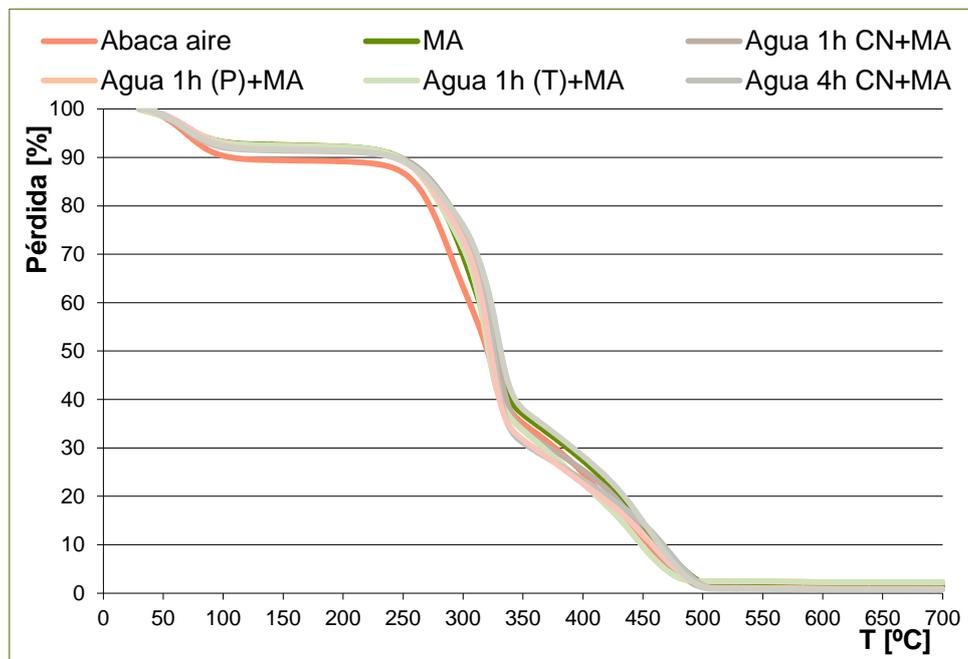
2.2.1.1. Fibra tratada con agua

La siguiente tabla resume las temperaturas obtenidas en estos ensayos. Se observa, esta vez numéricamente, que no existen diferencias apreciables entre la fibra de abacá virgen y la tratada en agua, salvo por el aumento de la temperatura onset en el caso de los tratamientos a presión. Se concluye, pues, que la fibra de abacá tratada en agua no presenta diferencias en cuanto a estabilidad térmica respecto a la fibra de abacá virgen. Esto significa que las sustancias disueltas en el agua (que le dan una coloración amarillenta) no afectan al comportamiento térmico de la fibra.

Tabla 12. Temperaturas de degradación, °C, obtenidas para la fibra de platanera con los tratamientos en agua

	Left limit	Onset	Pico
Fibra virgen	220	260	322
Agua 1h CN	225	260	322
Agua 1h (T)	210	270	320
Agua 1h (P)	230	295	323
Agua 2h CN	220	280	322
Agua 4h CN	220	260	321
Agua 4h (T)	220	280	312
Agua 4h (P)	220	300	330

En el caso de la fibra de abacá tratada con agua + MA, las curvas obtenidas muestran que existe un aumento de las temperaturas de degradación. Si se compara estas curvas con la obtenida para la fibra tratada únicamente con MA, se aprecia que el tratamiento combinado de agua + MA proporciona temperaturas onset más elevadas, si bien las temperaturas de inicio de degradación no presentan diferencias en ninguno de los tratamientos.



Gráfica 11. Curvas TGA obtenidas para la fibra de abacá tratada con agua + MA

Tabla 13. Temperaturas de degradación, °C, obtenidas para la fibra de platanera con los tratamientos en agua + MA

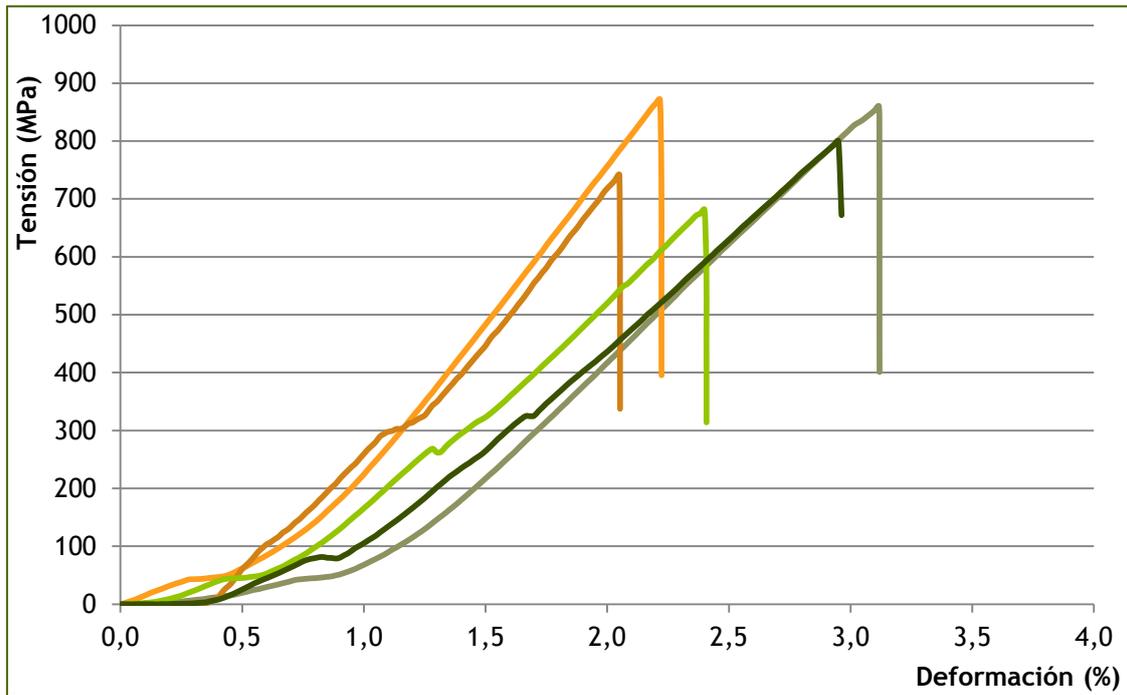
	Left limit	Onset	Pico
Fibra virgen	220	260	322
Agua 1h CN + MA	210	310	328
Agua 1h (T) + MA	220	290	318
Agua 1h (P) + MA	220	310	318
Agua 4h CN + MA	220	300	325
Agua 4h (T) + MA	220	310	323
Agua 4h (P) + MA	220	310	329
MA	220	280	325

Se puede, pues, concluir que los tratamientos con agua o con agua + MA modifican únicamente la temperatura onset y la de pico, pero no la de inicio de la degradación (left limit), que, como ya se comentó, es la que se considera más relevante.

2.3. Ensayos mecánicos

2.3.1. Fibra virgen

Para la fibra de abacá se ha calculado una tensión a rotura de 219 ± 114 MPa y un módulo elástico de $7,6 \pm 2,0$. Aunque no se representa en las siguientes gráficas, las rectas calculadas para la obtención del módulo elástico se ajustan bastante bien a las curvas obtenidas, obteniéndose en todos los casos coeficientes de correlación (R) superiores a 0,976.



Gráfica 12. Curvas tensión - deformación obtenidas para la fibra virgen de abacá

2.3.2. Análisis estadístico del comportamiento mecánico de fibras de abacá

A continuación se muestra el gráfico de cajas y bigotes para la tensión máxima registrada en los diferentes ensayos de tracción. Se puede observar que la dispersión de los datos es, en general, bastante elevada. Además, hay ciertas series de muestras que presentan menor tensión a rotura que la fibra virgen (las fibras tratadas con NaOH en condiciones rigurosas), mientras que otras parecen mostrar un mayor valor en dicha propiedad.

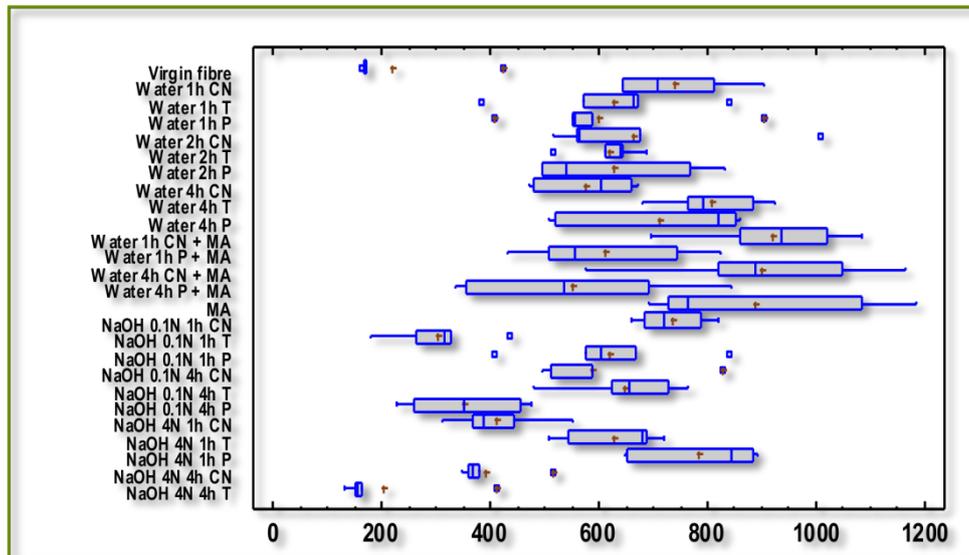


Figura 3. Gráfico de cajas y bigotes de la resistencia a tracción de la fibra de abacá con diferentes tratamientos, obtenida en el programa estadístico Statgraphics®

Mediante este estudio estadístico se puede concluir que no existen diferencias significativas entre los distintos tratamientos con agua en cuanto a la resistencia a tracción, es decir, la tensión a rotura no varía en la fibra tratada con agua en las diferentes condiciones (diferentes tiempos, condiciones normales, temperatura y presión). Además, parecen no existir diferencias entre los tratamientos con agua y agua seguida de anhídrido maleico (MA), en las diferentes condiciones, y tampoco hay diferencias entre los diferentes tratamientos con agua (diferentes tiempos, condiciones normales, temperatura y presión, y tratamientos de agua seguidos por MA) y el tratamiento de la fibra únicamente con MA. Sin embargo, sí existen diferencias entre la fibra tratada con agua y la fibra virgen.

En cuanto a los tratamientos con sosa cáustica, se concluye que, para una misma concentración y tiempo de tratamiento, las condiciones del mismo (normales, temperatura o presión) no supone cambio alguno en la tensión a rotura, es decir, tratar la fibra de abacá con una solución de una determinada concentración (hasta 4 N) durante un tiempo determinado (hasta 4 horas) proporciona los mismos resultados si dicho tratamiento se lleva a cabo en condiciones normales, en ebullición o a presión. En cuanto al tiempo de tratamiento, para una misma concentración y condiciones de tratamiento, se observa que este tampoco afecta a la tensión de rotura de la fibra. Sin embargo, respecto a las concentraciones sí se observan diferencias significativas en la tensión de rotura. La tensión a rotura de la fibra con tratamientos alcalinos de 1h de duración no difiere del tratamiento de la fibra con MA. Por último, se observa también que la fibra tratada con las soluciones alcalinas 0,1 N (1 hora en ebullición y 4 horas a presión) y 4 N (en condiciones normales y en ebullición durante 4 horas) no presenta diferencias apreciables respecto a la fibra virgen.

El estudio estadístico de los datos de módulo elástico obtenidos para las diferentes series ensayadas se muestra a continuación, de manera análoga a lo expuesto anteriormente:

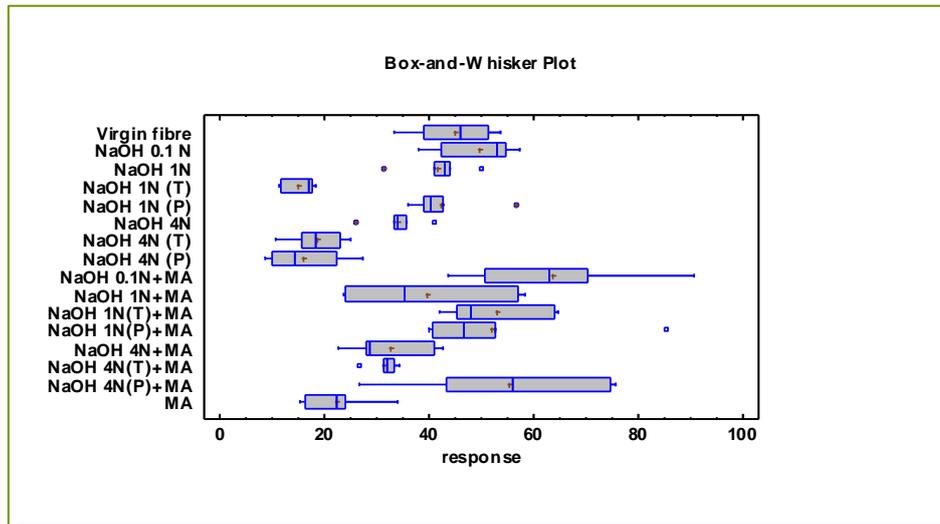


Figura 4. Gráfico de cajas y bigotes del módulo elástico de la fibra de abacá con diferentes tratamientos, obtenida en el programa estadístico Statgraphics®

Al igual que con la tensión máxima, se ha encontrado que no existe diferencias significativas en el módulo elástico entre todas las series de fibras tratadas con agua, en diferentes condiciones de presión y temperatura, durante periodos de tiempo diferentes; las diferencias no existen incluso cuando se emplea MA tras el tratamiento con agua. Además, la fibra tratada únicamente con MA no presenta diferencias respecto a la fibra tratada con agua (o con agua y MA).

En cuanto a los tratamientos alcalinos, se repite el mismo patrón en el módulo elástico que en la tensión a rotura, es decir, no existen diferencias por las condiciones del tratamiento ni por el tiempo, aunque sí por la concentración de la solución. Por último, se observa también que la fibra tratada con las soluciones alcalinas 0,1 N (1 hora en ebullición y 4 horas a presión) y 4 N (en condiciones normales y en ebullición durante 4 horas) no presenta diferencias apreciables respecto a la fibra virgen.

Por tanto, se observa que no existen diferencias en las tendencias en el módulo elástico y la resistencia a tracción.

3. Índice de tablas, figuras y gráficas

3.1. Tablas

Tabla 1. Valores medios de longitud de onda y transmitancia obtenidos para los tratamientos alcalinos a ebullición.....	285
Tabla 2. Valores de longitud de onda y transmitancia para la fibra de platanera tratada con MA	287
Tabla 3. Resumen de los valores de los picos principales observados en los espectros FTIR de la fibra tratada con NaOH 0,1 N y NaOH 0,1 N + MA	288
Tabla 4. Valores obtenidos de longitud de onda (cm^{-1}) y transmitancia (%) para la fibra tratada con NaOH y NaOH + MA en condiciones ambientales	290
Tabla 5. Resumen de temperaturas de degradación, °C, de los tratamientos que han proporcionado mejores resultados, en atmósfera de nitrógeno.....	290
Tabla 6. Resumen de la pérdida de peso ocurrida en los ensayos isotérmicos a 105 °C y al final del ensayo a 220 °C, en atmósfera de nitrógeno.....	291
Tabla 7. Longitudes de onda (en cm^{-1}) y transmitancia (en %) de los picos observados para la fibra de abacá tratada en agua bajo condiciones ambientales.....	295
Tabla 8. Longitudes de onda (en cm^{-1}) y transmitancia (en %) de los picos observados para la fibra de abacá tratada en agua a ebullición y bajo presión.....	296
Tabla 9. Longitudes de onda (en cm^{-1}) y transmitancia (en %) de los picos observados para la fibra de abacá tratada con NaOH bajo condiciones ambientales durante 1 h	299
Tabla 10. Longitudes de onda (en cm^{-1}) y transmitancia (en %) de los picos observados para la fibra de abacá tratada en agua a ebullición y bajo presión.....	300
Tabla 11. Longitudes de onda (en cm^{-1}) y transmitancia (en %) de los picos observados para la fibra de abacá tratada con MA	302
Tabla 12. Temperaturas de degradación, °C, obtenidas para la fibra de platanera con los tratamientos en agua	303
Tabla 13. Temperaturas de degradación, °C, obtenidas para la fibra de platanera con los tratamientos en agua + MA.....	304

3.2. Figuras

Figura 1. Gráfico que muestra los valores medios y la dispersión obtenidas para la tensión (en MPa), obtenida en el programa de estadística Statgraphics®	292
---	-----

Figura 2. Gráfico que muestra los valores medios y la dispersión obtenidas para el módulo elástico (GPa), obtenida en el programa de estadística Statgraphics®.....293

Figura 3. Gráfico de cajas y bigotes de la resistencia a tracción de la fibra de abacá con diferentes tratamientos, obtenida en el programa estadístico Statgraphics®306

Figura 4. Gráfico de cajas y bigotes del módulo elástico de la fibra de abacá con diferentes tratamientos, obtenida en el programa estadístico Statgraphics®307

3.3. Gráficas

Gráfica 1. Espectros FTIR obtenidos para la fibra tratada con las soluciones alcalinas bajo presión.....286

Gráfica 2. Espectro FTIR comparativo de los tratamientos con NaOH 0,1 N y NaOH 0,1 N + MA288

Gráfica 3. Espectros FTIR obtenidos para la fibra tratada con NaOH 4 N y NaOH 4 N + MA...289

Gráfica 4. Espectros FTIR obtenidos para la fibra de abacá tratada con agua a ebullición ...294

Gráfica 5. Espectros FTIR de la fibra de abacá tratada con agua a presión.....295

Gráfica 6. Espectros FTIR de la fibra de abacá tratada con NaOH 0,1 N297

Gráfica 7. Espectros FTIR de la fibra de abacá tratada con NaOH 1 N en condiciones ambientales.....298

Gráfica 8. Comparación de espectros FTIR de la fibra de abacá tratada con diferentes concentraciones de NaOH en condiciones ambientales.....299

Gráfica 9. Espectros FTIR obtenidos para la fibra de abacá tratada con NaOH 1 N + MA en condiciones ambientales301

Gráfica 10. Espectros FTIR de la fibra de abacá tratada con diferentes concentraciones de NaOH + MA en condiciones ambientales301

Gráfica 11. Curvas TGA obtenidas para la fibra de abacá tratada con agua + MA303

Gráfica 12. Curvas tensión - deformación obtenidas para la fibra virgen de abacá305

Anexo II. Ensayos experimentales

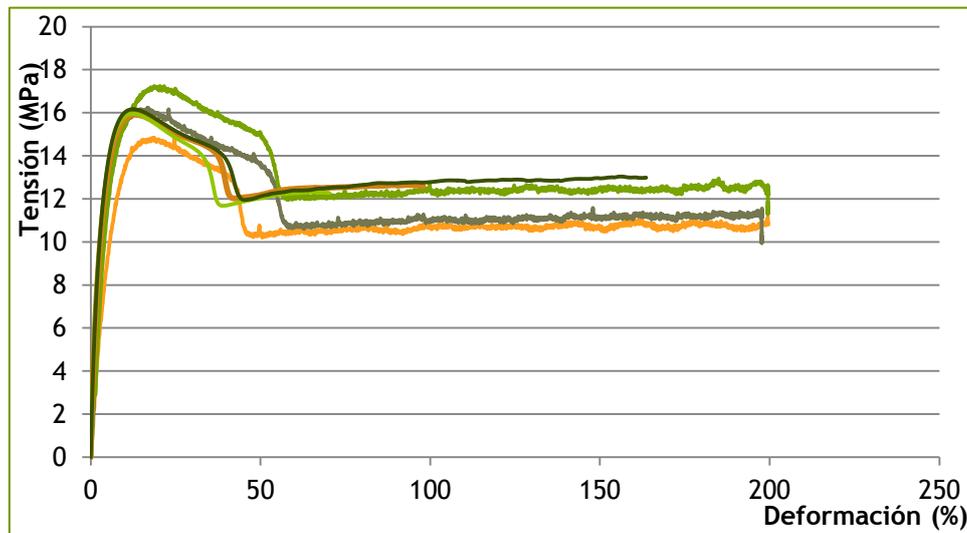
Contenido

1. Ensayos de tracción	315
1.1. Probetas de PE virgen	315
1.2. Probetas con fibra de abacá.....	315
1.2.1. Comparación piezas monocapa	316
1.2.2. Comparación piezas bicapa.....	317
1.2.3. Comparación piezas tricapa	318
1.2.4. Comparación formulaciones	319
1.3. Probetas con fibra de platanera	321
2. Ensayos de impacto	323
3. Ensayos DMA	327
4. Índice de tablas, figuras y gráficas	330
4.1. Índice de tablas.....	330
4.2. Índice de figuras	330
4.3. Índice de gráficas.....	330

1. Ensayos de tracción

1.1. Probetas de PE virgen

Los ensayos de las probetas de polietileno virgen muestran propiedades similares a las especificadas por el fabricante de este material. Según se observa en la siguiente gráfica, que contiene las curvas tensión - deformación obtenidas para los ensayos de PE virgen, la resistencia a tracción máxima es de 16.1 ± 1.2 MPa, con un módulo elástico de 1.6 ± 0.3 GPa. La deformación a rotura que presentan estas probetas es, en todos los casos, del 200 %.



Gráfica 1. Curvas tensión - deformación obtenidas para las probetas de PE virgen

1.2. Probetas con fibra de abacá

Las probetas con un 5 % de fibra de abacá sin tratar tienen un comportamiento mecánico a tracción bastante similar, obteniéndose una resistencia a tracción de 16.6 ± 0.3 MPa y un módulo elástico de 2.0 ± 0.2 GPa. Tal y como puede apreciarse, la deformación a rotura en este caso es de alrededor del 20 %, lo que significa que mediante la adición del 5 % de fibra se aumenta la rigidez del material (lo que se confirma también con el ligero aumento experimentado del módulo elástico).

La gráfica obtenida para las probetas con un 10 % de fibra virgen de abacá muestra una resistencia a tracción de 15.5 ± 0.7 MPa y un módulo elástico de 1.8 ± 0.3 GPa, lo que supone que se obtiene unos valores mecánicos muy similares a los obtenidos sin fibra. En este caso, se observa una menor uniformidad en las curvas tensión - deformación obtenidas, lo que podría ser debido a la mayor anisotropía del material (por el mayor contenido en fibra).

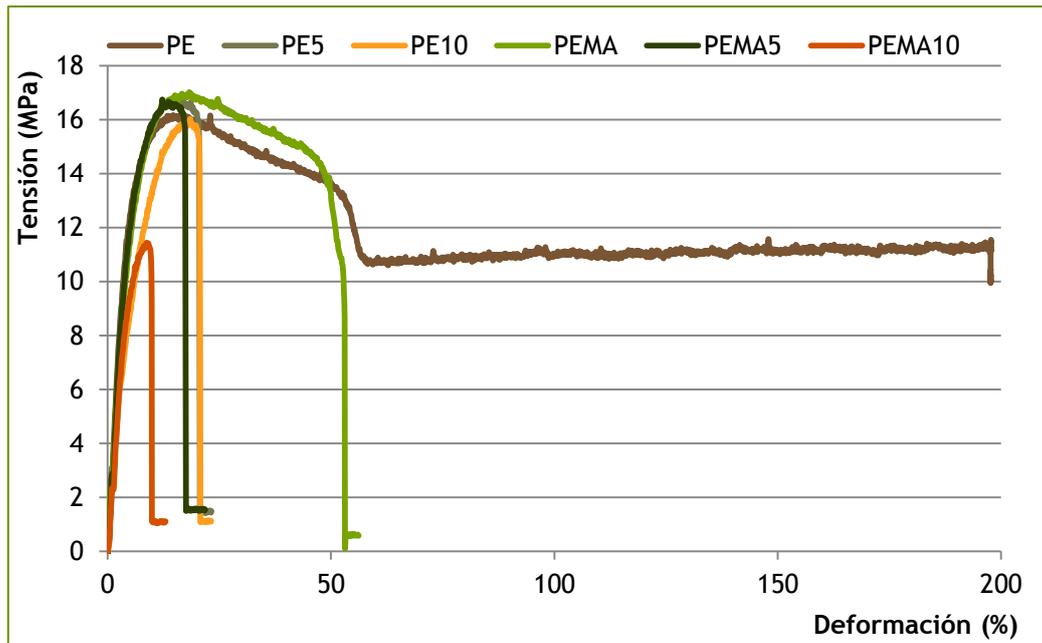
Con el fin de mejorar la compatibilidad entre fibra y matriz se introdujo en la formulación un 5 % de PEMA. Para determinar la influencia del mismo sobre las propiedades mecánicas del material se ha realizado probetas con este material, obteniéndose una resistencia a tracción de 16.5 ± 0.6 MPa y un módulo elástico de 1.8 ± 0.1 GPa. Se observa en las curvas obtenidas que la deformación a rotura disminuye notablemente por la simple adición del PEMA, si bien los valores mecánicos obtenidos se pueden considerar iguales, es decir, la adición de un 5 % de PEMA no modifica de manera significativa las propiedades mecánicas del PE.

Las probetas con un 5% de PEMA y 5 % de fibra virgen de abacá presentan una resistencia a tracción de 15.7 ± 1.9 MPa y un módulo elástico de 2.0 ± 0.2 GPa. Si se compara este resultado con el obtenido para las probetas de PE + 5 % de AF se observa que no existen diferencias entre ambas series o, lo que es lo mismo, que la adición del PEMA no consigue aumentar la compatibilidad entre ambas fases y, por tanto, no se mejora las características mecánicas del material.

Cuando se incrementa la cantidad de fibra hasta el 10 % (empleando también un 5 % de PEMA), las propiedades mecánicas de tracción son significativamente inferiores a las del resto de series ensayadas, lo que significa que la cantidad de fibra empleada es superior a la máxima que el material es capaz de incorporar a su estructura. En concreto, estas propiedades son: resistencia a tracción de 10.7 ± 1.7 MPa y módulo elástico de 1.4 ± 0.3 GPa. Estas curvas presentan además mayores desviaciones, es decir, la dispersión de los datos es mayor para este caso que para el resto de formulaciones ensayadas. Este hecho coincide con el observado para la serie de probetas PE + 10 % AF, lo que podría indicar que un 10 % de fibra es demasiada cantidad de fibra (tal y como se puede apreciar al observar dichas piezas).

1.2.1. Comparación piezas monocapa

La siguiente gráfica muestra una curva tensión - deformación para cada una de las probetas con fibra de abacá, producidas en una única capa. Se puede apreciar que la tensión a rotura no varía significativamente por la introducción de la fibra, aunque sí se consigue piezas más rígidas, con mayor módulo elástico y menor elongación a rotura:

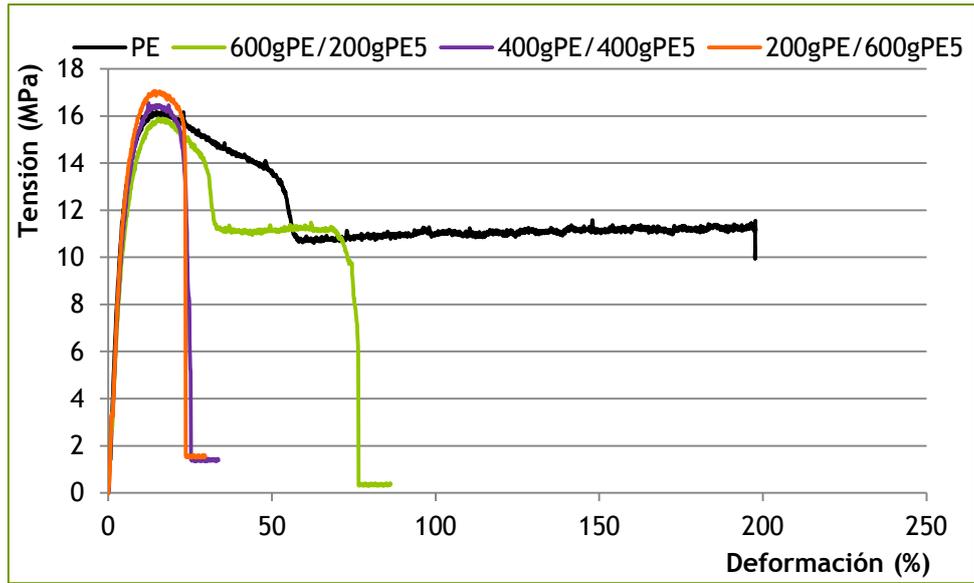


Gráfica 2. Curvas tensión - deformación para las probetas monocapa con fibra de abacá

Según se observa en esta gráfica, en la que se resume las curvas obtenidas para cada serie de probetas realizadas en una única capa, todas las formulaciones reducen notablemente la deformación a tensión. Además, todas las probetas con fibra son las que presentan menor deformación (eliminando del todo la zona de fluencia del material). En cuanto a la tensión máxima soportada, se observa que todas las probetas presentan aproximadamente la misma tensión (no existen diferencias significativas entre las diferentes series ensayadas), salvo para las probetas de la serie PEMA10, que tal y como ya se explicó con anterioridad y como puede observarse en esta gráfica, presenta un comportamiento mecánico considerablemente inferior al resto de series. Según esto, esta formulación se ha descartado para la realización de los ensayos con fibra tratada.

1.2.2. Comparación piezas bicapa

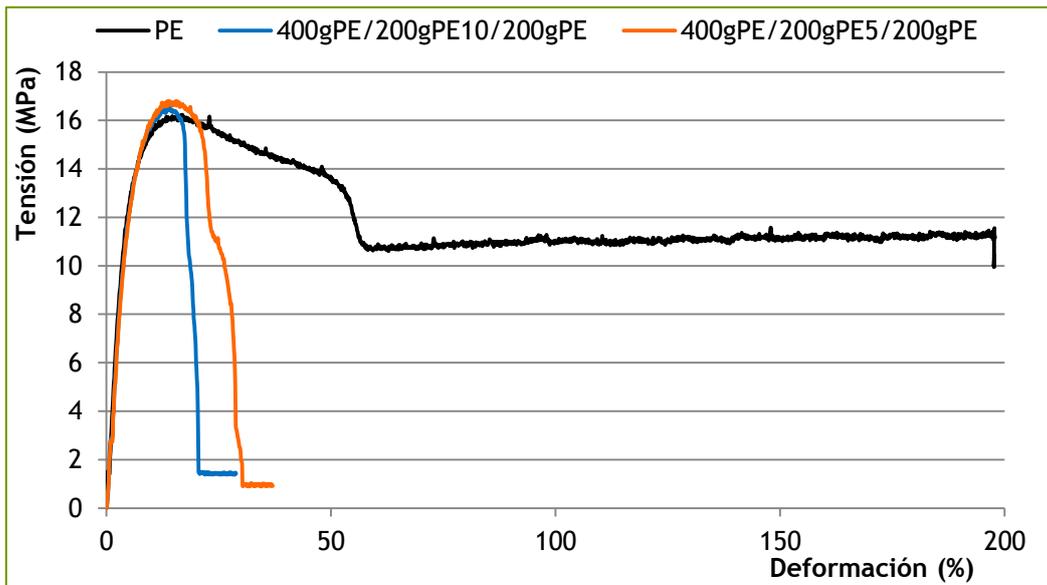
Si se representa en una misma gráfica las tres estructuras bicapa producidas con fibra virgen, se observa la diferencia existente en cuanto a fluencia. Además, se observa que en cuanto a tensión máxima y módulo elástico no parecen existir diferencias significativas entre las diferentes series de probetas bicapa, ni con el PE virgen. Sin embargo, sí parece que la tensión de las probetas con formulación 3 (200g PE/200g PE5) presentan una mayor tensión máxima.



Gráfica 3. Curvas tensión deformación para las piezas bicapa con fibra de abacá

1.2.3. Comparación piezas tricapa

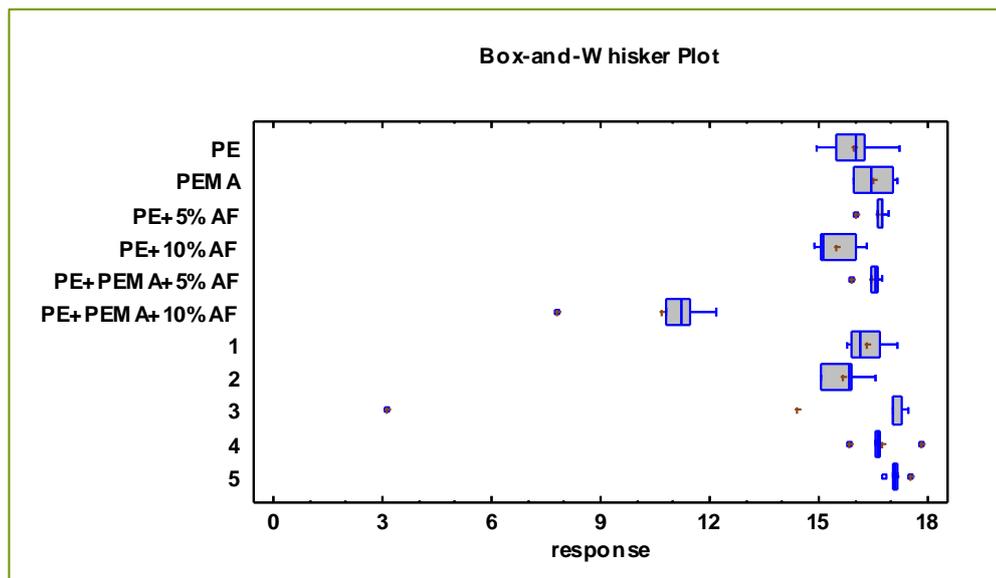
Si se comparan las propiedades mecánicas de estas dos series y, a su vez, con la serie de PE virgen, se observa que se reduce una vez más la deformación de las probetas a tracción, aumentando ligeramente la tensión máxima soportada. Las probetas con mayor cantidad de fibra presentan menor deformación. Entre ambas series no parece existir diferencias apreciables.



Gráfica 4. Curvas tensión - deformación para las piezas tricapa con fibra de abacá

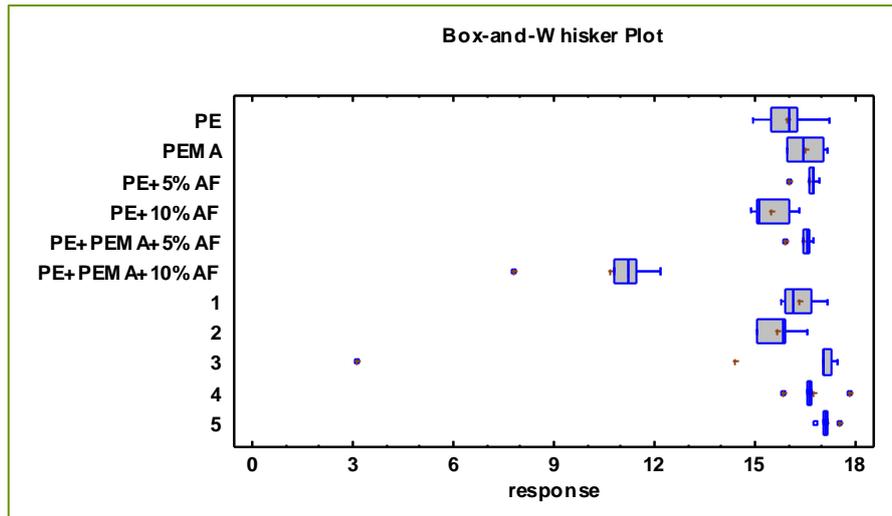
1.2.4. Comparación formulaciones

Teniendo en cuenta todo lo expuesto anteriormente, y realizando un análisis estadístico de los datos, se observa que no existen diferencias significativas entre las diferentes series, salvo para la serie PEMA10, que presenta un comportamiento a tracción considerablemente inferior al resto de series, tal y como puede observarse en el siguiente gráfico.



Gráfica 5. Gráfico de cajas y bigotes para tensión máxima

De la misma forma, para el módulo elástico, el gráfico obtenido, que se muestra a continuación, muestra nuevamente comportamientos muy similares de las diferentes series, con un valor significativamente inferior para las probetas PEMA10.



Gráfica 6. Gráfico de cajas y bigotes para módulo elástico

Tal y como se aprecia en esta tabla, todas las series presentan diferencias significativas con el PEMA10, debido a que es aquella que presenta un comportamiento significativamente diferente al resto de series (inferior). En base a este estudio estadístico, se llega a:

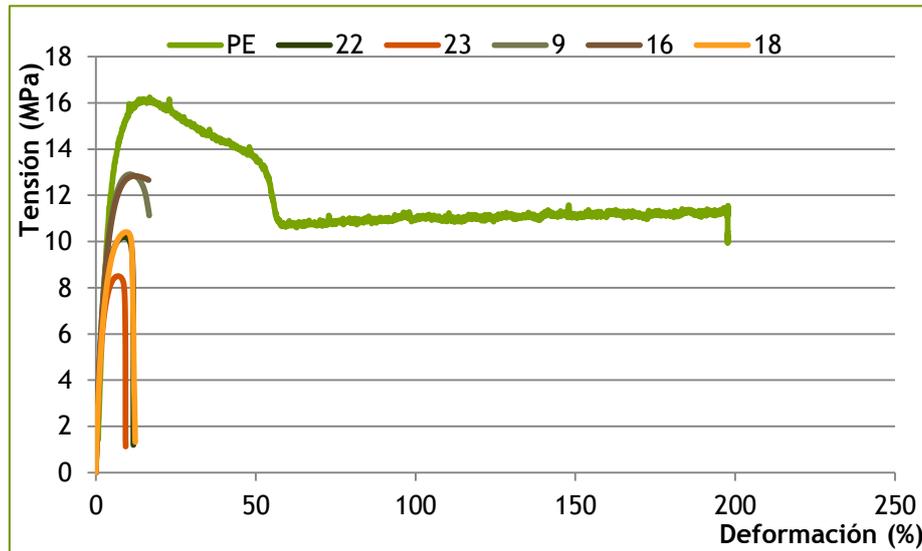
Tabla 1. Valores medios de tracción obtenidos para las diferentes series de probetas con fibra de abacá

	Tensión (MPa)	
Serie	Media	Desviación estándar
Todas	16,4	0,7
PEMA10	11,4	0,6
Módulo elástico (GPa)		
Serie	Media	Desviación estándar
PE, PEMA, PE10, PEMA10, 1, 2	1,7	0,2
PE5, PEMA5, 3, 4, 5	2,1	0,2

En base a la tabla anterior, parece que las mejores formulaciones son aquellas que tienen un 5 % de fibra. En base a esto, y debido a que los mejores resultados obtenidos en los ensayos de impacto y al aspecto estético de las pruebas, se han seleccionado aquellas formulaciones que parecen más adecuadas para el resto de pruebas de rotomoldeo a realizar, y que son: PE5, PE10, 1, 3, 4 y 5.

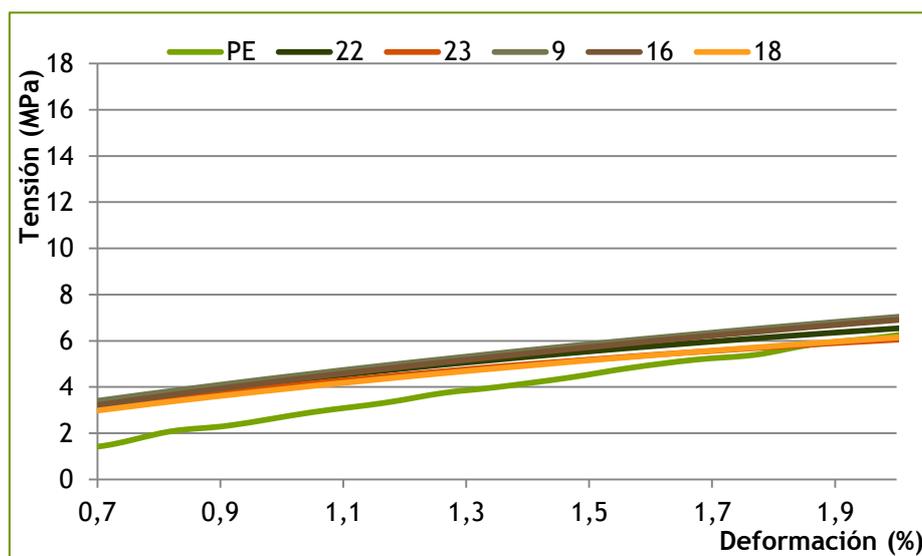
1.3. Probetas con fibra de platanera

La siguiente gráfica muestra las curvas tensión - deformación obtenidas en los ensayos de tracción de las probetas con fibra de platanera. Puede apreciarse que ocurre una disminución en la tensión máxima soportada por las probetas con fibra es significativamente inferior a la soportada por las probetas de PE virgen.



Gráfica 7. Curvas tensión - deformación para las probetas con fibra de platanera

Sin embargo si la gráfica se realiza únicamente en los puntos iniciales, a partir de los cuales se calcula el módulo elástico de las probetas, se observa que el módulo elástico es superior en todos los casos para las probetas con fibra.



Gráfica 8. Zona inicial de las curvas tensión - deformación

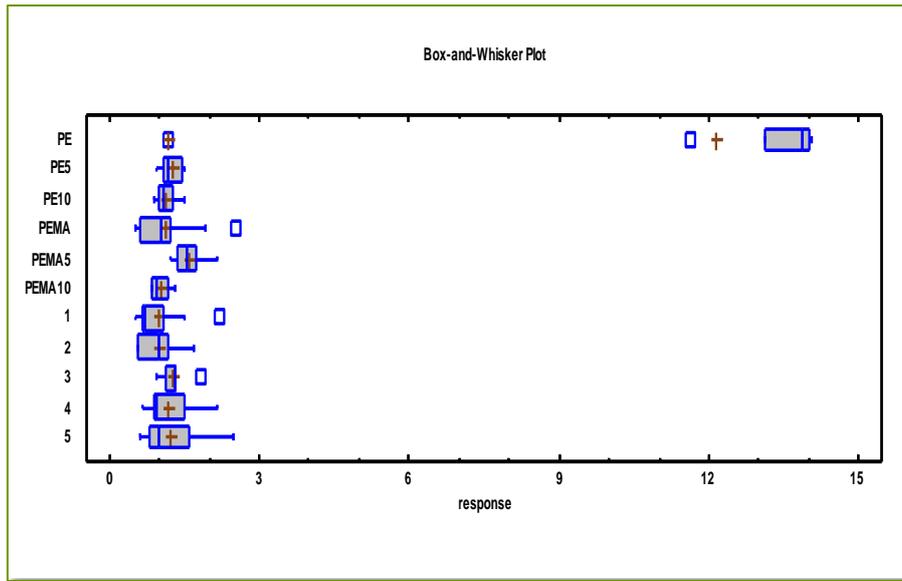
El análisis estadístico muestra que no existen diferencias significativas entre las diferentes series con fibra de platanera, en cuanto al módulo elástico, mostrando un valor medio de 4,5 GPa, mientras que el PE virgen presenta un módulo elástico de 1,6 GPa, lo que supone un incremento de más del 180 % respecto a las probetas sin fibra.

2. Ensayos de impacto

Algunos autores indican que la resistencia a impacto de un polímero no puede estudiarse como una verdadera propiedad física del material, debido a que se trata de una combinación entre su ductilidad, la orientación molecular, las estructuras debidas a la orientación molecular y la forma de la pieza a ensayar. El hecho de que los métodos actuales de ensayos de impacto proporcionen únicamente resultados comparativos entre muestras de las mismas dimensiones, ensayadas de la misma forma hace aún más complicado estos ensayos.

Atendiendo a la siguiente gráfica, se puede observar que no existen diferencias significativas en cuanto a propiedades de impacto entre las formulaciones de PE con fibra al 5 y al 10 %, tengan o no MAPE (en piezas monocapa), es decir, las formulaciones PE5, PE10, PEMA5 y PEMA10 presentan las mismas propiedades de impacto. Se puede observar también como no existen diferencias entre las propiedades a impacto obtenidas en los ensayos monocapa con 5 y 10 % de fibra y las piezas de dos capas, con formulaciones [2] y [3] (400gPE/400gPE + 5 % AF y 200gPE/600gPE + 5 % AF, respectivamente), lo que indica que el trabajar con dos capas de composición distinta no supone ninguna mejora en las propiedades de impacto respecto a las piezas obtenidas de una única capa con un 5 y 10 % de fibra de abacá; ocurre lo mismo con el PEMA5 y el PEMA10 (aunque en este último caso solo se obtiene mismas propiedades que con la formulación [2]). La formulación preparada mezclando MAPE al 10 % con PE virgen (serie PEMA), empleada como una única capa, presenta el mismo comportamiento a impacto que las formulaciones de dos capas [1] y [3] y que la tricapa [4] (600 g PE / 200 g PE + 5 % AF, 200 g PE / 600 g PE + 5 % AF y 400 g PE / 200 g PE + 10 % AF / 200g PE, respectivamente). De la misma forma, no parece existir diferencias significativas entre las formulaciones [1] y [4], y [2] y [3]; así, no hay diferencia entre las piezas bicapa que tienen como parte exterior 400 g y 200 g de PE virgen (con 400 g y 600 g PE con 5 % de fibra de abacá), y tampoco entre la bicapa [1] (600 g PE / 200 g PE + 5 % AF) y la [4] (400 g PE / 200 g PE + 10 % AF / 200 g PE).

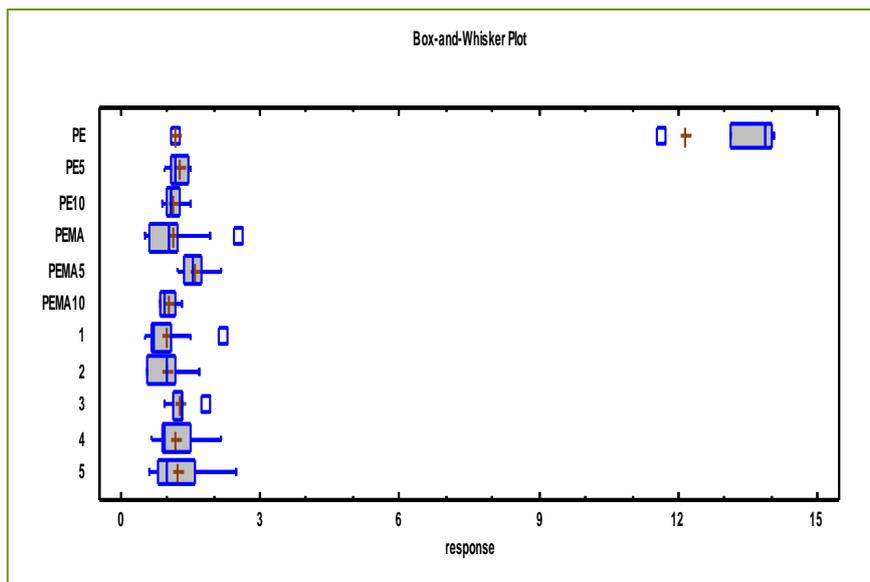
Según todo lo anterior, teniendo en cuenta únicamente los resultados de impacto, las mejores propiedades se dan para las piezas con PE virgen. Eliminando esta serie, dado que mediante la adición de la fibra de abacá se persigue, no sólo contribuir al desarrollo sostenible por la introducción de materiales biodegradables, sino que también se busca un aumento de las propiedades mecánicas (a tracción y/o flexión), se considera que, por ahora, las mejores formulaciones serían la PEMA5 y, por tanto, la PE5, PEMA10, PE10, [2] y [3]; además, se considera que también debería incluirse la formulación [5]. Sin embargo, dado que la respuesta a impacto ha sido bastante baja (hecho, por otra cosa, esperado), las decisiones sobre la mejor formulación de las ensayadas se tomará en función de los ensayos de tracción y flexión, si bien, se considera que debería encontrarse entre las seleccionadas en las líneas anteriores.



Gráfica 9. Gráfico de cajas y bigotes para los ensayos de impacto a temperatura ambiente

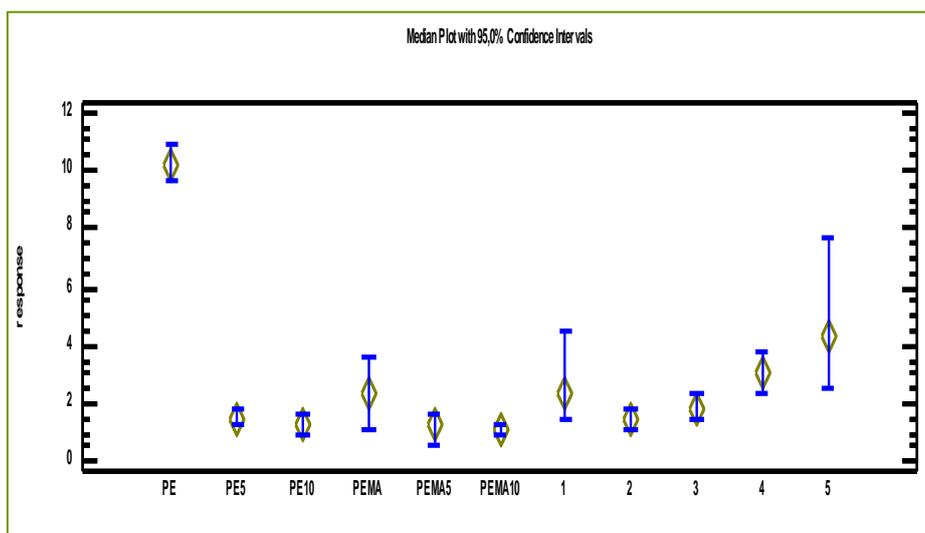
En el análisis estadístico de los datos de los ensayos realizados a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ se obtiene un valor F bastante elevado y un p - valor inferior a 0.05, lo que significa que, al igual que en los ensayos a temperatura ambiente, existen diferencias significativas entre los distintos grupos (series) de probetas, es decir, las diferentes formulaciones ensayadas presentan propiedades a impacto significativamente diferentes entre sí.

Puede observarse que en el caso de los ensayos de impacto a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ las diferencias significativas se encuentran entre mucho menor número de parejas que en el caso de las pruebas a temperatura ambiente, lo que no hace sino confirmar las hipótesis expuestas con anterioridad acerca del comportamiento de las formulaciones ensayadas a esta temperatura. Se concluye, pues, que sólo las formulaciones recogidas en la tabla anterior presentan comportamiento diferente entre sí a impacto; cabe resaltar que sólo existen diferencias entre el PE virgen y el resto de series, no existiendo diferencia alguna entre series aditivadas (ya sea por adición de MAPE o de fibra). A continuación se recoge el gráfico de cajas y bigotes para estas comparaciones, en el que se observa la clara similitud entre las diferentes series salvo, obviamente, la de PE virgen, que se encuentra en valores muy superiores.

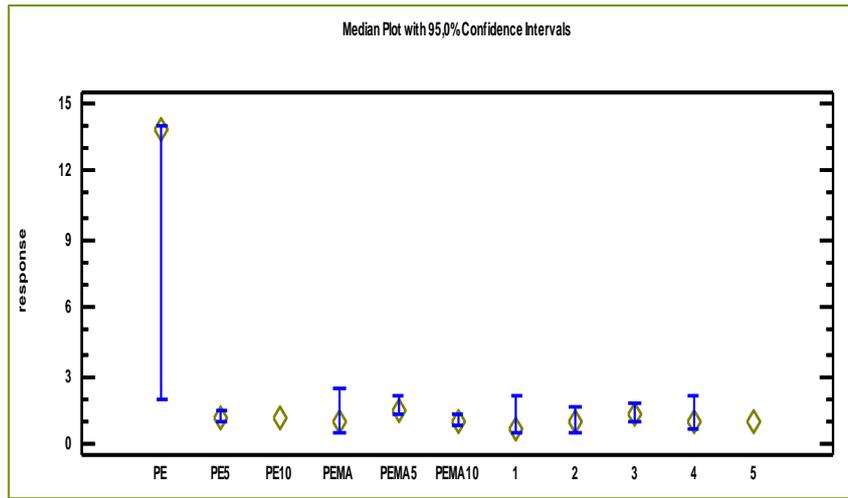


Gráfica 10. Diagrama de cajas y bigotes obtenido con los datos de los ensayos de impacto a - 40 °C

Se resalta en este punto que se ha llevado también a cabo el análisis estadístico de Kruskal - Wallis, de comparación de medianas, obteniéndose también que existen diferencias significativas en ambos tipos de ensayos (a temperatura ambiente y - 40 °C); las siguientes gráficas muestran que la diferencia más importante entre medianas se da entre cualquiera de las formulaciones preparadas y el PE virgen, si bien, se observa nuevamente cómo en los ensayos a temperatura ambiente, existe mayor diferencia en las medianas entre las diferentes series, si bien en el caso de los ensayos a - 40 °C dichas diferencias no son apreciables.



Gráfica 11. Comparación de medianas de los resultados a impacto a temperatura ambiente



Gráfica 12. Comparación de medianas de los resultados a impacto a -40 °C

A pesar de que la resistencia a impacto de las piezas rotomoldeadas es una de las propiedades más importantes a tener en cuenta en estas piezas, esta propiedad es una de las menos comprendidas. Se conoce que el comportamiento de fractura de los polímeros depende de varios factores, y que los efectos de estos factores son interdependientes entre sí, y puede ser complicados de estudiar de manera individual. La resistencia a impacto de un polímero no la define únicamente la estructura molecular del mismo, sino también las condiciones de su procesado, el tamaño y la forma de la muestra ensayada. La temperatura y la velocidad a la que se realiza el test también son de gran importancia; en muchos casos, un material que presenta un comportamiento dúctil a temperatura ambiente puede comportarse de manera frágil a temperaturas inferiores. Por este motivo se realizaron las pruebas de impacto a - 40 °C.

3. Ensayos DMA

En este apartado se encuentran las gráficas de módulo elástico perdido y de $\tan(\delta)$ frente a temperatura obtenidas en los ensayos DMA de diferentes formulaciones. Estas gráficas, junto con la que representa el módulo elástico de almacenamiento, permiten obtener la temperatura de transición vítrea del material, además de las temperaturas a las que se producen diferentes transiciones moleculares en el material.

A continuación se muestran las parejas de gráficas de E'' y $\tan(\delta)$ frente a temperatura para diferentes probetas. En ellas puede observarse las similitudes existentes entre las probetas de PE virgen y las que contienen fibra, pues las curvas obtenidas presentan la misma forma. Por otra parte, puede observarse también que existen ligeras diferencias en cuanto a las temperaturas de transición mostradas por las diferentes formulaciones:

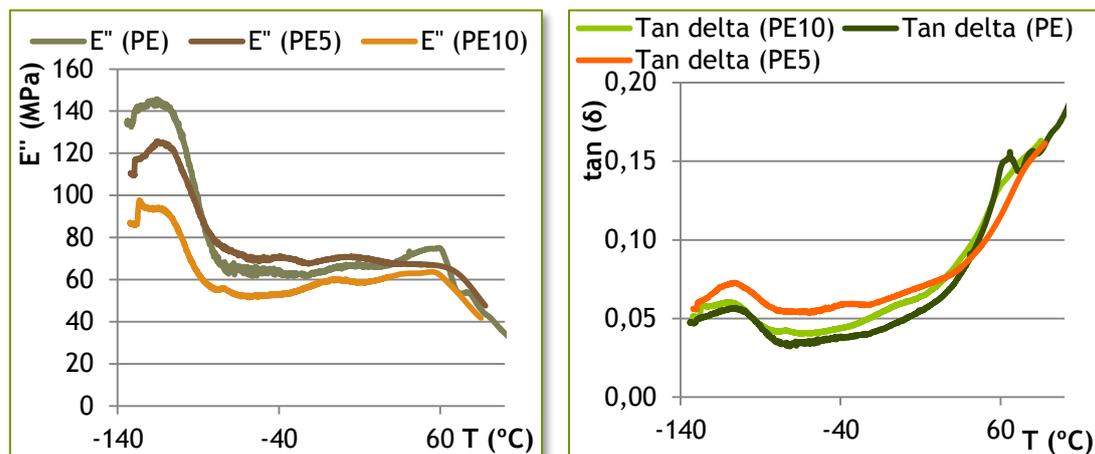


Figura 1. Curvas obtenidas en ensayos DMA para las probetas con 5 y 10 % de fibra de abacá

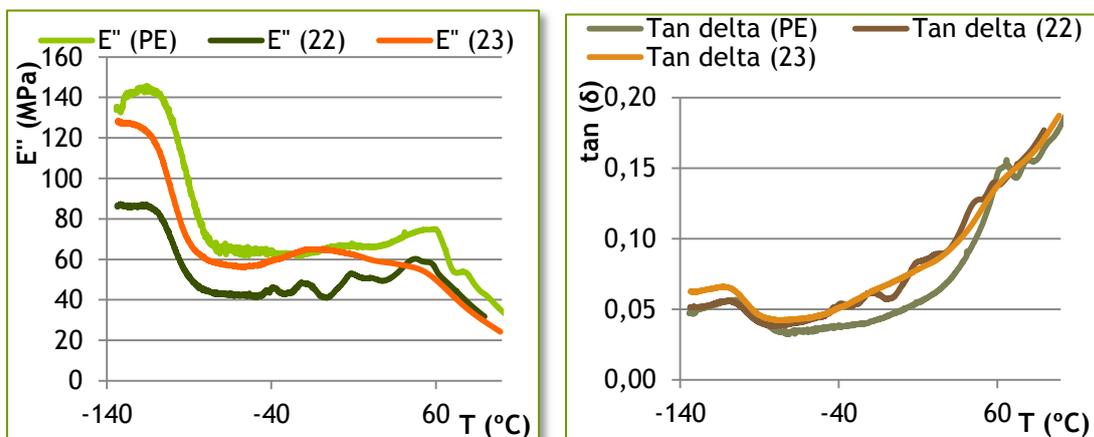


Figura 2. Curvas obtenidas en ensayos DMA para las probetas con 5 y 10 % de fibra de platanera

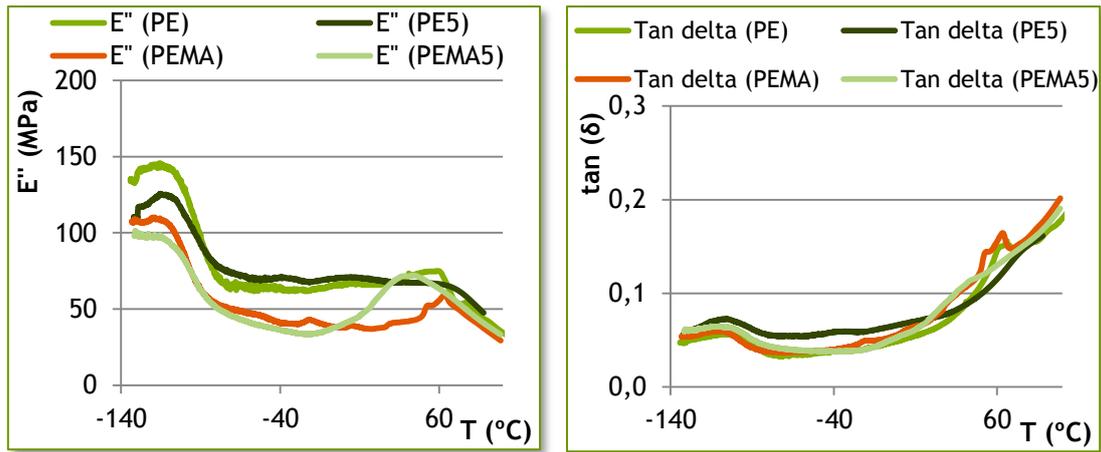


Figura 3. Curvas obtenidas en ensayos DMA para las probetas con PEMA

Las temperaturas correspondientes a picos en las gráficas anteriores se han extraído y recogido en la siguiente tabla:

Tabla 2. Temperaturas de transición observadas en los ensayos DMA

Formulación	Temperaturas (°C)									
PE	-107							60	75	90
PE5	-111	-41				30				88
PE10	-113	-42	-5					57		85
22	-111	-43	-24	10	18	44	55			
23	-113	-50						60		
PEMA	-109		-26					52	61	
PEMA5	-110							40	63	
1	-111								64	78
16	-113								60	78

La probeta de formulación 22 ensayada (5 % de fibra de platanera) presente diferentes picos, tal y como puede apreciarse también en la gráfica correspondiente (Figura 2). Este ensayo debería repetirse para verificar si realmente existen todas las transiciones señaladas o si se trata de algún tipo de error en el ensayo (ruidos). Sin embargo, el resto de datos son muy similares, obteniéndose como transiciones principales las siguientes:

- Alrededor de -110 °C se produce la transición principal; esta temperatura es la denominada temperatura de transición vítrea, y se corresponde con el cambio de

estado del polímero desde el estado cristalino (o vítreo) hasta un estado semifundido. Se corresponde con la transición γ .

- En torno a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ se observa, para las probetas monocapa con fibra, otra transición. Esta temperatura coincide con la seleccionada para la realización de ensayos de impacto. Puede tratarse de la transición β , que aparece en estas probetas por la menor cristalización del material. Es interesante resaltar que para materiales convencionales, el pico β ocurre a temperaturas ligeramente superiores a las de mayores propiedades a impacto, lo que explicaría la rotura frágil ocurrida en estas piezas. Este hecho puede explicarse teniendo en cuenta que las moléculas que se encuentran en una estructura cristalina se encuentran más impedidas de movimiento y, por tanto, es necesario alcanzar una mayor temperatura para que ocurran estas relajaciones moleculares. Los polímeros que poseen una transición β a temperaturas superiores presentan mayores propiedades a impacto, especialmente a bajas temperaturas.
- Sobre $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ se produce otra transición en la mayor parte de las formulaciones. En este caso, se trataría de la relajación α .

Para determinar el resto de transiciones de manera más clara y averiguar con qué movimientos se corresponden sería necesario realizar ensayos DMA a varias frecuencias; se plantea realizar estos ensayos en un futuro cercano.

4. Índice de tablas, figuras y gráficas

4.1. Índice de tablas

Tabla 1. Valores medios de tracción obtenidos para las diferentes series de probetas con fibra de abacá.....	320
Tabla 2. Temperaturas de transición observadas en los ensayos DMA	328

4.2. Índice de figuras

Figura 1. Curvas obtenidas en ensayos DMA para las probetas con 5 y 10 % de fibra de abacá	327
Figura 2. Curvas obtenidas en ensayos DMA para las probetas con 5 y 10 % de fibra de platanera	327
Figura 3. Curvas obtenidas en ensayos DMA para las probetas con PEMA	328

4.3. Índice de gráficas

Gráfica 1. Curvas tensión - deformación obtenidas para las probetas de PE virgen.....	315
Gráfica 2. Curvas tensión - deformación para las probetas monocapa con fibra de abacá ...	317
Gráfica 3. Curvas tensión deformación para las piezas bicapa con fibra de abacá	318
Gráfica 4. Curvas tensión - deformación para las piezas tricapa con fibra de abacá	318
Gráfica 5. Gráfico de cajas y bigotes para tensión máxima.....	319
Gráfica 6. Gráfico de cajas y bigotes para módulo elástico	320
Gráfica 7. Curvas tensión - deformación para las probetas con fibra de platanera	321
Gráfica 8. Zona inicial de las curvas tensión - deformación	321
Gráfica 9. Gráfico de cajas y bigotes para los ensayos de impacto a temperatura ambiente .	324
Gráfica 10. Diagrama de cajas y bigotes obtenido con los datos de los ensayos de impacto a -40 °C	325
Gráfica 11. Comparación de medianas de los resultados a impacto a temperatura ambiente	325
Gráfica 12. Comparación de medianas de los resultados a impacto a -40 °C	326

