

EVALUACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS
POR INYECCIÓN A PARTIR DE FIBRAS
PROCEDENTES DE LA BIOMASA DE MAIZ (ZEA
MAYS L.) Y POLIPROPILENO

Manuel Rodríguez Monteagudo

Per citar o enllaçar aquest document:
Para citar o enlazar este documento:
Use this url to cite or link to this publication:

<http://hdl.handle.net/10803/482219>



<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/deed.ca>

Aquesta obra està subjecta a una llicència Creative Commons Reconeixement-NoComercial

Esta obra está bajo una licencia Creative Commons Reconocimiento-NoComercial

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial licence



Universitat de Girona

TESIS DOCTORAL

EVALUACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS POR
INYECCIÓN A PARTIR DE FIBRAS PROCEDENTES DE
LA BIOMASA DE MAÍZ (ZEA MAYS L.) Y
POLIPROPILENO

Manuel Rodríguez Monteagudo

2014



Universitat de Girona

TESIS DOCTORAL

EVALUACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS POR
INYECCIÓN A PARTIR DE FIBRAS PROCEDENTES DE
LA BIOMASA DE MAÍZ (ZEA MAYS L.) Y
POLIPROPILENO

Manuel Rodríguez Monteagudo

2014

PROGRAMA DE DOCTORADO EN TECNOLOGÍA

Dirigida por: Dr. Francisco Javier Espinach Orús

Memoria presentada para optar al título de doctor por la Universitat de Girona

El Dr. Francisco Javier Espinach Orús, profesor agregado del Departamento de Organización, Gestión de Empresarial y Diseño de producto (OGEDP) de la Universitat de Girona,

DECLARA:

Que el trabajo titulado “EVALUACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS POR INYECCIÓN A PARTIR DE FIBRAS PROCEDENTES DE LA BIOMASA DE MAÍZ (ZEA MAYS L.) Y POLIPROPILENO”, que presenta el Sr. Manuel Rodriguez Monteagudo para la obtención del título de doctor ha sido realizado bajo mi dirección.

Y para que así conste y a los efectos oportunos, firmo el presente documento

Dr. Francisco Javier Espinach Orús

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'F. Orús', with a long horizontal flourish extending to the right.

Girona, 29 de juliol de 2014

NOSCE TE IPSUM

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis doctoral, desarrollada en el Dpto. de EQATA de la Universitat de Girona, y en concreto, en su sección de Ingeniería Química a la que agradezco el hecho de haberme brindado la posibilidad de su realización, se ha podido desarrollar porque he gozado del privilegio de la amistad. Por fortuna, este privilegio invisible todavía, no tributa a Hacienda.

Agradezco al Dr. Pere Mutjé i Pujol su asesoramiento, consejos, maestría, transferencia de conocimientos, tutela e implicación en la realización de este proyecto. Gracias también al grupo de investigación LEPAMAP por su colaboración, asesoramiento y facilidades proporcionadas.

Al profesor Dr. Xavier Espinach por el apoyo prestado en la dirección de la tesis.

A mi esposa Antonia y a mis cuatro hijas por comprender mi falta de tiempo, apoyarme moralmente y que incansablemente han estado a mi lado durante este largo proceso en todo momento.

A mi madre Ana María por su cálido y perseverante impulso en la consecución de la presente tesis.

A Domingo Alonso Ron por su apoyo en los momentos clave de mi devenir profesional.

ABREVIATURAS

σ_t^c :	Resistencia máxima a tracción de material compuesto (MPa)
σ_t^F :	Resistencia intrínseca a tracción de la fibra (MPa)
σ_t^{m*} :	Aportación equivalente de la matriz en el punto de rotura (MPa)
σ_f^c :	Resistencia máxima a flexión de material compuesto (MPa)
σ_f^F :	Resistencia intrínseca a flexión de la fibra (MPa)
σ_f^{m*} :	Aportación equivalente de la matriz en el punto de rotura (MPa)
V^F :	Fracción en volumen de refuerzo sobre material compuesto
V^m :	Fracción en volumen de la matriz sobre material compuesto
E_t^c :	Módulo a tracción del material compuesto (GPa)
E_t^F :	Módulo intrínseco a tracción de la fibra (GPa)
E_t^m :	Módulo a tracción de la matriz (GPa)
E_f^c :	Módulo a flexión del material compuesto (GPa)
E_f^F :	Módulo intrínseco a flexión de la fibra (GPa)
E_f^m :	Módulo a flexión de la matriz (GPa)
f_c :	Factor de acoplamiento
χ_1 :	Factor de orientación
χ_2 :	Factor de longitud e interfase
η_e :	Factor de eficiencia
η_o :	Factor de orientación
η_l :	Factor de longitud

- r : Radio de la fibra
- d^f : Diámetro medio de las fibras
- l^f : Longitud media de las fibras
- l_c : Longitud crítica
- l_i : Longitud ponderada en longitud de las fibras
- l_w : Longitud ponderada en peso de las fibras
- ν : Coeficiente de Poisson
- β : Factor modelo de Hirsch
- mROM*: Regla modificada de las mezclas
- FTSF*: Factor de resistencia a tracción de las fibras
- FTMF*: Factor de modulo a tracción de las fibras
- FFSF*: Factor de resistencia a flexión de las fibras
- FFMF*: Factor de módulo a flexión de las fibras

ÍNDICES

Índice de figuras

Figura 1: Partes principales de la planta de maíz (Geheeb & Herzog, 1910)	16
Figura 2: Potencial fibroso de la biomasa de maíz en función del tipo de procesado y rendimiento	19
Figura 3: Representación esquemática de las capas de una fibra (Turrado <i>et al.</i> , 2008).....	20
Figura 4: Composición química en función de la estructura de la fibra (Reixach <i>et al.</i> , 2013b)	22
Figura 5: Distribución de <i>core</i> , <i>skin</i> y <i>shell</i> en el material compuesto (Vilaseca <i>et al.</i> , 2010).....	31
Figura 6: Material compuesto con las fibras orientadas uniaxialmente (Hull & Clyne, 1996).....	32
Figura 7: Representación de los esfuerzos sobre la fibra en función de su longitud (Kelly & Tyson, 1965)	34
Figura 8: Curva típica esfuerzo-deformación de un material compuesto (Vallejos, 2006)	37
Figura 9: Listado análisis de funciones de un producto	49
Figura 10: Evolución de la resistencia a la tracción de los materiales compuestos de polipropileno reforzado con fibras de poda de naranjo, respecto al contenido de MAPP y al tratamiento de las fibras (Reixach <i>et al.</i> , 2013a)....	62
Figura 11: Diagrama de bloques del proceso experimental.....	76
Figura 12: Tallos de maíz	78
Figura 13: Diferentes tamices.....	78

Figura 14: Molino de cuchillas empleado (Agrimsa)	79
Figura 15: Estufa utilizada, Dicometal modelo AFA 288.....	79
Figura 16: Reactor a presión utilizado.....	80
Figura 17: Refinador de discos Sprout-Waldron	81
Figura 18: Detalle de las cuchillas.....	81
Figura 19: Mezcladora Brabender modelo KE30	82
Figura 20: PlastómetroMeltFlow	83
Figura 21: Molino de cuchillas (Agrimsa)	84
Figura 22: Detalle de las cuchillas molino de cuchillas (Agrimsa)	84
Figura 23: Equipo inyección Meteor-40.....	85
Figura 24: Cámara climática (Dycometal)	86
Figura 25: Máquina universal para ensayos de tracción Hounsfield	87
Figura 26: Detalle juego de mordazas	88
Figura 27: Máquina universal para ensayos de flexión Instron 1122 (IDM)	88
Figura 28: Detalle de la máquina universal para ensayos de flexión Instron 1122.....	89
Figura 29: Péndulo de impacto Charpy (IDM).....	89
Figura 30: Detalle del péndulo.....	90
Figura 31: Espectrómetro Matson Satellite	90
Figura 32: Detalle interior del espectrómetro	91
Figura 33: Calorímetro de barrido Mettler Toledo	91

Figura 34: Detalle interior del calorímetro	92
Figura 35: TermobalanzaMettler	93
Figura 36: Microscopio óptico Leica DMR-XA.....	94
Figura 37: Microscopio electrónico de barridoZeiss DMS 960A	95
Figura 38: Detalle del microscopio electrónico.....	96
Figura 39: Soxhlet (Behr – Labor-Technik).	97
Figura 40: Estructura de los polímeros MGCh y PVSK (Mutjé et al., 2005)	99
Figura 41: Reacción de precipitación (Mutjé <i>et al.</i> , 2005).....	99
Figura 42: Estructura del indicador TBO (Mutjé et al., 2005).....	100
Figura 43: Reacción con el indicador	100
Figura 44: Esfuerzos verdaderos (parte superior) y nominales (parte inferior) en función de la deformación (Vallejos <i>et al.</i> , 2012).....	105
Figura 45: Esquema del ensayo a tracción de los materiales (Morales et al., 2009).....	106
Figura 46: Forma y dimensiones de las probetas empleadas en los ensayos a tracción ISO 572-1:2000.....	107
Figura 47: Determinación del módulo de Young (Wainwright, 1982)	108
Figura 48: Trabajo a rotura determinado a partir del área bajo la curva fuerza-alargamiento (Kopeliovich, 2010)	109
Figura 49: Esquema modelo de resistencia a flexión de los materiales (ASTM D 790)	110
Figura 50: Esquema péndulo de impacto Charpy (Monroy <i>et al.</i> , 2009)	112
Figura 51: Espectro FTIR del polipropileno.....	120

Figura 52: Curva del comportamiento térmico del polipropileno (DSC)..	122
Figura 53: Espectro del polipropileno modificado con anhídrido maleico (MAPP) por FTIR.....	125
Figura 54: Curva del comportamiento térmico del MAPP (DSC).....	126
Figura 55: Bandas características del grupo carbonilo del MAPP	127
Figura 56: Influencia en la temperatura de fusión de la mezcla con el incremento del contenido en MAPP	129
Figura 57: Curvas fusión del PP, MAPP y mezclas MAPP/PP	130
Figura 58: Curvas de degradación del PP, MAPP y mezcla de PP/MAPP	131
Figura 59: - Biomasa procedente de la cosecha del maíz (Juarez, 2011)	138
Figura 60: Esquema para la separación química de componentes vegetales	139
Figura 63: Composición química de la madera.....	142
Figura 62: (a) Derivada de la curva termogravimétrica; (b) Curva termogravimétrica para los cuatro tipos de fibra.....	146
Figura 63: Espectro FTIR de las CSF/SCP	148
Figura 64: Diagrama de flujo del procedimiento para realizar el análisis a tracción	151
Figura 65: <i>Melt Flow Index</i> de los diferentes materiales compuestos sin MAPP	152
Figura 66: Fotografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la superficie de fractura de la probeta a tracción para compuestos al 40% en peso de CSF/SCP sin y con MAPP, (a) y (b) respectivamente.....	154

Figura 67: Deformación de los materiales compuestos respecto la fracción en volumen	154
Figura 68: Determinación gráfica de la aportación de la matriz.....	155
Figura 69: Evolución de la aportación de la matriz en función del porcentaje de refuerzo	156
Figura 70: Correlación entre la aportación de la matriz y la deformación en el punto de ruptura	156
Figura 71: Representación gráfica para la obtención del FTSF	158
Figura 72: Esquema de acoplamiento matriz y refuerzo (Gon <i>et al.</i> , 2012)	159
Figura 73: FTIR de la superficie de a) MAPP, b) maíz, c) material compuesto de CSF/PP/MAPP, d) diferencia entre b y c (Vallejos, 2006)	160
Figura 74: Unidades elementales de celobiosa en las cadenas antiparalelas de Meyer (Meyer & Misch, 1937)	161
Figura 75: Evolución de σ_t^c en función del porcentaje de MAPP para compuestos al 40% de refuerzo.....	165
Figura 76: Evolución de la deformación en función del porcentaje de MAPP en compuestos de 40% de CSF/SCP.....	166
Figura 77: Evolución del FTSF en función del porcentaje de MAPP para compuestos al 40% de refuerzo.....	167
Figura 78: Distribución de longitudes para compuestos con un 40% de refuerzo sin MAPP	171
Figura 79: Distribución de longitudes para compuestos con un 40% de refuerzo con un 6% de MAPP	172
Figura 80: Curva esfuerzo – deformación para los materiales compuestos de PP reforzado con un 40% de CSF/SCP, con y sin MAPP	173

Figura 81: Resistencia a tracción calculada considerando las propiedades micromecánicas invariantes.....	176
Figura 82: Aportaciones de la matriz (Z) y las fibras subcríticas (X) y supercríticas (Y) a la resistencia a tracción de los materiales compuestos	177
Figura 83: valores calculados y experimentales de la resistencia a tracción delos materiales compuestos.....	179
Figura 84: Desviación de la resistencia a tracción calculada respecto a la experimental.....	179
Figura 85: Comparativa entre los resultados a tracción para compuestos con un 6% y sin MAPP.....	180
Figura 86: Evolución de la deformación en función del porcentaje de refuerzo en compuestos con un 6% de MAPP.....	181
Figura 87: Representación gráfica para la obtención del FTSF para compuestos con MAPP.....	183
Figura 88: Evolución del módulo de Young en función del porcentaje de refuerzo para compuestos con y sin MAPP.....	184
Figura 89: Representación gráfica para la determinación del FTMF para compuestos sin MAPP.....	186
Figura 90: Representación gráfica para la determinación del FTMF para compuestos con un 6% de MAPP.....	187
Figura 91: Representación gráfica para la determinación del FTMF para compuestos de fibra de vidrio con un 6% de MAPP.....	188
Figura 92: Relación de esfuerzos durante el ensayo a flexión de un material.....	195
Figura 93: Evolución de la resistencia a flexión en función del porcentaje de refuerzo para compuestos sin agente de acoplamiento.....	195

Figura 94: Evolución de la deformación en función del porcentaje de refuerzo	196
Figura 95: Evolución de la resistencia a flexión para materiales compuestos con un 6% de MAPP.....	197
Figura 96: Representación gráfica para la determinación del FFSF	199
Figura 97: Representación gráfica para la determinación del FFMF	202
Figura 98: Representación de la energía de rotura a impacto Charpy sin entalla	205
Figura 99: Representación de la energía de rotura a impacto Izod.....	206
Figura 100: Representación de la energía de rotura a impacto Charpy con entalla	206
Figura 101: Marco de investigación.....	209
Figura 102: Una de las hojas de bocetos donde se puede apreciar en algunos de los dibujos el nacimiento de la idea base.....	213
Figura 103: Bocetos correspondientes a la fase de desarrollo de alternativa	214
Figura 104: Análisis de las medidas definitivas y uniones entre piezas .	215
Figura 105: Modelo 3D. Realización de cada pieza y módulos	216
Figura 106: Detalle de los planos	216
Figura 107: Modelo 3D. Posición horizontal y posición vertical. En ambos casos va unido a la pared	217
Figura 108: : Módulo lateral.....	219
Figura 109: Diagrama de las cargas	220
Figura 110: Aplicación de las cargas y las restricciones.....	220

Figura 111: Mallado del módulo	221
Figura 112: Mapeado de tensiones	222
Figura 113: Mapa de desplazamientos	223
Figura 114: Propuesta final montaje pared	223
Figura 115: Propuesta final montaje vertical	224
Figura 116: Relación de primeros bocetos conceptuales	227
Figura 117: Primeros desarrollos de la alternativa.....	228
Figura 118: Desarrollo detallado de la alternativa.....	228
Figura 119: Modo simplificado de cargas.....	230
Figura 120: Hipótesis: persona sentada sobre la papelera.....	230
Figura 121: Hipótesis 1, mapa de tensiones	231
Figura 122: Hipótesis 2, mapa de tensiones	232
Figura 123: Mapa de deformación para la hipótesis 1	233
Figura 124: Mapa de deformación para la hipótesis 2	233
Figura 125: Modelo simplificado de la hipótesis de carga	234
Figura 126: Propuesta definitiva.....	234
Figura 127: Propuesta de diseño	235
Figura 128: Aplicación de cargas. 1500N	237
Figura 129: mallado del modelo	237
Figura 130: Esquema de tensiones 1ª hipótesis.....	239
Figura 131: Esquema de tensiones en el asa.....	239

Figura 132: mapa de deformaciones.....	240
Figura 133: Mapa de tensiones 2ª hipótesis	241
Figura 134: Esquema de desplazamientos 2ª hipótesis	241
Figura 135: Esquema de cargas 3ª hipótesis.....	242
Figura 136: Esquema de desplazamientos 3ª hipótesis	243
Figura 137: Esquema de tensiones 4ª hipótesis	244
Figura 138: Esquema de desplazamientos 4ª hipótesis	244
Figura 139: Mapa de tensiones	245
Figura 140: mapa de desplazamientos	246
Figura 141: Propuesta definitiva.....	246

Índice de tablas

Tabla 1: Producción anual de residuos agrícolas en el mundo (Hurter, 1997)	8
Tabla 2: Composición química de algunos residuos agrícolas (Rowell <i>et al.</i> , 1997; Won & Ahmed, 2004).....	15
Tabla 3: Composición química para las fracciones principales de biomasa de maíz (Byrd <i>et al.</i> , 2006).....	17
Tabla 4: Resistencia y deformación máxima para compuestos de pasta mecánica y polipropileno (Lopez <i>et al.</i> , 2012c).....	26
Tabla 5: Módulo de Young para compuestos de SGW y polipropileno (Lopez <i>et al.</i> , 2012d)	27
Tabla 6: Principales características de la máquina de inyección.....	85
Tabla 7: Caracterización de las propiedades del PP, especificadas por el comerciante	119
Tabla 8: Bandas características del espectro FTIR del polipropileno.....	121
Tabla 9: Propiedades mecánicas a tracción, flexión e impacto del polipropileno	123
Tabla 10: Propiedades del polipropileno modificado con anhídrido maleico (MAPP).....	124
Tabla 11: Bandas características del espectro FTIR del MAPP	125
Tabla 12: Temperaturas de fusión y cristalinidades de las mezclas de MAPP/PP obtenidas a partir de calorimetría diferencial de barrido (DSC)	128
Tabla 13: Temperaturas a las que se produce un 10 y 50% de pérdida de peso del PP, MAPP y mezclas de PP/MAPP	131
Tabla 14: Índice de fluidez de las mezclas PP/MAPP	132

Tabla 15: Porcentajes de PP y MAPP en función del porcentaje de MAPP añadido sobre porcentaje de refuerzo	133
Tabla 16: Propiedades mecánicas de las mezclas PP-MAPP	133
Tabla 17: Propiedades a flexión de los materiales de PP/MAPP	136
Tabla 18: Resultados para esta biomasa correspondiente a alfa, beta y gamma celulosa	141
Tabla 19: Contenido porcentual de compuestos del tallo de maíz (Zea Mays).....	141
Tabla 20: Resultados de composición de la biomasa de tallo de maíz (Zea Mays)	142
Tabla 21: Contenidos en celulosa, lignina, pentosanos y cenizas.....	143
Tabla 22: Contenidos en holocelulosa, α -celulosa, pentosanos y lignina	144
Tabla 23: Características de diferentes fibras de maíz.....	145
Tabla 24: Bandas del espectro infrarrojo de las CSF/SCP	148
Tabla 25: Polaridad de los materiales determinada por titulación coloidal	149
Tabla 26: Características de los materiales compuestos y matriz PP	152
Tabla 27: Valores para la determinación del FTSF	157
Tabla 28: Evolución de las propiedades a tracción de los compuestos maleizados de PP reforzados con un 40% de CSF/SCP	164
Tabla 29: Propiedades de la resistencia a tracción de PP/GF sin MAPP	168
Tabla 30: Propiedades de la resistencia a tracción de PP/GF con MAPP	168

Tabla 31: Morfología y módulo intrínseco de la fibra de vidrio para compuestos con un 20% de refuerzo sin y con MAPP	169
Tabla 32: Valores de salida para polipropileno con un 20% de fibra de vidrio	170
Tabla 33: Valores de deformación y resistencia a tracción para cada compuesto	173
Tabla 34: Resultados para polipropileno con un 40% de CSF/SCP, con y sin MAPP	174
Tabla 35: Resistencia a tracción teórica de los materiales compuestos y parámetros usados para su cálculo mediante la ecuación modificada de Kelly y Tyson	176
Tabla 36: Resultados experimentales a tracción de los materiales compuestos con un 6% de MAPP	178
Tabla 37: Datos necesarios para el cálculo del <i>FTSF</i>	182
Tabla 38: Módulo de Young en función del porcentaje de refuerzos en materiales compuestos con y sin MAPP	184
Tabla 39: Valores para la determinación del <i>FTMF</i> para materiales compuestos de polipropileno	185
Tabla 40: Módulos de Young para compuestos de fibra de vidrio con un 0 y un 6% de MAPP	187
Tabla 41: Valores para el cálculo del <i>FTMF</i> para compuestos de fibra de vidrio	188
Tabla 42: Valores del módulo intrínseco a tracción y del factor de eficacia	189
Tabla 43: Valores de los factores de eficacia, longitud y orientación	190
Tabla 44: Ángulos de orientación de las fibras	191

Tabla 45: Comparación entre los modelos de Tsai – Pagano y Hirsch..	191
Tabla 46: Propiedades micromecánicas del módulo a tracción.....	192
Tabla 47: Comparación de los módulos intrínsecos calculados mediante los modelos de Tsai – Pagano y Hirsch.....	193
Tabla 48: Resultados de los ensayos de resistencia a flexión para compuestos sin agente de acoplamiento.....	194
Tabla 49: Resultados experimentales de los ensayos de flexión para compuestos con un 6% de MAPP.....	197
Tabla 50: Valores para la determinación del $FFSF$ para compuestos de almidón	199
Tabla 51: Valores de fc^F y de σ_{FF} para cada porcentaje de refuerzo...	200
Tabla 52: Valores del módulo a flexión para compuestos con y sin MAPP	201
Tabla 53: Valores para el cálculo del $FFMF$	202
Tabla 54: Valores del módulo intrínseco a flexión y del factor de eficacia	203
Tabla 55: Factores de eficiencia, longitud y orientación	204
Tabla 56: Resultados de impacto según las metodologías Charpy con y sin entalla, e Izod	204
Tabla 57: Resultados experimentales a tracción de los materiales compuestos con un 6% de MAPP.....	218
Tabla 58: Resultados de los ensayos de resistencia a flexión.....	218

Índice de contenido

Agradecimientos	i
Abreviaturas	iii
ÍNDICES	vii
Índice de figuras	vii
Índice de tablas	xvii
Índice de contenido	xxi
Resumen.....	xxvii
Resum.....	xxix
Abstract.....	xxxii
1 Introducción y objetivos	3
1.1 Introducción.....	3
1.2 Objetivos	10
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS Y ESTADO DEL ARTE.....	15
2.1 Fibras procedentes de residuos agrícolas.....	15
2.2 Evolución de la composición química a lo ancho de la pared de la fibra 20	
2.3 Fundamentos teóricos de materiales compuestos	23
2.4 Modelización de los materiales compuestos	35
2.4.1 Ecuación de Kelly – Tyson.....	35
2.4.2 Ecuación de Bowyer y Bader.....	36
2.4.3 Modelo de Hirsch	39

2.4.4	Modelo de Tsai – Pagano	41
2.5	Diseño, concepción y cálculo para la aplicación industrial de los materiales compuestos.....	42
2.5.1	Aspectos generales del diseño	45
2.5.2	Estudios de mercado	46
2.5.3	Estudio técnico.....	46
2.5.4	Estudio funcional.....	47
2.5.5	Estudio de uso-ergonómico	49
2.5.6	Estudio formal	58
2.6	Estado del arte	60
2.6.1	Propiedades a tracción	61
2.6.2	Propiedades a flexión	64
2.6.3	Propiedades a impacto	65
2.6.4	Otros estudios.....	67
2.6.5	Publicaciones relacionadas con materiales compuestos reforzados con fibras procedentes de residuos agroforestales.....	68
2.6.6	Desarrollo de productos.....	69
2.6.7	Conclusiones.....	70
3	Equipos, materiales y métodos	75
3.1	Materiales.....	77
3.1.1	Tallos de maíz.....	77
3.1.2	Polipropileno	77

3.1.3	MAPP	77
3.1.4	Reactivos	77
3.2	Equipos correspondientes a la preparación de la materia prima y obtención de las fibras.....	78
3.2.1	Molino de cuchillas para fibras.....	78
3.2.2	Estufa	79
3.2.3	Reactor.....	80
3.2.4	Desfibrador Sprout-Waldron	80
3.3	Equipos correspondientes a la transformación	82
3.3.1	Brabender	82
3.3.2	Plastómetro	82
3.3.3	Molino de cuchillas.....	83
3.3.4	Máquina de inyección	85
3.3.5	Cámara climática	86
3.4	Equipos de caracterización.....	87
3.4.1	Máquina universal para ensayos a tracción	87
3.4.2	Máquina universal para ensayos mecánicos a flexión	88
3.4.3	Péndulo de impacto Charpy.....	89
3.4.4	Espectrómetro de infrarrojos (FTIR).....	90
3.4.5	Calorímetro diferencial de barrido (DSC)	91
3.4.6	Termobalanza (TGA)	92
3.4.7	Microscopio óptico	93

3.4.8	Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	94
3.4.9	Soxhlet	96
3.5	Métodos experimentales.....	97
3.5.1	Trituración y clasificación.....	97
3.5.2	Tratamiento con sosa/antraquinona	97
3.5.3	Microscopía electrónica de barrido - Espectroscopia de energía dispersiva (SEM-EDS).....	98
3.5.4	Titulación coloidal.....	98
3.5.5	Ensayo de hidrofobicidad.....	102
3.5.6	Medición del índice de fluidez.....	103
3.5.7	Condiciones de inyección	103
3.5.8	Obtención de las granzas para inyección.....	103
3.5.9	Transformación de los materiales por inyección	104
3.5.10	Ajuste de las muestras en la cámara climática	104
3.5.11	Ensayo de resistencia a tracción	105
3.5.12	Ensayo de resistencia a flexión	109
3.5.13	Ensayo de resistencia al impacto	111
3.5.14	Peso específico de los materiales compuestos.....	112
3.5.15	Fracción en volumen de los materiales	114
3.5.16	Técnica de recuperación de las fibras de refuerzo.....	114
4	Resultados y discusión.....	119
4.1	Caracterización de los materiales.....	119

4.1.1	Caracterización del polipropileno.....	119
4.1.2	Caracterización del polipropileno modificado con anhídrido maleico	123
4.1.3	Caracterización de las mezclas de polipropileno compatibilizado con polipropileno modificado con anhídrido maleico.....	127
4.1.4	Caracterización química de la biomasa de maíz.....	137
4.1.5	Tratamientos específicos de la biomasa de maíz	144
4.1.6	Polaridad de los materiales.....	149
4.2	Análisis de la resistencia a tracción.....	150
4.2.1	Análisis micromecánico de la resistencia a tracción	157
4.2.2	Análisis de los materiales compuestos compatibilizados.....	158
4.2.3	Análisis micromecánico de la resistencia a tracción	167
4.2.4	Análisis macromecánico de la resistencia a tracción	180
4.3	Análisis del módulo a tracción	183
4.4	Análisis de los ensayos a flexión	194
4.4.1	Análisis de la resistencia a flexión	194
4.4.2	Análisis del módulo a flexión.....	200
4.5	Propiedades mecánicas a impacto.....	204
4.6	Diseño, cálculo y concepción de producto	208
4.6.1	Librería - estantería.....	208
4.6.2	Papelera.....	225
4.6.3	Recipiente multiusos.....	235

5	Conclusiones	251
6	Bibliografía	257

RESUMEN

El presente trabajo de tesis se ha realizado en el marco de las líneas de trabajo del Laboratorio de Ingeniería Papelera y Materiales Polímeros (LEPAMAP) de la Universidad de Girona. A partir de fibras de biomasa de maíz se han formulado materiales compuestos hasta un 50% en peso con y sin agente compatibilizante y un polipropileno homopolímero como matriz polimérica. El principal interés ha sido conocer las propiedades mecánicas de los materiales compuestos, la micromecánica de las fibras y de los compuestos y la aplicación de los materiales para el diseño industrial de productos.

En el apartado fundamentos teóricos y estado del arte se hace un repaso de los conocimientos sobre los que se basa la presente tesis, tanto en lo referido a los materiales compuestos como al diseño y desarrollo de nuevos productos. A continuación se detallan las últimas publicaciones existentes sobre materiales compuestos reforzados con fibras naturales y su uso para el diseño y desarrollo de productos.

El capítulo dedicado a los materiales y métodos sirve para establecer toda la metodología usada para fabricar los materiales compuestos, los materiales, los tratamientos a los que se han sometido las fibras, y las instalaciones y aparatos usados para realizar la fase experimental de la tesis. También se discuten los principales modelos teóricos usados para calcular algunas propiedades de los materiales.

En la presentación de los resultados y su discusión se muestran, discuten y modelan las propiedades macro y micromecánicas de los materiales compuestos de polipropileno reforzado con fibras semiquímicas procedentes de biomasa de maíz, tanto a tracción, flexión, como a impacto. Se optimiza el contenido en agentes de acoplamiento, respecto a la resistencia a la tracción. Se calculan las propiedades intrínsecas de las fibras, y se comparan con las de las fibras de vidrio. Finalmente se usan las propiedades obtenidas para la conceptualización, diseño y desarrollo de productos industriales.

Finalmente se presentan las conclusiones, donde se recogen los aspectos más destacados y más innovadores de la investigación.

RESUM

Aquest treball ha estat realitzat dintre el marc i les línies de treball del Laboratori d'Enginyeria Paperera i Materials Polímers (LEPAMAP) de la Universitat de Girona. Partint de fibres de biomassa de blat de moro s'han formulat materials compostos amb fins a un 50% en pes, amb i sense agents d'acoblament, i un polipropilè homopolímer com a matriu polimèrica. El principal interès ha estat conèixer les propietats mecàniques dels materials compostos, la micromecànica de les fibres i dels compostos y la aplicació dels materials al disseny industrial de nous productes.

A l'apartat de fonaments teòrics i estat de la qüestió es fa un repàs dels coneixements sobre els que descansa aquesta tesi doctoral, tant en allò referit als materials compostos com al disseny i desenvolupament de nous productes. A continuació, es detallen les últimes publicacions existents sobre materials compostos, reforçats amb fibres naturals, i el seu ús en el disseny i desenvolupament de productes.

El capítol dedicat als materials i mètodes serveix per establir tota la metodologia usada per a la fabricació dels materials compostos, els tractaments als que s'han sotmès les fibres, i les instal·lacions i equipament experimental usats per a realitzar la fase experimental de la tesi. També es discuteixen els principals models teòrics usats pel càlcul d'algunes propietats dels materials estudiats.

A la presentació dels resultats i la seva discussió es mostren, discuteixen i modelen les propietats macro i micromecàniques dels materials compostos de polipropilè reforçat amb fibres semiquímiques procedents de biomassa de blat de moro, tant a tracció, flexió, com impacte. S'optimitza el contingut d'agents d'acoblament, respecte a la resistència a tracció. Es calculen les propietats intrínseques de les fibres, i es comparen amb aquelles de les fibres de vidre. Finalment, s'usen les propietats mecàniques obtingudes per a la conceptualització, disseny i desenvolupament de productes industrials.

Finalment, es presenten les conclusions , on es recullen els aspectes més destacats i innovadors de la recerca.

ABSTRACT

The present PhD work has been done within the research topics of the Laboratory of Paper Engineering and Polymer Materials (LEPAMAP) at the University of Girona. Composite materials from high yield corn biomass fibers reinforced polypropylene homopolymer matrix had been prepared. The composites were formulated with up to 50wt% fiber contents. The main interest was to determine the mechanical properties of composite materials, micromechanics of the fibers and the composites and the application of the materials on the industrial design of products.

The chapter devoted to the theoretical background and the state of the art reviews the scientific knowledge, related with natural fiber reinforced composite materials, and product design, needed to create a basis for the thesis. The state of the art describes the most recent literature on the researched issues.

The materials and methods chapter is used to establish all the methodology used to make the composites, materials, treatments that have undergone the fibers and the facilities and equipment used to perform the experimental phase of the thesis. The main theoretical models used to calculate some properties of the materials are also discussed.

In the results and discussion chapter, are shown, discussed and modeled the macro and micro-mechanical, tensile, flexural and impact, properties of polypropylene composites reinforced with semichemical fibers from corn biomass. The coupling agent content is optimized relative to the tensile strength. The intrinsic properties of the fibers are calculated, and compared with that of glass fibers. Finally the obtained properties are used for the conceptualization, design and development of industrial products. Ç

Finally, the conclusions collect and present the most outstanding and innovative research aspects.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

El grupo LEPAMAP posee más de 10 años de experiencia en la investigación y desarrollo de materiales compuestos de matriz poliolefínica reforzados con “fibras naturales”.

En este sentido, el grupo LEPAMAP tiene publicados más de 35 trabajos en revistas indexadas.

El presente trabajo se enmarca bajo el proyecto *Aplicación del tallo de maíz (Zea Mays L.) y de la paja de cáñamo industrial (Cannabis sativa L.) como materias primas renovables para la obtención de productos de alto valor: materiales compuestos* (CTM2007-66793-C03-01/TECNO) financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia del Gobierno de España, cuyo investigador principal fue el Dr. Pere Mutjé Pujol.

En este proyecto se dilucidó la viabilidad de fibras procedentes de la biomasa de maíz y de cañamiza de cáñamo como refuerzo en materiales compuestos de matriz termoplástica y como refuerzo en materiales de fibrocemento (Barberà *et al.*, 2011; Flandez *et al.*, 2012; Jarabo *et al.*, 2012; Rodríguez *et al.*, 2010).

Además, se constató la viabilidad de utilización de estas fibras como componentes de las suspensiones papeleras con vistas a la fabricación de papeles de línea marrón, sea como monocomponentes o bien en porcentajes variables de estas fibras y fibras procedentes de papel reciclado.

En el entorno de los materiales compuestos hay una elevada confusión sobre lo que se entiende por “fibras naturales” como refuerzo de materiales compuestos de matriz plástica. Así, bajo esta denominación se agrupan al menos cuatro grandes grupos de materiales primarios: filamentos de plantas anuales (Mutje *et al.*, 2006a; Mutje *et al.*, 2007; Mutje *et al.*, 2006b; Pimenta *et al.*, 2008; Vallejos *et al.*, 2012; Vilaseca *et al.*, 2010), fibras madereras vírgenes (Girones *et al.*, 2008; Julian *et al.*, 2012; Lopez *et al.*,

2012a; Lopez *et al.*, 2012b; Lopez *et al.*, 2011), fibras madereras recicladas (Espinach *et al.*, 2013; Franco-Marquès *et al.*, 2011; Lopez *et al.*, 2012a; Mendez *et al.*, 2007; Serrano *et al.*, 2013) y residuos o biomasa agroforestal (El Mansouri *et al.*, 2012; Flandez *et al.*, 2012; Reixach *et al.*, 2013a; Rodriguez *et al.*, 2010).

Adicionalmente, cada uno de estos grupos permite la utilización de las “fibras naturales” en estados físico-morfológicos distintos según se traten físico-químicamente o se utilicen sin tratamiento.

Bajo la denominación de residuos agroforestales o también biomasa agroforestal se incluirían materias primas como la paja de cereales, tallos de maíz, tallos de sorgo, bagazo, cañas, podas de árboles frutales y las mezclas de biomasa procedentes de la limpieza de bosques.

A nivel mundial, sin valorar la madera de las podas de árboles frutales y la biomasa procedente de la limpieza de los bosques, la mayor parte de la biomasa está constituida por pajas de cereales y tallos de maíz.

Las “fibras naturales” en general, y las procedentes de biomasa agrícola en particular, presentan una serie de ventajas y desventajas que no se pueden obviar. Entre las ventajas, de tipo técnico, cabe mencionar que proceden de recursos renovables, son resistentes, ligeras, biodegradables y no muy costosas desde un punto de vista económico. Todas ellas comparativamente a la fibra de vidrio, el refuerzo tradicional.

En sentido contrario, presentan desventajas como su pobre estabilidad dimensional, baja resistencia a la degradación biológica y temperatura de procesado baja, cuando se utilizan como refuerzo de materiales compuestos.

Desde un punto de vista económico y comparativamente también con la fibra de vidrio, su consumo energético en la producción es inapreciable o altamente sostenible. Además pueden constituir un valor añadido económico importante para los agricultores o bien una alternativa a los cultivos agrícolas con la finalidad de producir productos para la alimentación humana y la animal.

A título de ejemplo, la biomasa de maíz, producto post cosecha, suele enterrarse en el propio campo de cultivo. Su recolección es relativamente fácil y el aprovechamiento como materia prima para la producción de fibras puede ser desde muy fácil a una cierta complicación (Rowell *et al.*, 1997; Young, 1997).

En general, los materiales plásticos presentan bajas propiedades mecánicas, por lo que habitualmente, se utilizan materiales de refuerzo para incrementar su resistencia y rigidez, conocidos como materiales compuestos. Las fibras de vidrio, aramida, y carbono, han sido los materiales de refuerzo convencionalmente más empleados en la industria plástica desde hace décadas. En la actualidad, los materiales lignocelulósicos procedentes de fibras naturales se han presentado como una alternativa a la fibra de vidrio debido a sus propiedades intrínsecas y específicas, sobretodo en algunas aplicaciones semiestructurales (Lopez *et al.*, 2012c; Rowell *et al.*, 1997; Serrano *et al.*, 2014a).

Los materiales lignocelulósicos poseen una resistencia y rigidez razonables, pueden ser procesados por inyección, y debido a su bajo costo cuando se emplean como refuerzo, permiten reducir los precios de los materiales compuestos. Así, por ejemplo, las propiedades físico-mecánicas de un material compuesto fabricado con un 20% peso/peso de fibra de vidrio equivalen a un 45% peso/peso de un material compuesto fabricado con papel reciclado (Serrano *et al.*, 2014a). Ello implica un ahorro del 25% de matriz mineral. Además, la baja densidad de los materiales lignocelulósicos permite la elaboración de productos más ligeros, cualidad muy apreciada para la elaboración de productos destinados al sector del transporte y automoción. Por otro lado, estos materiales de refuerzo no son abrasivos, requieren menos medidas de seguridad en el procesamiento y permiten una mayor conservación de los equipos, si se comparan con la fibra de vidrio. Finalmente y una vez transcurrida su vida útil, estos materiales, pueden ser reciclados o incinerados sin dejar residuos sólidos.

Hasta el momento, los materiales compuestos reforzados con fibras lignocelulósicas se han aplicado a productos que deben soportar carga

mecánicas bajas, tales como, revestimiento interior de automóviles, pallets de barco, productos para la construcción, mobiliario y productos para el hogar.

En los polímeros reforzados con fibras, éstas sirven como refuerzo mientras que la matriz tiene la función de transmitir los esfuerzos. Por ello, las propiedades mecánicas de los materiales compuestos dependen de las propiedades intrínsecas de los componentes individuales y de su adhesión interfacial. Las propiedades mecánicas de las fibras determinan la rigidez y resistencia de los materiales compuestos mientras que una buena adhesión fibra-matriz es esencial para que las propiedades de los materiales compuestos sean óptimas. En este sentido, el uso de los materiales lignocelulósicos como refuerzo de polímeros termoplásticos se encuentra limitado debido a su carácter polar, que los hacen menos compatibles con los polímeros no polares, como el polipropileno (PP). La naturaleza polar de los “fibras naturales” y la característica apolar del PP, dificultan la conformación de los materiales compuestos, lo cual conlleva una menor eficiencia en la transferencia de esfuerzos.

Entre las matrices termoplásticas, el PP es uno de los termoplásticos de consumo masivo debido a sus propiedades, tales como, baja densidad, elevada temperatura de ablandamiento, dureza superficial, resistencia al rayado superficial, resistencia a la abrasión, y muy buenas propiedades eléctricas. Dado que las fibras naturales son polares y la matriz de PP es no-polar, se han empleado tratamientos físicos y químicos para evitar que las polaridades superficiales sean diferentes e incompatibles (Faruk *et al.*, 2007).

Para mejorar las características interfaciales y las propiedades finales de los materiales compuestos reforzados con fibras lignocelulósicas se han empleado distintos métodos físicos y químicos de modificación superficial. La modificación de estos materiales se realiza para lograr una mayor compatibilidad con la matriz polimérica, un mayor grado de individualización de fibras, la eliminación de ceras e hidrofobización. Se han hecho muchos intentos para superar estos problemas y pueden encontrarse extensamente en la literatura. Así, el uso de agentes de compatibilización y técnicas de

modificación superficial, tales como tratamientos alcalinos, acetilación, copolimerización por injerto, o el uso del co-polímero de polipropileno modificado con anhídrido maleico (MAPP) han sido empleados para superar la incompatibilidad en la polaridad superficial entre las fibras naturales y la matriz polimérica. Entre los tratamientos utilizados para la modificación de la superficie se pueden mencionar también el injerto de monómeros y la acetilación. Estos tratamientos se realizan para mejorar la eficiencia de la transferencia de esfuerzos a través de la interfase.

En el caso de “fibras naturales” y PP, se ha descrito la utilización de polipropileno modificado con anhídrido maleico para mejorar la compatibilización entre las fibras naturales y las matrices poliolefínicas y mejorar la adhesión fibra-matriz en la interfase. Cuando el MAPP se utiliza como agente de acoplamiento en materiales compuestos de PP reforzado con fibras naturales pueden tener lugar interacciones entre el PP y el MAPP. Los grupos anhídrido del MAPP favorecen la formación de enlaces covalentes por esterificación con los grupos hidroxilo superficiales de la celulosa. Se consigue así la formación de enlaces covalentes en la interfase fibra – matriz.

Los grupos ácidos del MAPP, derivados de la apertura del anillo tras la esterificación, favorecen también la formación de enlaces hidrógeno con los grupos hidroxilo de la fibra, adhiriéndose aún más sobre la superficie de la fibra. La presencia de los grupos anhídrido en las cadenas del MAPP asemejan las energías superficiales de la matriz y de la fibra de refuerzo, permitiendo una buena mojabilidad de la fibra por el polímero. Así, una mejora en la mojabilidad provoca una mejora de la dispersión de las fibras dentro de la matriz polimérica y una mayor adhesión de ambas en la interfase. Como consecuencia de este hecho se mejora la transmisión de esfuerzos fibra-matriz en el material compuesto. Así, cuando se utiliza MAPP como agente de compatibilización pueden aumentar las resistencias mecánicas debido a una mayor adhesión, o mejor a la de la interfase, del refuerzo-matriz.

Los residuos lignocelulósicos derivados de la actividad agrícola son de gran interés porque representan una abundante, barata y amplia fuente de recursos renovables en todo el mundo, además de ser un buen sustitutivo de las fibras de madera. Dentro de la categoría de residuos agrícolas, el maíz puede ser considerado como uno de los más importantes en términos de producción, tal y como se puede observar en la tabla 1, que refleja la producción anual de residuos agrícolas en el mundo.

Tabla 1: Producción anual de residuos agrícolas en el mundo (Hurter, 1997)

Tipo de residuo agrícola	Toneladas métricas/año
Cereales	1.250.000.000
Maíz	750.000.000
Sorgo	152.000.000
Bagazo de caña de azúcar	75.000.000
Algodón	68.000.000
Total	2.295.000.000

Tal y como se observa en la tabla 1, el maíz representa más del 30% de los residuos agrícolas a nivel mundial. El incremento de la producción de biomasa de maíz es debido a la utilización de los granos de maíz para la producción de bioetanol. Además, en Europa y Estados Unidos, la mayoría de esos residuos simplemente se queman o se entierran *in situ* para reducir el riesgo de incendio.

El aprovechamiento integral de los residuos generados por la actividad agrícola de este tipo de cultivos, permite generar serrín, fibras mecánicas, termomecánicas, químico-termomecánicas, semiquímicas o químicas que, en todos los casos podrán ser utilizadas para la fabricación de materiales compuestos y, en los cuatro últimos también se podrán usar como fibras papeleras para la producción de diferentes tipos de papel.

En la presente Tesis, se presenta una alternativa a los materiales compuestos en base a una matriz polimérica reforzada con fibras naturales procedentes de biomasa de maíz. El estudio comporta la selección de la fibra refuerzo. Esta selección se ha efectuado, estudiando cuatro tipos de “fibras naturales” en base al tratamiento efectuado sobre la biomasa de maíz. La

selección del refuerzo ha recaído sobre una fibra obtenida mediante cocción semiquímica. Esta fibra genera una hoja de papel con elevadas propiedades de resistencia a tracción, lo que indica una excelente capacidad de enlace mediante enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals, sinónimo de buena capacidad de compatibilización mediante polipropileno maleizado.

La fibra semiquímica se ha caracterizado desde un punto de vista morfológico y mediante análisis térmico así como su polaridad superficial mediante la técnica de titulación coloidal.

De otra parte, se han caracterizado también la matriz de PP, el agente de compatibilización, MAPP, y las mezclas PP/MAPP derivadas de la aplicación del porcentaje de MAPP sobre el porcentaje de fibras de refuerzo.

Se han preparado materiales compuestos por extrusión, seguida de inyección, con y sin agente de acoplamiento y se ha procedido al estudio de sus propiedades a tracción, flexión e impacto. El estudio se ha realizado desde un punto de vista macromecánico y micromecánico en o que se refiere a la resistencia máxima a tracción y el módulo de Young. A partir de las propiedades micromecánicas del material compuesto al 40% se ha simulado el comportamiento de los materiales compuestos para los demás porcentajes de refuerzo. A partir de las propiedades micromecánicas a tracción se ha formulado una metodología para la determinación de la resistencia intrínseca a flexión.

Finalmente se ha procedido a la aplicación del material propuesto presentando tres productos claramente diferenciados, en concreto una librería-estantería, una papelerera para exteriores y un recipiente multiusos. Para ello se ha procedido en un primer momento al estudio conceptual de las propuestas, pasando posteriormente a realizar las diferentes alternativas de diseño y por último a realizar los cálculos necesarios para modificar y comprobar los diseños propuestos. Se han tenido en cuenta tres procesos productivos diferentes, en concreto la extrusión, el moldeo rotacional y la inyección en molde del material. En los dos primeros casos se han tenido en cuenta aspectos propios del diseño de

productos industriales como son por ejemplo los estudios técnicos, estético-formales, de mercado, de funciones, de uso y ergonómicos. En el último caso el estudio presentado se ha centrado casi exclusivamente en las especificaciones técnicas. En cualquier caso se presentan tres propuestas con diferentes valores añadidos presentes con anterioridad en los requerimientos iniciales.

Vistos los antecedentes y a fin y efecto de profundizar en el conocimiento de los materiales compuestos reforzados con fibras naturales, entre ellas las de alto rendimiento, se formula esta Tesis Doctoral. En ella se utilizarán fibras semiquímicas procedentes de biomasa de maíz como refuerzo, polipropileno homopolímero como matriz y polipropileno maleizado como agente de acoplamiento.

Las razones que justifican esta elección son las siguientes:

- La pasta semiquímica de maíz (CSF/CSP) es un material renovable y sin dificultad de aprovisionamiento debido a su uso como materia prima para la producción de bioetanol.
- La matriz termoplástica de polipropileno es un polímero versátil de amplio uso en las industrias de transformación de plástico y reciclable.
- El agente de acoplamiento es un producto recomendado por el proveedor y en principio óptimo para los objetivos de esta Tesis de obtener un material compuesto con unas propiedades físico-mecánicas óptimas. En conjunto se espera obtener un nuevo material, reciclable, susceptible de ser industrializado y ser competitivo desde un punto de vista económico y técnico.

1.2 Objetivos

Los objetivos del presente trabajo son:

- Obtener fibras susceptibles de ser utilizadas como refuerzo de matrices termoplásticas con rendimientos aceptables.
- Aplicación de las fibras, como refuerzo, en una matriz de polipropileno homopolímero, con y sin agente de acoplamiento.

- Evaluación de los parámetros macromecánicos de la fibra en el proceso de inyección.
- Evaluación de los parámetros micromecánicos del material compuesto.
- Estimar/evaluar las propiedades intrínsecas de las fibras.
- Modelar el comportamiento de los materiales compuestos para diferentes porcentajes de refuerzo.
- Evaluar la capacidad de los materiales compuestos versus los materiales compuestos fabricados con fibra de vidrio.
- Estudiar la concepción, diseño y aplicación de los materiales compuestos obtenidos en la fabricación de productos comerciales con valor añadido.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS Y ESTADO DEL ARTE

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS Y ESTADO DEL ARTE

2.1 Fibras procedentes de residuos agrícolas

Como se ha visto en el capítulo 1, las fibras procedentes de residuos agrícolas son mayoritariamente procedentes de cereales. En la tabla 2, se observan diferentes composiciones químicas (porcentajes en peso) de estos tipos de residuos. La composición química puede ser una información relevante cuando se trata de elegir una materia prima para un uso específico.

Tabla 2: Composición química de algunos residuos agrícolas (Rowell *et al.*, 1997; Won & Ahmed, 2004)

	Celulosa	Lignina	Pentosanos	Cenizas
Arroz	28 - 36	12 - 16	23 - 28	15 - 20
Trigo	29 - 35	16 - 21	26 - 32	4,5 - 9
Cebada	31 - 34	14 - 15	24 - 29	6 - 8
Avena	31 - 37	16 - 19	27 - 38	2 - 5
Bagazo caña de azúcar	32 - 44	19 - 24	27 - 32	1,5 - 5
Maíz	46 - 50	16 - 17	27 - 28	4,1
Coníferas	40 - 45	26 - 34	7 - 14	-
Fronosas	38 - 49	23 - 30	19 - 26	-

Tal y como se constata en la tabla anterior, la composición química de los diferentes residuos agrícolas es más o menos constante, mostrando un contenido en peso de celulosa del orden del 28-37%, un contenido en lignina del orden del 12-34%, un 23-38% en pentosanos y un contenido mineral que varía entre el 4 y el 9% exceptuando el residuo procedente de la paja de arroz, que se sitúa por encima de estos valores.

Cuando se plantea el aprovechamiento integral de un residuo agrícola como materia prima para la obtención de productos de valor añadido, uno de los principios a tener en cuenta es que a partir de este residuo no se generen subresiduos importantes en cuanto a volumen o peso se refiere (Anastas & Warner, 2000). En el caso más extremo se encontraría la producción de fibras blanqueadas de estos residuos agrícolas. Los procesos de cocción y blanqueo llevarían a la eliminación prácticamente total de los extractivos, cenizas, lignina y en gran parte de las hemicelulosas pudiendo resultar los rendimientos en el entorno del 30-40%.

Ello genera subresiduos comprendidos entre el 60 y 70% que puede generar dudas a la hora de plantear un proceso productivo en estas condiciones.

El maíz produce una gran cantidad de biomasa, aproximadamente un 50% en peso del total de la planta. Su cultivo genera una biomasa residual que fluctúa entre 20 y 30 Toneladas métricas por hectárea de cultivo (Geheeb & Herzog, 1910). A partir de estos residuos (que habitualmente son quemados o enterrados durante el proceso de arado), se puede obtener biomasa triturada de composición en tamaño, homogénea susceptible a ser transformada en serrín o fibras lignocelulósicas (pasta o pulpa).

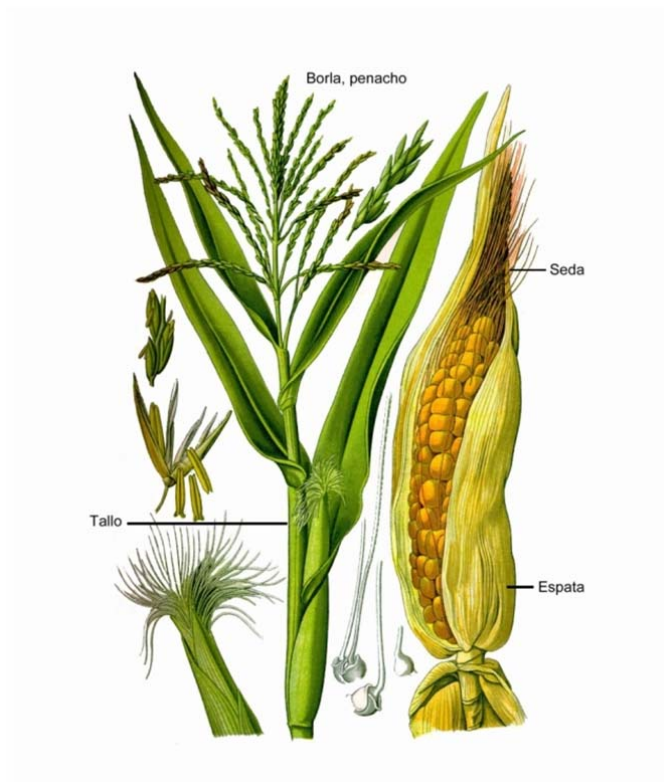


Figura 1: Partes principales de la planta de maíz (Geheeb & Herzog, 1910)

La biomasa de maíz procedente del aprovechamiento integral del residuo post-cosecha, es muy heterogénea, pero no presenta diferentes componentes. Tal y como se observa en la figura 1, la planta de maíz está compuesta por el penacho, el tallo, seda y la espata. Además, la mazorca

contiene en su interior un alma de soporte del grano de maíz que también forma parte del residuo post-cosecha, actualmente.

La presente tesis plantea el aprovechamiento integral de la biomasa de maíz, atendiendo al rendimiento final respecto al residuo inicial. En la literatura actual se encuentran trabajos donde el maíz, antes de ser tratado mediante un proceso de cocción, es desmedulado y deshojado, aprovechándose solamente la parte externa del tallo (donde se concentran las mejores fibras en cuanto a propiedades mecánicas). Eliminando estas partes, al final del proceso el rendimiento sobre peso inicial de biomasa es del orden del 25% debido a esta previa selección y al rendimiento de los tratamientos químicos durante la elaboración de la pulpa.

En la tabla 3 se observan las composiciones químicas de las diferentes partes de una planta de maíz, comparando una especie común con una variedad experimental híbrida.

Tabla 3: Composición química para las fracciones principales de biomasa de maíz (Byrd et al., 2006)

	Muestra A			Muestra B		
	Tallos	Hojas	Otros componentes	Tallos	Hojas	Otros componentes
En planta % (*)	60,6	25,3	14,1	69,7		30,3
Ceniza, % (**)	3,61	4,2	3,55	7,1	6,5	6,17
Soluble en agua caliente %						
(**)	10,9	12,4	10,1	30,8	15,4	19,4
Klason Lignina % (**)	20,1	17,4	11,7	21,6	17,5	14
Alcohol-Benceno extratos, %						
(**)	5,81	3,95	3,39	15,5	3,53	6,12

(*) % de materia sobre materia secada al aire

(**) En materia seca

En este caso se compara la especie común (A) con una variedad experimental, híbrida (B), que produce un alto rendimiento en grano con un tallo mucho más alto y por tanto genera más biomasa. Como se puede constatar en la tabla 3, el porcentaje en peso de los tallos oscila desde el 60% para la especie A hasta el 70% para la especie híbrida. Si se tiene en cuenta que el porcentaje en peso de la médula del tallo se encuentra en el entorno del 13%, la fracción “óptima” en fibras aprovechables se sitúa en el

intervalo 47 – 56% en peso. Por otra parte, se constata que la fracción correspondiente a las hojas y otros componentes (espata, penacho, sedas...) va desde casi un 30% para la especie híbrida hasta un 40% para la especie común. Por lo tanto, si el planteamiento del aprovechamiento de la biomasa de maíz no es integral, se genera de entrada un subresiduo que va desde el 44% hasta el 53% en peso. Si a partir de aquí se quiere obtener una pulpa blanqueada, el resultado sería que solamente un 25% en peso de la biomasa de maíz sería utilizado con un subresiduo del orden del 75%. Globalmente, teniendo en cuenta cada fracción, se observa que el contenido en cenizas de la especie común es inferior (3,80%) al contenido de la especie híbrida (6,85%). Por lo que respecta a sólidos solubles en agua caliente, se constata que la especie híbrida tiene un contenido claramente superior a la especie común. De otra parte, el análisis del porcentaje de lignina en peso muestra que los tallos contienen más lignina que las hojas y los otros componentes. Esto sucede tanto en el maíz común como en la especie híbrida. Si se pondera el porcentaje en peso de cada fracción con el porcentaje en lignina, se obtienen porcentajes en pesos globales muy similares, 18,23% y 19,83% para la especie común y la híbrida, respectivamente. Si solamente se aprovechan los tallos, se utiliza la fracción con mayor porcentaje de lignina.

En ambos casos se observa un mayor contenido de extractivos en el tallo, comparativamente con las hojas y otros componentes. Atendiendo a los datos de la tabla 3, el contenido medio en holocelulosa de la planta de maíz se situaría en el entorno del 70%, siendo algo inferior en el caso de la especie híbrida.

Por diferentes razones, la mayor parte de los trabajos publicados (Hunter, 2010) utilizan solamente el tallo desmedulado de la planta de maíz, sin las hojas y los otros componentes para la obtención del material fibroso, generalmente pasta química.

La tesis planteada se propone obtener fibras útiles y con valor añadido a partir del aprovechamiento integral de la biomasa de maíz. Dichas fibras serán utilizadas para la fabricación de materiales compuestos.

En principio, a partir de este residuo, es posible obtener cualquiera de los grandes bloques de pasta o fibras que se reflejan en la figura 2 (Flandez *et al.*, 2012).

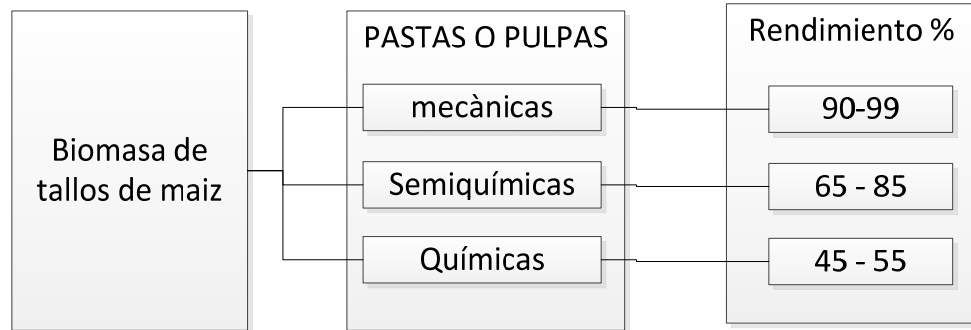


Figura 2: Potencial fibroso de la biomasa de maíz en función del tipo de procesado y rendimiento

Como puede suponerse, una clasificación estricta en función del rendimiento es difícil de establecer. Dentro de la gama de pastas mecánicas se pueden considerar por lo menos la pasta mecánica propiamente dicha con rendimientos cercanos al 99%, la termomecánica con rendimientos en el entorno del 95% y la químico-termomecánica en el entorno del 90%. Tanto la termomecánica como la químico-termomecánica precisan de un tratamiento de desfibrado con posterioridad al tratamiento térmico o químico-térmico, respectivamente. La frontera entre una semiquímica de alto rendimiento (85%) y una químico-termomecánica es difícil de establecer con claridad. En idéntico sentido puede afirmarse la diferencia entre una química de alto rendimiento y una semiquímica de bajo rendimiento. En todos los casos la proporción de extractivos, hemicelulosas y lignina irá disminuyendo a medida que aumente la agresividad del tratamiento.

2.2 Evolución de la composición química a lo ancho de la pared de la fibra

A medida que la agresividad del tratamiento aplicado a las fibras va en aumento, la composición química de éstas experimenta una variación, incrementando el porcentaje de los componentes que se encuentran más en el interior de la fibra. En la figura 3 se refleja esquemáticamente las diferentes capas de una fibra.

La fibra de maíz, al igual que las fibras madereras y las fibras procedentes de residuos agrícolas y forestales presentan una heterogeneidad considerable: distintos tipos de celulosa, hemicelulosas, ligninas y extractivos (ceras, grasas, etc.) pero sus principales componentes siguen siendo la celulosa, hemicelulosa y lignina (Lopez *et al.*, 2012a; Reixach *et al.*, 2013b).

La estructura de una fibra de maíz o de una fibra maderera puede asimilarse a la figura 3, donde W es el lumen, S_1 es la pared secundaria externa, S_2 es la pared secundaria media, S_3 es la pared secundaria interna, P es la pared primaria y M es la lámina media.

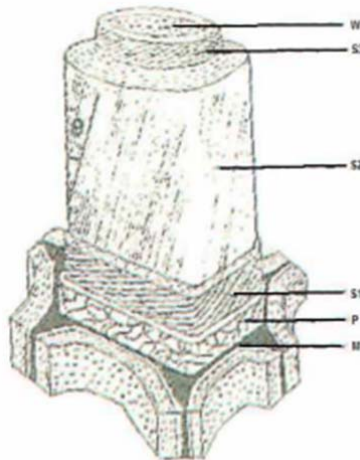


Figura 3: Representación esquemática de las capas de una fibra (Turrado *et al.*, 2008)

La primera de las capas que encontramos es la lámina media. Recibe este nombre porque rodea a la fibra y la separa de las demás. Su

componente principal es la lignina y es muy rígida. A continuación, y más hacia el interior, aparece la pared primaria. Se trata de una lámina muy delgada y con pocas macrofibras y cruzadas entre ellas. Su misión es la de proteger el interior de la fibra. Puede contener hasta un 50% de lignina. A continuación se encuentra la pared secundaria, que a su vez está constituida por tres capas (S_1 , S_2 y S_3). La más exterior es una pared muy delgada formada por microfibrillas en espiral, compuesta de hemicelulosas y lignina. Esta pared, así como la lámina media y la pared primaria no son aprovechables en la industria papelera debido a su alto contenido en lignina, muy difícil de separar de la celulosa. En este caso, al no separarse la lignina de la celulosa y estar situada hacia el interior, su contribución a la formación de enlaces de sus hidroxilos es prácticamente nula. La pared media es bastante ancha. Las microfibras (15-30 μ m de diámetro) están compuestas por microfibrillas (aproximadamente 0,5 μ m) y, a su vez, éstas están constituidas por nanofibras (3-100nm). Esta lámina está compuesta casi totalmente de celulosa, lo que la hace muy interesante para la industria papelera, pero no es muy efectiva para la formación de enlaces en el caso estudiado en esta tesis, ya que el agente MAPP difícilmente llegará a esta zona. La pared interna es muy delgada. Las microfibras son muy numerosas y están muy apretadas. Es prácticamente inaccesible en la formación de materiales compuestos. El MAPP es capaz de penetrar en la superficie interior de la pared secundaria y, por tanto de reaccionar con los grupos hidroxilos. Finalmente, en el interior de la fibra hay un canal llamado lumen, en el que puede situarse el agente de acoplamiento.

Como se puede constatar en la figura 4, la mayor parte de la lámina media está constituida por lignina, uno de los componentes principales. La lignina se caracteriza por ser menos reactiva como consecuencia de la presencia de grupos hidroxilos unidos a grupos aromáticos.

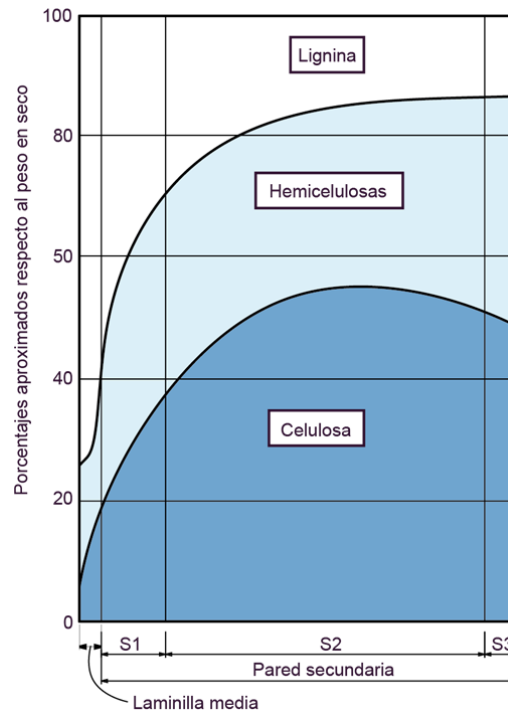


Figura 4: Composición química en función de la estructura de la fibra (Reixach *et al.*, 2013b)

En la figura anterior puede observarse la distribución a lo ancho de la fibra, de los diferentes componentes de ésta: celulosa, hemicelulosa y lignina. Así, el porcentaje de lignina va disminuyendo a medida que vamos hacia el interior de la fibra, y de manera muy rápida en la pared secundaria exterior, donde pasa de un 60% a cerca de un 30%, es decir, se reduce casi a la mitad. El contenido de celulosa va creciendo a medida que vamos hacia el interior de la fibra hasta llegar a un máximo aproximado del 50% en la pared secundaria media, a partir de la cual se presenta un ligero descenso. El porcentaje de celulosa pasa 20% en la parte exterior de la pared secundaria hasta un nivel superior al 40% en la parte interior de la pared secundaria interna. Finalmente, si contemplamos la fracción con posibilidades de formar enlaces, ésta va desde valores del 25% en la parte externa de la fibra, a un 70% al inicio de la pared S₂, llegando a un 85% en la parte interna de la fibra.

En lo anteriormente mencionado, deben también tenerse en presentes los anchos de las paredes que pueden o en la misma figura 4.

2.3 Fundamentos teóricos de materiales compuestos

La formulación de materiales compuestos de matriz plástica y refuerzos fibrosos puede obedecer a diferentes criterios, entre los cuales los de tipo técnico y económico deben tenerse en cuenta.

En general, las matrices plásticas presentan propiedades inferiores a los de los materiales compuestos y esta es una razón de tipo técnico muy poderosa. La de tipo económico deriva de que a medida que aumenta el porcentaje de refuerzo, el consumo de matriz plástica disminuye favoreciendo ello en muchos casos el balance económico del material compuesto respecto a la matriz.

En general la fabricación de materiales compuestos comportará una etapa de extrusión del material plástico y del refuerzo seguida de un proceso de inyección, termoformado o reextrusión para obtener el producto deseado. Puede suceder que el proceso de extrusión conduzca finalmente a la formación de un producto sencillo, como es el caso de la madera plástica mediante una sola etapa.

Un camino sencillo de análisis de materiales compuestos es hacerlo a través de la regla de las mezclas (Hull & Clyne, 1996). La regla de las mezclas general aplicada a la resistencia a tracción y al módulo de Young se puede expresar según las ecuaciones 1 y 2.

$$\sigma_t^c = \sigma_t^F \cdot V^F + (1 - V^F) \cdot \sigma_t^{m*} \quad (1)$$

$$E_t^c = E_t^F \cdot V^F + (1 - V^F) \cdot E_t^m \quad (2)$$

Donde:

σ_t^c = resistencia máxima a tracción

σ_t^F = resistencia intrínseca a tracción de la fibra

V^F = fracción en volumen de refuerzo sobre material compuesto

σ_t^{m*} = aportación de la matriz en la deformación del punto de rotura

E_t^c = módulo a tracción del material compuesto

E_t^F = módulo intrínseco a tracción de la fibra

E_t^m = módulo a tracción de la matriz

Estas formulaciones, fácilmente comprensibles, pueden clasificarse de ideales y la realidad está muy lejos, en general, de esta situación. Solamente en el caso de materiales compuestos en que el refuerzo está perfectamente alineado en el sentido del esfuerzo a que es sometido el material se observa un valor del coeficiente de $\sigma_t^F \cdot V^F$ y $E_t^F \cdot V^F$ próximo a la unidad.

La adaptación a la realidad requiere la definición de un factor de acoplamiento o compatibilidad del refuerzo para la resistencia a tracción, f_c , y un factor de eficacia para el refuerzo en el caso del módulo, η_e . Estos factores están comprendidos entre 0 y 1 dependiendo de la “eficacia” del refuerzo. Con ello, la definición de la regla de las mezclas modificada quedaría según las ecuaciones 2.3 y 2.4 (Espinach *et al.*, 2013; Fu & Lauke, 1996; Kalaprasad *et al.*, 1997; Lopez *et al.*, 2012a; Lopez *et al.*, 2012c; Sanadi *et al.*, 1994; Templeton, 1990; Vilaseca *et al.*, 2010).

$$\sigma_t^c = f_c \cdot \sigma_t^F \cdot V^F + (1 - V^F) \cdot \sigma_t^{m*} \quad (3)$$

$$E_t^c = \eta_e \cdot E_t^F \cdot V^F + (1 - V^F) \cdot E_t^m \quad (4)$$

A su vez, ambos factores pueden descomponerse según:

$$f_c = \chi_1 \cdot \chi_2 \quad (5)$$

$$\eta_e = \eta_o \cdot \eta_l \quad (6)$$

Donde:

f_c es el factor de acoplamiento

χ_1 es el factor de orientación

χ_2 es el factor de longitud e interfase

η_e es el factor de eficiencia

η_o es el factor de orientación

η_l es el factor de longitud

En general puede afirmarse que las propiedades físico-mecánicas de los materiales compuestos (Felix, 1993) formulados con matrices poliolefinicas y fibras naturales dependen de los factores enumerados a continuación:

1. Tipo de matriz.
2. Naturaleza del refuerzo.
3. Propiedades intrínsecas del refuerzo.
4. Porcentaje de refuerzo.
5. Grado de dispersión del refuerzo en la matriz.
6. Factor de orientación del refuerzo en el seno de la matriz.
7. Calidad de la interfase.
8. Relación de aspecto media de las fibras.

Entre las matrices derivadas del petróleo, las matrices poliolefinicas constituyen el núcleo principal para ser reforzadas con "fibras naturales". Ello es debido a que su temperatura de procesamiento permite la incorporación de este tipo de refuerzos. Esta temperatura puede situarse en el entorno de 200°C, como máximo, aunque es posible llegar a 220°C. En este caso el tiempo de procesamiento debe ser muy reducido.

Para facilitar su capacidad de procesado, las matrices deben presentar, a la temperatura de proceso, una buena fluidez. Ello facilita el proceso de extrusión con el refuerzo y que en la que es, generalmente, la segunda etapa del proceso, una fluidez aceptable sobretodo en porcentajes de refuerzo relativamente elevados. La fluidez de la matriz es importante, también, para que la matriz puede fluir y difundirse en la superficie del refuerzo (Mutje *et al.*, 2006a). Ello provoca en el caso de los refuerzos rugosos, valles y colinas, que se genere un anclaje mecánico entre la matriz y el refuerzo. En la tabla 4 se refleja el efecto, sobre la resistencia máxima a tracción para compuestos sin agente de acoplamiento, de la rugosidad del refuerzo.

Tabla 4: Resistencia y deformación máxima para compuestos de pasta mecánica y polipropileno (Lopez *et al.*, 2012c)

Porcentaje en peso (%)	Fracción en volumen	PP/SGW		
		σ_t^c (MPa)	ε_t^c (%)	σ_t^{m*} (MPa)
0	0	27,6 (0,5)	9,3 (0,2)	-
20	0,145	28,5 (0,2)	3,4 (0,0)	24,1
30	0,225	28,6 (0,4)	2,4 (0,2)	21,0
40	0,312	27,3 (0,7)	2,0 (0,1)	18,8
50	0,404	31,2 (1,3)	1,3 (1,0)	13,9

Tal y como se aprecia en la tabla 4, a medida que incrementa el porcentaje de refuerzo, el valor de la resistencia máxima a tracción es más o menos constante. Si la fibra tuviera una superficie lisa, el valor de resistencia máxima decaería incluso por debajo del valor de la matriz, pues el refuerzo se deslizaría sobre ella. Las valles y colinas que forman la superficie del refuerzo fibroso son las que, mediante anclaje totalmente físico, evitan que la resistencia del material compuesto decaiga por debajo de la matriz de polipropileno. El efecto del refuerzo también se puede observar en la deformación, pues las fibras son mucho menos deformables que el polipropileno. Como se puede constatar, las fibras deberían soportar el esfuerzo pero no hay una buena transmisión de esfuerzos fibra-matriz o, lo que es lo mismo, no hay una buena interfase. Asimismo, el valor de la aportación de la matriz a la resistencia a tracción (σ_t^{m*}) decrece con la deformación (Sanadi *et al.*, 1994).

En la tabla 5 se reflejan los valores del módulo de Young para compuestos de polipropileno reforzados con fibras procedentes de pasta mecánica de muela (SGW) sin agente de acoplamiento. Se observa un incremento lineal del módulo a medida que se incrementa el porcentaje de refuerzo.

Tabla 5: Módulo de Young para compuestos de SGW y polipropileno (Lopez *et al.*, 2012d)

PP/SGW			
Porcentaje en peso (%)	Fracción en volumen	E_t^c (GPa)	$(1-V^f) \cdot E_t^m$ (Gpa)
0	0	1,50 (0,15)	1,50
20	0,145	2,65 (0,10)	1,28
30	0,225	3,50 (0,10)	1,16
40	0,312	4,15 (0,10)	1,03
50	0,404	5,05 (0,10)	0,89

El módulo de Young es independiente de la calidad de la interfase (Karmaker & Youngquist, 1996) y solamente es función del porcentaje de refuerzo y de la dispersión de las fibras en el seno de la matriz (Felix, 1993).

También en la tabla 4 se puede constatar que la aportación de la matriz al módulo del material compuesto decrece linealmente a medida que aumenta el porcentaje de refuerzo.

Por lo que respecta a la naturaleza del refuerzo, como “fibras naturales” se pueden considerar por lo menos cuatro grandes tipos tal y como se ha visto en la introducción. Un primer tipo corresponde a los filamentos de plantas anuales entre los cuales cabe citar el lino, cáñamo, yute, sisal, curauá, abacá, etcétera. Estos filamentos pueden utilizarse directamente como refuerzo en matrices de polipropileno dado que su composición química superficial es sensible a la acción de los agentes de acoplamiento. No obstante, los filamentos de plantas anuales pueden ser tratados químicamente para incrementar su grado de interacción con los agentes de acoplamiento tipo MAPP y MAPE, con lo cual se incrementa su rendimiento sobre la resistencia a tracción manteniendo o perjudicando levemente su

influencia sobre el módulo de Young (Corrales *et al.*, 2007; Gironès *et al.*, 2011; Mutje *et al.*, 2006a; Mutje *et al.*, 2007; Pimenta *et al.*, 2008).

Tratamientos más agresivos, tipo semiquímico y químico, conducen a una disminución sustancial del rendimiento del refuerzo con escasas mejoras sobre la resistencia máxima a tracción del material compuesto. El módulo de Young, en cambio, se ve sustancialmente perjudicado en función del porcentaje de lignina eliminado. Aunque está ampliamente descrito que el efecto de la naturaleza del refuerzo (en este caso filamentos de plantas anuales) influye sobre la resistencia máxima a tracción del material compuesto, la experiencia del grupo LEPAMAP pone de manifiesto que hay otros factores que influyen en ello. Así, además de la naturaleza del refuerzo, la calidad de la interfase juega el papel principal. Como calidad de interfase debe entenderse la calidad de los “enlaces” entre refuerzo y matriz y el número de “enlaces” que se establecen por unidad de volumen (Marais & Wagberg, 2012).

Un segundo gran grupo de refuerzos está constituido por las fibras madereras que pueden presentarse con una gran amplitud de rendimiento respecto a la materia prima de la cual procede. Fibras mecánicas, termomecánicas, químico-termomecánicas, semiquímicas y químicas. En general, este tipo de refuerzos generan en el material compuesto de resistencias máximas a tracción del mismo orden que los filamentos de plantas anuales debido a la influencia que ejercen los tres tipos de factores en la interfase fibra – matriz (naturaleza, calidad de los “enlaces” y número de “enlaces” por unidad de volumen) (Lopez *et al.*, 2012c). En cambio, la rigidez o módulo de Young del material compuesto suele ser inferior a la que ejercen los filamentos de plantas anuales debido a su naturaleza (Girones *et al.*, 2007; Mendez *et al.*, 2007; Oksman Niska *et al.*, 2008).

Por lo que respecta a las fibras recicladas, generalmente con una composición de fibras madereras muy heterogéneas los resultados obtenidos suelen ser inferiores a las de las fibras madereras vírgenes pero claramente influenciadas por la heterogeneidad de su composición. Ello tanto en lo que se refiere a la resistencia a tracción como al módulo de Young.

Teóricamente, las fibras procedentes de residuos agrícolas, por su naturaleza, generan propiedades inferiores a las de las fibras madereras, tanto en la resistencia máxima a tracción como en el módulo, aunque cabe considerar el tipo de fibras fruto de sus procesos de obtención; desde fibras mecánicas a fibras químicas (El Mansouri *et al.*, 2012; Flandez *et al.*, 2012; Rodríguez *et al.*, 2010).

En resumen, la naturaleza del refuerzo, en sí misma, tiene poca influencia sobre la resistencia máxima a tracción, dependiente ésta sobretodo de la interfase. De otra parte, su influencia sobre el módulo de Young depende más del tratamiento de obtención que de su naturaleza.

Por lo que respecta a las propiedades intrínsecas del refuerzo, de los cuatro tipos de “fibras naturales” comentados anteriormente, los filamentos son las únicas que permiten su evaluación de un modo directo (resistencia a tracción y módulo en la máquina universal de ensayos) (Cañigüeral *et al.*, 2009; Doan *et al.*, 2006; Vallejos *et al.*, 2006). Las fibras madereras, recicladas y procedentes de residuos agroforestales, a causa de su morfología, no permiten una evaluación por ningún método físico. No obstante, la evaluación de los filamentos en la máquina universal no genera un valor representativo de la resistencia intrínseca a tracción y del módulo de Young ya que durante el proceso de extrusión e inyección, la fibra padece transformaciones morfológicas significativas. En consecuencia, la evaluación de las propiedades micromecánicas a través de la evaluación macromecánica conduce a errores muy significativos en el momento de aplicar la regla de las mezclas. Como se verá más adelante, la metodología de Bowyer-Bader y el modelo de Kelly – Tyson (Bowyer & Bader, 1972; Kelly & Tyson, 1965; Mutje *et al.*, 2007; Vallejos *et al.*, 2012) permite determinar la resistencia intrínseca a tracción del refuerzo. Por otro lado, mediante el modelo de Hirsch (Hirsch, 1962; Kalaprasad *et al.*, 1997; Lopez *et al.*, 2012c) es posible determinar el módulo intrínseco a tracción. Estas metodologías permiten determinar las propiedades intrínsecas de las “fibras naturales” estrictamente en función de su capacidad de refuerzo y de la generación de

rigidez en el material compuesto, evitando las subjetividades típicas producto del análisis del refuerzo fuera de su medio.

De acuerdo con la regla de las mezclas modificada, el incremento del porcentaje de refuerzo genera un incremento lineal en las propiedades a tracción siempre y cuando exista una buena interfase fibra-matriz.

De otra parte, el grado de dispersión también es un factor decisivo para asegurar un incremento de propiedades significativo en los materiales compuestos. Para asegurar una buena dispersión, las fibras deben tener poca capacidad de crear puentes de hidrógeno entre sí, puesto que de lo contrario, las fibras quedarían “enlazadas” formando haces de fibra. Este es el caso de fibras madereras tipo pasta mecánica, termomecánica, químico-termomecánica y algunas semiquímicas. La presencia de cantidades significativas de lignina garantiza una fácil y buena dispersión.

El factor de orientación, χ_1 , es un factor experimental cuyo valor está comprendido entre 0 y 1. Concretamente, el factor de orientación se corresponde con la unidad para fibras perfectamente alineadas, 3/8 para una configuración aleatoria sobre un plano bidimensional y 1/5 para una orientación aleatoria en un espacio tridimensional (Vilaseca *et al.*, 2010).

En los materiales compuestos por inyección es difícil determinar el factor de orientación de las fibras porque depende de la geometría del molde, las condiciones de procesado y la composición del material. La evaluación del factor de orientación en materiales compuestos inyectados, es una tarea ardua y difícil dado que las fibras presentan orientaciones diferentes según su posición en el material compuesto. En la bibliografía se encuentra que generalmente hay tres regiones en los materiales inyectados: capa *skin*, *shell* y *core* (Templeton, 1990). La capa *skin* se encuentra en el borde del molde, y consiste en una fina capa de fibras que o bien no siguen ningún patrón de orientación o bien están orientadas en el sentido del flujo de inyección, dependiendo de las dimensiones del molde. Justo debajo de la capa *skin*, se encuentra la capa *shell*, que está orientada en el sentido del flujo.

Finalmente, la capa *core* orienta las fibras perpendicularmente al flujo. La figura 5 se refleja un esquema de las diferentes regiones.

Los elementos fluidos siguen la dirección del flujo y desaceleran a medida que se aproximan al molde, colocándose así perpendicularmente al flujo de inyección (Fig. 5).

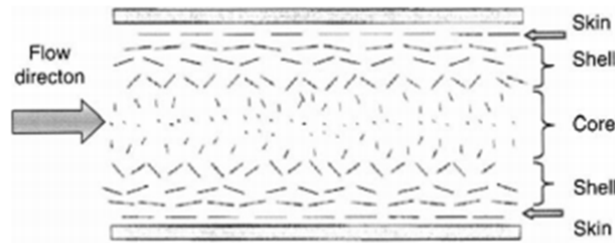


Figura 5: Distribución de *core*, *skin* y *shell* en el material compuesto (Vilaseca *et al.*, 2010)

Así pues, el coeficiente de orientación, media ponderada de la orientación de las fibras en las diferentes capas, representa cómo la orientación de las fibras afecta al efecto reforzante de éstas.

En materiales compuestos de fibra corta, el factor de longitud e interfase (χ_2) se puede calcular de acuerdo con las ecuaciones 7 y 8 (Fu & Lauke, 1996):

$$\chi_2 = \frac{L^F}{2 \cdot L_C^F} \text{ para } L^F < L_C^F \quad (7)$$

$$\chi_2 = 1 - \frac{L^F}{2 \cdot L_C^F} \text{ para } L^F \geq L_C^F \quad (8)$$

Donde L^F es la longitud de fibra dentro del material compuesto y L_C^F es la longitud crítica de la fibra.

Para un material compuesto reforzado con fibras uniformemente repartidas y alineadas de forma que su longitud se encuentra paralela a la dirección de las fuerzas (Fig. 6), el material compuesto ofrece las condiciones

óptimas de transmisión de esfuerzos bajo carga longitudinal, considerando la fibra un cilindro perfecto y orientado.

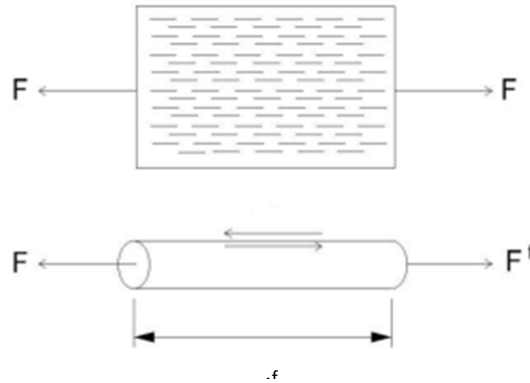


Figura 6: Material compuesto con las fibras orientadas uniaxialmente (Hull & Clyne, 1996)

Considerando la fibra de la figura anterior, las fuerzas que actúan sobre ella son:

$$F_I = \frac{\tau \cdot \pi \cdot d^f \cdot L^f}{2} \quad (9)$$

$$F_t^F = \frac{\sigma_t^F \cdot \pi \cdot d^{f2}}{4} \quad (10)$$

Donde F_I es la fuerza transmitida por la matriz en la interfase y F_t^F es la fuerza soportada por la fibra.

En condiciones de equilibrio, la fuerza soportada por la fibra en la zona de transferencia es igual a la carga de corte en la zona de interfase.

$$F_I = F_t^F \quad (11)$$

$$\frac{\tau \cdot \pi \cdot d^f \cdot L^f}{2} = \frac{\sigma_t^F \cdot \pi \cdot d^{f2}}{4} \quad (12)$$

En este caso, L^f se convierte en la longitud crítica (L_c^f). En la zona de inicio de rotura del material compuesto, los elementos que mantienen unida la matriz son las fibras de refuerzo. Si la longitud de las fibras es lo suficientemente larga para permanecer unida a las dos zonas de la matriz separada por la grieta microscópica donde se inicia la rotura, el compuesto podrá soportar la carga. Por otro lado, si la longitud de la fibra no permite el suficiente anclaje en las paredes de la fibra, ésta será arrancada. El concepto de la longitud crítica está relacionado con este fenómeno y se define como la mínima longitud que puede tener la fibra a partir de la cual no tiene suficiente anclaje en la matriz, y ante esfuerzos pequeños se arrancará.

$$L_c^F = \frac{d^F \sigma_t^F}{2\tau} \quad (13)$$

La longitud crítica de la fibra está relacionada con su diámetro; para una misma longitud de fibra, cuanto mayor sea su diámetro, más superficie de contacto ofrece y mayor es la posibilidad de anclaje que puede ofrecer a la matriz ante el esfuerzo de tracción, y consecuentemente, mayor será su longitud crítica.

Según los criterios del modelo de Kelly-Tyson (Kelly & Tyson, 1965), se asume que no se produce rotura de enlaces entre matriz y fibra, no hay vacíos presentes en el compuesto y las propiedades de la matriz dentro del compuesto son iguales que las de la matriz sin reforzar. También considera que los esfuerzos experimentados por las fibras sobre la carga axial son despreciables al final de la fibra, y crecen significativamente a través de su longitud hasta el centro de la fibra, llegando a un altiplano cuando la distancia es $L_c^F/2$ (Fig. 7).

Tal como se observa en la figura 7, las fibras con una longitud por debajo de la crítica no pueden estar plenamente bajo carga al contrario de las fibras de longitud igual o superior a L_c^F . Una fibra de longitud subcrítica no realiza una contribución significativa a la carga del compuesto, pues se desprenderá de la matriz antes que ella pueda dar la máxima carga.

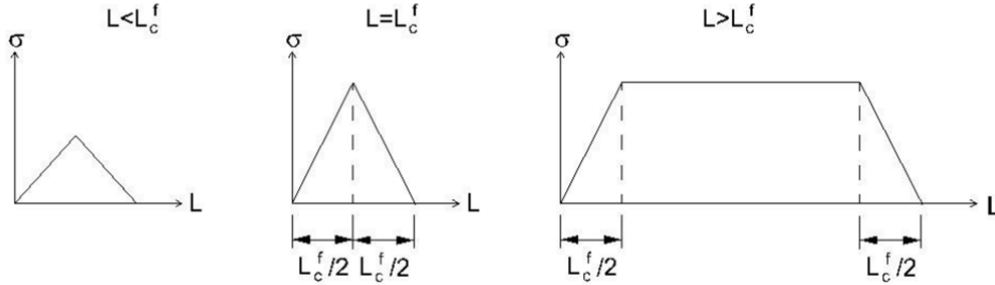


Figura 7: Representación de los esfuerzos sobre la fibra en función de su longitud (Kelly & Tyson, 1965)

Una fibra con longitud igual a la crítica puede transmitir la máxima fuerza, pero sólo en un punto muy pequeño y focalizado en la parte central, y una fibra supercrítica tiene proporcionalmente una longitud de fibra mayor que puede transmitir la máxima carga y contribuye mejor que una fibra con longitud crítica.

Si se sustituye el valor de L_c^F de la ecuación 2.9 en las ecuaciones 2.7 y 2.8, es posible determinar la tensión interfacial (τ), ecuaciones 14 y 15:

$$\tau = \chi_2 \cdot \frac{d^F \sigma_t^F}{L^F} \text{ para } L^F < L_c^F \quad (14)$$

$$\tau = \frac{d^F \sigma_t^F}{4 \cdot L^F \cdot (1 - \chi_2)} \text{ para } L^F \geq L_c^F \quad (15)$$

Generalmente, se acepta que L_c^F es un buen indicador de la eficacia en la transmisión de esfuerzos en la interfase fibra – matriz. Cuando se aplica una carga, la tensión sobre la fibra aumenta y ésta se fragmenta en los puntos donde se alcanza su resistencia máxima (σ_t^F). Este proceso de fragmentación persiste mientras la carga aplicada aumente. En algunos puntos, los fragmentos de fibra devienen tan cortos que la carga transferida a la fibra no es lo suficientemente elevada como para causar ninguna otra fragmentación. La naturaleza aleatoria de la fragmentación de la fibra resulta en una distribución de longitudes de fibra en el intervalo $L_c^F/2 \leq L^F \leq L_c^F$ (Hull

& Clyne, 1996). Por lo tanto, dentro del material compuesto también se pueden encontrar fibras de longitud inferior a la longitud crítica.

2.4 Modelización de los materiales compuestos

2.4.1 Ecuación de Kelly – Tyson

En materiales compuestos, la resistencia a tracción se puede determinar a partir de la regla de las mezclas modificada (ec. 16).

$$\sigma_t^c = f_c \cdot \sigma_t^F \cdot V^F + (1 - V^F) \cdot \sigma_t^{m*} \quad (16)$$

De acuerdo con Fu y Lauke (1996), f_c se puede expresar como el producto del factor de orientación de fibra (χ_1) y el factor de longitud de fibra e interfase fibra-matriz (χ_2). El factor de compatibilidad da cuenta de la eficacia del refuerzo en el seno del material compuesto. Valores próximos a la unidad corresponden a la máxima capacidad de refuerzo.

Kelly y Tyson (1965) desarrollaron una ecuación (17) para la predicción de la resistencia máxima a tracción de un material compuesto reforzado con fibras discontinuas y alineadas.

$$\sigma_t^c = \left(\sum_i \left[\frac{\tau_i^F V_i^F}{d^F} \right] + \sum_j \left[\left(\sigma_t^F \cdot V_j^F \cdot \left(1 - \frac{\sigma_t^F d^F}{4\tau_j^F} \right) \right) \right] \right) + (1 - V^F) \sigma_t^{m*} \quad (17)$$

Este modelo se puede simplificar como $\sigma_t^c = (X + Y) + Z$, donde:

$$X = \sum_i \left[\frac{\tau_i^F V_i^F}{d^F} \right] \quad \text{Contribución subcrítica}$$

$$Y = \sum_j \left[\left(\sigma_t^F \cdot V_j^F \cdot \left(1 - \frac{\sigma_t^F d^F}{4\tau_j^F} \right) \right) \right] \quad \text{Contribución supercrítica}$$

$$Z = (1 - V^F)\sigma_t^{m*}$$

Tanto la contribución subcrítica como la supercrítica, siempre en referencia a una longitud crítica de fibra.

2.4.2 Ecuación de Bowyer y Bader

El modelo de Kelly-Tyson (1965) considera que todas las fibras están alineadas en la dirección en la que se aplica la carga, de forma que la ecuación no se puede integrar para dar un factor que tenga en cuenta la compleja orientación de fibra en la mayoría de los compuestos termoplásticos.

Una solución habitual a este problema es ajustar los datos experimentales utilizando un simple factor de orientación numérico (χ_1). Bowyer y Bader (1972) extendieron el concepto original de Kelly-Tyson para modelizar una curva esfuerzo-deformación de un material compuesto antes de la ruptura. La base de su argumento fue que para cualquier valor de la deformación (ϵ_c^c) existe una longitud crítica de fibra $L_c = \sigma_f \cdot d/2\tau$. Las fibra más cortas que L_c aportan un esfuerzo = $L \cdot \tau/d$ y las fibras más largas que L_c aportan un esfuerzo = $L_c E_f \epsilon_c (1 - (E_f \epsilon_c d/4L\tau))$. El esfuerzo del material compuesto para cualquier valor de deformación viene dado por la ecuación 18:

$$\sigma_t^c = \chi_1 \left(\sum_i \left[\frac{\tau_i^F V_i^F}{d^F} \right] + \sum_j \left[\left(\sigma_t^F \cdot V_j^F \cdot \left(1 - \frac{\sigma_t^F d^F}{4\tau_j^F} \right) \right) \right] \right) + (1 - V^F) E_m \epsilon_c \quad (18)$$

En la ecuación anterior, existen tres incógnitas: el factor de orientación, la tensión interfacial y la resistencia intrínseca a tracción de la fibra. Bowyer y Bader estimaron que la resistencia intrínseca a tracción de la fibra se puede aproximar al producto del módulo intrínseco a tracción de la fibra en la región elástica por la deformación del material compuesto en el punto de rotura. Además, Bowyer y Bader establecieron un sistema mediante el cual, a partir de la curva esfuerzo-deformación del material compuesto

(Fig.8) y seleccionando dos valores de esfuerzo (σ_{t1}^c y σ_{t2}^c) a dos deformaciones diferentes (ϵ_{t1}^c y ϵ_{t2}^c), era posible resolver el problema.

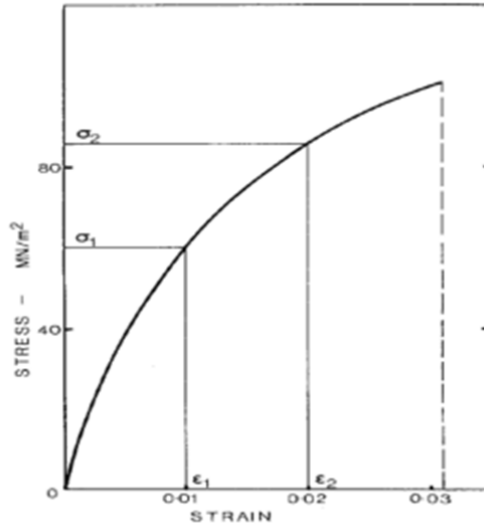


Figura 8: Curva típica esfuerzo-deformación de un material compuesto (Vallejos, 2006)

Bowyer y Bader calcularon la contribución de la matriz “Z” a partir de la determinación, por separado, del módulo elástico de la matriz. El valor “Z” se utiliza para calcular la relación R de la contribución de la fibra para las dos deformaciones estudiadas:

$$R = \frac{\sigma_1 - Z_1}{\sigma_2 - Z_2} \quad (19)$$

$$R^* = \frac{X_1 + Y_1}{X_2 + Y_2} \quad (20)$$

Se utiliza la ecuación anterior con un valor propuesto de τ para calcular la relación R^* , el valor teórico de R. En este punto las relaciones R y R^* son independientes de χ_1 . Se ajusta entonces el valor de τ hasta que $R^* = R$, y

este valor es utilizado en la ecuación de Bowyer - Bader para obtener el valor de χ_1 (que se supone el mismo para los dos valores de deformación).

Como en todo modelo, se deben tener presentes las suposiciones que nos permiten llegar hasta él:

- La transferencia de esfuerzos a través de la interfase aumenta linealmente desde los extremos de la fibra hasta un valor máximo en el centro de ésta.
- No se produce desunión entre la fibra y la matriz.
- Se debe aplicar un coeficiente de corrección χ_1 o χ_2 para tener en cuenta las fibras que no están orientadas en dirección de la carga.
- El factor χ_1 es independiente de la deformación e igual para cualquier longitud de fibra.
- Las propiedades de la matriz del material compuesto son las mismas que las del plástico no reforzado.
- Se conoce el módulo intrínseco de la fibra (que puede diferir de los valores encontrados en la bibliografía o incluso de las medidas realizadas en las fibras utilizadas para producir las probetas).
- τ es independiente del ángulo en el que se aplica la carga.
- El diámetro de las fibras es único (monodisperso).
- Las curvas esfuerzo-deformación tanto de la fibra como de la matriz son lineales.

Este método presenta un enorme atractivo debido a que utiliza datos que se pueden obtener de forma relativamente sencilla a partir de ensayos mecánicos estándar de materiales compuestos y sólo requiere una determinación extra de la distribución de longitudes de fibra, herramienta por otro lado habitual en quien trabaja con materiales compuestos con fibras discontinuas. En el momento de la publicación del trabajo original de Bowyer y Bader, este método era algo tedioso debido a la limitada velocidad de cálculo de las computadoras disponibles, sin embargo, actualmente, las ecuaciones mostradas anteriormente se pueden resolver

fácilmente en cualquier hoja de cálculo, de forma que τ y χ_1 se pueden obtener en poco tiempo.

En el análisis original, se suponía que la contribución de la matriz al esfuerzo se podía determinar a partir de la rigidez de la matriz y de la deformación del material compuesto. Sin embargo, es de sobras conocido que la curva esfuerzo-deformación de la mayoría de termoplásticos no es lineal, incluso a pequeñas deformaciones. Se puede aumentar la precisión de este análisis midiendo el esfuerzo real de la matriz para los valores de deformación elegidos o, de forma más práctica, ajustando la curva esfuerzo deformación a un polinomio.

2.4.3 Modelo de Hirsch

Hirsch (1962) desarrolló un modelo para la predicción del módulo elástico de los materiales compuestos que se basa en una combinación ponderada de los modelos de la regla de las mezcla en serie y paralelo. La ecuación de Hirsch puede expresarse como:

$$E_t^c = \beta \cdot (E_t^F \cdot V^F + E_t^m \cdot (1 - V^F)) + (1 - \beta) \cdot \frac{E_t^F \cdot E_t^m}{E_t^m \cdot V^F + E_t^F \cdot (1 - V^F)} \quad (21)$$

En la que β es un coeficiente empírico. Se supone que el factor que controla β es principalmente la orientación de las fibras, aunque también intervienen otros factores como la longitud de fibra y la amplificación de los esfuerzos en los extremos del refuerzo. Este factor puede aproximarse según abundante literatura a 0,4.

Conocido ya el valor de E_t^F , basta con aplicar la ecuación usada en la regla de las mezclas para determinar ese valor. Así pues, usando la ecuación 4, mostrada anteriormente, es posible determinar un valor de factor de eficacia para porcentaje de refuerzo, tanto para compuestos con agente de acoplamiento o sin él.

$$E_t^c - (1 - V^F) \cdot E_t^m = \eta_e \cdot E_t^F \cdot V^F \quad (22)$$

El factor de eficacia puede expresarse como el producto del factor de orientación y el factor de longitud, η_o y η_l , respectivamente. Sabiendo la longitud y el diámetro de las fibras, el factor de longitud se puede calcular mediante el modelo de Cox – Krenschel (Cox, 1952; Krenschel, 1964). Este valor viene definido por la expresión:

$$\eta_l = 1 - \frac{\tan\left(\frac{\beta \cdot L^F}{2}\right)}{\left(\frac{\beta \cdot L^F}{2}\right)} \quad (23)$$

Anteriormente el valor de β se ha aproximado a 0,4 debido a que en la literatura así se encuentra. Esta aproximación es válida para calcular el resto de valores y así poder proceder con el análisis micromecánico del módulo a tracción. Ahora bien, existe una expresión para calcular el factor de eficiencia, la cual se refleja en la ecuación 24.

$$\beta = \frac{1}{r} \cdot \sqrt{\frac{E_t^m}{E_t^F \cdot (1 - \nu) \cdot \ln \sqrt{\frac{\pi}{4 \cdot V^F}}}} \quad (24)$$

Donde,

$r =$ radio de la fibra

$\nu =$ coeficiente de Poisson, aproximable a 0,36 en el caso del polipropileno

Puesto que $\eta_e = \eta_o \cdot \eta_l$ y que los valores del factor de eficacia y del factor de longitud son conocidos, se puede proceder con el cálculo del factor de orientación.

Para concluir el análisis micromecánico del módulo a tracción, cabe calcular el ángulo (α) de orientación de las fibras, cuyo cálculo es posible mediante la ecuación 25, involucrando al coeficiente de Poisson y al factor de orientación.

$$\eta_o = \frac{\sin \alpha}{\alpha} \left(\frac{3 - \nu}{4} \cdot \frac{\sin \alpha}{\alpha} + \frac{1 + \nu}{4} \cdot \frac{\sin(3\alpha)}{3\alpha} \right) \quad (25)$$

2.4.4 Modelo de Tsai – Pagano

Es comúnmente sabido que la relación de aspecto juega un papel importante en las propiedades mecánicas finales de los materiales compuestos. Mientras que el modelo de Hirsch no incorpora la relación entre longitud y diámetro de las fibras en sus ecuaciones, el modelo de Tsai – Pagano (Halpin, 1969; Halpin & Pagano, 1969; Halpin & Tsai, 1969) sí lo hace y, además, permite calcular el módulo intrínseco a tracción de las fibras. Éste viene dado por la ecuación 26.

$$E_t^c = \frac{3}{8} E^{11} + \frac{5}{8} E^{22} \quad (26)$$

Donde E^{11} y E^{22} son el módulo elástico longitudinal y transversal respectivamente, y se calculan con las ecuaciones de Halpin – Tsai.

$$E^{11} = \frac{1 + 2 \cdot (l^f/d^f) \cdot \eta_l \cdot V^f}{1 - \eta_l \cdot V^f} \cdot E_t^m \quad (27)$$

$$E^{22} = \frac{1 + 2 \cdot \eta_t \cdot V^f}{1 - \eta_t \cdot V^f} \cdot E_t^m \quad (28)$$

Donde η_l y η_t vienen dados por las ecuaciones 29 y 30.

$$\eta_l = \frac{(E_t^F/E_t^m) - 1}{(E_t^F/E_t^m) + 2 \cdot (l^f/d^f)} \quad (29)$$

$$\eta_t = \frac{(E_t^F/E_t^m) - 1}{(E_t^F/E_t^m) + 2} \quad (30)$$

Así pues, a partir del modelo de Tsai – Pagano es posible calcular un valor de módulo intrínseco a tracción para cada porcentaje de refuerzo, teniendo en cuenta el diámetro y la longitud de la fibra.

2.5 Diseño, concepción y cálculo para la aplicación industrial de los materiales compuestos

El material propuesto ofrece múltiples posibilidades para ser utilizado en una ingente cantidad de productos. En este sentido se presentan en el capítulo 4 una serie de ejemplos, aplicaciones del material a diferentes productos industriales. Se han escogido una serie de tipologías de producto diferenciadas entre sí para demostrar su viabilidad en diferentes campos. Los ejemplos propuestos conciernen a una librería-estantería, una papelera y un recipiente multifunción.

Para ello se ha recurrido a los dictados propios del diseño industrial debido a que éste es un factor importante para conseguir el lanzamiento de productos industriales con atributos diferenciadores que permitan dar valor al mismo, generando ventajas competitivas. El proceso de diseño de producto está interrelacionado directamente con las actividades de ingeniería de producto y marketing, desde la óptica del desarrollo de producto. Las actividades que conducen a la definición de un producto se articulan en un proyecto, es por ello que es necesario seguir un método, procedimientos y técnicas que permitan, partiendo de una premisa, dar respuesta de manera racional a soluciones formales adaptadas a las necesidades técnicas, de mercado, ergonómica, de uso, funcionales, y estéticas.

El proceso de diseño es de tipo heurístico, es decir, de descubrimiento gradual y sigue un camino de tipo secuencial en el planteamiento de sus actuaciones (Daly *et al.*, 2012). Este planteamiento se ha venido realizando tradicionalmente en serie, de manera consecutiva (aplicación de ingeniería secuencial). Actualmente se da más una línea de actuación encaminada al planteamiento en paralelo (ingeniería simultánea). El lenguaje de la industria es técnico, es científico, es el lenguaje igualmente del diseño de productos, pero a éste deben añadirse otros lenguajes, relacionados con la visión humanista propia del proceso creativo. Aspectos como los culturales, las emociones, los sentimientos, la psicología de las personas, deben tenerse en cuenta.

El proceso de diseño atiende de manera imprescindible dos factores:

A) El concepto de producto. Se define según los siguientes apartados:

- Público objetivo: grupo de usuarios – consumidores a quien va destinado el producto.
- Beneficios para el consumidor: funciones que espera el consumidor del producto así como las necesidades físicas, simbólicas, sociológicas y psicológicas que debe cubrir.
- Categoría de productos: segmento de posicionamiento.
- Momentos de consumo: cómo y dónde se utiliza el producto así como en qué lugar y de qué manera se compra.
- Nivel de precios: rango de precios donde se sitúa el producto.
- Identificación: con el resto de productos de la gama.

En ocasiones, se indica si debe seguir una identidad de marca concreta, o si su configuración debe identificarse con otros productos de la empresa a través de su configuración, o por su gama de diseño.

B) La especificación de producto y diseño. Efectuada generalmente por el área de ingeniería de producto y que normalmente sufre modificaciones durante el proceso.

A continuación se destacan los parámetros considerados más importantes en una especificación de diseño (Srinivasan *et al.*, 2012).

A nivel económico:

- Número de unidades a fabricar.
- Ciclo de vida en producción.
- Costes, inversiones y tiempos de vuelta de la inversión
- Tiempo de desarrollo.

En relación al mercado:

- Público objetivo.
- Definición de funciones, básicas, principales y secundarias.
- Definición de la gama.
- Nivel de precios y posicionamiento
- Características funcionales y nivel de prestaciones.
- Marcas y productos competidores directos y relacionados.
- Gama de productos, versiones y complementos.
- Canales de distribución.
- Envase y el embalaje.
- Definición de modelos y versiones, nombre y código comercial.

En relación a la forma:

- Referencias de tendencias de diseño y estilo.
- Recomendaciones estéticas.
- Personalidad y carácter.

- Consideraciones ergonómicas.
- Consideraciones de uso y ámbitos de uso.
- Necesidades y expectativas de los usuarios.

A nivel técnico:

- Dimensiones y peso.
- Definición de mandos y controles que debe incorporar el producto.
- Componentes internos.
- Materiales y posibles procesos productivos.

En los casos presentados los aspectos económicos no se han tenido en cuenta ya que los procesos de fabricación son los mismos que con otros materiales y el coste del material propuesto ya está indicado en otros capítulos.

2.5.1 Aspectos generales del diseño

Un objeto bien diseñado genera ventajas competitivas respecto a otros productos de calidad y prestaciones análogas. Por ello, es conveniente considerar las necesidades y preferencias de los usuarios potenciales, explicando las características funcionales que exige el usuario, analizando cómo y bajo qué condiciones se utilizan otros productos similares y de esta manera proponer las características que debería reunir el producto propuesto.

La primera fase del método proyectual en el diseño de productos reside en la búsqueda de información y posterior análisis de ésta. Puede ser de interés efectuar encuestas a usuarios, para detectar aspectos no valorados. En ocasiones se efectúan este tipo de acciones para poder apreciar tendencias, necesidades, o expectativas. Es importante tener en cuenta la información de los consumidores.

2.5.2 Estudios de mercado

En muchos casos se realiza un análisis del desarrollo histórico del producto, con el fin de extraer datos para un desarrollo nuevo. Se pretende con ello conocer la tipología de producto sobre la que se trabaja, identificando: su origen, evolución y tendencias de desarrollo pasado.

Srinivasan et al. (2012) sugieren establecer el mercado al cual se dirigirá el producto, no solo considerando al “usuario final”, sino a cada uno de los eslabones que componen la cadena de la demanda para el producto.

- Usuario consumidor del producto: descripción general del usuario, incluyendo la identificación de necesidades y expectativas, las cualidades más valoradas, las condiciones de uso y mal uso para el producto, los factores para la decisión de compra, etc.
- Canales de distribución: políticas de distribución definidas por la empresa, y las condiciones generales del mercado.
- Comunicación, punto de promoción y venta: comunicación y presentación de la empresa, material promocional, información al usuario (folleto, manual de instrucciones, mantenimiento, etc.)
- Nivel de precio: posicionamiento frente a la competencia y distribución esperada de atributos de diferenciación.

2.5.3 Estudio técnico

Corresponde al análisis de la estructura y sus componentes. La estructura se refiere al conjunto de partes de un producto o proceso, distribuidas y vinculadas de tal manera que forman un todo. Los componentes o partes son una porción del todo, de la estructura, cada uno de los aspectos que pueden considerarse en un producto.

En el análisis estructural se observan los diferentes componentes, se comprende cómo están distribuidos y cómo se relacionan, además del material en que están fabricados y qué procesos se han utilizado para su

fabricación. Muestra la organización de las partes, el conjunto de piezas que interactúan para cumplir con la función para la que el producto ha sido diseñado. Para analizar un producto es necesario familiarizarse con él, se debe manipular, desmontarlo y analizarlo desde diferentes perspectivas, para llegar a comprender como se unen sus diferentes partes, analizando el material y el proceso en que están fabricados. El diseño del producto se adapta a los procesos y al montaje.

Para realizar un análisis estructural se sugieren las siguientes acciones (Huang *et al.*, 2014):

- Desmontar el producto y observar su estructura y componentes internos externos, para posteriormente pasar a ser analizados.
- Señalar cómo se unen los diferentes componentes, formando la estructura central o estructuras secundarias.
- Definir la función que cumple cada componente.
- Analizar el manual de usuario del producto y observar las especificaciones.
- Identificar las partes que, en diferentes productos, cumplen la misma función.
- Analizar el material y el proceso con el que están fabricados cada uno de los componentes.

2.5.4 Estudio funcional

La forma no debe condicionar o entorpecer la función del producto. El objetivo de éstos es dar cumplimiento a las diferentes necesidades de los usuarios, mediante soluciones que incorporen prestaciones en grados diferentes de definición y calidad. El análisis funcional actúa como una herramienta básica para el proceso de diseño y desarrollo del producto que permite definir, estructurar y categorizar las diferentes funciones y sub-funciones del mismo. Permite analizar los posibles elementos y piezas, de manera total o parcial, que de forma articulada cumplen los requerimientos de una función.

El análisis funcional no es, en modo alguno, un método exacto, por lo tanto puede afirmarse que es de carácter heurístico. Es un enfoque de trabajo propio para acercarse a las competencias requeridas mediante una estrategia deductiva. Se inicia estableciendo el propósito principal de la función principal, preguntando sucesivamente qué funciones hay que llevar a cabo para permitir que la función precedente se logre. Es ideal realizarlo con un grupo que conozca la función analizada. En su elaboración se siguen ciertas reglas encaminadas a mantener la uniformidad de criterios.

El análisis funcional ayuda a establecer las funciones requeridas de un producto y diferenciarlas en niveles que faciliten su resolución, partiendo desde la función básica que cumple el producto y acabando en otras funciones o funciones secundaria.

Analizar funcionalmente un producto depende en gran medida de su lugar de utilización y de su entorno. La función es la manera en que el objeto cumple el propósito por el que fue concebido y construido, realizando un trabajo fiable. La función y la forma son dos cualidades de un producto íntimamente vinculadas, siendo la forma generalmente la que intuye la función, pero sin que la función determine la forma.

A la hora de realizar un análisis funcional se genera un listado de funciones del producto (Fig. 9). Se jerarquizan según sean funciones básicas o funciones de soporte o apoyo. Las funciones básicas representan aquellas funciones para las que ha sido diseñado el producto. Las funciones de soporte representan las relaciones con aspectos de comodidad y fiabilidad.

Las funciones básicas de uso quedan desglosadas en funciones: básica, primarias o de servicio, que son aquellas funciones específicas para las que ha sido diseñado el producto, y las funciones secundarias o técnicas, que son aquellas que están subordinadas a las funciones primarias, es decir, las sub-funciones que permiten realizar la función primaria. Las funciones de soporte o apoyo pueden dividirse en dos, la primera para asegurar la comodidad y la segunda que indica cómo asegurar la fiabilidad, la explicación

de cómo funciona, el tipo de energía y el consumo que requiere su operación, el coste operativo, el rendimiento del producto, etc. (Telenko & Seepersad, 2012).

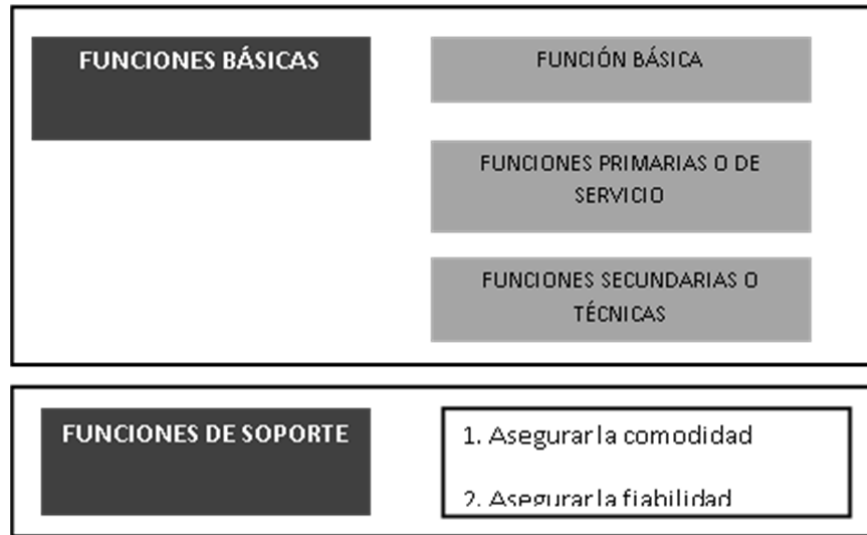


Figura 9: Listado análisis de funciones de un producto

Teniendo en cuenta la relación que existe entre estructura y funcionamiento, se puede plantear la identificación de cómo cada uno de los elementos contribuyen al funcionamiento del producto y la explicación de la función y los principios de funcionamiento de cada elemento y cómo contribuye cada uno de ellos al conjunto.

Otro campo de aplicación del análisis funcional es cuando se realiza el listado de acciones secuenciales del uso del producto. En cada acción que se realiza durante el uso del producto puede obtenerse una aplicación de funcionamiento. Durante la realización del listado secuencialmente ordenado, puede determinarse qué operaciones y funciones debe realizar el producto para cumplir con la tarea prevista. De esta forma pueden identificarse en cada paso de uso su función o problemática y de este modo realizar un planteamiento de solución.

2.5.5 Estudio de uso-ergonómico

Lo que se pretende en el estudio de uso-ergonómico de un producto es detectar aquellos aspectos que hacen que la relación entre el producto y

el usuario no sea la mejor posible. La Ergonomía integra diferentes factores que estudian los aspectos que relacionan la percepción del producto por parte del usuario partiendo de las sensaciones producidas por los diferentes sentidos.

Se estudian los esfuerzos y las posiciones que adquieren los usuarios durante el uso del producto, orientando las soluciones de diseño, evitando el agotamiento innecesario con el uso regular del producto o lesiones físicas causadas por un uso inadecuado (De Coster & Bateman, 2012). Se tiene en cuenta las variedades de medidas de los diferentes individuos, condicionando las posibles soluciones del diseño, ya que los productos deben estar adaptados al público objetivo al cual se dirige.

Las formas y su peso están en función no solo de las características del material trabajado y del efecto buscado (precisión, fuerza...), sino que, también son dependientes de las características de los usuarios que las manejan (antropometría, potencia muscular puesta en juego, control de la masa y su movimiento) (Walker *et al.*, 2014).

La ergonomía estudia cuáles son los factores que inciden en el uso del entorno por parte del hombre, pudiéndose distinguir a este respecto cuatro clases de factores:

- Factores inherentes al usuario (fisiológicos, anatómicos, etc.).
- Factores inherentes al producto (objetos, artefactos, etc.).
- Factores inherentes a la actividad (escribir, conducir, etc.).
- Factores inherentes al ambiente (clima, iluminación, etc.).

La aplicación de un plan ergonómico es más efectiva si se toma en consideración desde el comienzo de la concepción y diseño del producto, ya que los cambios de diseño son más costosos a medida que avanza el proceso, como por ejemplo en las etapas de desarrollo o fabricación.

Las cuatro etapas del estudio son las que siguen (Xu, 2014).

1- Identificación del problema: se recaba información sobre las cuestiones relevantes, desde el punto de vista ergonómico que pueden afectar a las características generales del producto.

2- Caracterización de las necesidades del usuario: se consideran las necesidades y preferencias de los usuarios potenciales explicando las necesidades funcionales del usuario, analizando cómo y bajo que condiciones se utilizan otros productos similares y presentando un anteproyecto de las características funcionales que debería reunir el producto propuesto.

3- Aportación de criterios de diseño: se proporcionan datos sobre las características antropométricas, fisiológicas, psicológicas, etc. del usuario, de las tareas que se realizarán con el producto en cuestión y de las repercusiones que las distintas soluciones de diseño pueden tener en cuanto al nivel de comodidad, eficiencia y satisfacción del usuario.

4- Evaluación del producto: en muchos casos se aceptan soluciones de compromiso debido a que se presentan situaciones de conflicto de criterios. Posteriormente se realiza una evaluación.

El proceso queda definido realizando al final del estudio una lista de comprobaciones o chequeo (Battevi & Vitelli, 2012), en donde se presentan los puntos importantes a trabajar y en donde se señalan propuestas de mejora que en adelante se incorporarán.

Lista de chequeo:

RELACIÓN USUARIO-PRODUCTO

Manejabilidad

- Por su forma
- Por sus dimensiones
- Por su peso
- Por su estabilidad, balanceo, equilibrio

- Por su modularidad
- De mandos y controles

Accesibilidad

- Facilidad de mantenimiento
- A la limpieza
- A zonas o botones
- Al sistema

Efectividad

- Para ser operado y controlado
- Para ser dirigido
- Para ser trasladado
- Para informar señales de fallo o peligro

Versatilidad (situaciones diversas / adversas)

CONFORT FÍSICO (Trabajo físico y esfuerzo corporal)

Postura de utilización

- ¿Se puede adoptar una postura cómoda mientras se utiliza?

Si es que no: ¿son correctos o suficientes...?

- 1- El producto
- 2- La pieza de trabajo
- 3- La herramienta o dispositivo
- 4- El asiento
- 5- Los órganos de mando
- 6- La superficie de trabajo
- 7- Se pueden mover las piernas, etc
- 8- Existen apoyos para brazos o pies
- 9- El agarre

Balanceo corporal

- ¿Es excesivo?
- ¿Genera con el tiempo molestias?
- ¿Genera peligro?

Movilidad

- ¿Es posible cambiar de postura durante el trabajo?
- Si es no:

1- Se puede evitar?

2- ¿Se puede evitar estar continuamente sentado?

Adaptabilidad

- ¿Las superficies están de acuerdo con las exigencias básicas?

Si es que no: ¿considera que son correctos o suficientes...?

- 1- Las dimensiones
- 2- El aislamiento térmico
- 3- La naturaleza de la superficie
- 4- El color (reflejo de luz muy fuerte)
- 5- Posición (alcance, percepción visual)

Esfuerzo de trabajo requerido (estático y dinámico)

- ¿Están calculadas las fuerzas necesarias para manipular los órganos de mando, los útiles, los recipientes, de forma que no se superen los valores límites de cada caso?
- Los movimientos ¿pueden efectuarse según una secuencia biomecánica adecuada?
- ¿Pueden alcanzarse sin esfuerzo los órganos de mando o de servicio?
- ¿Los órganos de mando o de servicio accionados con el pie ¿pueden accionarse sin esfuerzo adicional?
- ¿Es funcional la concepción de los órganos de mando?

Si es que no, ¿considera que son correctos o suficientes los aspectos siguientes?

1. El tamaño
 2. La forma
 3. La resistencia
- El sentido del movimiento de los órganos de mando ¿es idéntico al sentido de la marcha del movimiento del aparato?

Fatiga, cansancio y duración.

- ¿Produce fatiga en alguna parte del cuerpo su utilización?
- ¿Produce cansancio general?
- ¿Genera dolencias crónicas?

Soporte corporal

- Asiento
- Asideros

Vestimenta y equipo de protección

- ¿Son necesarios?

CONFORT SENSORIAL (Percepción y proceso de la información)

Visual

- Del proceso: iluminación /visibilidad / luz /color
 - 1- ¿Está adaptada la distancia visual a la exactitud exigida?
 - 2- ¿Se ha previsto alguna perturbación de la percepción visual?, (mucha luz, deslumbramiento, contraste, centelleo)
 - 3- La cadencia en el uso es adecuada para permitir el control correcto en cada fase de la secuencia de uso?
 - 4- ¿Está prevista la posibilidad de fatiga sensorial al tener que controlar distintas funciones a la vez?
 - 5- ¿Está prevista una fatiga excesiva por la sucesión muy rápida de información de carácter diferente?
 - 6- ¿Es adecuado el color de la máquina?
 - 7- ¿Se destacan con color diferentes piezas importantes?
- De los controles: iluminación /visibilidad / luz /color

1- ¿Está adaptada la distancia visual de los controles a la exactitud exigida?

2- ¿Se ha previsto alguna perturbación de la percepción visual?, (mucha luz, deslumbramiento, poco o mucho contraste, centelleo)

3- ¿Están claramente identificados los órganos de mando respecto a su función, con objeto de evitar toda confusión?

4- ¿La situación de los instrumentos más importantes y más frecuentes dentro del campo visual, es la óptima?

5- Los indicadores ¿se destacan suficientemente del fondo?

6- ¿Se evitan grandes diferencias de luminancia entre los indicadores y el fondo?

7- La graduación y la precisión de los instrumentos ¿corresponde a la precisión de lectura solicitada?

8- ¿Los indicadores o manecillas están dispuestos de forma que permitan una fácil lectura? (formación de sombras, tamaño muy grande o pequeño, se tapan otros indicadores, etc)

9- ¿Se ha previsto si el movimiento demasiado rápido de las manecillas dificulte la lectura?

10- ¿Se han agrupado adecuadamente los órganos de mando y los indicadores?

11- ¿Se diferencian por forma o color dependiendo de las diferentes funciones?

12- ¿Se indican de forma efectiva los posibles peligros o fallos?

- Información gráfica

1- ¿Es suficiente?

2- ¿Está bien ubicada?

Auditivo / ruido / vibraciones (usuario – entorno)

- ¿Se puede reducir el ruido?

- ¿Se ha previsto que 65 dB molesta?

- ¿Se puede utilizar el producto sin que éste transfiera energía por vibración?

- ¿Se pueden reducir las vibraciones?

Táctil / temperatura / humedad / sudoración / olfatorio

- ¿Se pueden diferenciar al tacto los diferentes órganos o controles?
- ¿El tacto es agradable?
- ¿El tacto transmite seguridad?
- ¿El contacto con el aparato produce calor?
- ¿El contacto con el aparato produce calor?
- ¿Produce movimiento del aire demasiado grande?
- ¿Emite humedad?
- ¿En su uso el ambiente es húmedo?
- ¿Produce en su uso sudoración?
- ¿Está protegido el usuario de las sustancias nocivas que emana el producto (polvos, gases, vapores, humos, otras sustancias)?

Percepción kinestésica

- ¿Se entienden las partes móviles del producto?
- ¿Destacan?

CONFORT PSICOLÓGICO

- Estrés /tensión
 - 1- Por el número de operaciones
 - 2- Por recordar en el tiempo como realizar las operaciones
- Nivel de atención requerido / distracción / aburrimiento /concentración
 - 1- ¿Está el aparato concebido para no interpretar informaciones innecesarias que supongan un esfuerzo en el curso del trabajo?
 - 2- ¿Requiere una fuerte concentración?
 - 3- ¿Requiere una atención prolongada?
 - 4- ¿Las acciones pueden resultar aburridas o monótonas?
- Nivel de conocimientos necesarios
- Comprensión y memorización
- Retroalimentación
- Número de operaciones mentales

- Percepción del color: aspectos psicológicos

RELACIONES DIMENSIONALES

- Altura diferentes planos de trabajo
- Análisis antropométrico
 - 1- Dimensión corporal del usuario
 - 2- Variabilidad de percentiles, P5 - P9
 - 3- Variaciones de sexo, edad, étnicas.
- Análisis biomecánico
 - 1- Movimientos
 - 2- Alcances en movimiento
 - 3- Medidas y grados (músculos – tensores)

SEGURIDAD Y PUNTOS CRÍTICOS

- Riesgos y daños potenciales
- Usos indebidos
- Correr riesgos
 - 1- Horas críticas
 - 2- Personalidad de la persona
- Protección (vestimenta, equipo)
- Dispositivos informativos
 - 1- Alarmas
 - 2- Símbolos, Indicadores
- Diseño y emplazamiento de los órganos de mando y control
- Diseño y emplazamiento de los sistemas de información
- Higiene atmosférica
- Aspectos legales (cumple la normativa)

2.5.6 Estudio formal

Puede señalarse que los productos actúan en muchas ocasiones como símbolos y signos, siendo en la mayoría de los casos el tratamiento formal quien transmite esta relación. Es por esto que se incorporan aspectos de las ciencias filosóficas propios de una conducta humanística (psicología, sociología, filosofía) al proceso de diseño (Julián *et al.*, 2010). El tratamiento formal va en esta línea, intentando analizar el público objetivo, ofreciéndole aquellos signos, símbolos y valores que pretende ver en el producto, incluso generando la necesidad de compra allí donde no existía. Se denomina a este último aspecto “seducción” (Tractinsky, 1997; Tractinsky *et al.*, 2000; Tractinsky & Zmiri, 2006).

Los factores estéticos inciden de forma importante en la definición del producto y se pueden desglosar en tres partes: forma, color y textura. Las soluciones estéticas no son tomadas de manera unilateral sin tener en cuenta otros requerimientos de diseño. La estética potencia la calidad percibida del producto en relación a diferentes sensaciones como por ejemplo son la calidad, robustez, amigabilidad, simplicidad, ligereza, estabilidad, etc (Kurosu & Kashimura, 1995).

Los factores estéticos no se definen de manera irreflexiva sino que están condicionados por la ergonomía, el uso, la función y la tecnología que incorpora el producto. El objeto creado debe cumplir con las correspondientes premisas funcionales y estéticas que responden directamente a unas necesidades de tipo material y espiritual, que deben ser satisfechas.

Según Tractinsky, (1997), en el análisis de las formas entran en juego diferentes agentes. Por una parte el lenguaje del marketing, respecto a tres factores: la personalidad o carácter, las tendencias de estilo y las modas. Por otra parte la subjetividad propia del público objetivo definido para el producto, teniendo en cuenta los aspectos psicológicos (manera de ser, de entender la vida, miedos, ilusiones, etc.). Por último surge al contexto, en el sentido de tener en cuenta los aspectos sociológicos y culturales (Forsslund *et al.*, 2013).

Todos estos condicionantes pueden quedar englobados en la idea de estética final del producto.

- Debe transmitir ciertas sensaciones en base a lo establecido en la concepción (calidad, robustez, amigabilidad, simplicidad, ligereza, estabilidad, etc.).
- Debe identificarse el producto dentro de su ambiente, así como su agrupación en una gama y marca de empresa.
- Poseer una personalidad o carácter.
- Seguir una o varias tendencias de estilo.
- Seguir o no alguna moda.
- Debe facilitar de forma intuitiva la forma de uso.

Este tratamiento ofrece la posibilidad de generar combinaciones muy diversas, algunas de las cuales podrían ser consideradas como creativas. Por ejemplo, un mismo concepto o propuesta de diseño, cambiando la tendencia de estilo y su personalidad, probablemente parecerá un concepto muy diferente, y esto es una posibilidad para innovar.

Por su parte el color se emplea para atraer la atención, agrupar elementos, indicar significados y realzar la estética. El color puede lograr que los diseños resulten más interesantes y estéticos desde el punto de vista visual, además de reforzar la organización y el significado de los elementos de un diseño.

Aproximadamente el 80% de todas las informaciones que se reciben son, por regla general, de naturaleza óptica (Renz & Valero, 2007). Dado que las informaciones visuales por principio se componen simultáneamente de informaciones sobre la forma y sobre el color (también los colores acromáticos en blanco y negro son colores), puede afirmarse que el 40% de todas las informaciones que se reciben normalmente se refieren al color. Un uso consciente del color debe tener presente el carácter polivalente y cambiante de los aspectos que entran en juego.

2.6 Estado del arte

La investigación en materiales compuestos reforzados con fibras naturales es un campo importante y activo dentro de la ciencia de materiales. Este hecho se confirma cuando una búsqueda en la página de la “*Web of Science*” para los trabajos publicados del 2009 al 2014 devuelve un total de 3184 respuestas. Si esta búsqueda se refina con el término “*review*”, el subtotal de trabajos es de 164. La alta presencia de revisiones termina de apuntar el interés científico de este tipo de materiales. Este interés se ve reflejado en el auge de las publicaciones y patentes sobre materiales compuestos reforzados con fibras naturales (Faruk *et al.*, 2014; Satyanarayana *et al.*, 2009).

La mayoría de los trabajos que actualmente se están publicando reflejan la atención hacia el medioambiente y los cambios en los mercados y su demanda para justificar el crecimiento de la importancia e interés de los materiales compuestos reforzados con fibras naturales (Espigule *et al.*, 2013b; Essabir *et al.*, 2013; Faruk *et al.*, 2012; Reixach *et al.*, 2013a). También se hace hincapié en sus ventajas respecto a las fibras minerales, específicamente su mayor flexibilidad, altas propiedades específicas, baja abrasión, y su relativamente bajo precio y alta disponibilidad (Satyanarayana *et al.*, 2009). Los comparativamente, respecto a las fibras minerales, bajos coeficientes de abrasión son de especial importancia para los equipos de fabricación, ya que se ven sometidos a un menor desgaste (Ardanuy *et al.*, 2012). No obstante hay un conjunto de ineficiencias y desventajas que pueden conllevar una disminución de las potencialidades de dichos materiales compuestos, de forma específica, la calidad de la interface entre las fibras de refuerzo y la matriz polimérica (El Mansouri *et al.*, 2012; Vallejos *et al.*, 2012).

Las propiedades mecánicas a tracción, flexión y a impacto son las más estudiadas. Paralelamente, pero con menor intensidad, también aparecen estudios sobre el comportamiento de los materiales a fatiga, propiedades a compresión, propiedades térmicas, absorción de agua, aislamiento acústico... Este estado del arte repasa las publicaciones indexadas más

relevantes, sobre materiales compuestos reforzados con fibras naturales, de la última década.

2.6.1 Propiedades a tracción

Normalmente las propiedades a tracción se ven claramente mejoradas con el aumento del porcentaje de fibras de refuerzo, obteniéndose claras mejoras, tanto en la resistencia a tracción como en el módulo de Young, respecto a las matrices poliméricas (Holbery & Houston, 2006; Malkapuram *et al.*, 2009; Vallejos *et al.*, 2012).

Generalmente se considera que, con el objetivo de conseguir altas prestaciones en los materiales reforzados con fibras cortas, se precisan altos porcentajes de fibras de refuerzo (Ahmad *et al.*, 2006). Estas fibras de refuerzo aumentan a la vez la resistencia a tracción y el módulo de Young (Li *et al.*, 2007). Por lo tanto, el efecto de las fibras de refuerzo en las propiedades a tracción es un tema de investigación significativo para una gran cantidad de investigadores (Ahmad *et al.*, 2006; Lopez *et al.*, 2011; Lopez *et al.*, 2012d; Mutje *et al.*, 2006b).

El estudio de las propiedades a tracción se diversifica en varias ramas, investigándose diferentes tipologías de fibras, el efecto de algunos tratamientos de las fibras sobre las propiedades y el efecto de los agentes de acoplamiento sobre la interfase fibra-matriz.

Los tratamientos para variar modificar la composición química de las superficies de las fibras, como tratamientos químicos, agentes de acoplamiento y la co-polimeración de las fibras naturales han sido temas tratados por un gran número de autores. Los tratamientos alcalinos son unos de los más usados (Gironès *et al.*, 2013; Lee *et al.*, 2009; Lopez *et al.*, 2012c). Los autores muestran que el tratamiento con NaOH, además de eliminar enlaces de hidrógeno en la estructura reticular de las fibras de celulosa, también elimina ciertos porcentajes de lignina, ceras y aceites (Gironès *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2009; Lopez *et al.*, 2012c). También se han ensayado tratamientos con ácido acrílico, los cuales, en el caso de polietileno reforzado con fibras de lino, las mejoras obtenidas fueron mayores a las

conseguidas mediante un tratamiento alcalino o con silanos (Li *et al.*, 2009). En otro estudio, con polipropileno reforzado con fibras procedentes de podas de naranjo (Reixach *et al.*, 2013a; Reixach *et al.*, 2013b), los autores aplicaron diferentes tratamientos a las fibras, obteniendo pastas mecánicas, termomecánicas y químico-termomecánicas, con rendimientos descendientes respecto a la biomasa inicial. Aunque las prestaciones de los materiales aumentaron con la agresividad de los tratamientos, la disminución del rendimiento no pareció justificarlos plenamente.

La inclusión de agentes de acoplamiento es otro tema ampliamente estudiado en la literatura científica, y mientras se observa que tiene un gran efecto sobre la resistencia a la tracción, también se corrobora que su afectación sobre el módulo de Young es limitada (Lee *et al.*, 2009; Reixach *et al.*, 2013a; Vallejos *et al.*, 2012). El agente de acoplamiento más utilizado es el anhídrido maleico (Kaczmar *et al.*, 2011; Osman *et al.*, 2010; Sawpan *et al.*, 2011; Zabhzadeh *et al.*, 2011). En una investigación sobre polipropileno reforzado con fibras de cáñamo (Vallejos *et al.*, 2012), los investigadores descubrieron que con un 4% en peso de MAPP sobre el peso de PP, la resistencia a tracción de los materiales compuestos aumentaba considerablemente. En otro estudio, con materiales compuestos de polipropileno reforzado con fibras procedentes de podas (Reixach *et al.*, 2013b), también investigaron el efecto del MAPP sobre la resistencia a la tracción (Fig. 10)

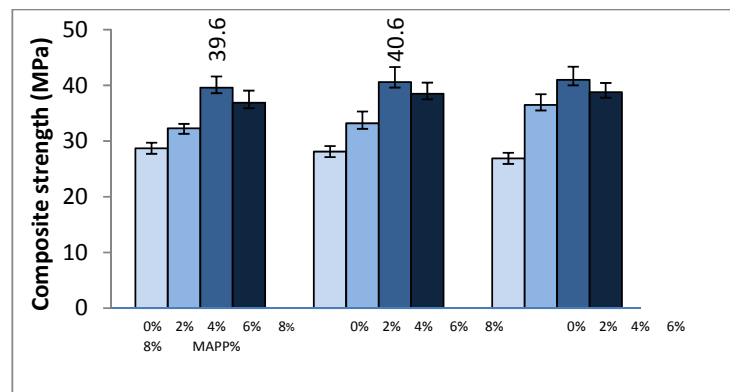


Figura 10: Evolución de la resistencia a la tracción de los materiales compuestos de polipropileno reforzado con fibras de poda de naranjo, respecto al contenido de MAPP y al tratamiento de las fibras (Reixach *et al.*, 2013a)

En otro estudio sobre el efecto del MAPP sobre polipropileno reforzado con diferentes variedades de fibras; pasta Kraft, periódicos usados y cáñamo (Sain *et al.*, 2005), los investigadores encontraron que el porcentaje óptimo de MAPP, respecto a la resistencia a la tracción, era del 4% para todas las fibras ensayadas.

Otro factor importante que afecta a las propiedades a tracción de los materiales compuestos es la técnica usada para su preparación y fabricación. Hay trabajos sobre la optimización de las temperaturas y velocidades de extrusión, concretamente para materiales compuestos de HDPE y LLDPE reforzados con fibras de lino (Siaotong *et al.*, 2010). En otros casos se estudian los parámetros de temperatura y presión para los procesos de inyección de materiales de HDPE reforzado con fibras de lino (Li *et al.*, 2009). En el trabajo se enfatiza la necesidad de mantener las temperaturas de inyección por debajo de los 192°C, ya que a partir de 200°C se inicia la degradación de las fibras. Otro trabajo similar se basa en resinas acrílicas reforzadas con fibras de cáñamo y de kenaf (Medina *et al.*, 2009).

El efecto de las técnicas usadas para la fabricación de los materiales compuestos (mixing), también recibe atención. Así, existen trabajos que tratan sobre el efecto de la velocidad de mezclado sobre las propiedades finales de los compuestos (Joseph *et al.*, 1999), observando que la resistencia de los materiales caía a altas velocidades, debido a la rotura de las fibras. En otro trabajo, se ensayaron dos mezcladoras diferentes, una mezcladora interna y una mezcladora cinética, para fabricar materiales de polipropileno reforzado con fibras madereras (Lopez *et al.*, 2012c). Se mostró que la mezcladora cinética sometía las fibras a menos trabajo mecánico, las longitudes medias crecían, y por lo tanto la resistencia a tracción final de los materiales crecía. Esta misma experiencia se trasladó a otros estudios posteriores (Serrano *et al.*, 2014a; Serrano *et al.*, 2014b) con materiales de polipropileno reforzados con fibras procedentes de periódicos usados.

2.6.2 Propiedades a flexión

Las propiedades a flexión de los materiales compuestos reforzados con fibras naturales también están ampliamente estudiados en la literatura (Faruk *et al.*, 2014). Los parámetros que afectan a las propiedades a flexión son semejantes a los que afectan las propiedades a tracción (Espigule *et al.*, 2013c; Espinach *et al.*, 2013; Lopez *et al.*, 2013; Thomason, 2002).

(Reddy *et al.*, 2009) Estudiaron las propiedades a flexión de materiales compuestos de PS reforzado con fibras de sisal o de kapok. Las fibras fueron sometidas a un tratamiento alcalino previo. Los resultados muestran valores de resistencia mayores para los compuestos reforzados con fibras de kapok.

También se presenta algún estudio sobre materiales híbridos, PS reforzado con fibras de banana y de vidrio (Haneefa *et al.*, 2008). Se observó que las fibras no tratadas de banana penalizaban las propiedades de los materiales. Una de los aspectos que penalizó más a las fibras fue la absorción de agua.

Otro estudio interesante evalúa las propiedades a flexión de materiales compuestos fabricados con fibras de areca con una orientación de las fibras al azar. Las fibras de areca, extraídas de la cáscara de la areca se sometieron a un tratamiento alcalino con hidróxido de potasio (KOH) para conseguir una mejor interface entre la fibra y la matriz. Se fabricaron compuestos por medio de moldeo por compresión con parámetros variables de proceso, tales como la condición de fibra (sin tratar y tratado con álcali), y los porcentajes de carga de fibras (50% y 60% en peso). Los resultados muestran que la resistencia a la flexión aumenta con el aumento en el porcentaje de carga de fibras. En comparación con la fibra sin tratar, los investigadores observaron cambio significativo en la resistencia a la flexión (Venkateshappa *et al.*, 2010).

Algunos trabajos usan termoestables como matrices. En estos casos se comprueba que los tratamientos de las fibras son igualmente importantes para asegurar una buena interfase. Es el caso de un estudio con poliéster reforzado con fibras de sisal (Khanam *et al.*, 2011). En este estudio se

estudiaron, los efectos de los tratamientos en la superficie de la fibra en las resistencias a tracción, a la flexión y la resistencia química. Se realizaron cocciones de las fibras de sisal con diferentes % de NaOH y se trataron las fibras en ácido acético y metanol. Los resultados se compararon con los obtenidos con fibras sin tratamiento. De los resultados se observó que los compuestos reforzados fibra de sisal sometida a cocción con un con 18 % de NaOH obtuvieron las mayores resistencias a la tracción, y flexión. En todos los casos, los materiales reforzados con fibras no tratadas mostraron propiedades mecánicas más bajas. Otro trabajo que usó poliéster como matriz, ensayó el uso de hierba “snake grass² como fibras de refuerzo (Sathishkumar *et al.*, 2012). La investigación, tras comparar los resultados obtenidos con los de otras fibras concluyó que se obtuvieron buenos datos para las resistencias a tracción y flexión, destacando la baja densidad de la fibra usada. En cualquier caso, observaron una correlación positiva entre las propiedades mecánicas a tracción y flexión, y los porcentajes de fibra en el compuesto.

Otros estudios hacen uso de fibras largas de kenaf como refuerzo de resinas epoxi (Yousif *et al.*, 2012). En el trabajo citado las fibras se disponen de forma unidireccional, destacando siempre la necesidad de tratar las superficies de las fibras para obtener resultados óptimos. Las fibras de kenaf se prepararon en dos tipos como no tratados y tratados (con 6% de NaOH). Los resultados revelaron que el refuerzo de epoxi con fibras de kenaf tratados aumentó la resistencia a la flexión del material compuesto en aproximadamente un 36%, mientras que, las fibras no tratadas introdujeron mejora del 20%. Los autores concluyen que esto se debió principalmente a la gran mejora del tratamiento químico (NaOH) sobre la adhesión interfacial de las fibras y la porosidad de los materiales compuestos que impiden la pérdida de adherencia, desprendimientos o que la fibra se arranque.

2.6.3 Propiedades a impacto

Las propiedades a impacto de los materiales compuestos son las terceras más estudiadas en la bibliografía al alcance.

En este caso también se encuentran materiales compuestos que usan matrices termoestables. Es el caso de un estudio de epoxi reforzado con fibras de yute (Jawaid *et al.*, 2011). Los autores destacan la disponibilidad y bajo precio de las fibras de refuerzo respecto otros refuerzos. Los materiales se prepararon de forma manual, usando técnicas de laminado por capas. La resistencia al impacto Izod con muesca, de la mayoría de los híbridos aumentó con respecto a la matriz virgen. Los laminados que usaron agentes de acoplamiento (HEA) mostraron mejores propiedades de impacto que aquellos que no los incorporaron. La adición de fibras y del agente de acoplamiento mejoró asimismo la estabilidad térmica (es decir, la descomposición y el contenido de residuos) de los híbridos.

Otro estudio destacado usó bagazo de caña de azúcar como refuerzo de PVC (Wirawan *et al.*, 2011). El bagazo de caña de azúcar se divide en dos componentes principales, médula y corteza, donde "médula", representa la parte interna del bagazo de la caña de azúcar y la "corteza", la parte exterior. En este estudio, los autores ensayaron las propiedades a tracción y de impacto de materiales compuestos de médula / PVC no tratados, los cuales se compararon con la de los materiales no tratados compuestos de corteza utilizando la misma matriz. Se observó que la resistencia a la tracción y el módulo de compuestos de corteza / PVC eran más altas que la de PVC con porcentajes de fibra de 30% y 40%. Además, los compuestos de la corteza mostraron resistencia y rigidez superior en comparación con los materiales compuestos de médula. Este trabajo muestra la importancia de la tipología de la fibra en las propiedades mecánicas, incluso fibras procedentes de una misma planta pueden ofrecer propiedades dispares.

Otro estudio que usa palma de azúcar (*Arenga pinnata*) como fibras de refuerzo para una resina de poliéster (Bachtiar *et al.*, 2012b). Los investigadores usaron mallas con tamaño de fibra entre 30 y 50, y porcentajes de refuerzo del 10 al 50% e peso. El proceso de moldeado usado fue la compresión en caliente. Paralelamente a otros estudios, los investigadores observaron una disminución de las propiedades a impacto a

medida que se añadió fibra de refuerzo. La humedad influyó decisivamente en estos resultados.

Cabe destacar también el estudio con co-polímeros reforzados con diferentes fibras (El-Sabbagh *et al.*, 2012). En este estudio los autores usan fibras de refuerzo procedentes de diferentes fuentes y ensayan diferentes métodos de fabricación. Mientras generalmente las propiedades mecánicas se incrementaron con el porcentaje en peso de las fibras de refuerzo, la resistencia al impacto de los compuestos sufrió una caída con el aumento de contenido de fibra de refuerzo. Los ensayos mecánicos mostraron que las fibras de ortiga consiguieron mejores resistencias al impacto en comparación con las de lino. La adición de 10-15 % en peso de fibras de ortiga en lugar de lino mejoró la resistencia al impacto.

También se localizan estudios sobre los efectos de los tratamientos químicos de las fibras sobre las propiedades a impacto. Así, (Bachtiar *et al.*, 2012a) ensayaron compuestos de HIPS reforzados con fibras de palma de azúcar. En el estudio usaron dos concentraciones diferentes de NaOH (4% y 6%), y dos porcentajes de agente de acoplamiento (2% y 3%). El tratamiento alcalino con solución de NaOH al 6 % mejoró la resistencia a la flexión, módulo de flexión y la resistencia al impacto de los materiales compuestos, mientras que el tratamiento con agente compatibilizante sólo mejoró la resistencia al impacto.

2.6.4 Otros estudios

Otros estudios localizados tratan las propiedades térmicas, de absorción de agua, propiedades acústicas, de aislamiento térmico... de los compuestos.

Uno de los estudios destacado en este ámbito utiliza fibras de colza como refuerzo de PP (Zabihzadeh *et al.*, 2011). Los autores estudian la absorción de agua a largo plazo. Ensayaron 3 porcentajes diferentes de fibra, 30, 45, y 60% en peso. Los resultados de las pruebas de higroscópicas a largo plazo indicaron que con el aumento de contenido de relleno, del 30% al 60%, la absorción de agua aumento. A medida que los compuestos fueron

absorbiendo agua, la resistencia a flexión de los compuestos disminuyó de forma significativa.

2.6.5 Publicaciones relacionadas con materiales compuestos reforzados con fibras procedentes de residuos agroforestales.

En el caso de la presente tesis la clasificación que más se acerca es la de fibras procedentes de residuos agrícolas, (colza, maíz, paja procedente de distintas plantas anuales, podas, hojas de piña...). En la literatura científica hay diversas publicaciones referidas al uso de este tipo de fibras como refuerzo de materiales compuestos.

La colza es una planta anual, que puede alcanzar 1m de altura, identificable por sus flores amarillas. Su fruto es rico en aceite y se usa para la producción de aceite vegetal i biodiesel. Una vez cosechada, en las explotaciones agrarias quedan los tallos y las hojas, que pueden ser fácilmente molidos y transformados en refuerzo de materiales compuestos. Hay diferentes trabajos referidos al uso de fibras procedentes de colza para la fabricación de materiales compuestos (Espigule *et al.*, 2013a; Espigule *et al.*, 2013b; Espigule *et al.*, 2013c; Paukszta *et al.*, 2013; Paukszta *et al.*, 2014). Todos estos trabajos están dedicados a las propiedades mecánicas de los materiales compuestos, tanto a tracción como a flexión, incluyendo análisis micromecánicos de la interfase entre las fibras de refuerzo y la matriz, así como algunas propiedades intrínsecas de las fibras.

El uso de pajas provenientes de diferentes plantas anuales, como el arroz, el trigo... como fibras de refuerzo también está ampliamente tratado en la publicaciones actuales (Babaei *et al.*, 2014; Chen *et al.*, 2014; Chen *et al.*, 2013; Dai *et al.*, 2014; Ogah & Afiukwa, 2014; Trache *et al.*, 2014; Vallejos *et al.*, 2012). Los trabajos analizan las propiedades mecánicas de los materiales compuestos, la interfase, la micromecánica, y el efecto de los tratamientos de las fibras y de la adición de agentes de modificación en dichas propiedades. El aprovechamiento de estos residuos agrícolas se muestra como una posibilidad de reducción de las incineraciones, con las consiguientes

emisiones de CO₂, y una oportunidad de ampliar la cadena de valor de las explotaciones agroforestales (Mishra & Sain, 2009).

Las piñas tropicales son unas plantas nativas del Brasil. Las fibras de sus hojas son ricas en celulosa, y su abundancia y relativamente bajo precio las convierte en una fuente de refuerzos (Kengkhetkit & Amornsakchai, 2014). Recientemente se han publicado varios trabajos que exploran las posibilidades de las fibras de hoja de piña como refuerzo (Devi *et al.*, 2011; Devi *et al.*, 2012; Juraidi *et al.*, 2013; Kengkhetkit & Amornsakchai, 2012; Sena Neto *et al.*, 2013). Los trabajos exploran las propiedades mecánicas de los materiales compuestos y el efecto que tienen sobre estas propiedades diferentes tratamientos de las fibras, así como la presencia de agentes de acoplamiento.

La poda es una práctica agrícola consistente en la eliminación o disminución de la medida de las ramas de un árbol, con el objetivo de facilitar su crecimiento adecuado, regular su producción y mejorar la calidad de sus productos (Reixach *et al.*, 2013b). Las campañas de poda generan ingentes cantidades de residuos agrícolas que normalmente se queman in situ, ya que su valor es prácticamente nulo. La literatura referida al uso de fibras madereras procedentes de podas para la fabricación de materiales compuestos es escasa, y dedicada principalmente a la caracterización química de las pastas obtenidas (Jimenez *et al.*, 2004a; Jimenez *et al.*, 2009; Jimenez *et al.*, 2004b; Requejo *et al.*, 2012a; Requejo *et al.*, 2012b) o a su uso para la fabricación de tableros (Cuk *et al.*, 2011; Hermawan *et al.*, 2009; Pirayesh *et al.*, 2011; Sahin & Arslan, 2013). Existen trabajos que investigan el uso de fibras procedentes de podas de naranjo para la fabricación de materiales compuestos (Reixach *et al.*, 2013a; Reixach *et al.*, 2013b).

2.6.6 Desarrollo de productos

La aplicación de los materiales compuestos al diseño de nuevos productos también es un campo de investigación vivo, presentando algunos estudios que culminan con propuestas de diseño o de sustitución de materiales reforzados con fibras minerales por materiales reforzados con

fibras naturales o recicladas. De esta forma hay un artículo en el que se estudia la posibilidad de sustituir un PP reforzado con fibras de vidrio por un PP reforzado con fibras provenientes de periódicos usados (Serrano *et al.*, 2014b) Los autores verifican la posibilidad de sustitución de un material por el otro, calculando los esfuerzos y las sollicitaciones mediante cálculos por elementos finitos, y terminan fabricando y testeando un prototipo del producto.

Otros estudios parecidos incluyen diseños de mobiliario (Julian *et al.*, 2012) o packaging (Espigule *et al.*, 2013c), siguiendo un esquema parecido. En general los investigadores declaran un alto interés en la aplicación de los materiales reforzados con fibras naturales en los sectores de la automoción, construcción y diseño de productos (Serrano *et al.*, 2014b)

2.6.7 Conclusiones

El número de trabajos existentes muestra el interés científico de los materiales compuestos reforzados con fibras naturales. Específicamente, la existencia de trabajos dedicados a investigar las propiedades de los materiales reforzados con fibras provenientes de residuos agroforestales, muestra el interés de la comunidad científica a incrementar el conocimiento sobre dichos materiales compuestos.

De los estudios se concluye que las propiedades que cabría investigar de los materiales compuestos desarrollados son: Efecto de los tratamientos químicos de las fibras sobre las propiedades mecánicas, efecto de los agentes de acoplamiento sobre dichas propiedades. El conocimiento de los porcentajes óptimos de agente de acoplamiento y de los tratamientos químicos con mejor rendimiento abriría la puerta al estudio de las propiedades mecánicas a tracción, flexión e impacto. Asimismo, como demuestran otros estudios, es de interés el conocimiento de las propiedades intrínsecas de las fibras y de las propiedades micromecánicas de los materiales compuestos.

En un segundo orden de importancia (usando como referencia el número de publicaciones), se encuentran los estudios de las propiedades

térmicas y de absorción de agua. Seguidamente parecería interesante conocer las propiedades de los materiales compuestos como elementos de aislamiento, tanto térmico como sonoro.

Otro punto atractivo es el uso y aplicación de los materiales compuestos es su aplicación a casos reales, o sea, la creación de valor mediante el diseño de nuevos productos fabricados con materiales compuestos reforzados con fibras naturales.

CAPÍTULO 3

EQUIPOS, MATERIALES Y MÉTODOS

3 EQUIPOS, MATERIALES Y MÉTODOS

En este apartado se describen los materiales, equipos y métodos que se han utilizado para la realización de la parte experimental. Respecto a los equipos incluye los correspondientes a laboratorio para la preparación y tratamiento de las fibras, también los utilizados para la transformación, y los equipos empleados para la caracterización de las propiedades de los materiales. Se seguirá el diagrama definido en la figura 11.

PREPARACIÓN DE LA MATERIA PRIMA Y OBTENCIÓN DE LAS FIBRAS

Preparación del maíz (cortado, clasificación, secado y determinación humedad relativa).

Cocción en reactor (desfibrado y secado)

TRANSFORMACIÓN

- Extrusión en Brabender
- Grado de fluidez (Plastómetro)
- Transformación en granzas
- Eliminación de humedad relativa
- Transformación por inyección
- Cámara climática

CARACTERIZACIÓN

- Mecánica (tracción, flexión, impacto)
- Espectroscópica: FTIR
- Térmica (DSC y TGA)
- Microscopía (óptico y SEM)

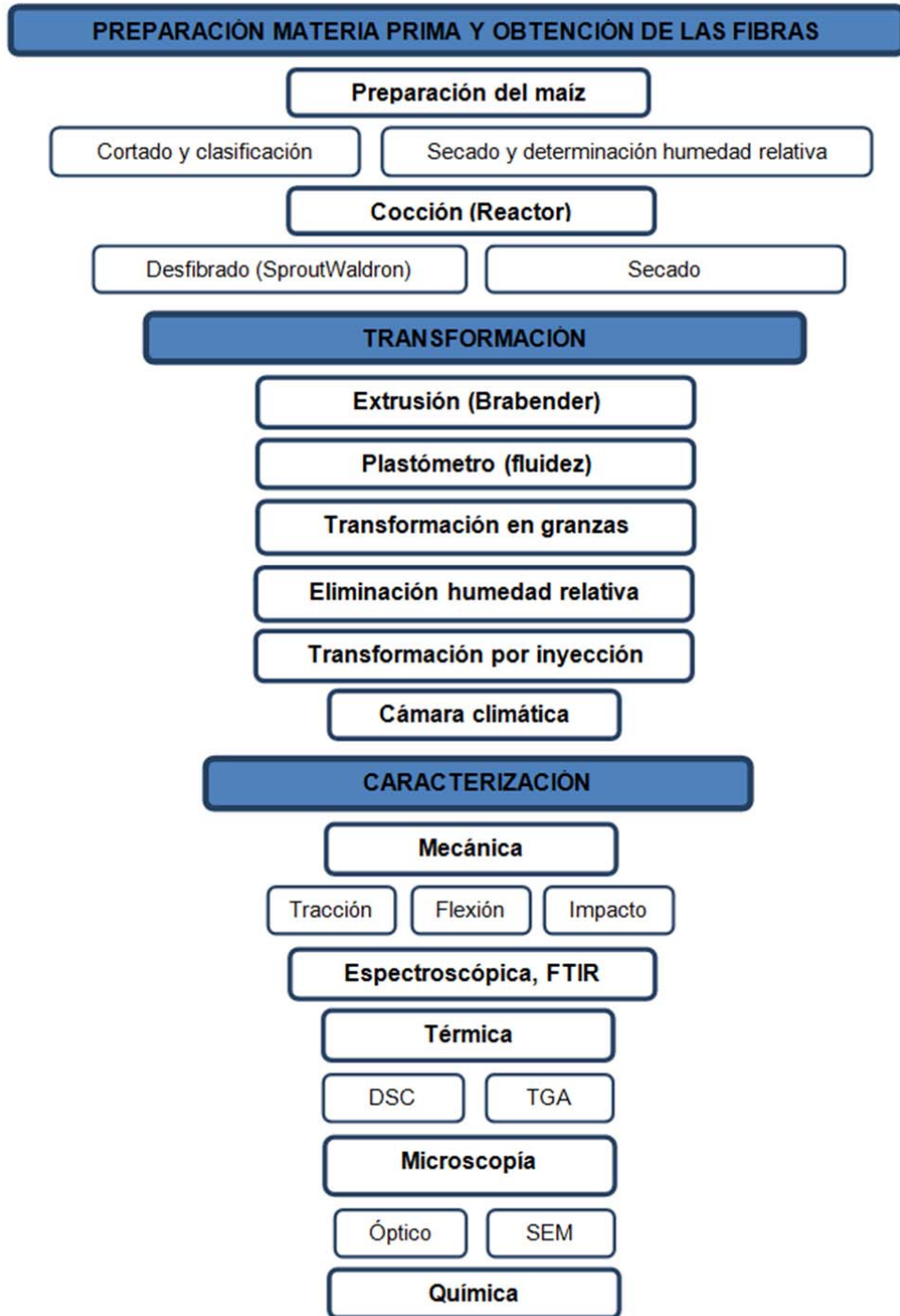


Figura 11: Diagrama de bloques del proceso experimental

3.1 Materiales

3.1.1 Tallos de maíz

Los tallos de maíz han sido suministrados por la Fundación Mas Badia (La Tallada d'Empordà, Girona).

3.1.2 Polipropileno

El polipropileno (PP) en forma de granza ISPLEN PP 090 G2M fue empleado como matriz polimérica y ha sido suministrado por REPSOL – YPF. La denominación ISPLEN corresponde al grado de PP sin carga, tanto para los homopolímeros como para los copolímeros en bloque y al azar, independientemente del tipo de aplicación. Este polímero posee una fluidez media que permite la dispersión y la procesabilidad del material compuesto. Este material se encuentra en forma de granzas de color blanco semitransparente.

3.1.3 MAPP

Anhídrido maleico (MAPP), Epolene G 3015, suministrado por Eastman España S. L. fue utilizado como agente de acoplamiento, de compatibilización y promotor de la adhesión entre la matriz de PP y el refuerzo. Este material se encuentra en forma de granzas, de color amarillento semitransparente. Según el fabricante, este material tiene un índice de acidez de 17,4 mg KOH/g, un peso molecular medio en peso de $M_w=47,000$ y un peso molecular medio en número de $M_n=24,800$

3.1.4 Reactivos

Todos los agentes químicos tanto para el proceso de cocción, extracción de fibras y composición química fueron facilitados por Sigma Aldrich (España).

3.2 Equipos correspondientes a la preparación de la materia prima y obtención de las fibras

En este apartado se describen los equipos que se han utilizado para la realización de la parte experimental del trabajo. Para cada uno de ellos se presentan las principales características.

3.2.1 Molino de cuchillas para fibras

Como materia prima se ha utilizado tallos de maíz (Fig. 12.) facilitados por MAS ALABAU de Foixà (Girona). Los tallos de maíz fueron sometidos a un proceso de trituración con un molino de cuchillas (Fig. 14) y clasificados con un tamiz de 5 mm de diámetro (Fig. 13.).



Figura 12: Tallos de maíz



Figura 13: Diferentes tamices



Figura 14: Molino de cuchillas empleado (Agrimsa)

3.2.2 Estufa

El secado se ha realizado en una estufa Dicometal modelo AFA 288 (Fig. 15.). La estufa cuenta con un controlador de temperatura que permite el control y la programación de las temperaturas de calentamiento.



Figura 15: Estufa utilizada, Dicometal modelo AFA 288

La estufa utilizada cuenta con un sistema de aire caliente de recirculación forzada para la evacuación del aire saturado de humedad.

3.2.3 Reactor

En el proceso de cocción, se ha utilizado el reactor, con programador para tiempo y temperatura deseado (Fig. 16). Reactor encamisado de 10 litros, equipado con un sistema de calentamiento por agua caliente, para lo cual se emplean resistencias eléctricas. El agua caliente se recircula por la cámara del encamisado mediante una bomba de recirculación.



Figura 16: Reactor a presión utilizado

Se han calculado el volumen de agua y reactivos necesarios para la cocción según las condiciones propuestas. Las soluciones de los reactivos han sido previamente valoradas por el procedimiento de la SCAN-N-30:85.

3.2.4 Desfibrador Sprout-Waldron

Proceso mecánico de desintegración e individualización de las fibras. Permite el desfibramiento y refinado de materias primas celulósicas diversas con posibilidad de diferentes configuraciones para la obtención de muestras

de características diferentes. Se ha utilizado el refinador de discos Sprout-Waldron (Fig. 17 y 18).

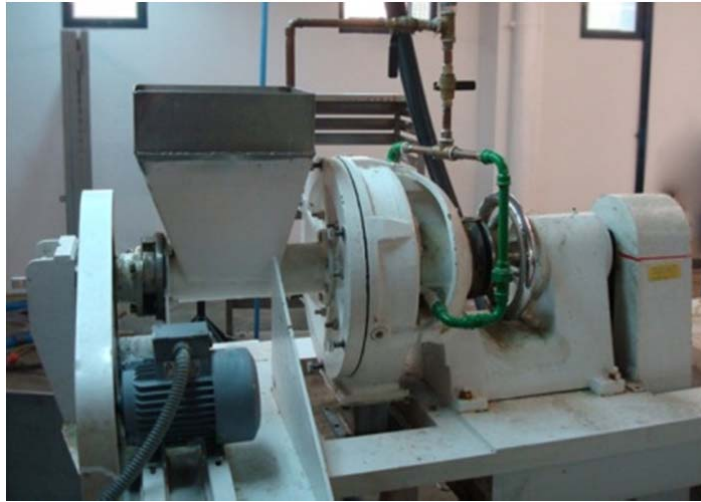


Figura 17: Refinador de discos Sprout-Waldron



Figura 18: Detalle de las cuchillas

3.3 Equipos correspondientes a la transformación

3.3.1 Brabender

Para las mezclas de matrices se ha utilizado la mezcladora Brabender (Fig. 19).



Figura 19: Mezcladora Brabender modelo KE30

Se han verificado todas las conexiones y fijaciones, indicando las temperaturas consignadas en las tres zonas de calentamiento y la temperatura real de cada una de ellas, registrándose las curvas del torque y la temperatura en función del tiempo de mezcla con el fin de obtener resultados reproducibles, siendo las cargas de la mezcladora lo más similares posibles.

3.3.2 Plastómetro

La medida del grado de fluidez de los materiales fundidos se ha realizado mediante un plastómetro MeltFlow Quick Index (Ceast) (Fig. 20).



Figura 20: PlastómetroMeltFlow

El plastómetro está formado por un cilindro calentado por calefacción eléctrica con un sistema de control de temperatura en el punto de entrada del material, el interior del cilindro y la salida del material. El material a fundir se introduce en un cilindro interior que posee una tobera desmontable en la parte inferior, por donde fluye el material fundido. El flujo del material a través del orificio de la tobera es inducido por la presión de un émbolo con un peso estándar para ejercer una presión determinada sobre el material fundido.

La determinación del índice de fluidez consiste en medir el peso de material fundido que ha salido por el orificio de la tobera durante 10 minutos.

3.3.3 Molino de cuchillas

Se ha empleado el molino de cuchillas para reducir el tamaño de los materiales compuestos a tamaño de granzas adecuado para que puedan ser transformados por inyección. El molino ha sido fabricado por AGRIMPSA de Sant Adrià del Besos, Barcelona (Fig. 21).



Figura 21: Molino de cuchillas (Agrimpesa)

El molino consta de dos cuchillas cortantes giratorias (Fig.22). En la parte inferior de la cámara donde se encuentran las cuchillas se encuentra una rejilla para regular el tamaño de corte del material. Las rejillas empleadas en este trabajo poseen una luz de 10 mm. En la parte superior del equipo se encuentra la tolva de alimentación. La alimentación se ha realizado en forma manual.



Figura 22: Detalle de las cuchillas molino de cuchillas (Agrimpesa)

3.3.4 Máquina de inyección

Los materiales se conformaron mediante moldeo por inyección. El modelo utilizado es el Meteor-40 (Mateu& Solé SA., Barcelona) (Fig.23)



Figura 23: Equipo inyección Meteor-40

El equipo de inyección permite obtener probetas normalizadas para ensayo mecánico de tracción, flexión, impacto y dureza, en forma discontinua.

Algunas de las características técnicas de la máquina de inyección se indican en la tabla 6.

Tabla 6: Principales características de la máquina de inyección

Diámetro del tornillo	26 mm
Presión de inyección máxima	1300 kp/cm ²
Velocidad de inyección máxima	45 cm ³ /s
Carrera máxima del tornillo	0 a 300 rpm
Capacidad de alimentación de la tolva	20 kg
Potencia de calefacción	2.2 kW
Fuerza de cierre de la boquilla	5300 kp
Peso máximo inyectable	41 g

La inyección se ha realizado utilizando un molde de acero de acuerdo con la norma ASTM 3641. Las muestras obtenidas fueron acondicionadas de acuerdo a la norma ASTM D618.

3.3.5 Cámara climática

La cámara climática empleada es de Dycometal, SantBoi de Llobregat (Barcelona) (Fig. 24), posee una capacidad de 1000 litros, y puede ser programada para trabajar en un amplio rango de temperaturas de -15 a 150°C y 15 a 98% de humedades relativa.

Las características principales de la cámara climática son circulación de aire de tiro forzado mediante moto-ventilador ubicado en el fondo de la cámara. Sistema de calefacción por resistencias eléctricas blindadas.



Figura 24: Cámara climática (Dycometal)

La medición de las temperaturas se realiza mediante termo-resistencias y la medición de la humedad mediante sonda del tipo capacitivo. Posee un

sistema de seguridad mediante termostato independiente, en caso extremo de sobre temperatura se produce la desconexión del sistema de calefacción.

3.4 Equipos de caracterización

3.4.1 Máquina universal para ensayos a tracción

Los ensayos de las propiedades de tracción se realizaron en una máquina universal para ensayos de tracción Hounsfield (Fig. 25).



Figura 25: Máquina universal para ensayos de tracción Hounsfield

Según la norma ISO 527-1:2000 e UNE – ISO-178:2003, las propiedades a tracción obtenidas incluyen: los módulos, la carga, la deformación, el trabajo y la energía absorbida a la rotura del material. Los datos de cada ensayo son registrados y tratados de forma automática por un programa informático GeslabHawk, que registra los valores de fuerza – deformación y realiza el cálculo de las propiedades. La capacidad del equipo es de 5 kN. La velocidad del cabezal empleada ha sido 2 mm/min para los ensayos a tracción y de 10 mm/min para los ensayos a flexión.

Los accesorios para el ensayo a tracción incluyen un juego de mordazas de accionamiento manual (Fig. 26) donde se sitúa la probeta de ensayo que debe ser sometida a esfuerzos de tracción. Para el ensayo a tracción se emplea un puente con dos apoyos que permite regular la distancia entre apoyos. La probeta a ensayar se coloca sobre estos apoyos y un punzón colocado en la parte superior se sitúa sobre la pieza en cuestión.



Figura 26: Detalle juego de mordazas

3.4.2 Máquina universal para ensayos mecánicos a flexión



Figura 27: Máquina universal para ensayos de flexión Instron 1122 (IDM)

Los ensayos de las propiedades a flexión se realizaron en una máquina universal para ensayos Instron 1122, (Fig. 27 y 28).



Figura 28: Detalle de la máquina universal para ensayos de flexión Instron 1122

3.4.3 Péndulo de impacto Charpy

Las medidas de resistencia al impacto se han realizado en un péndulo Charpy (Fig. 29 y 30) bajo norma ISO 179-1-2000.



Figura 29: Péndulo de impacto Charpy (IDM)

Consiste en un péndulo que se encuentra sujeto a una cierta altura, y que al ser liberado impacta con una velocidad y energía constante sobre la probeta de ensayo. El peso del péndulo es de 2,074 kg y la longitud del brazo es de 380 mm. El registro consiste en un sistema mecánico formado por una escala graduada y una aguja indicadora.

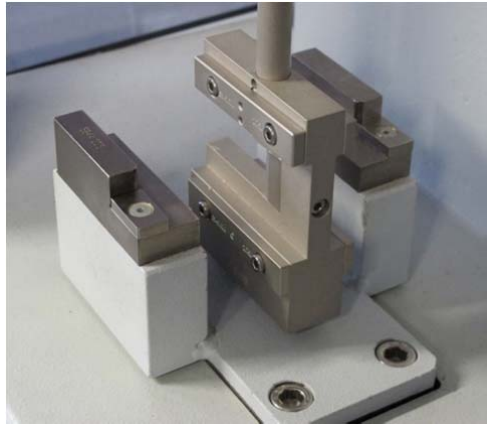


Figura 30: Detalle del péndulo

3.4.4 Espectrómetro de infrarrojos (FTIR)

El espectrómetro utilizado ha sido un Matson modelo Satellite FTIR (Fig. 31 y 32).



Figura 31: Espectrómetro Matson Satellite

El espectrómetro utiliza la transformada de Fourier para el procesamiento de los datos, que cubre el espectro del infrarrojo medio ($6000 - 400 \text{ cm}^{-1}$). La resolución del número de onda es de $128 - 0,75 \text{ cm}^{-1}$. El

procesamiento de los datos se realizó con el programa de análisis WinFirstTlite.



Figura 32: Detalle interior del espectrómetro

3.4.5 Calorímetro diferencial de barrido (DSC)

Este equipo permite evaluar los procesos térmicos que experimentan los materiales cuando son sometidos a ensayos realizados a velocidad de calentamiento constante. El aparato empleado es DSC 822Mettler Toledo (Fig. 33 y 34).



Figura 33: Calorímetro de barrido Mettler Toledo

Mide los cambios de entalpía de las muestras debidos a cambios en sus propiedades físicas y químicas en función de la temperatura o el tiempo.

La diferencia de calor suministrado a la muestra y a la muestra de referencia, ambas expuestas al mismo programa de temperaturas, es

registrada y procesada de forma automática por el equipo mediante el programa Star.

El flujo de calor se corresponde con una potencia transmitida y por lo tanto se mide en Vatios (W) o miliVatios (mW). La integración del calor suministrado con respecto al tiempo se representa en mWseg=mJ.



Figura 34: Detalle interior del calorímetro

La energía transmitida corresponde a un cambio igual a la entalpía de la muestra. Esta técnica permite evaluar el comportamiento de materiales termoplásticos, tales como su identificación, y composición en caso de mezclas, el porcentaje de cristalinidad, y su capacidad calorífica, entre otros.

La velocidad de calentamiento empleado para realizar los ensayos ha sido 10°C/min. Los ensayos se han realizado en atmósfera inerte con nitrógeno.

3.4.6 Termobalanza (TGA)

La termogravimetría se ha realizado con el equipo TGA/SDTA851 Mettler (Fig. 35). Se compone de una balanza de alta precisión, un horno de calentamiento por radiación y un termopar. La atmósfera puede ser inerte

(nitrógeno o argón) o reactiva (aire sintético), el caudal del gas es regulable.

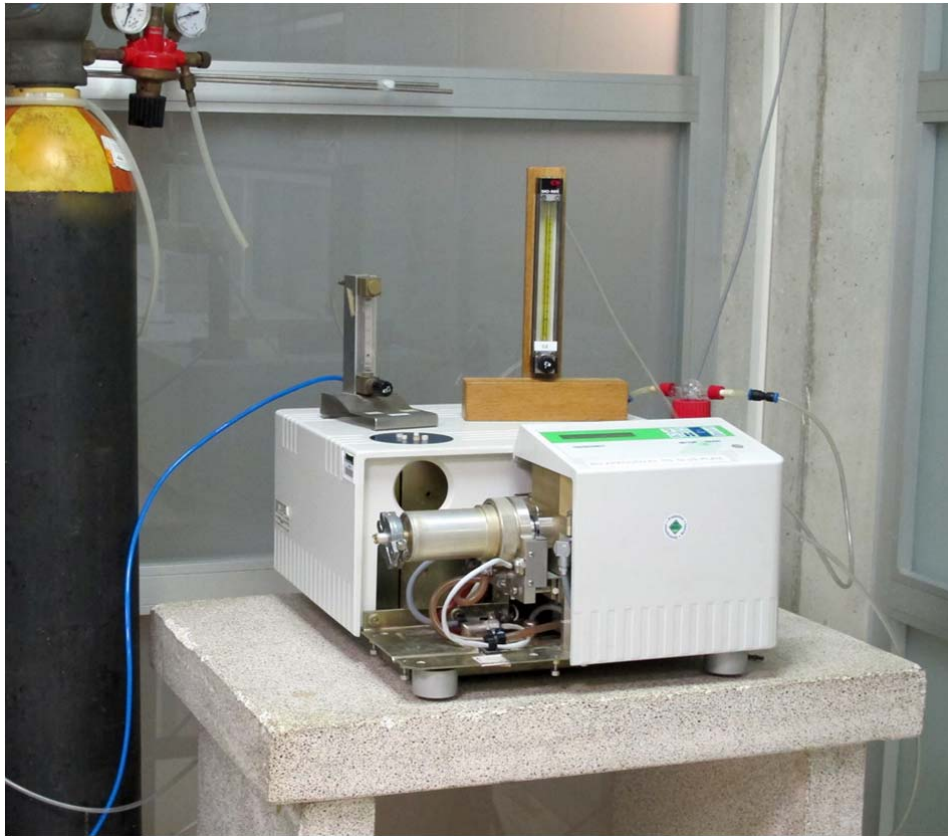


Figura 35: TermobalanzaMettler

3.4.7 Microscopio óptico

La observación de la muestra se realiza utilizando un solo camino óptico; permitiendo obtener imágenes en color de gran resolución y contraste de muestras transparentes u opacas.

La observación con microscopía óptica siempre es un paso previo a la observación con microscopía electrónica. Con microscopía óptica, sobre cortes semifinos, teñidos o sin teñir, se identifica y establece de qué zona o estructura de una muestra se quieren obtener cortes finos para ser observados en el microscopio electrónico. Es un paso previo indispensable para poder identificar aquello que, posteriormente, se observará con más aumentos.

La microscopía óptica proporciona imágenes en color, permitiendo por tanto utilizar tinciones específicas, tanto para la observación en campo claro

como para la observación en epifluorescencia, técnicas que permiten visualizar y reconocer estructuras y componentes específicos de la muestra.

El microscopio óptico empleado para la obtención de fotografías de las fibras recuperadas de los materiales inyectados ha sido el modelo Leica DMR-XA (Fig. 36). Dispone de una capacidad de aumento de 50 a 1600, y una resolución de 0,2 μm . El registro de imágenes es Sony y el equipo Trinitron. Para el tratamiento de las fotografías obtenidas con el microscopio óptico se utilizó el programa de análisis de imagen SigmaScan Pro 5.



Figura 36: Microscopio óptico Leica DMR-XA

3.4.8 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El fundamento físico consiste en resegir la superficie de una muestra, línea a línea, con un haz de electrones enfocado. En este proceso de interacción electro-materia se producen diferentes fenómenos y tipos de señales (conducción y rebote de electrones del haz, desprendimiento secundario de electrones de la muestra, emisión de fotones de luz visible, emisión de rayos X...), los cuales, debidamente detectados, proporcionan información morfológica, topográfica y composicional de la superficie de la muestra.

Permite obtener imágenes de alta resolución, elevada profundidad de campo y libres de reflejos. Asociado a un detector de rayos X permite

identificar casi todos los elementos de la tabla periódica presentados en una muestra.

El microscopio electrónico de barrido (Zeiss modelo DMS 960A) (Fig. 37 y 38), permite el estudio de la morfología de la superficie de los materiales de refuerzo y de la sección de rotura de las probetas ensayadas a tracción.

La observación de la sección de rotura permite conocer el grado de la adhesión refuerzo-matriz. Las características técnicas son las siguientes:

Voltaje de aceleración: 0,49 a 30 kV

Aumento: 4x a 300.000x

Resolución: 25 a 4 nm

Registro de imagen: Fot. Quim. F 6x7 cm, Polaroid 4x5"

Img. Digital 1024 x 1024 pixels



Figura 37: Microscopio electrónico de barrido Zeiss DMS 960A

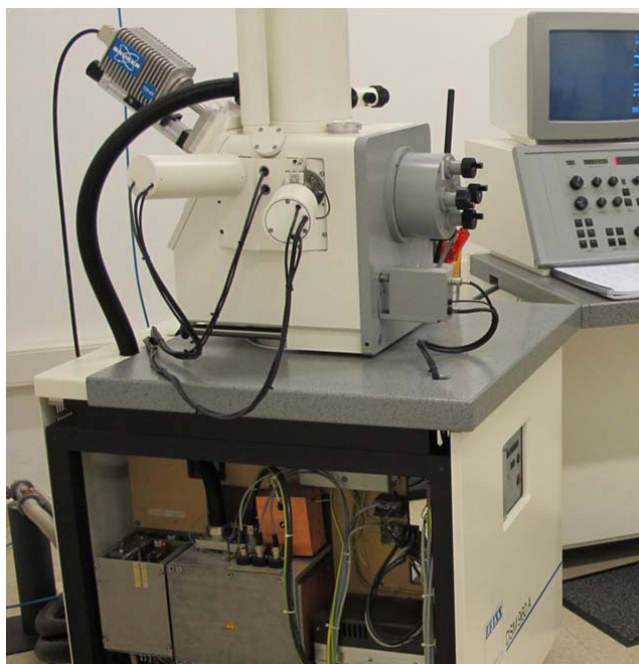


Figura 38: Detalle del microscopio electrónico

3.4.9 Soxhlet

Utilizado para la extracción de compuestos, generalmente de naturaleza lipídica, contenidos en un sólido, a través de un disolvente afín. El condensador está provisto de una chaqueta con espigas para la entrada y salida del agua de enfriamiento. Está conformado por un cilindro de vidrio vertical. La columna está dividida en una cámara superior y otra inferior. La superior o cámara de muestra sostiene un sólido o polvo del cual se extraerán compuestos. La cámara de disolvente, abajo, contiene una reserva de disolvente orgánico, éter o alcohol. Dos tubos vacíos, o brazos, corren a lo largo a un lado de la columna para conectar las dos cámaras. El brazo de vapor corre en línea recta desde la parte superior de la cámara del disolvente a la parte superior de la cámara del sólido. El otro brazo, para el retorno de disolvente, describe dos "U" sobrepuestas, que llevan desde la cámara de la muestra el disolvente hasta la cámara de disolvente. El soxhlet (Fig. 39) funciona cíclicamente. Cuando se evapora, el disolvente sube hasta el área donde es condensado; aquí, al caer y regresar a la cámara de disolvente, va separando los compuestos hasta que se llega a una concentración deseada.



Figura 39: Soxhlet (Behr – Labor-Technik).

3.5 Métodos experimentales

3.5.1 Trituración y clasificación

Los tallos de maíz fueron sometidos a un proceso de trituración y clasificados con un tamiz de 5 mm de diámetro. La trituración se realizó de acuerdo con los métodos presentes en la bibliografía científica (El Mansouri *et al.*, 2012; Lopez *et al.*, 2011).

3.5.2 Tratamiento con sosa/antraquinona

Para liberar la fibra se realizó un tratamiento con sosa/antraquinona que se llevó a cabo en un reactor encamisado de 10 litros de capacidad, calentado a 80 °C. Los filamentos lavados y cortados en una proporción de 12 g/l, se trataron con una solución conteniendo 12 g/l de NaOH y 0.1% de en peso de fibra de antraquinona (AQ) (Lopez *et al.*, 2012a).

El tratamiento de las fibras se realizó bajo condiciones de agitación, durante 30 minutos. Los filamentos tratados se filtraron y se secaron en una estufa a 80 °C, durante 24 h.

3.5.3 Microscopía electrónica de barrido - Espectroscopia de energía dispersiva (SEM-EDS)

Es una herramienta analítica que permite aumentar una imagen hasta 100.000 veces y también, a través de un accesorio analítico que expone una muestra a una columna de electrones en un sistema al vacío.

El registro de las interacciones de los electrones con las muestra crean una imagen que permite visualizar en la superficie rasgos extremadamente pequeños.

Esta técnica permite realizar el análisis elemental de la superficie de una muestra y analizar su composición elemental. En este caso se ha empleado para conocer si los agentes de acoplamiento han sido adsorbido en la superficie de los filamentos y/o ha reaccionado con los grupos hidroxilos de la superficie de los filamentos.

3.5.4 Titulación coloidal

Para determinar la polaridad se ha empleado la técnica de titulación coloidal (Carrasco *et al.*, 1996; Lopez *et al.*, 2011). La técnica de titulación coloidal es un método cuantitativo para la evaluación de la polaridad de suspensiones. Esta técnica ha sido estudiada por Tereyama (Terayama, 1952) y posteriormente ha sido modificada por Senju y Sakata en 1953 (Onabe, 1978). Esta técnica se suele emplear en la titulación de aguas residuales y en dispersiones coloidales, sin embargo su aplicación en la fabricación de papel como un medio para la caracterización de la carga superficial de las suspensiones fibrosas y aditivos, es relativamente reciente.

La titulación puede llevarse a cabo de la misma manera que las titulaciones ácido-base, utilizando un indicador para conocer el punto de equivalencia o bien, por la aparición de precipitado. Actualmente, también existen tituladores automáticos para la determinación de la demanda catiónica de las suspensiones. Como polímeros estándar perfectamente caracterizados, se han utilizado el metil-glicol-chitosan (MGCh) catiónico en

forma de ioduro y el polivinil sulfato potásico (PVSK) cuyas estructuras quedan reflejadas en la figura 40.

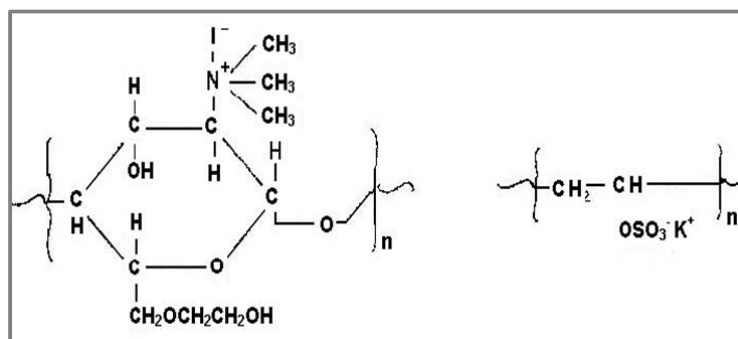


Figura 40: Estructura de los polímeros MGCh y PVSK (Mutjé et al., 2005)

Para algunos autores, estos dos polímeros interaccionan estequiométricamente o casi estequiométricamente, mientras que para otros autores, esta interacción es no estequiométrica. Lo que sí ocurre, es que el punto de equivalencia entre los dos polímeros es reproducible.

La interacción de los dos polímeros da lugar a un precipitado insoluble, no iónico, cerca del punto isoeléctrico, según la reacción que se muestra en la figura 41.

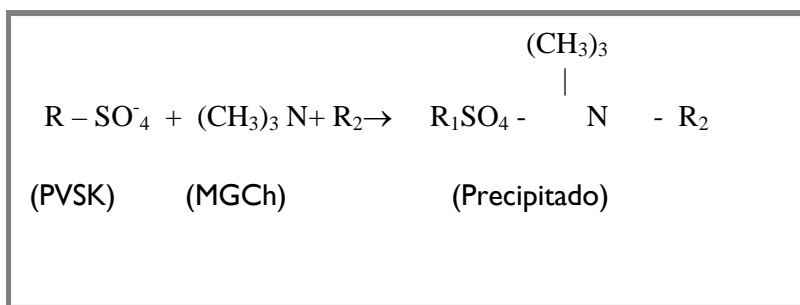


Figura 41: Reacción de precipitación (Mutjé et al., 2005)

La visualización del precipitado en el punto de equivalencia es difícil pudiéndose determinar éste, mediante un indicador como el azul de o-toluidina (TBO), cuya estructura se muestra en la figura 42.

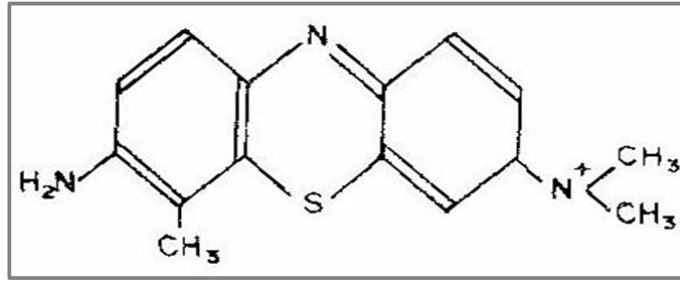


Figura 42: Estructura del indicador TBO (Mutjé et al., 2005)

Este indicador tiene la propiedad que en presencia de polímero aniónico, cambia de color de azul a rosa y, en presencia de polímero catiónico permanece azul.

Inicialmente, este indicador no cambia de color ya que el polímero aniónico interacciona rápidamente con el catiónico. Cuando todo el polímero catiónico ha precipitado totalmente, cualquier cantidad de polímero aniónico adicional interacciona con el indicador produciéndose el cambio de color según la reacción que se indica es la figura 43.

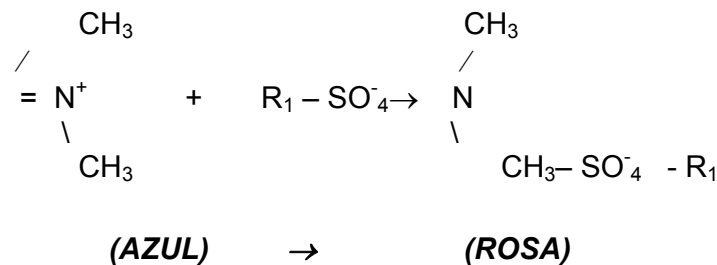


Figura 43: Reacción con el indicador

Teóricamente la adsorción del polímero estándar catiónico por parte de las fibras de celulosa debe producirse por parte de los grupos iónicos parcial o totalmente ionizados, es decir, grupos carboxílicos.

Generalmente la cantidad de grupos carboxílicos presentes en la suspensión papelera es muy baja y no se corresponde estequiométricamente con la del polímero catiónico. Ello hace pensar que se produce adsorción superficial en la superficie de los sólidos en suspensión mediante fuerzas de London-Van der Waals (Carrasco et al., 1996).

En el caso de las suspensiones de cargas minerales, éstas presentan adsorción superficial y la presencia de grupos iónicos es más bien escasa. Un estudio realizado demostró que un factor muy importante para una misma constitución química de un material es su superficie específica. Cuanto mayor es esta superficie específica (m^2/g) mayor es la demanda o fijación de polímero catiónico (Carrasco *et al.*, 1996).

En el presente trabajo se han aplicado los conocimientos experimentales sobre la demanda catiónica de suspensiones papeleras para la determinación de la polaridad de los materiales que intervienen en la fabricación de materiales compuestos, partiendo de matrices termoplásticos derivadas del petróleo y productos naturales de origen vegetal tales como fibras.

Para la evaluación de la demanda catiónica mediante la técnica de titulación coloidal, los diferentes materiales han sido cortados y se han clasificado por tamaño para que en todos los casos la fracción estudiada tuviera aproximadamente el mismo tamaño. El objetivo es minimizar el efecto de la superficie específica y maximizar el efecto de la constitución química.

El procedimiento operatorio ha consistido en preparar una suspensión al 1% con el material analizar. A 25 ml de esta suspensión se le añaden 4 ml de metil-glicol-chitosan y se agita para que se produzca la adsorción del polímero sobre la superficie a analizar. Luego se centrifuga durante 15 minutos a 3000 rpm y se toman 10 ml del líquido filtrado y se valora con PVSK N/400, determinándose el volumen de PVSK consumido (V_c).

Terminada la valoración se determina el peso seco del material que se analiza (W_c). Posteriormente, a 25 ml de agua utilizada en la dilución de la suspensión se añaden 4 ml de metil-glicol-chitosan se titula con PVSK N/400 siendo B_c el volumen de PVSK consumido en la valoración. Las valoraciones pueden determinarse por aparición de precipitado o un indicador.

Los equivalentes gramos de MGCh presentes antes de la adsorción por la pasta se determina como según la ecuación 3.1, donde f_A es el factor de actividad de la disolución de PVSK

$$Eq \cdot gMGCh = \frac{1}{400} \frac{B_c}{1000} f_A \quad (31)$$

Los equivalentes gramos de MGCh presentes después de la adsorción se han determinado según la ecuación 32, donde (29/100) es el factor de corrección ya que se han tomado 10 ml de un total de 29 ml.

$$Eq \cdot g \cdot MGCh \cdot no \cdot absorbidos = \frac{29}{100} \frac{1}{400} \frac{V_c}{1000} f_A \quad (32)$$

Los equivalentes gramos de MGCh adsorbidos se determinan de la diferencia entre los eq. gMGCh añadidos menos los eq. gMGCh no absorbidos según la ecuación 33.

$$\frac{Eq \cdot g \cdot MGCh \cdot absorbidos}{g \cdot material} = \frac{1}{400} \frac{(B_c - 2.9V_c)}{1000} f_A \quad (33)$$

Los equivalentes gramos de MGCh adsorbidos por gramo de muestra analizada se determinan mediante la ecuación 34.

$$\frac{Eq \cdot g \cdot MGCh \cdot absorbidos}{g \cdot material} = \frac{1}{400} \frac{(B_c - 2.9V_c)}{1000} \frac{f_A}{W_c} \quad (34)$$

3.5.5 Ensayo de hidrofobicidad

Esta técnica empírica permite evaluar en forma cualitativa si los filamentos que han recibido algún tipo de tratamiento han cambiado sus características superficiales. Dado que las fibras celulósicas y lignocelulósicas son hidrofílicas debido a que los grupos hidroxilos de la celulosa forman enlaces de hidrógeno con el agua, cuando son tratados con agentes de acoplamiento tales como los silanos, esta capacidad debería disminuir.

Una técnica empírica para determinar la hidrofobicidad de los filamentos consiste en sumergir los filamentos en una mezcla de dos líquidos de diferente polaridad, en este ensayo se empleó una mezcla de 50% de hexano/agua. Estos dos líquidos son inmiscibles y el hexano ocupa la parte superior de la mezcla debido a que es menos denso que el agua.

Para diferenciar las fases se pueden emplear colorantes tales como permanganato que es soluble en la fase acuosa. El tratamiento es efectivo cuando los filamentos permanecen en la interfase entre ambos líquidos, dado que es más compatible con la fase de hexano de polaridad menor. En cambio, si el tratamiento no ha sido eficaz, los filamentos absorberán agua y pasarán rápidamente a la fase acuosa, permaneciendo en el fondo de esta fase.

3.5.6 Medición del índice de fluidez

El equipo empleado para medir el grado de fluidez es el plastómetro. La determinación se realiza introduciendo el material a analizar en una cámara cilíndrica a la temperatura de 230° C y se hace fluir a través mediante un pistón de 2,16 kg. Las determinaciones se han realizado por triplicado. El índice de fluidez se expresa como los gramos que fluyen en 10 minutos.

3.5.7 Condiciones de inyección

Por el efecto de la presión y de la temperatura, el polipropileno se funde sobre los rodillos formando una película en su superficie. Cuando se observa que este polímero se encuentra completamente fundido, se adiciona el material de refuerzo. El tiempo de mezcla empleado es alrededor de 6 minutos. Una vez terminada la mezcla, se detienen el equipo y la “crep” formada se retira.

3.5.8 Obtención de las granzas para inyección

Las “crêpes” obtenidas en Brabender, han sido transformadas en granza para inyección en un molino de cuchillas con un tamiz de 10 mm de luz. El molino es limpiado por aspiración, cada vez que se tritura un material para evitar la contaminación con otros materiales.

Una vez triturado los materiales son homogenizados manualmente para asegurar una uniformidad del material a inyectar. Antes de la inyección estos materiales se secan durante 24 h en estufa para evitar la presencia de humedad en el material a inyectar.

3.5.9 Transformación de los materiales por inyección

Las granzas se cargan en una tolva que descarga en un extremo de un cilindro calefactado. Las granzas transportadas por el husillo, semejante a un tornillo, por diferentes zonas de calentamiento.

Una vez fundido el material se inyecta al molde, donde se enfría a temperatura y tiempo fijados, seguidamente es expulsado.

Las condiciones de inyección son las siguientes:

- 1ª zona del cilindro: 175 °C
- 2ª zona del cilindro: 175 °C
- 3ª zona del cilindro: 190 °C
- Calefacción de la boquilla: 28%

La máquina de inyección ha sido ajustada para obtener las mejores condiciones de carga y descarga del material, mediante el control del peso de cada serie de probetas unas vez expulsadas de la cámara de inyección.

Las condiciones de inyección de las probetas han sido:

- Carga: 54 - 55 mm
- Descarga del material: 56 - 57 mm
- Segunda presión: 430 kg/cm²

Estas condiciones están basadas en datos obtenidos de anteriores trabajos con materiales compuestos parecidos (Gironès *et al.*, 2013; Lopez *et al.*, 2012a).

3.5.10 Ajuste de las muestras en la cámara climática

Las muestras se ajustan en la cámara climática. La medición de las temperaturas se realiza mediante termoresistencias y la medición de la humedad mediante sonda de tipo capacitativo.

3.5.11 Ensayo de resistencia a tracción

Los ensayos de esfuerzo-deformación por tracción permiten medir la fuerza necesaria para producir la deformación a una velocidad de estiramiento constante registrándose automáticamente los valores de la fuerza y la variación de la longitud de la probeta. La fuerza necesaria para producir dicha deformación dependerá de las dimensiones iniciales de la probeta a ensayar, de ahí que el término esfuerzo se refiere a la fuerza por unidad de superficie, cuya unidad es MPa (10^6 N/m^2).

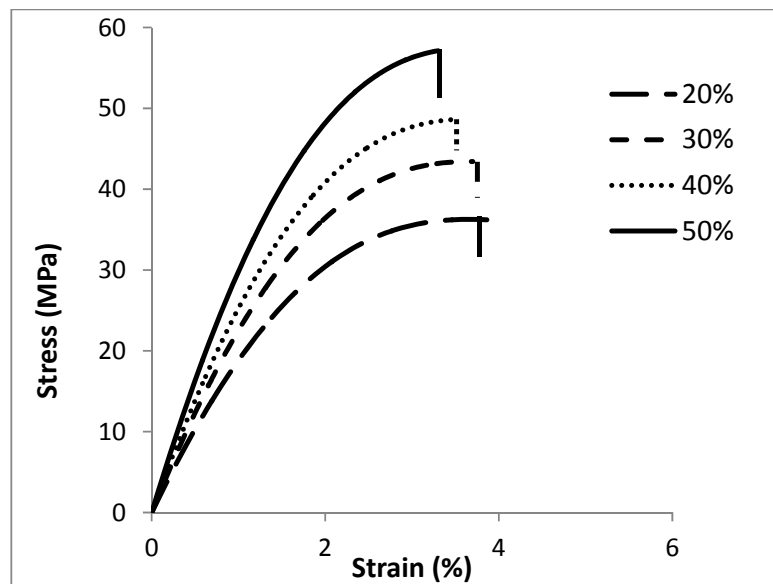


Figura 44: Esfuerzos verdaderos (parte superior) y nominales (parte inferior) en función de la deformación (Vallejos *et al.*, 2012)

Generalmente los esfuerzos son nominales, es decir, referidos a la sección inicial de la probeta, figura 44.

Cuando se puede determinar la superficie instantánea de la probeta se usa el término de esfuerzo verdadero. Una característica significativa es que en la representación de esfuerzos verdaderos no se observa a bajas deformaciones el máximo correspondiente al inicio de la formación del cuello.

Los ensayos se pueden realizar a diversas temperaturas, a diferentes velocidades de estiramiento o deformación. La velocidad de estiramiento es la velocidad a la que se desplaza el cabezal del dinamómetro, es decir, el incremento de la longitud de la probeta por unidad de tiempo.

Mientras que la velocidad de deformación se define como la deformación por unidad de tiempo, los ensayos de esfuerzo-deformación se rigen por la velocidad de deformación. En la figura 45 se describe cómo transcurre el ensayo a tracción cuando una probeta se encuentra sujeta entre las mordazas y es estirada por una fuerza F .

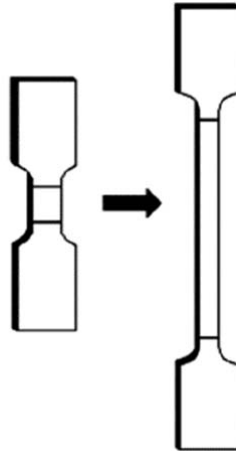


Figura 45: Esquema del ensayo a tracción de los materiales (Morales et al., 2009)

Los ensayos de fuerza-deformación, dan información que nos permite conocer el esfuerzo a tracción, fuerza a tracción por unidad de superficie que soporta la probeta durante el ensayo, la rigidez u oposición del material a deformarse, la resistencia a tracción definida como el esfuerzo máximo soportado por la probeta antes de romperse y la tenacidad del material, calculada como el área bajo la curva esfuerzo-deformación, que representa el trabajo requerido para romper el material.

Cuando los ensayos se realizan a elevadas velocidades de deformación, la tenacidad se puede relacionar con la resistencia al impacto.

La rigidez o módulo de Young del sistema se determina a partir de la pendiente de la curva esfuerzo-deformación a bajas deformaciones (2-3%).

Este módulo se relaciona con el comportamiento elástico del material, es decir que si cesa la fuerza que origina la deformación el material recupera su forma y dimensiones iniciales. Al continuar con el proceso de deformación

se alcanza la zona de deformación plástica, donde la deformación se hace permanente.

Los materiales poliméricos son viscoelásticos, por lo cual una vez pasado el punto de fluencia la deformación se compone de una componente elástica y otra plástica, existiendo una leve recuperación.

Los ensayos de las propiedades a tracción se realizan en un equipo Instron 1122, según la norma ISO 527-1:2000. Las propiedades a tracción obtenidas incluyen: el módulo de Young, la tensión, la deformación, el trabajo y la energía absorbida a la rotura del material. La probeta se sujeta por sus extremos entre dos mordazas y se somete a una fuerza axial de tracción a lo largo de su eje longitudinal. Conforme se aplica la fuerza, la probeta se deforma hasta la rotura. De este modo se mide la capacidad del material para soportar la fuerza a tracción y las deformaciones que se producen antes de romperse.

En la figura 46 se muestra la forma y dimensiones de las probetas empleadas en los ensayos a tracción.

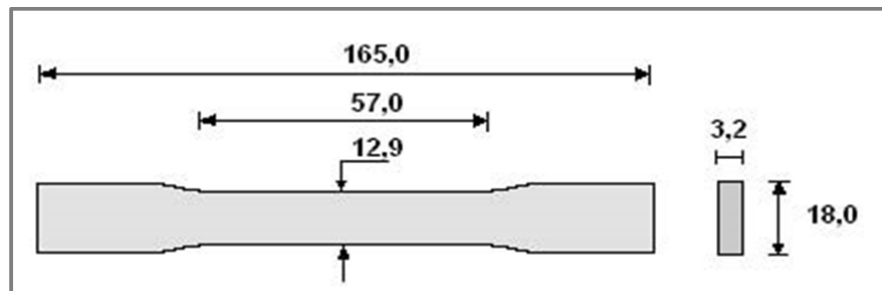


Figura 46: Forma y dimensiones de las probetas empleadas en los ensayos a tracción ISO 572-1:2000

La curva fuerza-deformación, permite determinar las propiedades a tracción de los materiales. A continuación se definen algunos conceptos importantes para la comprensión y evaluación de los resultados.

Cuando los esfuerzos se realizan en la zona elástica, se aplica la ley de Hooke, que relaciona el módulo elástico, con el alargamiento y el esfuerzo o tensión. El esfuerzo o tensión está dado por la ecuación 35, donde E es el módulo elástico y ϵ es el alargamiento.

$$\sigma = E * \varepsilon \quad (35)$$

El esfuerzo y la deformación a tracción se definen como se indica en la ecuación 36 y 37, donde F es la fuerza aplicada, A es la sección transversal de la probeta, ΔL es el incremento de la longitud de referencia, y L_0 es la longitud inicial de la probeta.

$$\sigma = F/A \quad (36)$$

$$\varepsilon = \Delta L/L_0 \quad (37)$$

El módulo de elasticidad a la tracción o módulo de Young se deduce de las ecuaciones anteriores, y se da en la ecuación 3.8, en donde $\Delta\sigma$ es el incremento del esfuerzo en la zona elástica y $\Delta\varepsilon$ es el incremento de la deformación en la zona elástica.

El módulo de Young, según norma, se evalúa en la zona de la curva esfuerzo-deformación correspondiente al intervalo de alargamiento de 0,05 – 0,25%, figura 47.

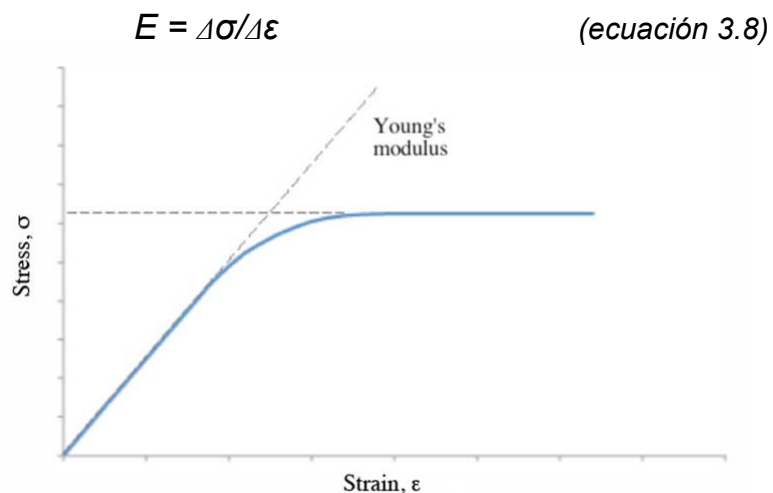


Figura 47: Determinación del módulo de Young (Wainwright, 1982)

La tenacidad (K_c) se define como se indica en la ecuación 39, donde v es el volumen de la probeta.

$$K_c = v \int F * dL \text{ ó } K_c = v \int \sigma * d\varepsilon \quad (39)$$

En la figura 48 se observa la curva fuerza–alargamiento, que muestra a la tenacidad como la energía por el material antes de romper.

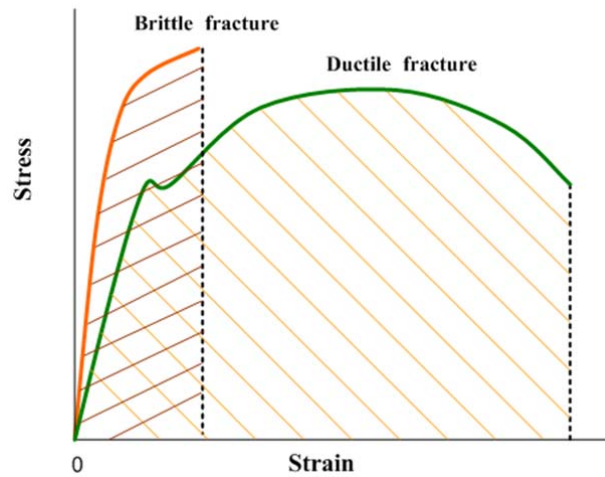


Figura 48: Trabajo a rotura determinado a partir del área bajo la curva fuerza-alargamiento (Kopeliovich, 2010)

3.5.12 Ensayo de resistencia a flexión

La norma que rige los ensayos a flexión es la ASTM-D790. La resistencia a flexión y el módulo elástico de los materiales se expresa según la ecuación 40:

$$R_F = \frac{3FL}{2wh^2} \quad (40)$$

Donde, R_F es la tensión máxima a flexión, F es la fuerza máxima a rotura, L es la distancia entre los puntos de apoyo, w y h son el ancho y el espesor de las probetas, respectivamente.

Los valores de fuerza - deformación se registraron de modo de representar las curvas esfuerzo – deformación, de forma similar como se procedió al realizar los ensayos de resistencia a tracción. El módulo elástico se calcula en la región elástica según la ecuación 41.

$$M_F = \frac{F^3 L}{4wh \cdot 3\delta} \quad (41)$$

Donde M_F es el módulo elástico, y δ es la deflexión o flecha de la probeta al aplicarse una fuerza F , figura 49.

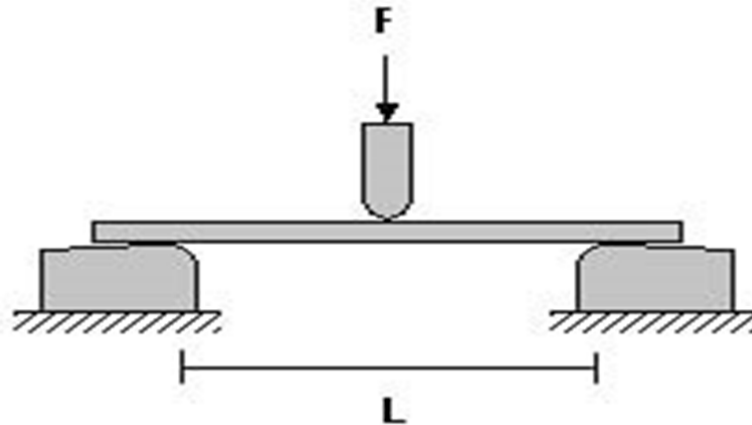


Figura 49: Esquema modelo de resistencia a flexión de los materiales (ASTM D 790)

Durante el ensayo a flexión la mitad de la probeta trabaja a compresión y la mitad inferior a tracción. Las probetas son de forma rectangular y poseen una longitud de 127 mm, una anchura de 12,7mm y un espesor de 3,17 mm.

Tanto los ensayos de tracción como los de flexión se realizaron en una máquina de ensayos universales INSTRON. La máquina se encuentra conectada a un ordenador, para registrar los datos y valores de cada ensayo, mediante el programa GESLAB.

Los accesorios empleados para el ensayo de tracción son diferentes de los empleados para los ensayos de flexión.

Para el ensayo de tracción se emplean dos mordazas, una fija y otra móvil, que permite sujetar a las probetas por sus extremos, mientras que para realizar los ensayos de flexión se emplean una base fija con puntos de apoyo regulables sobre los que se apoya las probetas. A una distancia equidistante entre los apoyos una cuña móvil se sitúa sobre la probeta y el

ensayo consiste en aumentar progresivamente el valor de la fuerza sobre la cuña móvil hasta provocar la rotura del material.

Antes de comenzar los ensayos se introduce las dimensiones de las probetas en el programa GESLAB, y se indica también la velocidad del ensayo. Las velocidades empleadas en los ensayos de tracción y flexión han sido 2 y 10 mm/min, respectivamente.

Durante la realización del ensayo el programa registra y representa la curva fuerza – deformación.

Al finalizar el ensayo, el programa además de la curva fuerza – deformación, presenta los valores de fuerza, tensión, y alargamiento máximos, así como el trabajo a rotura y los módulos.

3.5.13 Ensayo de resistencia al impacto

Los ensayos de impacto permiten conocer el comportamiento de un material ante la aplicación de una tensión a una velocidad elevada. El ensayo de impacto empleado ha sido el ensayo Charpy, que consta de un péndulo que inicia su movimiento a una altura h_0 , e impacta a la probeta a una altura h_1 menor, figura 50.

Conociendo h_0 y h_1 , se puede calcular las diferencias de energía potencial, que es la energía de impacto absorbida durante la rotura de la probeta. La energía absorbida se expresa en Julios.

Los ensayos se realizaron sin entalla y la energía absorbida por el impacto referida a la sección transversal de la probeta. La unidad empleada es el J/M^2 . Este ensayo se realizó bajo la norma UNE-EN-ISO 179-1:2001.

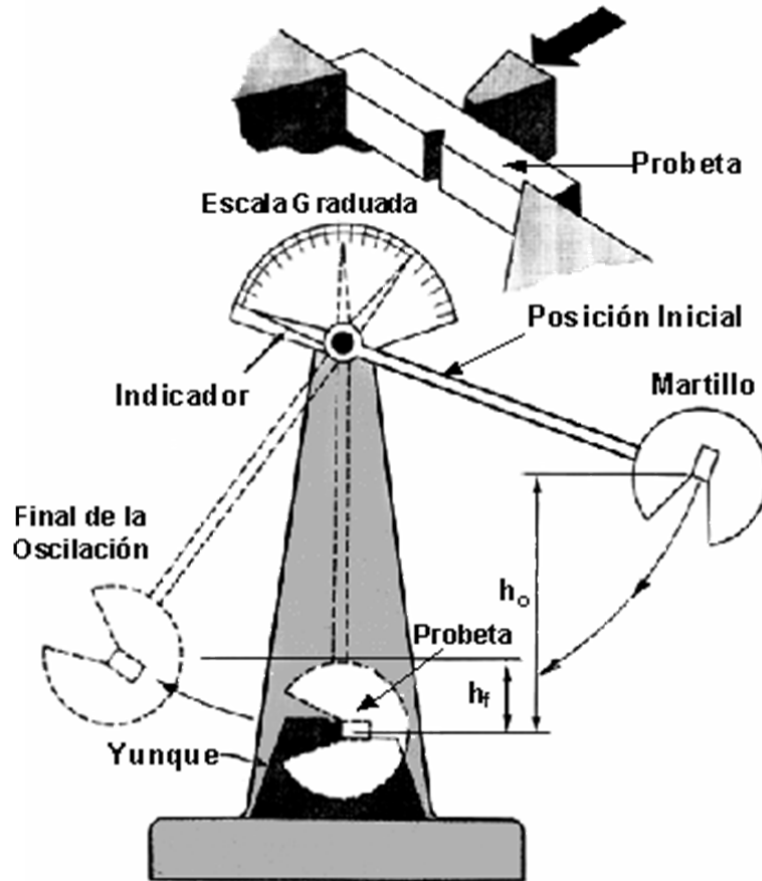


Figura 50: Esquema péndulo de impacto Charpy (Monroy *et al.*, 2009)

3.5.14 Peso específico de los materiales compuestos

Los pesos específicos de los materiales compuestos se han determinado mediante picnometría, para medir la densidad de un sólido.

El procedimiento consiste en pesar un picnómetro lleno de agua destilada hasta su enrase junto a un vidrio de reloj y anotar el peso del conjunto (m_1). A continuación, se coloca el sólido problema encima del vidrio de reloj y se pesa el conjunto (m_2), finalmente se introduce el sólido dentro del picnómetro. El nivel del agua sube en su interior e incluso puede que salga fuera del picnómetro.

Seguidamente, se retira el agua que esté por encima de la señal de aforo y se seca el picnómetro por fuera si fuese necesario, y se pesa

nuevamente el conjunto, pero esta vez con el sólido depositado dentro del picnómetro, y éste, perfectamente enrasado y seco por fuera (m_3).

De este modo se obtiene el peso del material y el peso de agua desalojado por el material. El volumen del sólido coincide con el volumen del agua destilada que ha desalojado del interior del picnómetro.

Se aplica la ecuación 42, densidad relativa al agua.

$$Densidad = \frac{\frac{Masa\ sólido}{Volumen\ sólido}}{\frac{Masa\ agua}{Volumen\ agua}} \quad (42)$$

Como el volumen del sólido y el volumen del agua desalojada por el mismo son idénticos, la fórmula queda reducida a las ecuaciones 43 y 44:

$$Densidad\ relativa\ del\ sólido = \frac{Masa\ sólido}{Masa\ agua} \quad (43)$$

$$Densidad\ del\ sólido = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_3} \quad (44)$$

Mientras, el peso específico de la fibra se determina según la ecuación 45:

$$\rho_f = \frac{m_f \rho_m}{\frac{\rho_m}{\rho_c} (m_m + m_f) - m_m} \quad (45)$$

3.5.15 Fracción en volumen de los materiales

La fracción en volumen del refuerzo y la matriz en los materiales compuestos se han determinado a partir de las ecuaciones 46, 47, 48 y 49.

$$X_f = \frac{V_f}{V_c} * 100 \quad (46)$$

$$X_m = \frac{V_m}{V_c} * 100 \quad (47)$$

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (48)$$

$$V_c = V_f + V_m \quad (49)$$

Donde X_f y X_m son las fracciones en volumen de las fibras y la matriz respectivamente, y V_f , V_m y V_c son los volúmenes de las fibras, matriz y material compuesto respectivamente, y ρ es la densidad.

3.5.16 Técnica de recuperación de las fibras de refuerzo

Para conocer el efecto de las operaciones de procesamiento sobre las dimensiones de las fibras, éstas han sido recuperadas de los materiales compuestos. El procedimiento consiste en disolver la matriz con un solvente orgánico sin que se afecte químicamente a las fibras.

Las fibras fueron extraídas del material compuesto mediante la dilución del polipropileno con xileno caliente por extracción en Soxhlet a 150°C, durante 24 horas. Las fibras extraídas se han secado en estufa a 80°C para evaporar el xileno.

Una vez obtenidas las fibras extraídas han sido analizadas con un analizador automático de fibras.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de los materiales

En esta sección del capítulo se presentan los resultados de la caracterización de los materiales utilizados para el desarrollo del presente trabajo. Se caracterizan el polipropileno (PP), el polipropileno modificado con anhídrido maleico (MAPP) y las CSF/SCP. La caracterización se realiza en base a las especificaciones suministradas por los proveedores y de los resultados del trabajo experimental mediante técnicas de Espectroscopia de infrarrojo (FTIR), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TGA), peso específico y propiedades mecánicas a tracción, flexión e impacto.

4.1.1 Caracterización del polipropileno

Se ha utilizado polipropileno comercial es del tipo ISPLEN PP 090 G2M en forma de granza blanquecina suministrado por REPSOL YPF. En la tabla 7 se reflejan algunas propiedades que presenta el polipropileno facilitadas por el proveedor.

Tabla 7: Caracterización de las propiedades del PP, especificadas por el comerciante

<i>Propiedad</i>	<i>Método</i>	<i>Unidad</i>	<i>Valor</i>
<i>Físicas</i>			
Índice de fluidez (230°C, 2.16 kg)	ISO 1133	g/10 min	30000
Índice de fluidez (230°C, 2.16 kg) Certificado		g/10 min	28300
Densidad	ISO 1133	g/cm ³	0,905
Densidad	ASTM 1505	g/cm ³	0,902
<i>Mecánicas</i>			
Alargamiento en el punto de rotura	ISO 178	%	50,0
Impacto Izod con entalla (23°C)	ISO 180	kJ/m ²	2,5
Módulo de flexión	ISO 527	MPa	1650,0
<i>Térmicas</i>			
Temperatura H.D.T.	ISO 75/B	°C	80
<i>Otras</i>			
Dureza Shore	ISO 868	Escala D	72

El polipropileno utilizado es un homopolímero de fluidez elevada empleado en aplicaciones de inyección. Según las especificaciones comerciales presenta el punto de inflamación a una temperatura mayor a 320°C y el punto de fusión entre 160-170°C. Se presentan, también, propiedades mecánicas como el alargamiento en el punto de rotura, el impacto Izod con muesca y el módulo a flexión. Se refleja también el ensayo de deflexión por aplicación de calor y la dureza shore. Tal y como se constata en la tabla 7, el índice de fluidez es del orden de 30 g/10min. Los grupos constituyentes se han determinado por análisis FTIR. La estabilidad térmica y los posibles cambios morfológicos se han estudiado mediante DSC y TGA.

4.1.1.1 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

El espectro de infrarrojo FTIR permite la identificación de los grupos funcionales que presentan bandas de absorción en la zona del infrarrojo. La vibración infrarroja provoca la vibración de grupos de átomos de la muestra que se analiza. La muestra absorbe energía en regiones de la parte infrarroja de espectro, produciendo la excitación molecular a una frecuencia o longitud de onda característica.

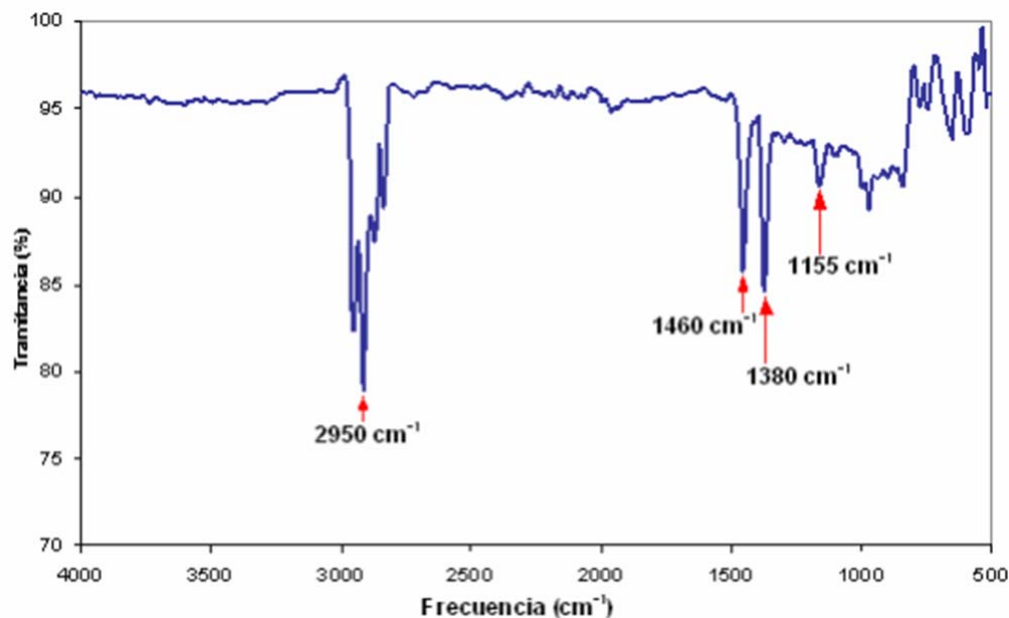


Figura 51: Espectro FTIR del polipropileno

El espectro FTIR de la grana de PP se muestra en la figura 51, en la que se señalan las bandas características de los grupos funcionales constituyentes.

En la tabla 8 se resumen las bandas características de FTIR y su identificación en la estructura química del polipropileno.

Tabla 8: Bandas características del espectro FTIR del polipropileno

Frecuencias (cm⁻¹)	Identificación
2950	C-H alquilo vibración "stretching"
1460	CH ₃ alquilo vibración "stretching" asimétrico
1460	CH ₂ alquilo vibración "stretching"
1380	CH ₃ alquilo vibración "stretching" simétrico
1155	C-C alquilo vibración "stretching"

En el PP se observa la presencia de una banda fuerte cerca de 2950 cm⁻¹ correspondiente a la vibración "stretching" del enlace C-H alquilo. La banda a 1380 y 1460 cm⁻¹ pertenece a la vibración "bending" simétrica y asimétrica, respectivamente, del enlace C-H del CH₃ del grupo lateral. La banda a 1460 cm⁻¹ coincide con la banda de la vibración "bending" del enlace C-H del CH₂ alquilo de la cadena principal. También se observa una banda de intensidad media cerca de 1155 cm⁻¹ de la vibración "stretching" del enlace C-C alquilo de la cadena principal.

4.1.1.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El comportamiento térmico está fuertemente ligado a las características y propiedades intrínsecas de los materiales. El análisis térmico de los materiales ha permitido conocer su comportamiento en las condiciones de procesamiento, rangos de temperatura en que se producen las transiciones térmicas y degradación.

El PP se ha caracterizado con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en un rango de temperatura de 30-230°C, en atmósfera de nitrógeno.

En la figura 52 se muestra el resultado del análisis calorimétrico del polipropileno. El rango de fusión del PP se observa como un pico endotérmico. El material tiene una temperatura de fusión de 168,75°C, y el calor de fusión específico es de 109,64 J/g. Esta sería la temperatura mínima a utilizar en el proceso de transformación de los materiales y en el material compuesto de PP con SCP/CSF.

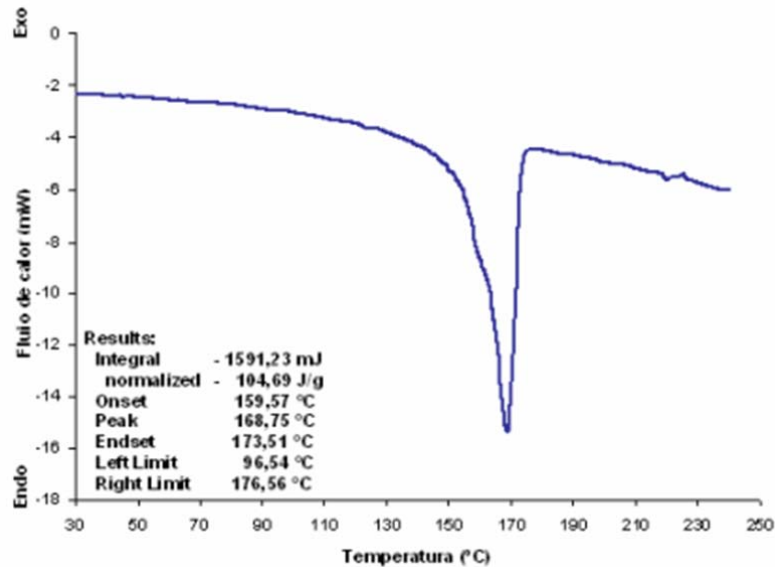


Figura 52: Curva del comportamiento térmico del polipropileno (DSC)

El porcentaje de cristalinidad del material se ha calculado en base al calor de fusión específico teórico de polipropileno 100% cristalino de 204 J/g. Para este material se ha determinado un grado de cristalinidad de 53,75%.

4.1.1.3 Índice de fluidez

El índice de fluidez del polipropileno comercial se ha determinado en las condiciones de ensayo y según el procedimiento operatorio de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM 1238. El índice de fluidez del polipropileno a 230°C y con una carga de 2,16kg es de 31g/10min.

4.1.1.4 *Peso específico*

El peso específico del polipropileno comercial se determinó experimentalmente a partir del método que se indica en la sección 3.4.14 de este mismo trabajo, obteniendo un valor de 0,0902 g/cm³.

4.1.1.5 *Propiedades mecánicas a tracción, flexión e impacto*

Las propiedades mecánicas del polipropileno determinadas experimentalmente se indican en la tabla 9. Los ensayos se han realizado según las condiciones de ensayo indicadas en el capítulo 3.

Tabla 9: Propiedades mecánicas a tracción, flexión e impacto del polipropileno

Propiedades a tracción	σ_t^c (Mpa)	27,6 (0,6)
	ε_t^c (%)	9,3 (0,2)
	E_t^c (GPa)	1,5 (0,1)
	W (kJ/m ²)	475,5 (9,4)
Propiedades a flexión e impacto	σ_F^c (Mpa)	40,2 (1,0)
	ε_F^c (%)	9,6 (0,2)
	E_F^c (GPa)	1,1 (0,1)
	I (kJ/m ²)	No rompe

Se constata que el módulo elástico difiere significativamente de lo indicado en la hoja de especificaciones del producto. También se debe señalar que el trabajo a tracción que se indica corresponde al alcanzado para una deformación de la probeta de ensayo de 20 mm y no a la rotura del polipropileno, que ocurre a una longitud de deformación mucho mayor a 20 mm, debido al límite de la capacidad de memoria del programa de registro.

4.1.2 **Caracterización del polipropileno modificado con anhídrido maleico**

Se ha utilizado como MAPP una poliolefina modificada, Epolene G 3015, se presenta en forma de granzas amarillentas. Este producto puede interactuar con muchos materiales diferentes tales como cargas inorgánicas /

refuerzos, superficies metálicas / partículas, superficies celulósicas y polímeros de nylon.

Las poliolefinas modificadas Epolene se utilizan como agente de acoplamiento y promotores de la adhesión para poliolefinas cargadas / reforzadas. Son emulsificantes para aplicaciones que tienen contacto con el medio acuoso.

Su estructura molecular es similar a la del PP, pero con grupos de anhídrido maleico injertados en la cadena principal.

4.1.2.1 Propiedades características

Las especificaciones del fabricante se indican en la tabla 10. El MAPP posee una fluidez muy elevada, por esta razón se indica su fluidez en estado fundido como viscosidad Brookfield.

Tabla 10: Propiedades del polipropileno modificado con anhídrido maleico (MAPP)

Propiedad	Unidad	Valor
Punto de ablandamiento	°C	156
Densidad (25 °C)	g/mL	0,913
Número ácido	Mg KOH/g	15
Número ácido certificado	Mg KOH/g	17,4
Viscosidad Brookfield (190°C)	cP	25000
Peso molecular		Min: 24800 Max: 47000

Esto se atribuye principalmente a que posee una distribución de pesos moleculares mucho menor al polipropileno. La mayor densidad respecto al polipropileno, también está relacionado a su bajo peso molecular. El número ácido ha sido definido en el capítulo 3.

4.1.2.2 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

El espectro de FTIR obtenido de la granza comercial de MAPP se muestra en la figura 53. En esta figura se señalan las bandas características de los grupos funcionales constituyentes.

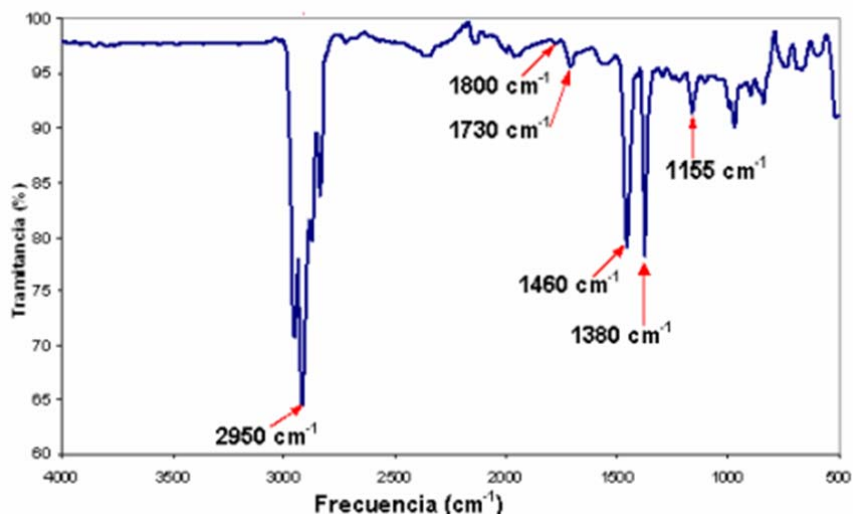


Figura 53: Espectro del polipropileno modificado con anhídrido maleico (MAPP) por FTIR

El espectro del MAPP presenta las mismas bandas características del PP, además de las características del anhídrido maleico. Se observa una banda fuerte cerca de 2950 cm^{-1} correspondiente a la vibración “stretching” del enlace C-H alquilo. La banda a 1380 y 1460 cm^{-1} pertenece a la vibración “bending” simétrica y asimétrica, respectivamente, del enlace C-H del CH_3 del grupo lateral. La banda a 1460 cm^{-1} coincide con la banda de la vibración “bending” del enlace C-H del CH_2 alquilo de la cadena principal. Se observan también bandas de intensidad media cerca de 1155 y 970 cm^{-1} de la vibración “stretching” del enlace C-C alquilo de la cadena principal.

Tabla 11: Bandas características del espectro FTIR del MAPP

Frecuencias (cm^{-1})	Identificación
2950	C-H alquilo vibración “stretching”
1800	C=O carbonilo vibración “stretching”
1735	C=O carbonilo anhídrido vibración “stretching”
1460	CH_3 alquilo vibración “bending” asimétrico
1460	CH_2 alquilo vibración “bending”
1380	CH_3 alquilo vibración “bending” simétrico
1155	C-C alquilo vibración “stretching”
970	C-O-C anhídrido vibración “stretching” asimétrico

Las bandas características del anhídrido se presentan como vibraciones “stretching” del grupo carbonilo observable a 1800 cm^{-1} y a 1735 cm^{-1} . En la tabla 11 se resumen las bandas características obtenidas del análisis FTIR y su identificación en la estructura química del MAPP.

4.1.2.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El MAPP se ha caracterizado, en un rango de temperatura de $30 - 230^\circ\text{C}$, con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, en una atmósfera inerte de nitrógeno. En la figura 54 se presenta el análisis calorimétrico diferencial (DSC) del MAPP.

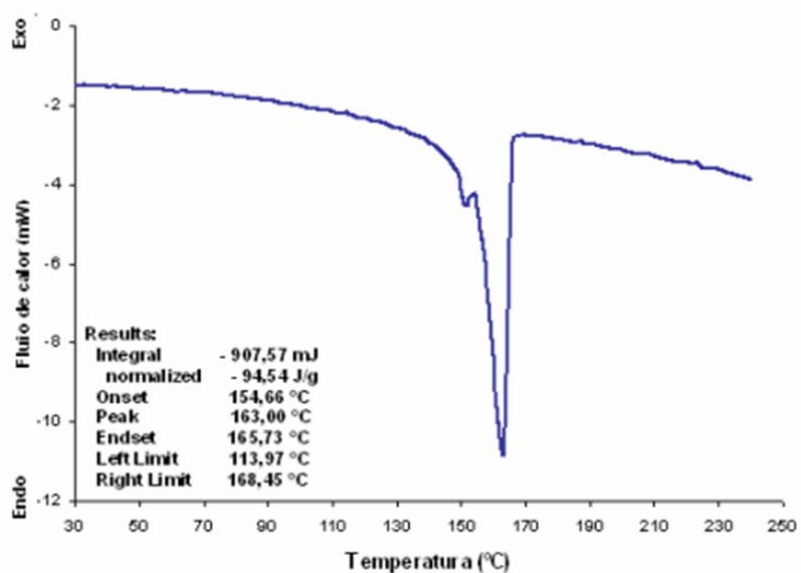


Figura 54: Curva del comportamiento térmico del MAPP (DSC)

La curva de fusión presenta dos picos, uno a $151,67^\circ\text{C}$ y otro a $163,00^\circ\text{C}$. Esto indica que en el material existen dos compuestos con distinta longitud de cadena. El primer pico corresponde a cadenas moleculares cortas de polipropileno injertadas con anhídrido maleico, mientras que el segundo pico pertenece a cadenas más largas de polipropileno injertadas.

El primer compuesto posee una temperatura de fusión de $151,67^\circ\text{C}$, relativamente inferior al segundo componente, que tiene una temperatura de fusión de $163,00^\circ\text{C}$.

4.1.3 Caracterización de las mezclas de polipropileno compatibilizado con polipropileno modificado con anhídrido maleico

4.1.3.1 Espectroscopia de infrarrojos (FTIR)

Las bandas características del anhídrido se presentan como vibraciones "stretching" del grupo carbonilo observable en el intervalo del espectro comprendido entre 1900 y 1700 cm^{-1} (Fig. 55). El espectro obtenido es concordante con observaciones realizadas en los espectros FTIR del polipropileno modificado con anhídrido maleico Epolene E- 43. Los espectros de FTIR es una herramienta muy empleada para la caracterización del MAPP.

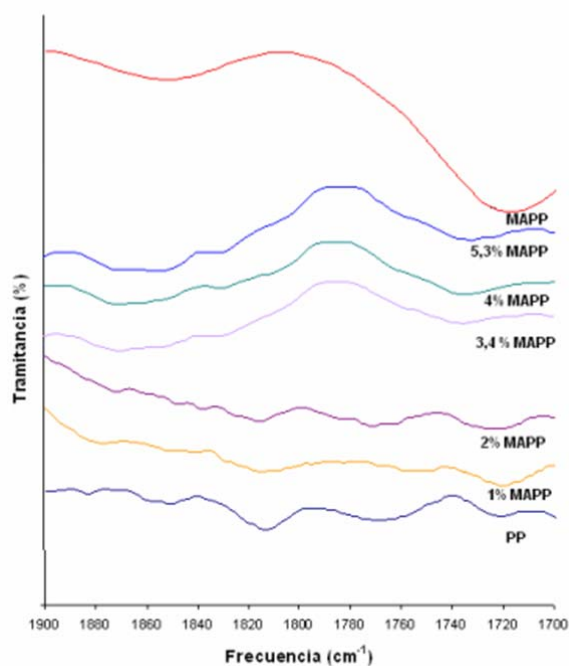


Figura 55: Bandas características del grupo carbonilo del MAPP

El espectro del MAPP se diferencia del espectro del PP por la presencia de las bandas de vibración "stretching" a 1800 cm^{-1} del grupo carbonilo (C=O), y las bandas de vibración "stretching" a 1735 cm^{-1} del grupo carbonilo del anhídrido (O=C-O-C=O).

Como se puede observar en la figura 55 las bandas características del grupo carbonilo del MAPP, no se perciben a bajas concentraciones. En

cambio cuando el contenido en MAPP es superior al 3%, dicha bandas son distinguibles en el espectro.

4.1.3.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y Termogravimetría (TGA)

Para observar si el comportamiento de las propiedades térmicas de los materiales debido a la incorporación de MAPP al PP, se han realizado análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC). En la tabla 12 se presentan las temperaturas de fusión y el porcentaje de cristalinidad de los materiales que contienen cantidades crecientes de MAPP. Las temperaturas de fusión no han mostrado cambios importantes debido a la adición de MAPP. El porcentaje de cristalinidad se ha determinado mediante la relación porcentual del calor de fusión del material (ΔH_f), respecto al calor de fusión del material teórico al 100% de cristalinidad ($\Delta H_f X_c = 204 \text{ J/g}$).

Tabla 12: Temperaturas de fusión y cristalinidades de las mezclas de MAPP/PP obtenidas a partir de calorimetría diferencial de barrido (DSC)

		<i>T_m</i> (°C)	<i>X_c</i> (%) ($\Delta H_f^{100\%} = 204 \text{ J/g}$, $X_c = 100$)
PP		168,67	53,7
PP(%)	MAPP (%)	Mezclas PP/MAPP	
99,50	0,50	169,83	58,9
99,00	1,00	169,83	59,6
98,50	1,50	169,33	62,6
98,00	2,00	170,33	59,1
97,43	2,57	169,10	59,3
96,57	3,43	170,50	61,5
96,00	4,00	169,00	63,8
94,70	5,30	168,17	53,8

La fracción cristalina, ha aumentado progresivamente hasta un 13% respecto al PP, cuando el porcentaje de MAPP se ha elevado de 0,5 hasta 1,5%. Para porcentajes mayores de 1,5% MAPP el porcentaje de cristalinidad continúa siendo superior al porcentaje de cristalinidad del PP, disminuyendo bruscamente para la mezcla con un 5,3% en peso de MAPP.

Dado que las cantidades de MAPP empleadas son pequeñas, se han realizado otras mezclas, con cantidades de MAPP en la mezcla superiores, para definir la tendencia del comportamiento de la temperatura de fusión y de

la cristalinidad. Las mezclas preparadas han sido con un 20, 40 Y 50% en peso de MAPP.

La tendencia de la temperatura de fusión es de disminuir conforme se incrementa el porcentaje en peso de MAPP, debido a cambios en la distribución de pesos moleculares, y la morfología de las mezclas (Fig. 56).

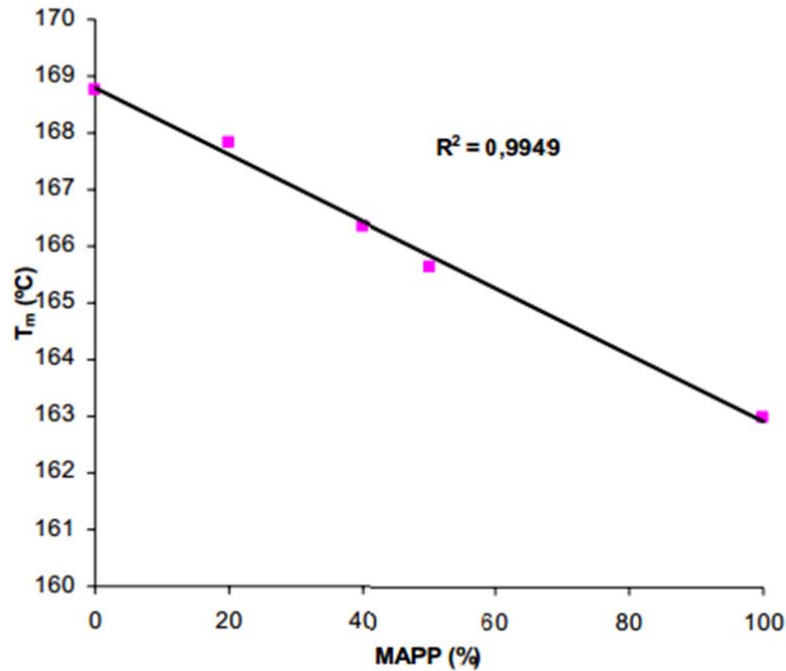


Figura 56: Influencia en la temperatura de fusión de la mezcla con el incremento del contenido en MAPP

Los termogramas de la figura 57, correspondientes a las muestras de PP, MAPP Y de las mezclas PP/MAPP 80:20, 60:40 y 50:50 se comportan como mezclas miscibles. Las mezclas de PP/MAPP muestran endotermas de fusión, donde los picos se entre los con los picos de fusión del PP puro y el MAPP, respectivamente, implicando que ambos polímeros cristalizan conjuntamente.

A diferencia del polipropileno puro, las curvas de MAPP muestran dos picos endotérmicos, uno a menor temperatura y otro a temperatura más elevada. Debido a la presencia de grupos funcionales en las moléculas de MAPP, se forman cristales imperfectos. Así, el primer pico representa la fusión de los cristales imperfectos, mientras que el segundo pico se atribuye a la fusión de los cristales de mayor estabilidad.

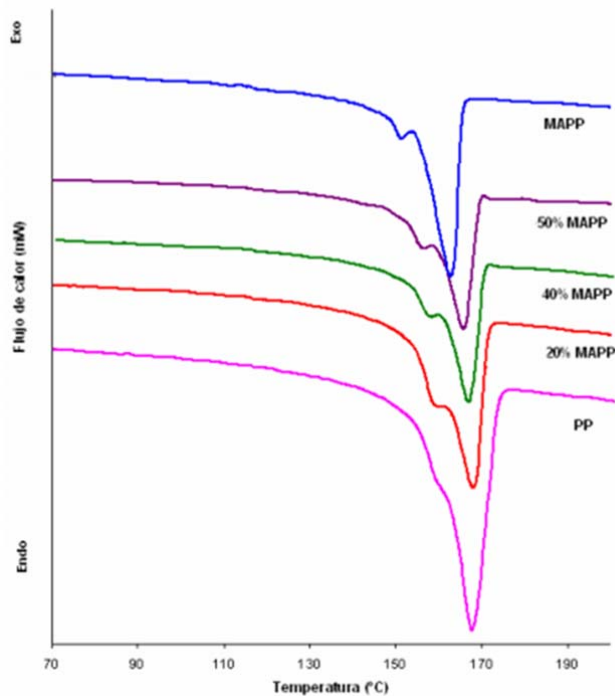


Figura 57: Curvas fusión del PP, MAPP y mezclas MAPP/PP

Debido a la complejidad de las mezclas de polímeros cristalinos y en especial de polímeros con pocas diferencias en la estructura química, es difícil de interpretar las diferencias morfológicas tales como separación de fases o cristalización conjunta. Se ha señalado que las termodinámicas tienen poco efecto sobre las morfologías de la fase resultante en las mezclas PP/MAPP. Cuando las mezclas se funden ocurren dos tipos de interacciones.

Una es la interacción entre las moléculas de PP y los segmentos de propileno del MAPP, la cual es favorable para la miscibilidad del PP y el MAPP.

La otra interacción se debe a las interacciones polares entre los grupos de anhídrido maleico, que tienden a causar agregación de las moléculas de MAPP. La competencia entre estas dos interacciones determina las características de la mezcla fundida.

La figura 58 muestra las curvas termogravimétricas (TGA) del PP, MAPP, Y las mezclas 20, 40 Y 50% en peso de MAPP. Las curvas del MAPP y las mezclas de PP/MAPP indican que se degradan a temperaturas más elevadas que el PP puro.

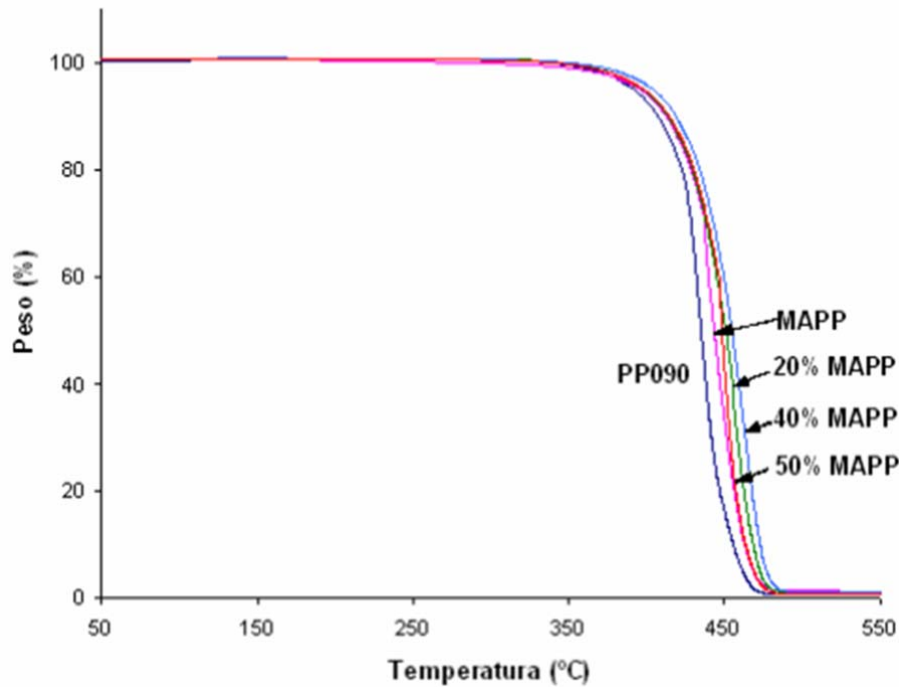


Figura 58: Curvas de degradación del PP, MAPP y mezcla de PP/MAPP

La tabla 13 muestra las temperaturas en las que el PP, MAPP, Y las mezclas se degradan hasta 10 y 50% en peso.

Tabla 13: Temperaturas a las que se produce un 10 y 50% de pérdida de peso del PP, MAPP y mezclas de PP/MAPP

%MAPP	<i>Pérdida de peso (%)</i>	
	10%	50%
0,0	413	441
5,3	413	451
20,0	419	455
40,0	415	448
50,0	418	449

4.1.3.3 Índice de fluidez (MFI)

Para estudiar el comportamiento reológico de las mezclas PP/MAPP se ha realizado el estudio del índice de fluidez de los materiales a 230°C y un peso de 2,16 kg, tal y como se ha descrito en el apartado de materiales y métodos. En la tabla 14 se muestran los valores del índice de fluidez (MFI) para el material que contiene la máxima cantidad de MAPP empleada para compatibilizar los materiales compuestos reforzados. Para un contenido de

5,3% en peso de MAPP, el índice de fluidez de la mezcla muestra un leve incremento del 10% respecto del PP puro.

Tabla 14: Índice de fluidez de las mezclas PP/MAPP

%MAPP	MFI (g/10min)
0,0	31 ± 0,9
5,3	33 ± 0,5
20,0	63 ± 0,6
40,0	121 ± 3,0
50,0	>>>

En la tabla 14 puede observarse que las mezclas de PP con un 20, 40 y 50% en peso de MAPP muestran una tendencia ascendente en el índice de fluidez. De hecho, el índice de fluidez de la mezcla con 50% en peso, no se ha podido determinar experimentalmente con el equipo disponible, debido a la elevada fluidez del material.

El índice de fluidez de un material está directamente relacionado con la longitud de la cadena polimérica. Cuanto más bajo es el valor del peso molecular el polímero tanto más alto será su valor del índice de fluidez. Ello es debido a que para una determinada temperatura los cristales de un polímero con un peso molecular más bajo son más pequeños y por tanto funden a una temperatura más baja, fluyendo con mayor facilidad.

4.1.3.4 Propiedades mecánicas a tracción

Los ensayos a tracción de los materiales formados por polipropileno modificado con MAPP permiten determinar si la presencia de este copolímero afecta a las propiedades mecánicas a tracción del polipropileno. Para tal fin se han elaborado materiales con polipropileno compatibilizados con porcentajes crecientes de MAPP, para después ser utilizados como matriz de materiales compuestos reforzados con maíz. En este apartado, los porcentajes de MAPP se expresan en base al peso de polipropileno.

Las cantidades de MAPP adicionadas a la matriz de PP son las mismas que las que se añadirán a los materiales compuestos reforzados con un 20, 30, 40 y 50% en peso de maíz, refiriéndose el porcentaje de MAPP a la

cantidad de refuerzo añadida. En la tabla 15 se reflejan ambos porcentajes de MAPP para los materiales compuestos reforzados con maíz así como para las mezclas PP-MAPP.

Tabla 15: Porcentajes de PP y MAPP en función del porcentaje de MAPP añadido sobre porcentaje de refuerzo

Materiales		Mezclas MAPP/PP	
Refuerzo (% en peso)	MAPP'	PP(%)	MAPP (%)
0	0	100	0
	0	0	0
20	2	99,5	0,5
	4	99,0	1
	6	98,5	1,5
	8	98,0	2
30	0	0	0
	2	99,14	0,86
	4	98,29	1,71
	6	97,43	2,57
	8	96,57	3,43
40	0	0	0
	2	98,67	1,33
	4	97,33	2,67
	6	96,00	4
	8	94,67	5,33
50	0	0	0
	2	98	2
	4	96	4
	6	94	6
	8	92	8

Los porcentajes de MAPP en base al peso de PP, tabla 15, corresponden a los porcentajes utilizados para realizar el presente estudio.

Tabla 16: Propiedades mecánicas de las mezclas PP-MAPP

PP(%)	MAPP (%)	σ_t^c (MPa)	ϵ_t^c (%)	E_t^c (GMPa)	W (kJ/m²)
100,0	0,0	27,6 (0,5)	9,3 (0,2)	1,52 (0,06)	475,5 (9,4)
99,5	0,5	27,2 (0,4)	9,0 (0,3)	1,63 (0,06)	451,2 (4,9)
99,0	1,0	27,6 (0,3)	8,9 (0,2)	1,66 (0,06)	456,6 (4,5)
98,5	1,5	28,8 (0,4)	8,4 (0,3)	1,78 (0,04)	474,3 (7,0)
98,0	2,0	28,5 (0,4)	8,8 (0,2)	1,71 (0,07)	469,7 (5,7)
97,4	2,5	28,7 (0,8)	8,6 (0,2)	1,76 (0,08)	477,9 (13,2)
96,6	3,4	27,9 (0,2)	8,9 (0,2)	1,72 (0,05)	462,5 (4,0)
96,0	4,0	27,6 (0,2)	9,0 (0,2)	1,63 (0,03)	457,6 (4,6)
94,7	5,3	26,8 (0,2)	9,2 (0,2)	1,65 (0,03)	448,8 (2,9)

σ_t : resistencia máxima a tracción, E_t : Módulo de Young, ϵ_t : Alargamiento a rotura, W: Trabajo de ruptura

En la tabla 16 se muestran los resultados de las propiedades a tracción para el PP modificado con porcentajes crecientes de MAPP, con sus desviaciones típicas.

4.1.3.4.1 Resistencia máxima a tracción

Estos valores de resistencia máxima a tracción representan la fuerza máxima alcanzada por unidad de superficie de las probetas ensayadas. Los cambios de estas propiedades como consecuencia de la mezcla PP/MAPP, pueden indicar cambios morfológicos respecto al polipropileno puro. Como es sabido, la distribución de la longitud de cadenas del polímero es uno de los factores que afecta a las propiedades térmicas y mecánicas finales de los materiales. Así, una disminución en la distribución de la longitud de las cadenas poliméricas, principalmente disminuirá la viscosidad, resistencia a tracción y el alargamiento a rotura, mientras que aumentará su tendencia a cristalizar.

Los resultados de la tabla 16 muestran que porcentajes crecientes de MAPP han afectado a la tensión máxima a tracción con respecto a la del polipropileno cuando el porcentaje de MAPP es superior al 4%, llegando incluso a ser inferior al polipropileno puro. Esta disminución se atribuye a los cambios en la distribución de la longitud de cadena dentro del material cuando se adicionan cantidades crecientes del MAPP, dado que este copolímero posee un peso molecular significativamente más bajo (M_n : 24800, M_w : 47000) que el polipropileno.

De forma general, se puede señalar que el polipropileno no sufre pérdidas de su resistencia a tracción como consecuencia del mezclado con el MAPP hasta un 4% en peso de MAPP en la mezcla. En este intervalo, los materiales mantienen, e inclusive, incrementan levemente las resistencias a tracción.

Estudiando la evolución de esta propiedad se puede señalar, que con el incremento del contenido de MAPP hasta un 1,5% MAPP no hubo cambios significativos en la tensión máxima a tracción. Pero entre 1,50 y 2,57% de MAPP esta propiedad ha aumentado hasta un 5% respecto al PP. A partir del

2,57% de MAPP, la tensión máxima a tracción tampoco ha variado significativamente respecto al polipropileno. Sin embargo para un 4% de MAPP esta propiedad disminuye levemente respecto de las otras mezclas y del PP puro.

4.1.3.4.2 Alargamiento o deformación máxima a tracción

Este alargamiento corresponde a la deformación de la probeta cuando ha alcanzado la tensión máxima a tracción. Los resultados de los ensayos a tracción muestran que con la adición de MAPP se observa se produce una leve disminución del alargamiento máximo a tracción de los materiales. Para la formulación del 1,5% en peso de MAPP se observa una disminución del alargamiento máximo de hasta un 9% del valor correspondiente al PP puro. Estos resultados se relacionan con el hecho de que cuando los materiales poliméricos son sometidos a esfuerzos de tracción, se produce un movimiento y ordenamiento de las cadenas poliméricas, en la dirección del esfuerzo. En el caso de la mezcla de polipropileno con el MAPP, este movimiento está afectado por la presencia del grupo anhídrido injertado en la cadena de MAPP. A medida que se incrementa el porcentaje de agente de acoplamiento, se aprecia un ligero descenso en la deformación que se recupera cuando el porcentaje de MAPP es próximo a 5. Teniendo en cuenta las desviaciones estándar y desde un punto de vista estadístico, se puede observar que la deformación tiende a mantenerse constante.

4.1.3.4.3 Módulo de Young

La rigidez de los materiales obtenidos de la mezcla PP/MAPP, dada por el valor del módulo de Young, no ha variado de forma sustancial respecto al polipropileno puro. Es importante señalar en este sentido, que la determinación del módulo de Young se calcula en el inicio del tramo de la zona elástica, es decir, a valores de deformación bajos. En esta zona es difícil de observar el efecto de la disminución de la distribución de la longitud de cadena o de la presencia de los grupos anhídrido maleico. Por otro lado la resistencia y el alargamiento se estudian en la zona plástica, donde las deformaciones y el ordenamiento de cadena juegan un papel importante sobre estas propiedades.

4.1.3.4.4 Trabajo de ruptura

Los valores trabajo que se indican que se presentan en la tabla 4.7 corresponden a las áreas de debajo de las curvas esfuerzo - deformación para un alargamiento máximo alcanzado para el ensayo de tracción de 20 mm. Las probetas no alcanzaron la rotura debido a que el equipo posee un límite para la capacidad de almacenamiento de los datos fuerza-deformación. Los resultados obtenidos permiten indicar que para este alargamiento alcanzado, el contenido de MAPP no afecta significativamente al trabajo de ruptura del PP.

4.1.3.5 Propiedades mecánicas a flexión

En la tabla 17 se muestran los resultados obtenidos en los ensayos a flexión para el PP modificado con porcentajes crecientes de MAPP.

Tabla 17: Propiedades a flexión de los materiales de PP/MAPP

PP(%)	MAPP (%)	σ_F^C (MPa)	ϵ_F^C (%)	E_F^C (GPa)
100,0	0,0	40,2 (1,0)	9,6 (0,2)	1,13 (0,05)
99,5	0,5	42,0 (0,6)	9,4 (1,0)	1,20 (0,03)
99,0	1,0	45,8 (0,7)	9,3 (1,4)	1,32 (0,03)
98,5	1,5	43,9 (0,4)	9,2 (1,0)	1,26 (0,03)
98,0	2,0	41,6 (0,5)	9,4 (0,8)	1,19 (0,03)
97,4	2,5	39,4 (0,6)	9,5 (0,6)	1,12 (0,03)
96,6	3,4	39,4 (0,6)	9,4 (0,3)	1,14 (0,02)
96,0	4,0	39,8 (0,6)	9,6 (1,1)	1,14 (0,04)
94,7	5,3	40,4 (0,5)	9,4 (0,4)	1,16 (0,03)

4.1.3.5.1 Resistencia máxima a flexión

El estudio de esta propiedad es más complejo que la resistencia máxima a tracción, dado que intervienen otros esfuerzos aparte de los de flexión, tales como esfuerzos de tracción, compresión y cizallamiento. La tensión máxima a flexión corresponde al esfuerzo máximo de la parte externa del material ubicado en la zona de aplicación de la tensión.

Así, una disminución en la distribución de la longitud de las cadenas poliméricas, principalmente disminuirá la componente del esfuerzo a tracción, atribuido a la disminución de la distribución de la longitud de cadena dentro del material cuando se adicionan cantidades crecientes del MAPP.

Los resultados muestran que porcentajes crecientes de MAPP han

afectado a la resistencia máxima a flexión del PP. El incremento del contenido de MAPP desde el 0,5 al 1 %, ha aumentado progresivamente la resistencia a flexión de los materiales hasta un 14% respecto al PP, a partir del cual ha disminuido llegando a ser similar a la del PP para el material con un 5,3% en peso de MAPP.

4.1.3.5.2 Alargamiento o deformación máxima a flexión

Con la adición de MAPP se observan una disminución en el alargamiento máximo a flexión, respecto al PP puro. El alargamiento a flexión ha descendido levemente con el aumento del porcentaje de MAPP desde el 0,5 hasta el 1,5% MAPP, llegando a ser un 4% inferior al PP. Desde el 1,5 al 2,57% MAPP el alargamiento a flexión no ha variado significativamente. Los materiales a los que se han adicionado porcentajes de MAPP superiores al 2,57% han mostrado un incremento de esta propiedad, sin alcanzar valores superiores al PP puro. La disminución del alargamiento a flexión se relaciona directamente con una menor capacidad de deformación de los materiales, que como ya se ha indicado al analizar el alargamiento máximo a tracción, se atribuye a la disminución de la distribución de la longitud de cadena y a la presencia del grupo anhídrido injertado en la cadena del MAPP.

4.1.3.5.3 Módulo elástico a flexión

Los materiales obtenidos de la mezcla PP/MAPP, poseen una rigidez similar al polipropileno puro. Aquí también se debe tener en cuenta lo que se ha indicado para el módulo de Young, que esta propiedad se determina en el inicio del tramo de la zona elástica, es decir, a valores de tensiones muy bajas. En esta zona es difícil de observar el efecto de la disminución de la distribución de la longitud de cadena o de la presencia de los grupos de anhídrido maleico.

4.1.4 Caracterización química de la biomasa de maíz

La biomasa de maíz, procedente del campo de cultivo, se recoge en pacas. Estas pacas están constituidas, aproximadamente por tallos en un 60,6% en peso, hojas en un 25,3% en peso y el resto por los componentes que forman la mazorca a excepción del grano. En la figura 59 se observa el

aspecto de la biomasa de maíz antes de ser empacada para su recolección o ser enterrada en el propio campo de cultivo.



Figura 59: - Biomasa procedente de la cosecha del maíz (Juarez, 2011)

Previamente a su caracterización, la biomasa de maíz se homogenizó en un molino de cuchillas previsto de un tamiz de 1mm de diámetro. La caracterización química se realizó de acuerdo con el diagrama de flujo de la figura 62, aplicando en cada caso las normas perceptivas.

En primer término se procedió a la determinación de la humedad relativa, extraíbles en alcohol-benceno y cenizas para obtener una biomasa libre de extractivos y de la fracción mineral.

La humedad relativa de la biomasa resultó ser 7,7%, por otra parte típica de los materiales higroscópicos, como la biomasa de maíz.

A continuación, y partiendo de la biomasa seca, se procedió a la extracción con alcohol-benceno con el fin de eliminar de la biomasa los componentes que habitualmente se llaman extractivos, en una tabla de composición química de una materia prima.

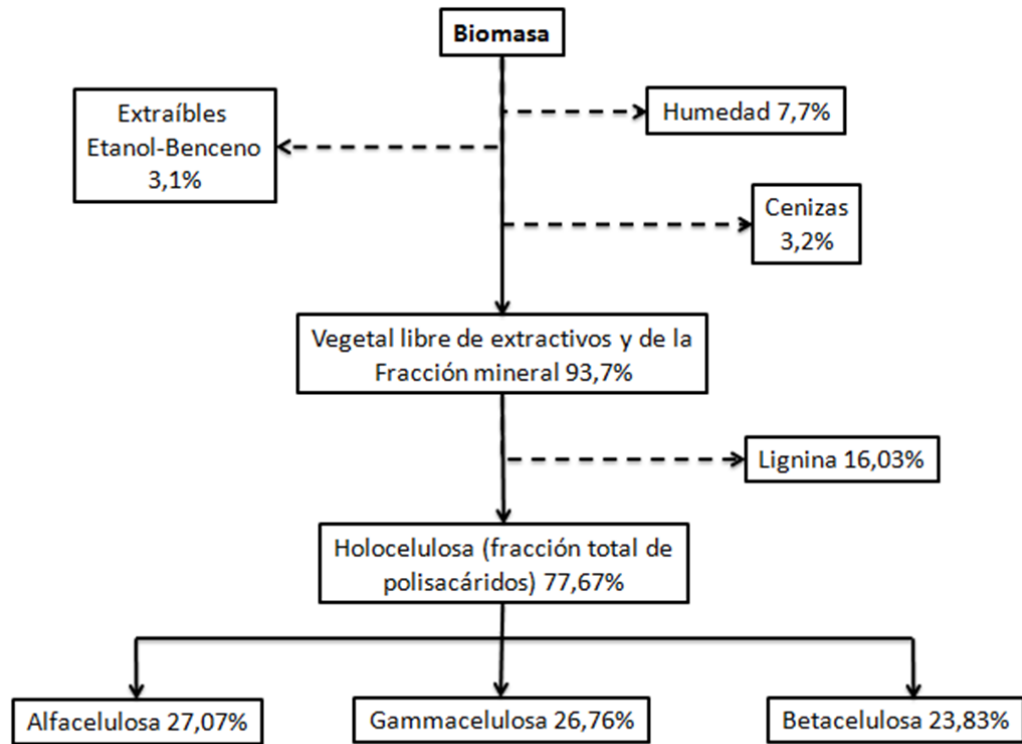


Figura 60: Esquema para la separación química de componentes vegetales

En este caso se eliminan los componentes no solubles en agua caliente, tales como resinas, ceras, grasas, aceites, clorofilas, gomas, etc. Este tipo de componentes permanecen en la composición de las fibras en los procesos de obtención de pastas de alto rendimiento como son las familias de las pastas mecánicas. A medida que disminuye el rendimiento, dejan de formar parte de la composición de las pastas. El nivel de extraíbles en alcohol-benceno se situó en un 3.1% de la biomasa estudiada.

También forman parte de la biomasa componentes de tipo mineral que se van acumulando durante el proceso de crecimiento de la planta. Elementos químicos como sodio, calcio, hierro, magnesio, cobre, aluminio, cadmio, cromo, plomo, zinc a nivel de trazas. El porcentaje en peso de la fracción mineral resultó ser de un 3.2%, tal como se refleja en la figura 60.

Con ello, la biomasa libre de extractivos y de la fracción mineral, contiene un 93.07% de holocelulosa y lignina, tal como se refleja en la figura 60.

La determinación del % en peso seco de lignina es importante a la hora de plantear la etapa de deslignificación en pastas, sobre todo químicas y semiquímicas. Su importancia en procesos que deben conducir a pastas químicas blanqueadas radica en que, en el proceso de cocción debe preverse una eliminación de la misma, máxima pero compatible con el no deterioro de la celulosa o el arrastre de hemicelulosas en el proceso de solubilización-eliminación. Las hemicelulosas, víctimas de la deslignificación, son un componente de las pastas químicas que facilita la aptitud al refinado de la misma.

En el caso de las pastas semiquímicas, sean de alto, medio o bajo rendimiento dentro de estas categorías, la mayor o menor presencia de lignina, aparte de preservar el ataque de los reactivos a las hemicelulosas y celulosa, condiciona las propiedades de las fibras como su resistencia intrínseca a la tracción, su rigidez o módulo de Young y su aptitud al refinado. El contenido en lignina de la biomasa de maíz resultó ser 16,03% en peso referido al peso seco de biomasa. Con ello es posible determinar, figura 5.2 el contenido total de holocelulosa, entendido como una celulosa propiamente dicha y las hemicelulosas. Su contenido resulta ser del 77.67%. A partir de la holocelulosa, también denominada fracción de polisacáridos, se puede determinar el % de alfa-celulosa y el % de gamma celulosa por diferencia, respecto a la holocelulosa el % de beta-celulosa.

La metodología permite determinar la fracción de holocelulosa insoluble, conocida como alfa-celulosa que es la de más alto peso molecular y en principio la que mayor aportación hace a la resistencia intrínseca de las fibras. Por otro lado, de la fracción soluble, la gamma-celulosa es equiparable a las hemicelulosas, pentosanos y hexosanos principalmente. La otra parte de la holocelulosa soluble, beta-celulosa, corresponde a una celulosa más degradada, intermedia, entre alfa y gamma-celulosa. Los contenidos respecto a la holocelulosa son respectivamente, 34.85, 30.68 y 34.45% para alfa, beta y gamma celulosa. A priori, un 27.07% de alfa celulosa, respecto a la holocelulosa, puede considerarse algo bajo, dado que una calidad de la fibra aceptable debe contener más de un 40% de alfa-celulosa. No obstante,

en términos de fibra química muy deslignificada, pocas hemicelulosas, sin extractivos y cenizas, la alfa-celulosa se situaría en un % muy elevado, dado que es la fracción más inatacable por parte de los reactivos químicos.

En el otro extremo se encuentra la gamma-celulosa en un porcentaje que puede considerarse alto. Ello permite vislumbrar que las pastas poseen, en función de su contenido final, una buena aptitud de refinado y por tanto al desarrollo de propiedades físico-mecánicas. En términos absolutos, los obtenidos de alfa, beta y gamma celulosa, teniendo en cuenta que la fracción de carbohidratos es un 77,67% en peso de la biomasa, serían respectivamente, 27,07%, 23,83% y 26,76%, para alfa, beta y gamma celulosa.

La expresión final de los resultados para esta biomasa, siguiendo esta metodología, podría ser la descrita en la tabla 18.

Tabla 18: Resultados para esta biomasa correspondiente a alfa, beta y gamma celulosa

Alfa-celulosa (%)	Beta celulosa (%)	Gamma celulosa (%)
27,07	23,83	26,76

En términos absolutos y teniendo en cuenta todos los componentes de la biomasa a la que se detalla en la tabla 19. Esta tabla muestra los resultados típicamente del sector de pastas y papel, donde la fracción de gamma celulosa puede asimilarse al contenido de hemicelulosas.

Tabla 19: Contenido porcentual de compuestos del tallo de maíz (Zea Mays)

Celulosa (%)*	Lignina (%)*	Gamma celulosa (%)*	Extractivos (%)*	Cenizas (%)*
50,57	16,03	26,76	3,1	3,2

* referido a biomasa

El análisis de la composición química de la biomasa puede llevarse a término también siguiendo el diagrama de bloques de la figura 61.

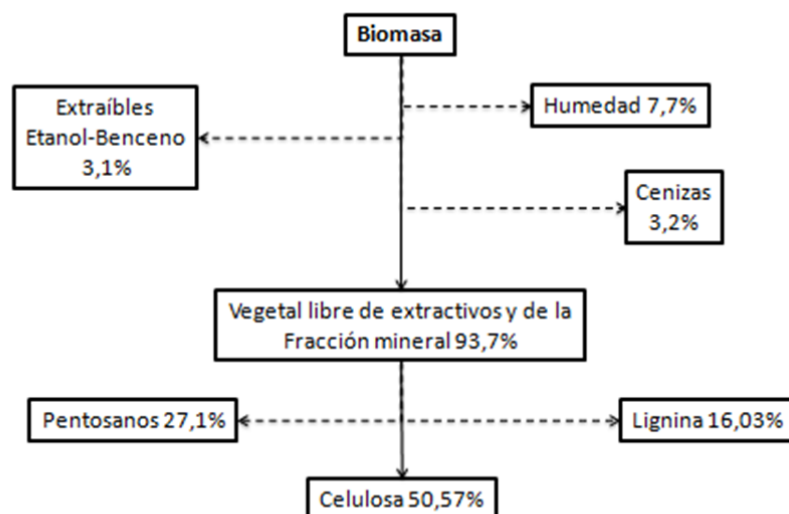


Figura 61: Composición química de la madera

En esta figura se puede constatar que a partir de la fracción libre de extractivos y de la fracción mineral, se determinan los pentosanos, fracción asimilable al contenido de hemicelulosas, término más general y próximo también al % absoluto de gamma celulosa. En este caso, el porcentaje de pentosanos retenido a materia libre de extractivos y cenizas es del 27.1%, y retenido a biomasa seca le correspondería el 25.4%, valor próximo al 26.76% de gamma-celulosa de la anterior secuencia, figura 62. Por diferencia se obtendría un porcentaje de celulosa del 50.57% en valor absoluto sobre la biomasa seca. Este valor es completamente equiparable al 50.9% obtenido, siguiendo la sucesión anterior.

En consecuencia, otra forma de expresar los resultados de composición de la biomasa sería el que se refleja en la tabla 20.

Tabla 20: Resultados de composición de la biomasa de tallo de maíz (Zea Mays)

Celulosa (%)	Lignina (%)	Pentosanos (%)	Extractivos (%)	Cenizas (%)
50,57	16,03	27,1	3,1	3,2

Comparativamente, ambas secuencias conducen a resultados similares y la valoración que merecen estos resultados es positiva por las siguientes razones. De una parte el contenido en celulosa es satisfactorio. Por otra

parte, lo que respecta al contenido en lignina y hemicelulosas, denota una potencialidad papelera importante. Si se comparan los resultados obtenidos con los de la bibliografía, se constatan los siguientes aspectos:

- El contenido en alfa-celulosa referido a la holocelulosa es similar o del mismo orden (Rowell, 2008) para biomásas comparables.
- En el mismo sentido, el porcentaje de lignina se sitúa en el entorno del 14-16% en peso respecto a la biomasa (Rowell, 2008).
- Se encuentran más disparidades en el contenido en pentosanos (Rowell, 2008), donde los porcentajes para diferentes biomásas de maíz van desde 20% al 40% en peso respecto a biomasa.

En la tabla 21 (Rowell, 2008) se reflejan los contenidos en celulosa, lignina, pentosanos y cenizas de estos dos tipos de madera y se comparan con la obtenida anteriormente con la biomasa integral de maíz.

De los resultados de la tabla 21, se desprende que el contenido en celulosa del maíz se sitúa por encima de las maderas de resinosa y frondosa. Así mismo, el nivel de lignina en la biomasa de maíz es claramente inferior, incluso al de las frondosas. Ello le conferiría una mayor capacidad de deslignificación de cara a la obtención de pastas químicas destinadas a blanqueo. Por lo que respecta a pentosanos, se observa que la situación también es muy favorable para la biomasa de maíz, en este caso, de cara a una mejor aptitud de las pastas al refinado.

Tabla 21: Contenidos en celulosa, lignina, pentosanos y cenizas

	Celulosa	Lignina	Pentosanos	Cenizas
	(%)	(%)	(%)	(%)
M. Resinosas	40-45	26-34	7-14	<1
M. Frondosas	38-49	23-20	19-26	<1
Biomasa de maíz	50,6	16,0	27,1	3,2

Finalmente se constata que el nivel de cenizas es algo superior en el caso de la biomasa de maíz.

Si se compara en términos de holocelulosa, α -celulosa, pentosanos y lignina (Rowell, 2008) para las maderas resinosas y frondosas de una parte y la biomasa de maíz, los resultados promedio de resinosas y frondosas y la obtenida para la biomasa de maíz se reflejan en la tabla 22.

Tabla 22: Contenidos en holocelulosa, α -celulosa, pentosanos y lignina

	Holocelulosa	α-celulosa*	Pentosanos	Lignina
	(%)	(%)	(%)	(%)
M. Resinosas	63,1	43,5	9,3	29,6
M. Frondosas	73,3	45,7	19,6	22,4
Biomasa de maíz	77,67	34,85	27,1	16,0

*Porcentaje sobre holocelulosa

Como se puede observar, el contenido en α -celulosa es algo inferior al 40%, típico para una pasta papelera, no obstante los resultados físicos-mecánicos darán la verdadera respuesta. Si la aptitud al refinado se mide por el contenido en hemicelulosas, la perspectiva de la biomasa de maíz es excelente, claro está, dependiendo de su conservación en el proceso de pasteado. En lo que se refiere a lignina (%) ya se ha comentado anteriormente.

4.1.5 Tratamientos específicos de la biomasa de maíz

A partir de la metodología experimental descrita en el capítulo 3 se han fabricado, a partir de la biomasa de maíz: serrín, fibras lignocelulósicas de tipo termomecánico, semiquímico y químico.

En la tabla 23 se describen los principales parámetros evaluados con la finalidad de discernir el tipo de fibras que se utilizarán en la fabricación de los materiales compuestos reforzados con las fibras procedentes de la biomasa de maíz.

Tabla 23: Características de diferentes fibras de maíz

Material	CSF/M	CSF/TMP	CSF/SCP	CSF/CP
Tratamiento	Molido	Vapor + desfibrilación	NaOH;AQ + desfibrilación	NaOH;AQ
Rendimiento (%)	99,00	93,00	65,60	51,44
Lignina (%)	17,67	15,45	8,03	0,64
Número Kappa	105,00	92,00	55,00	4,29
Longitud de fibra (µm)	242,22	676,33	632,00	748,70
Diámetro de fibra (µm)	23,17	22,28	21,80	21,48
Relación de aspecto	10,45	30,35	29,11	34,85
Finos (%)	93,60	82,60	42,03	58,30
Viscosidad (mPas)	---	---	974,80	762,83
L_R (m)	---	650	3934	1691

Los cuatro procesos seleccionados conducen a rendimientos claramente diferenciados en virtud de la rigurosidad de los tratamientos. En función de los mismos se constata que el porcentaje de lignina y el número Kappa disminuyen en función de la agresividad del tratamiento. Existe una correlación aceptable entre el porcentaje de lignina y el rendimiento y una evolución lógica entre el número Kappa y el rendimiento. Cuando se habla de pastas de alto rendimiento, no se produce ningún residuo ácido y los licores de cocción pueden ser reutilizados en los materiales compuestos. Por otra parte, la viscosidad intrínseca de las fibras semiquímicas es claramente superior a la de las fibras obtenidas mediante un proceso químico. Este aspecto también está vinculado con la rigurosidad del tratamiento. La viscosidad intrínseca de las fibras está vinculada directamente con el grado de polimerización y la resistencia intrínseca media de las fibras.

Este hecho viene corroborado si se analiza la resistencia a tracción de una hoja estándar de papel (ISO 1924-2). La resistencia del papel depende de la resistencia intrínseca media de las fibras, del tipo de enlace fibra-fibra y del número de enlaces por unidad de volumen que pueden establecerse. En este sentido las fibras lignocelulósicas de tipo semiquímico parecen ser las más idóneas, ya que, como se puede observar en la tabla 23, ésta se ha cuadruplicado constatando así la gran diferencia entre una pasta termomecánica y una semiquímica. Adicionalmente son las que presentan la

mejor relación de aspecto, parámetro de suma importancia en la fabricación de materiales compuestos.

4.1.5.1 Termogravimetría (TGA)

Los cambios en la composición química de las fibras de maíz son observables mediante el análisis termogravimétrico o TGA. Realizando este ensayo para los cuatro tipos de fibra obtenidos mediante los tratamientos comentados anteriormente (CSF/M; TMP; SCP; CP), se puede observar la presencia de tres productos principales en los derivados de las fibras de maíz, como se refleja en la figura 62.

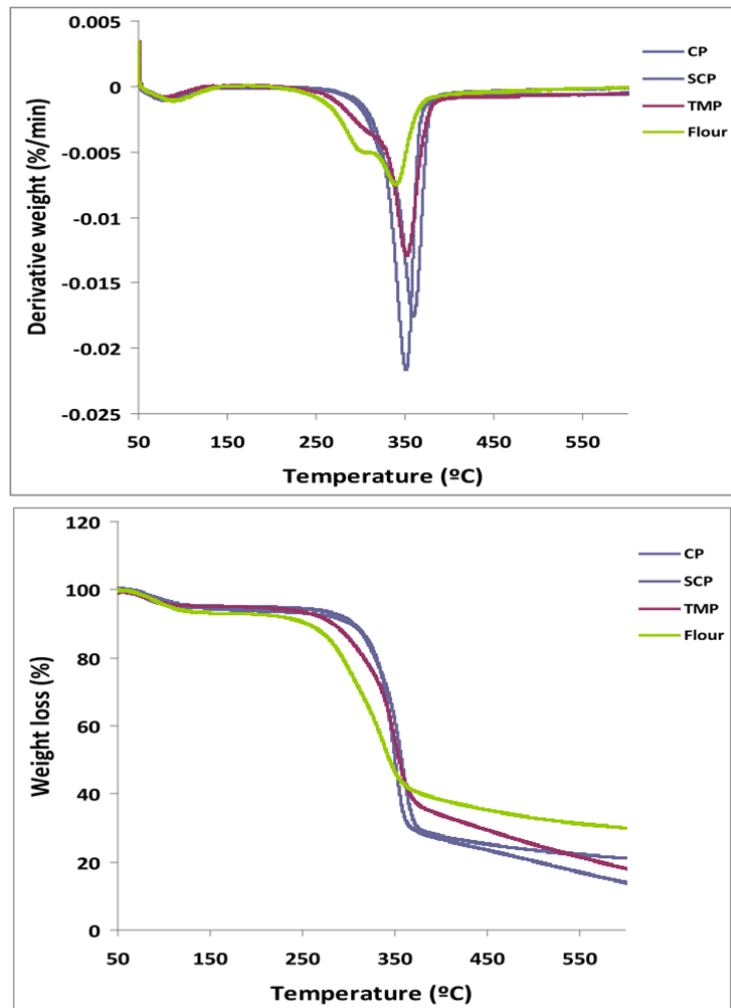


Figura 62: (a) Derivada de la curva termogravimétrica; (b) Curva termogravimétrica para los cuatro tipos de fibra

La primera pérdida de masa, alrededor de los 75°C, se corresponde a la pérdida de agua por evaporación y está relacionada con los extractivos presentes en las fibras de maíz. Excepto en el proceso de molido de las fibras, el posterior tratamiento a las fibras proporciona un descenso en este punto, buen indicativo de una previa eliminación de extractivos. Otra pérdida de peso es evidente a los 250 – 260°C. La máxima pérdida de peso a esta temperatura la sufre el serrín de maíz y decrece progresivamente en CSF/TMP, CSF/SCP y CSF/CP, respectivamente. Este cambio de peso corresponde a la presencia de lignina en la materia prima, que se va eliminando gradualmente a medida que se aplican diferentes tratamientos, i es casi cero en la pasta química de fibras de maíz (CSF/CP). Finalmente, en el rango de temperaturas que va desde 320 a 340°C se puede percibir otra pérdida de peso, la que se corresponde a la degradación de las hemicelulosas y las celulosas.

Las fibras de CSF/SCP muestran un porcentaje de finos, la fracción de la suspensión inferior a 200µm en longitud, inferior a CSF/TMP y CSF/CP. Por tanto, los materiales compuestos serán fabricados con CSF/SCP.

4.1.5.2 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR) de CSF/SCP

La espectroscopia de infrarrojo permite identificar los grupos funcionales que presentan bandas de absorción en la zona de infrarrojo. Las bandas de absorción características de las fibras semiquímicas de maíz (CSF/SCP) se reflejan en la figura 63.

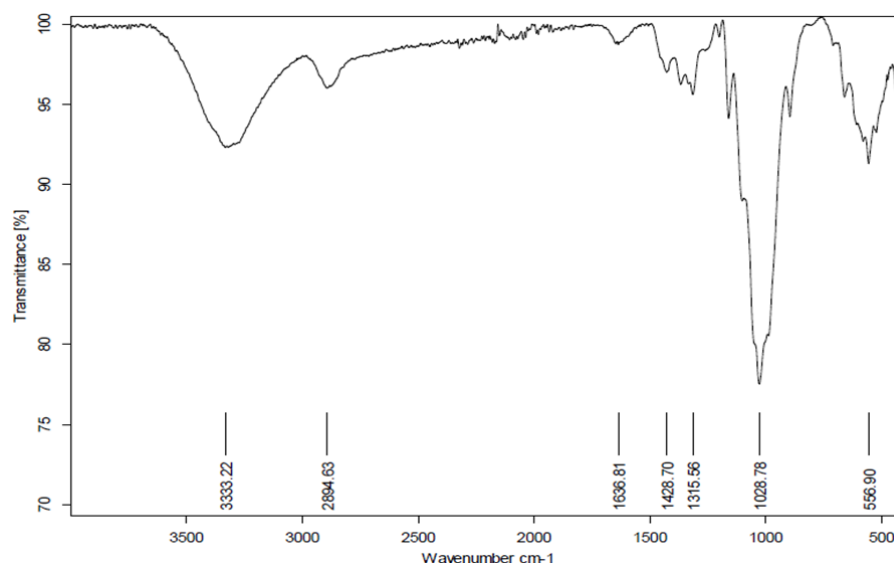


Figura 63: Espectro FTIR de las CSF/SCP

Cada pico se ha identificado con un tipo de grupo y en qué modo vibran. En la tabla 24 se muestra esta identificación.

Las bandas características que se han observado en las CSF/SCP pertenecen a la vibración “stretching” a $3333,22\text{ cm}^{-1}$ de los grupos OH de las moléculas de celulosa, hemicelulosa y lignina.

Tabla 24: Bandas del espectro infrarrojo de las CSF/SCP

Frecuencia	Identificación
3333,22	Grupos O-H "stretch"
2894,63	C-H alquilo "stretch"
1636,81	C-Car "stretch"
1428,70	CH ₃ alquilo "bend" simétrico
1315,56	
1028,78	C-O alquilo "stretch"
556,90	Posibles restos de partículas minerales

La vibración del enlace CH alifático perteneciente a los grupos CH₃ y CH₂ se encuentra a $2894,63$ y $1428,70\text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

Los enlaces C-C aromático son característicos de la lignina y presentan un pico a $1636,81\text{ cm}^{-1}$, mientras que la vibración del enlace C-O se encuentra a $1028,78\text{ cm}^{-1}$.

Finalmente, a $556,90\text{ cm}^{-1}$ se observa un pico que se corresponde a trazas residuales de componentes minerales que, probablemente, provienen de los extractivos y cenizas.

4.1.6 Polaridad de los materiales

La importancia de la interfase entre la matriz y el refuerzo en las propiedades físico-mecánicas del material compuesto hace que sea interesante su medición.

Por su naturaleza lignocelulósica, CSF/SCP, es de esperar que la carga superficial sea negativa debido a la presencia de grupos iónicos tipo carboxilo, procedentes de las hemicelulosas y celulosa, sulfunatos procedentes de la lignina y cargas residuales procedentes de los electrones no compartidos de los grupos OH de la celulosa y hemicelulosas de una parte de los grupos fenolicos de la lignina de otra.

Como se ha reflejado en el apartado de materiales, métodos y equipamientos, las partículas en suspensión presentan una polaridad aniónica y por tanto su polaridad se expresará en forma de micro-equivalentes-gramo de polímero estándar catiónico, en este caso cloruro de poly-diallyldimetil amonio.

Además de la polaridad de las CSF/SCP, se ha evaluado también la polaridad del PP y de las fibras de vidrio, así como la de una fibra blanqueada kraft de eucalipto. En la tabla 25 se reflejan los resultados obtenidos expresados en micro-equivalentes-gramos de PolyDADMAC por gramo de fibra.

Tabla 25: Polaridad de los materiales determinada por titulación coloidal

Material	Polaridad $\mu\text{eq-g/g}$
Fibra CSF/SCP	14,80
Polipropileno	4,70
BKH (eucalipto)	8,1
Fibra de vidrio	4,9

Como se puede constatar en la tabla 25, la polaridad de CSF/SCP es sensiblemente mayor a la del polipropileno y a la de la fibra de vidrio. Al propio tiempo, también, a la de una fibra blanqueada de eucalipto de tipo comercial.

En general, en lo referente a fibras, sucede que la polaridad va disminuyendo a medida que el rendimiento también. Así una fibra de tipo mecánico tiene una polaridad muy elevada, probablemente por la presencia de extractivos y lignina, en mayor proporción, que la de hemicelulosas y celulosa. A medida que se eliminan extractivos, lignina soluble, lignina atacada por los reactivos de cocción, lignina residual... La polaridad va disminuyendo (Lopez *et al.*, 2012c).

El caso de la fibra de vidrio respecto a las fibras blanqueadas se puede entender debido a que las fibras de vidrio no presentan grupos carboxilatos en su superficie, a diferencia de las fibras blanqueadas de eucalipto y a que su densidad de grupos OH por metro cuadrado es muy inferior (Carrasco *et al.*, 1996; Silva *et al.*, 2008).

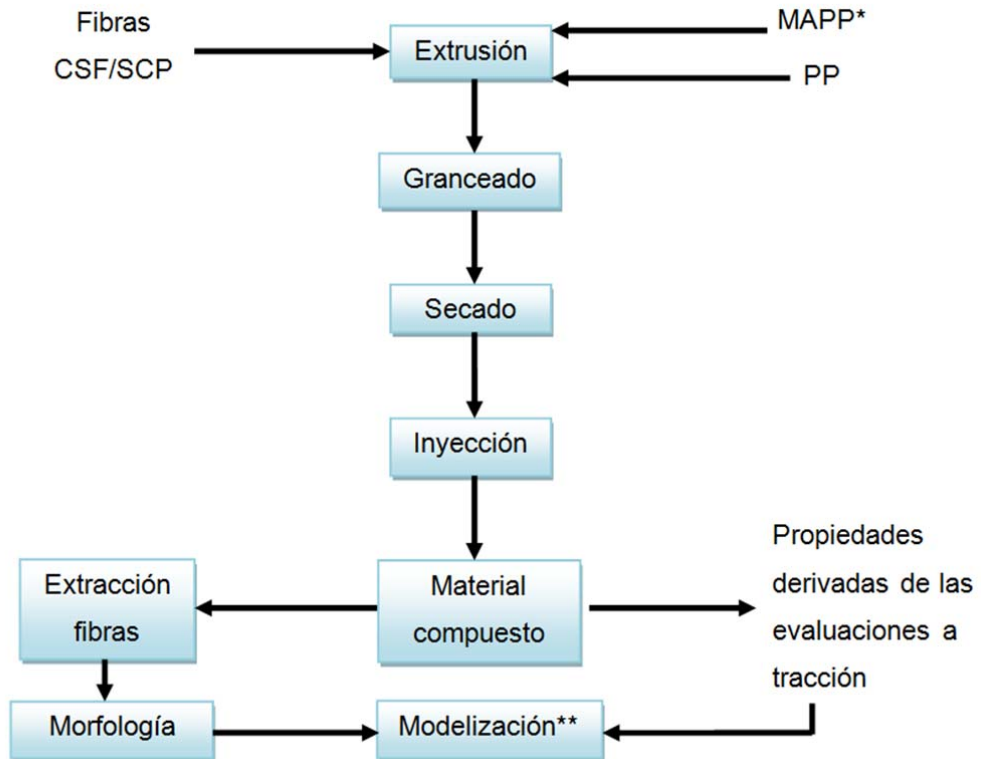
El caso del polipropileno se justificará por el hecho de que la adsorción superficial del PolyDADMAC se produce a través de dos mecanismos: de un lado, intercambio iónico, poco probable en el caso del polipropileno y de otro, por interacción vía fuerzas de London-Van der Waals debido a la formación de dipolos instantáneos entre los enlaces C-H del polipropileno y la estructura del PolyDADMAC. En el caso de las fibras blanqueadas, el mecanismo de adsorción superficial es más importante que el de intercambio iónico (Carrasco *et al.*, 1996).

4.2 Análisis de la resistencia a tracción

El análisis de la resistencia a tracción se ha llevado a cabo de acuerdo con el diagrama de flujo de la figura 64.

Tal y como se observa en el diagrama de flujo anterior, las fibras semiquímicas de esparto se extrudieron con el polipropileno y el agente de acoplamiento MAPP, en su caso. Posteriormente a su extrusión, se procedió

con una etapa de granceado y posterior secado para facilitar la etapa de inyección. Del proceso de inyección se obtuvieron probetas para la realización de los ensayos a tracción para su posterior modelización, conjuntamente con el análisis morfológico de las fibras extraídas del material compuesto.



*en su caso

** Posteriormente se desarrollará el diagrama de flujo correspondiente a esta parte

Figura 64: Diagrama de flujo del procedimiento para realizar el análisis a tracción

Antes de proceder con la extrusión, se deben conocer los parámetros. Así pues, se procedió con la determinación del *Melt Flow Index* (MFI) para los compuestos a diferentes porcentajes de refuerzo. En la figura 65 se refleja el MFI en función del porcentaje de refuerzo.

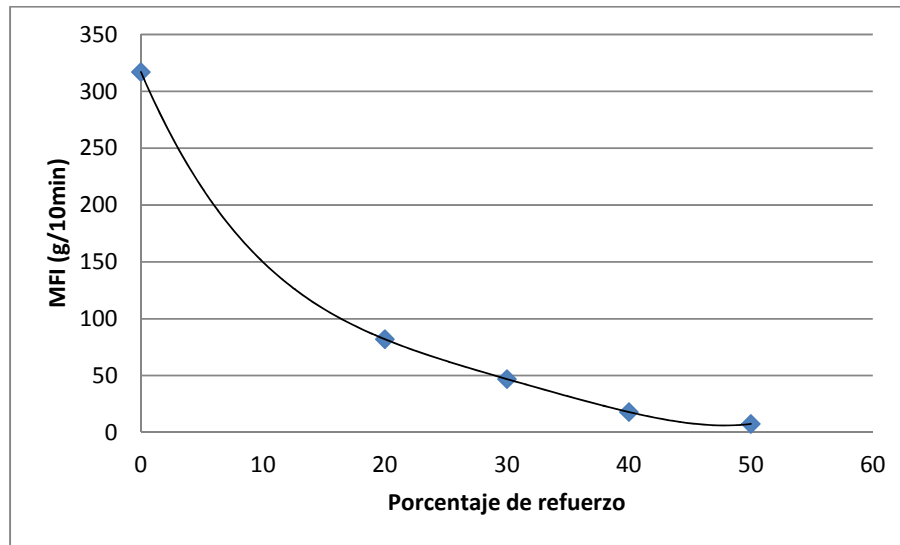


Figura 65: *Melt Flow Index* de los diferentes materiales compuestos sin MAPP

Tal y como se refleja en la figura anterior, la viscosidad del material disminuye a medida que se incrementa el porcentaje de refuerzo. Esto es debido al incremento porcentual de fibra ya que éstas presentan mayores tensiones superficiales y fuerzas de cizalla.

En la tabla 26 se reflejan la resistencia máxima a tracción, deformación, aportación de la matriz, trabajo de ruptura y fracción en volumen de los materiales compuestos y de la matriz de polipropileno.

Tabla 26: Características de los materiales compuestos y matriz PP

	V^F	σ_t^c (Mpa)	ϵ_t^c (%)	σ_t^{m*} (Mpa)	W^{**} (kJ/m ²)
PP090	0	27,95 (0,50)	8,80 (0,20)	-	475,50 (9,40)
PP090+20% CSF/SCP	0,133	32,80 (0,20)	4,20 (0,25)	25,75	139,40 (8,40)
PP090+30% CSF/SCP	0,208	33,55 (0,65)	3,20 (0,25)	23,70	83,45 (6,90)
PP090+40% CSF/SCP	0,291	34,10 (0,70)	2,10 (0,15)	19,60	49,60 (6,25)
PP090+50% CSF/SCP	0,385	32,60 (0,50)	1,60 (0,20)	16,70	31,05 (5,60)

* La columna W se refiere al trabajo de ruptura, expresada en energía necesaria por unidad de superficie para romper el material.

Las fracciones en volumen se han calculado a partir de las densidades de CSF / SCP y del PP y son equivalentes a los porcentajes en peso de refuerzo.

Se constata que la resistencia máxima a tracción experimenta incrementos de 18.8, 21.5, 23.55 y 18.1 % respecto a la matriz de PP sin reforzar. Ello se produce a pesar de que la interfase fibra matriz no es óptima debido al carácter hidrofílico de las fibras de CSF/SCP e hidrofóbico de la matriz de PP, como se ha constatado anteriormente mediante la técnica de titulación coloidal.

Probablemente ello es debido al anclaje mecánico de las cadenas de PP en la superficie de CSF/ SCP. Como también se ha constatado anteriormente, la superficie de las fibras es rugosa presentando pequeños valles y colinas, además de porosa. Ello permite la difusión y el anclaje mecánico de las cadenas de polímero en la superficie de las mismas que hace que la resistencia máxima a tracción aumente ligeramente, como media el 20.5 %. En un material compuesto como este caso pero con una buena interfase la resistencia máxima a tracción debería evolucionar linealmente conforme aumenta el porcentaje de refuerzo.

En las figuras 66 a y b pueden constatarse las diferencias que se observan al comprar la superficie de fractura de las probetas a tracción. En la figura 66(a) se constata en primer término la superficie rugosa de las fibras a la que anteriormente se ha mencionado y la existencia de espacios vacíos o agujeros que denotan que las fibras han podido ser extraídas del seno del material compuesto durante la evaluación a tracción.

De otra parte, en la figura 66(b) se constata la existencia de una buena interfase, al menos en las fibras situadas en primer plano, que conducen a la evolución lineal de la resistencia máxima a tracción de la que se ha hablado anteriormente.

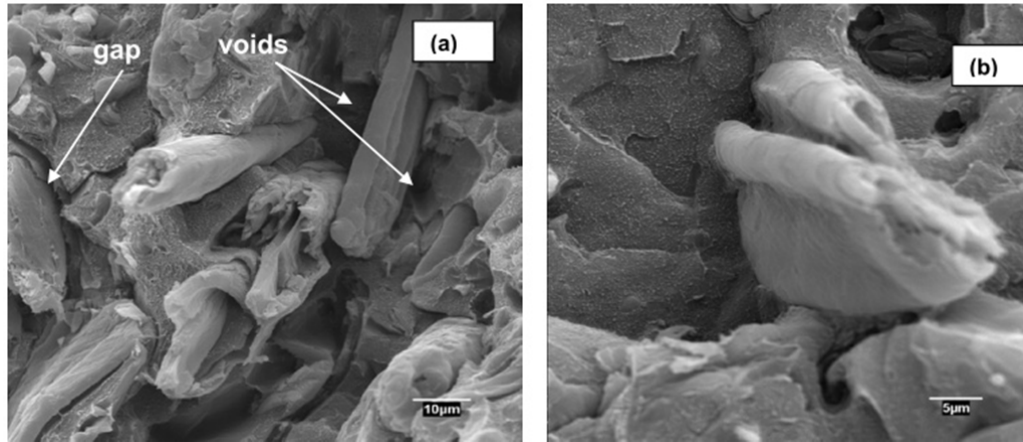


Figura 66: Fotografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la superficie de fractura de la probeta a tracción para compuestos al 40% en peso de CSF/SCP sin y con MAPP, (a) y (b) respectivamente

Por tanto, para obtener materiales compuestos competitivos es necesario optimizar la interfase fibra matriz.

Por lo que respecta a la deformación se constata una variación muy significativa con respecto a la matriz principalmente y también a medida que aumenta el porcentaje de refuerzo. En la gráfica de la figura 67 se muestra su evolución con una caída de más del 100 % con un 20 % de refuerzo con respecto a la matriz y decrecimientos menores a medida que aumenta el porcentaje de refuerzo.

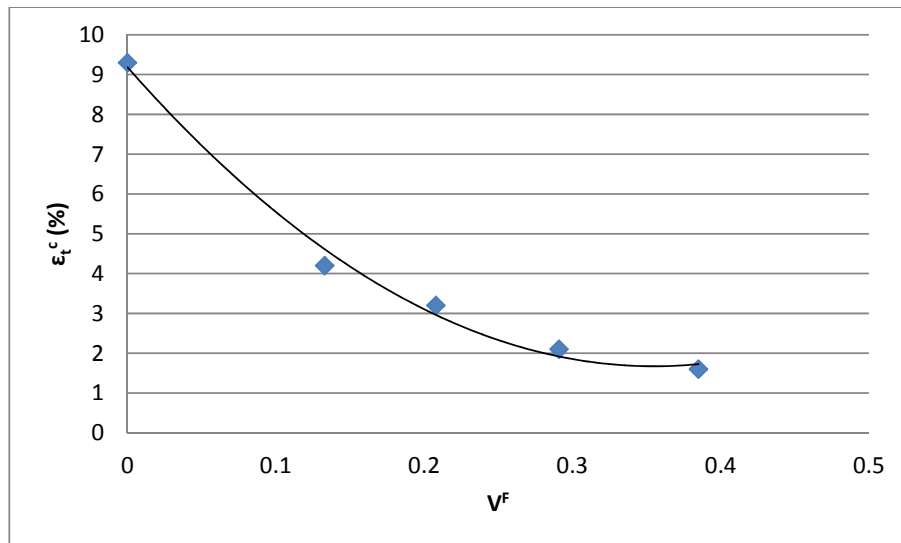


Figura 67: Deformación de los materiales compuestos respecto la fracción en volumen

La caída debe coincidir con el aumento de la rigidez de la matriz o módulo de Young a medida que aumenta el porcentaje de refuerzo, como se verá posteriormente.

La aportación de la matriz (σ_t^{m*}) es un parámetro que permite cuantificar la aportación de la matriz al material compuesto. Se trata de la resistencia a tracción de la matriz en la deformación de rotura del material compuesto. La aportación de la matriz se puede calcular mediante un método gráfico, a partir de los datos del ensayo de tracción deformación de la matriz, tal y como se refleja en la figura 68.

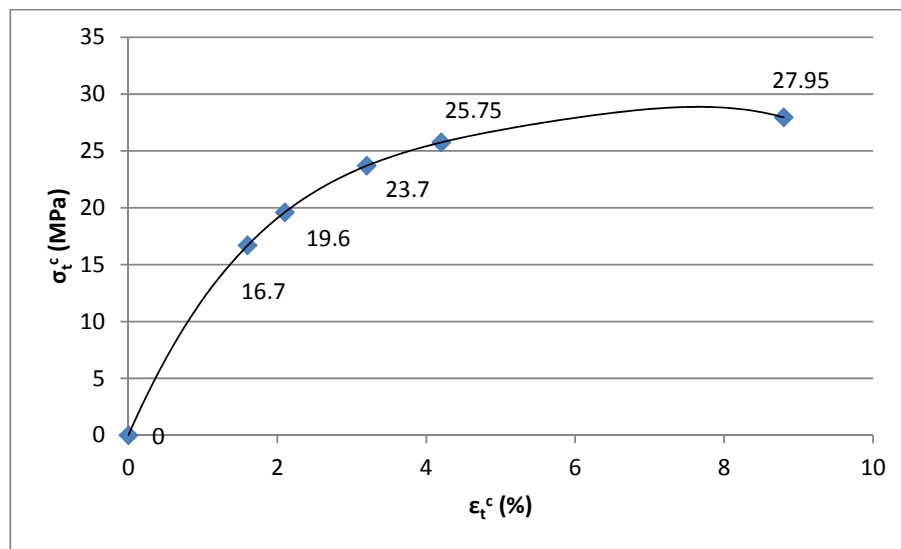


Figura 68: Determinación gráfica de la aportación de la matriz

Las cifras mostradas de izquierda a derecha pertenecen a los compuestos con un 50, 40, 20 y 30% de refuerzo respectivamente. Analizando la evolución de σ_t^{m*} se puede observar que el valor en carga es cada vez menor. Puesto que la rigidez del material aumenta a medida que se incrementa el porcentaje de material fibroso en el material compuesto, es de esperar esta tendencia decreciente. Representando gráficamente cada aportación de la matriz, resulta la evolución que se refleja en la figura 69.

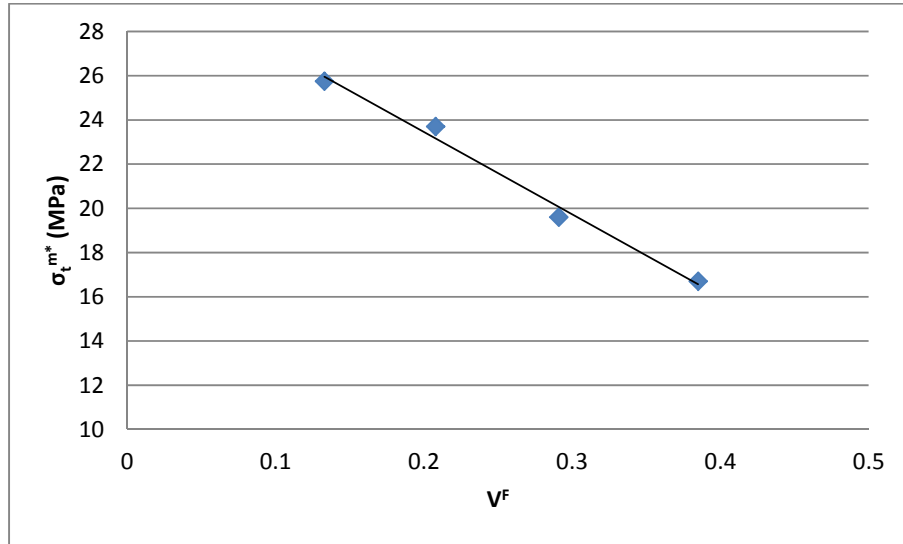


Figura 69: Evolución de la aportación de la matriz en función del porcentaje de refuerzo

El descenso de la aportación de la matriz evoluciona linealmente con el porcentaje de refuerzo mostrando evidentemente una buena correlación con el descenso de la deformación, tal y como se refleja en el gráfico de la figura 70.

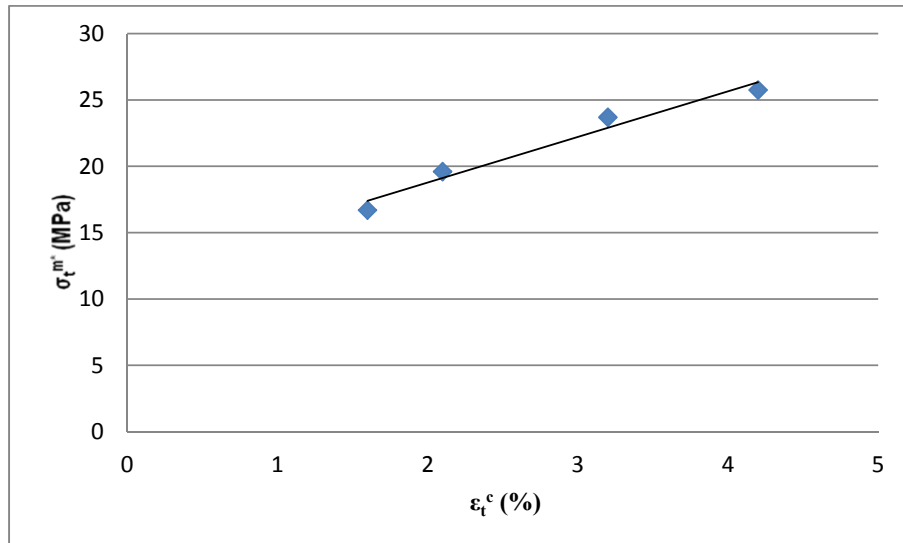


Figura 70: Correlación entre la aportación de la matriz y la deformación en el punto de ruptura

4.2.1 Análisis micromecánico de la resistencia a tracción

Partiendo de los valores de σ_t^{m*} , es posible calcular el *fiber tensile strength factor* (FTSF). Para hablar de estos parámetros, primero se debe conocer la regla de las mezclas modificada, que se rige por la ecuación 50:

$$\sigma_t^c = f_c \cdot \sigma_t^F \cdot V^F + (1 - V^F) \cdot \sigma_t^{m*} \quad (50)$$

Industrialmente hablando y suponiendo que se desconocen los valores del factor de compatibilidad y la resistencia a tracción de la fibra, f_c y σ_t^F respectivamente, se puede reordenar la regla de las mezclas.

La resistencia a tracción se puede analizar desde un punto de vista macromecánico calculando para cada uno de los materiales compuestos preparados el “Fiber Tensile Strength Factor” definido como el producto entre el factor de acoplamiento y la resistencia intrínseca a tracción, pendiente de la ecuación 51.

$$\sigma_t^c - (1 - V^F) \cdot \sigma_t^{m*} = f_c \cdot \sigma_t^F \cdot V^F \quad (51)$$

Donde el primer término expresa la aportación del refuerzo a la resistencia a tracción del material compuesto que también se puede expresar mediante el segundo término de la ecuación.

Tabla 27: Valores para la determinación del FTSF

	V^F	$\sigma_t^c - (1 - V^F) \cdot \sigma_t^{m*}$ (MPa)
PP090	0	0
PP090+20% CSF/SCP	0,133	10,4
PP090+30% CSF/SCP	0,208	14,8
PP090+40% CSF/SCP	0,291	20,2
PP090+50% CSF/SCP	0,385	22,3

Si se calculan los valores del primer término, tabla 27, y se representan gráficamente en función de V^F , figura 71, es posible obtener un valor del $FTSF$.

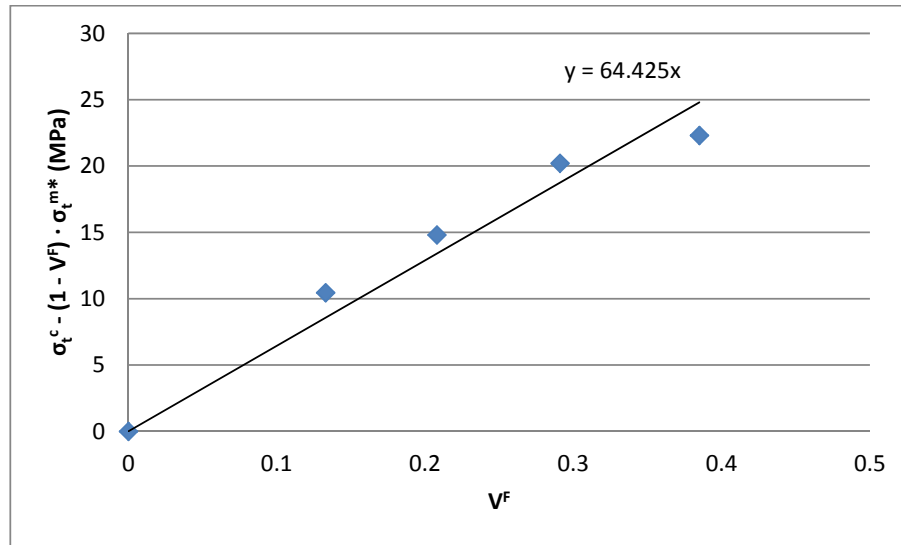


Figura 71: Representación gráfica para la obtención del $FTSF$

El incremento que experimenta la aportación del refuerzo es lineal, con una pendiente de $FTSF = 64,40\text{MPa}$. Este es un valor característico de esta fibra CSF/SCP extruida e inyectada en una matriz de polipropileno.

4.2.2 Análisis de los materiales compuestos compatibilizados

En el caso de fibras lignocelulósicas y también de las fibras sintéticas que tienen carácter hidrofílico, como la fibra de vidrio es habitual utilizar agentes de acoplamiento maleizados. Los agentes de acoplamiento maleizados se caracterizan por tener una cadena polimérica de la misma naturaleza que la matriz de material compuesto, en este caso PP y un grupo o grupos de anhídrido maleico que tienen capacidad de formar enlaces covalentes y de hidrógeno con grupos hidroxilo de las fibras lignocelulósicas.

En la gráfica de la figura 72 se refleja esquemáticamente el mecanismo de compatibilización entre la matriz y el refuerzo vía el agente de acoplamiento.

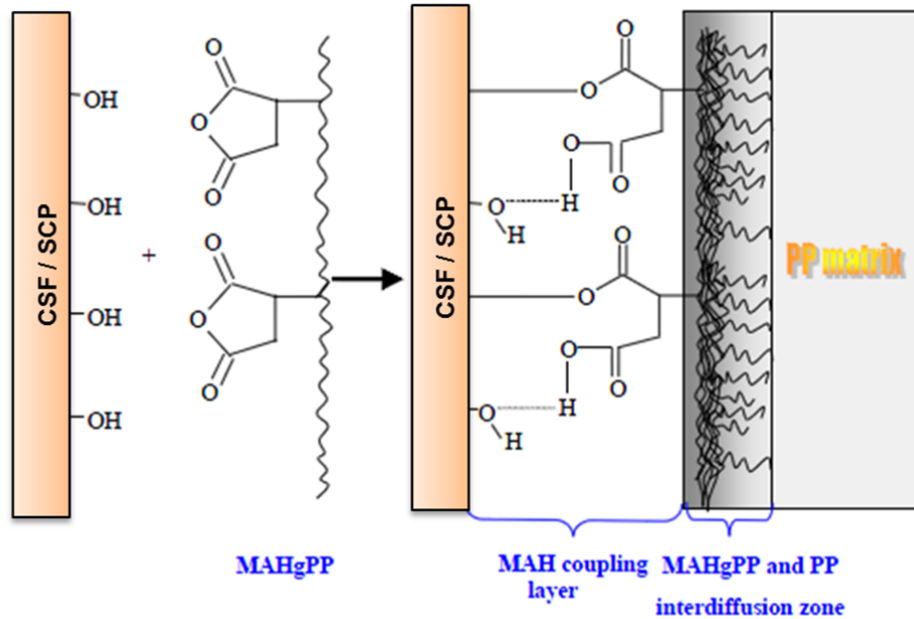


Figura 72: Esquema de acoplamiento matriz y refuerzo (Gon *et al.*, 2012)

Como se puede constatar en el mecanismo propuesto, se produce una interacción en el grupo maleico y la fibra lignocelulósica mediante la formación de enlaces covalentes y enlaces de hidrógeno. Al propio tiempo el proceso de extrusión facilita el entrelazamiento de la cadena de PP portadora del grupo maleico y las cadenas de la matriz del material compuesto. El resultado es una excelente interacción entre la fibra y la matriz de polipropileno.

4.2.2.1 Aspectos estequiométricos de la interacción del polipropileno copolimerizado con anhídrido maleico y la celulosa

Está ampliamente constatado el beneficio que ejerce el MAPP en las interacciones con las fibras celulósicas o lignocelulósicas. Este beneficio se materializa en un aumento considerable de la resistencia máxima a tracción tanto respecto a la matriz como de los materiales compuestos sin MAPP.

En la figura 73 se ha propuesto un modelo de interacción cualitativamente creíble que implica de una parte la formación de enlaces covalentes tipo éster entre las fibras y concretamente los grupos OH superficiales y el grupo maleico del MAPP. Simultáneamente o previamente

las cadenas de MAPP se han entrelazado con las cadenas de PP, completando así la mejora de la interfase.

En la figura 73 puede constatarse la evidencia de la existencia de los enlaces éster entre las fibras celulósicas o lignocelulósicas y las cadenas de MAPP.

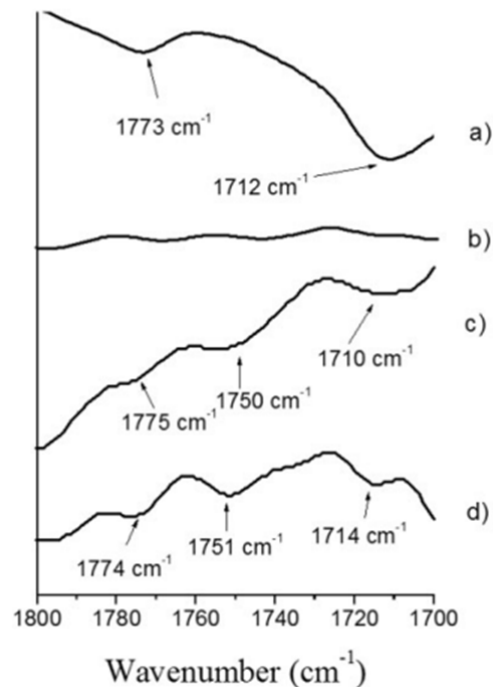


Figura 73: FTIR de la superficie de a) MAPP, b) maíz, c) material compuesto de CSF/PP/MAPP, d) diferencia entre b y c (Vallejos, 2006)

Los espectros de la espectroscopia FTIR están registrados en la área donde se encuentra el doble enlace C=O del grupo éster (alrededor de 1750 cm^{-1}). La intensidad de la señal es realmente baja debido al bajo nivel de modificación. La banda del espectro FTIR de la fibra confirma la existencia de enlaces covalentes entre la fibra y el MAPP, debido a la presencia de grupos hidroxilos.

No obstante, la espectroscopia FTIR no expresa las proporciones estequiométricas de grupos OH y MAPP involucrados en el proceso de interacción. Experimentalmente se ha demostrado que un porcentaje de MAPP comprendido entre 4 y 6% sobre peso de fibra conduce a aumentos

de la resistencia máxima a tracción. A partir de este intervalo no se producen mejoras e incluso disminuye la resistencia.

Esta situación se presenta tanto en fibras con composiciones próximas a la de la madera, tipo pasta mecánica de muela (SGW) como en fibras blanqueadas donde la proporción de celulosa y hemicelulosas es muy elevada, próxima al 100%.

Dirimir el factor o factores clave en esta interacción no es materia fácil dado que la composición superficial de las fibras debe jugar un papel primordial.

De acuerdo con la bibliografía, para una celulosa pura de superficie específica $1,6 \text{ m}^2/\text{g}$, se ha indicado el porcentaje de hidroxilos superficiales se encuentra en el 0,83%. Este cálculo, está equivocado, y en realidad es un 0,083%. Más recientemente, considerando que el dímero de celulosa presenta una longitud (L) de 1,03 nm y que su ancho (A), en función del tipo de celulosa, monoclinica o triclinica, estaría comprendida entre 0,8 y 0,6 nm. La figura 74 representa la estructura tridimensional de las unidades elementales de celobiosa.

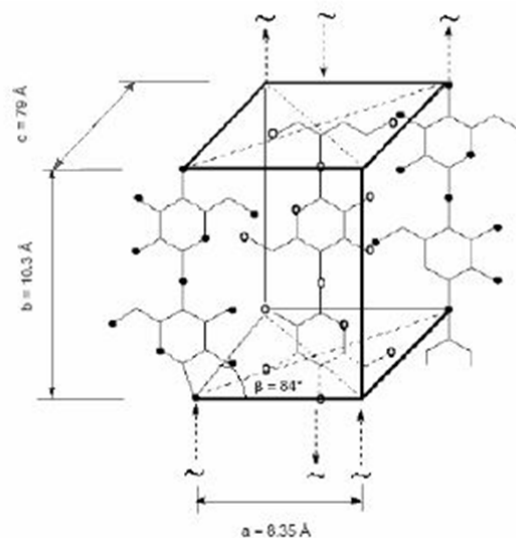


Figura 74: Unidades elementales de celobiosa en las cadenas antiparalelas de Meyer (Meyer & Misch, 1937)

A partir de aquí pueden considerarse dos situaciones: la superficie del dímero de celobiosa es plana o es una superficie de revolución cilíndrica. En el primer caso la superficie del dímero resultaría ser el largo por el ancho y en el segundo caso $\pi \cdot d \cdot l$. Si se toma como ancho el diámetro medio, la media entre 0,8 y 0,6nm (0,7nm), resultan respectivamente, $0,721\text{nm}^2$ y $2,264\text{nm}^2$.

Por tanto para la cadena pura de superficie $1,6 \text{ m}^2/\text{g}$, el número de OH superficiales por gramo de celulosa serían:

$$\frac{1,6 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}}{0,721 \cdot \frac{10^{-18}\text{m}^2}{\text{dímero}}} \cdot 6 \text{ OH/dímero} = 13,315 \cdot 10^{18} \text{ OHsup/g}$$

y

$$\frac{1,6 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}}{2,264 \cdot \frac{10^{-18}\text{m}^2}{\text{dímero}}} \cdot 6 \text{ OH/dímero} = 4,24 \cdot 10^{18} \text{ OHsup/g}$$

Por otra parte, el número total de OH correspondientes a un gramo de celulosa sería:

$$\frac{1\text{g}}{324\text{g/dímero}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ dímeros/mol} \cdot 6 \text{ OH/dímero} = 0,115 \cdot 10^{23} \text{ OHtot/g}$$

Por tanto los porcentajes de OHsup resultarían ser:

$$\frac{13,315 \cdot 10^{18} \text{ OHsup/g}}{0,115 \cdot 10^{23} \text{ OHtot/g}} \cdot 100 = 0,115\%$$

$$\frac{4,24 \cdot 10^{18} \text{ OHsup/g}}{0,115 \cdot 10^{23} \text{ OHtot/g}} \cdot 100 = 0,037\%$$

En ambos casos los valores obtenidos son próximos al 0,083% de la bibliografía. La media, 0,076% denotaría, con respecto a la bibliografía que la superficie real se encontraría entre los dos extremos considerados. Por tanto,

considerando que los hidroxilos superficiales se sitúan en el 0,083%, la densidad de grupos OH por unidad de superficie en este caso sería:

$$\frac{0,115 \cdot 10^{23} OH_{tot}/g}{1,6 \cdot 10^{18} nm^2/g} \cdot \frac{0,083 OH_{sup}}{100 OH \text{ totales}} = 5,96 OH_{sup}/nm^2$$

La aplicación de este valor de densidad superficial resulta dificultosa ya que la composición del filamento es heterogénea, lejos de la celulosa pura. Se puede afirmar, con bastante certeza, que el número de hidroxilos superficiales es inferior a la celulosa pura.

Teniendo en cuenta que se trata de una semiquímica de rendimiento 65,60% sobre biomasa inicial, cabe esperar que se trate de una pasta libre de extractivos y cenizas. Debido a la agresividad del tratamiento semiquímico, aproximadamente el 50% de la lignina y el 60% de los pentosanos se eliminarán junto con el licor de cocción. Así pues, la composición resultante de la pasta semiquímica será, aproximadamente, del 70% de celulosa, 14% de pentosanos y 16% de lignina. Cada uno de los componentes no celulósicos aporta grupos hidroxilo, siendo las hemicelulosas las de mayor contenido. Aún así, la presencia de la lignina y pentosanos reduce la superficie libre de celulosa, variando así también la densidad de hidroxilos de esta.

Los hidroxilos que intervienen en la reacción con el MAPP pertenecen a la celulosa, hemicelulosas y ligninas. Se sabe, también, que la cantidad de hidroxilos superficiales presentes en una “fibra natural” es mayor a la presente en la superficie de la fibra de vidrio. Algunos estudios estiman que la densidad de grupos OH por unidad de superficie en el caso de la fibra de vidrio es, aproximadamente, de 1 OH_{sup}/nm² (Fry *et al.*, 2003).

Mientras que el porcentaje óptimo de MAPP para compuestos de polipropileno con fibra de vidrio se sitúa, aproximadamente, sobre el 1%, para compuestos de polipropileno con fibras naturales, el porcentaje óptimo de agente de acoplamiento es del 4-6%. Observando los valores de densidad superficial de ambos tipos de fibra, sería de esperar que ocurriera totalmente lo contrario, es decir, que con una menor cantidad de MAPP para las “fibras

naturales” fuera suficiente. Esta gran diferencia de porcentajes óptimos, debe ser ocasionada por la rugosidad superficial de las “fibras naturales”, donde los “valles y colinas” presentes impiden una total interacción entre los grupos hidroxilos y el agente de acoplamiento MAPP.

4.2.2.2 Optimización del porcentaje de polipropileno maleizado

En la tabla 28 se reflejan la resistencia máxima a tracción, la deformación, la aportación de la matriz y el *FTSF* de los materiales compuestos al 40 % en peso después de ser tratados con un 2, 4, 6 y 8 % de polipropileno maleizado.

Tabla 28: Evolución de las propiedades a tracción de los compuestos maleizados de PP reforzados con un 40% de CSF/SCP

% MAPP	σ_t^c (Mpa)	ε_t^c (%)	σ_t^{m*} (Mpa)	FTSF (MPa)
0	34,10 (0,70)	2,10 (0,15)	19,60	69,40
2	43,40 (0,65)	3,20 (0,20)	23,75	91,25
4	48,10 (0,50)	4,10 (0,10)	25,60	102,90
6	48,25 (0,90)	4,30 (0,40)	25,90	102,70
8	47,30 (0,45)	4,00 (0,25)	25,45	100,50

A partir de los resultados de la tabla 28 se constata que el porcentaje óptimo se encuentra en el intervalo 4 – 8%. De hecho las resistencias máximas obtenidas son estadísticamente equivalentes, aunque las medias obtenidas señalan al 6% como el óptimo.

Se puede observar que con un 6 % de agente de acoplamiento se alcanza un incremento de prácticamente el 75 % respecto a la matriz de PP y del 41.5 % respecto al material compuesto sin agente de acoplamiento. Estos resultados ponen de manifiesto la importancia que juega la interfase en las propiedades de resistencia máxima a tracción.

En la gráfica de la figura 75 se refleja la evolución de la resistencia máxima a tracción en función del porcentaje de MAPP sobre peso de refuerzo.

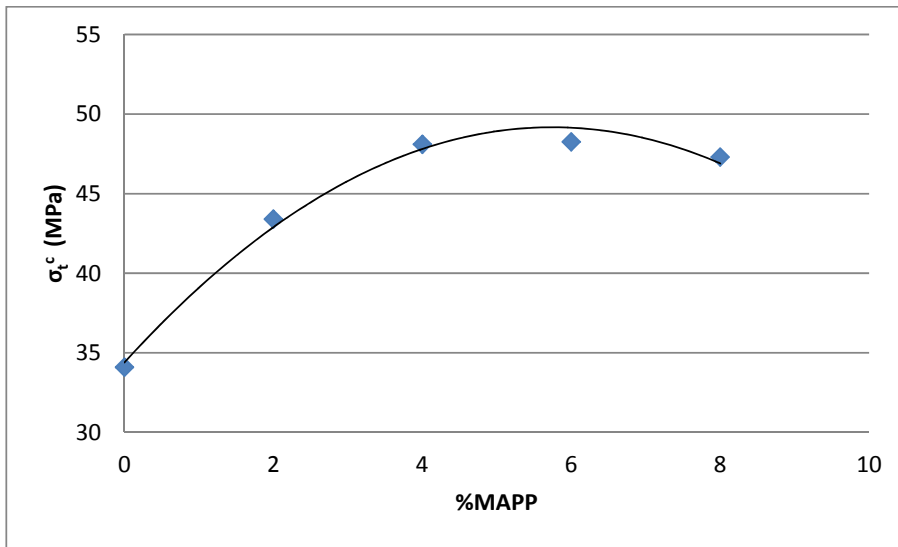


Figura 75: Evolución de σ_t^c en función del porcentaje de MAPP para compuestos al 40% de refuerzo

La evolución de la resistencia máxima a tracción con el porcentaje de MAPP es típica en los materiales compuestos reforzados con fibras lignocelulósicas, crecimiento rápido, inflexión y descenso de la resistencia máxima a tracción. Este último, el descenso, se justifica por el auto-entrelazamiento de las moléculas de MAPP, debido a que se ha llegado a una concentración en que la auto-interacción disminuye su interacción con las fibras lignocelulósicas.

Respecto a la deformación en función de la adición de MAPP, se puede observar que a medida que la cantidad de agente de acoplamiento adicionada se incrementa, la deformación también. En la figura 76 se refleja este incremento. Se observa una buena correlación entre el porcentaje de MAPP presente en el material compuesto y la deformación que presenta. Ello no quiere decir que todo el MAPP haya reaccionado con las fibras lignocelulósicas, sino que en parte, ya que desde un punto de vista estequiométrico la cantidad de MAPP es muy superior a la estequiométrica, atendiendo la densidad de grupos hidroxilos superficiales de las fibras lignocelulósicas.

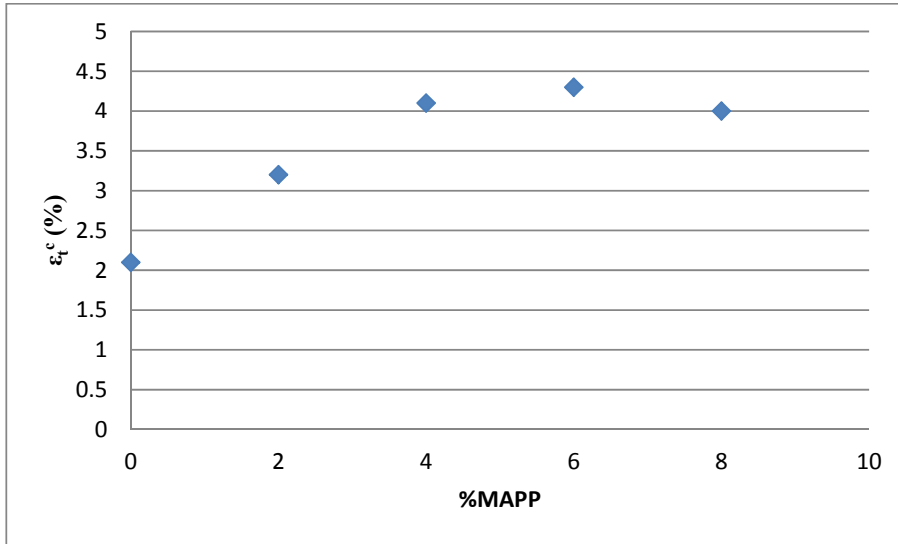


Figura 76: Evolución de la deformación en función del porcentaje de MAPP en compuestos de 40% de CSF/SCP

El incremento en la deformación puede interpretarse vía dos aspectos: de una parte, el incremento del porcentaje de MAPP en la formulación del material compuesto y de otra la extensión de los enlaces fibra-MAPP.

En el primer caso, la presencia de porcentajes de MAPP crecientes dota al material compuesto de la presencia de cadenas de polímero de más bajo peso molecular que se entremezclan con las cadenas de PP.

Del mismo modo que se ha procedido con los compuestos sin agente de acoplamiento (MAPP), es posible calcular el valor de *FTSF* para los compuestos que han sido producidos usando el agente de acoplamiento. En este caso, es preciso modificar ligeramente la metodología de cálculo, ya que no se varía el porcentaje de refuerzo. Así pues, tomando la ecuación 52:

$$\sigma_t^C - (1 - V^F) \cdot \sigma_t^{m*} = f_c \cdot \sigma_t^F \cdot V^F \quad (52)$$

Se puede observar que el valor del *FTSF* se corresponde al producto entre la resistencia a tracción intrínseca de la fibra y el factor de acoplamiento (ya que este mismo se corresponde al pendiente de la ecuación). Reordenando la ecuación a fin de despejar este producto, se obtiene la siguiente ecuación 53:

$$\frac{\sigma_t^c - (1 - V^F) \cdot \sigma_t^{m*}}{V^F} = f_c \cdot \sigma_t^F = FTSF \quad (53)$$

Sustituyendo en cada caso los valores correspondientes, se obtienen los valores de $FTSF$ que se reflejan en la tabla 4.2.3.

Para apreciar el efecto del agente de acoplamiento sobre el $FTSF$, es preciso representar los valores obtenidos en función del porcentaje de MAPP aplicado en cada mezcla, tal y como se refleja en la figura 77.

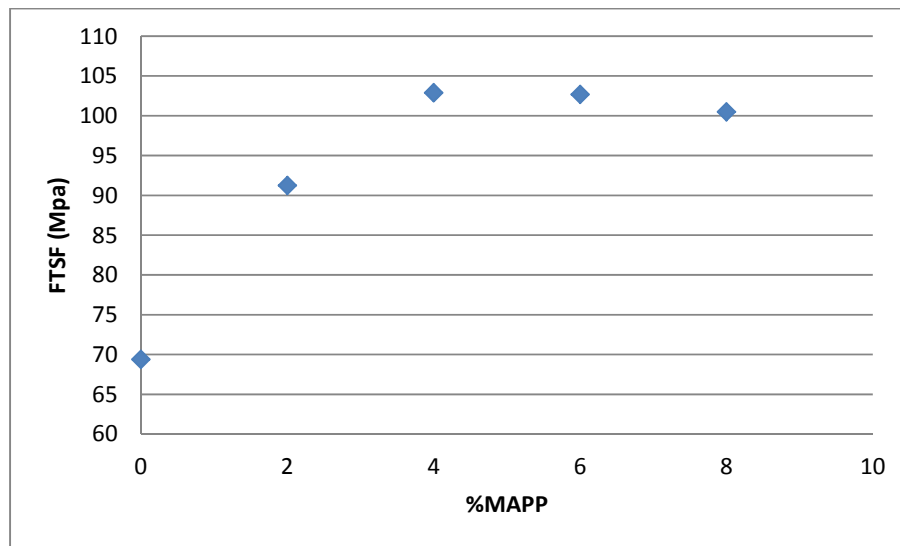


Figura 77: Evolución del FTSF en función del porcentaje de MAPP para compuestos al 40% de refuerzo

4.2.3 Análisis micromecánico de la resistencia a tracción

Con el objetivo de realizar un análisis contrastado de los resultados de los parámetros micromecánicos de las fibras se realizaron ensayos con polipropileno reforzado con fibra de vidrio. La fibra de vidrio es una fibra con una geometría uniforme y de la cual se conocen los principales parámetros. Estos análisis ayudarán a corroborar las bases teóricas expuestas en el capítulo 2. Se prepararon materiales compuestos de polipropileno reforzado con un 20 a un 40% en peso de fibra de vidrio, con y sin agente de acoplamiento. Los materiales con agente de acoplamiento incorporan un 6% en peso de MAPP respecto al contenido de fibra. Los resultados del ensayo a

tracción de los materiales compuestos sin agente y con un 6% de agente de acoplamiento se muestran en las tablas 29 y 30 respectivamente.

Tabla 29: Propiedades de la resistencia a tracción de PP/GF sin MAPP

0% MAPP					
	V^f	σ_t^c (MPa)	E_t^c (GPa)	ϵ_t^c (%)	σ_t^{m*} (MPa)
PP090	0	27,95	1,50	9,10	-
PP090+ 20% GF	0,084	50,90	4,10	3,10	23,30
PP090+ 30% GF	0,136	58,50	5,60	3,00	23,10
PP090+ 40% GF	0,197	67,10	7,80	2,40	21,00

Los materiales sin agente de acoplamiento muestran un incremento de las propiedades a tracción (resistencia a la tracción y módulo de Young) a medida que el porcentaje de fibras de refuerzo aumenta. El incremento de la resistencia a la tracción para el material reforzado con un 40% de fibra de vidrio es de 143% respecto al PP sin refuerzo. El módulo de Young es hasta cinco veces mayor. De todas formas se observa que el incremento relativo obtenido para un 20% de fibras de refuerzo es mayor que el obtenido para un 40%. Esto da una idea que la interficie fibra matriz es mejorable, y por lo tanto justifica el uso de agentes de acoplamiento.

Tabla 30: Propiedades de la resistencia a tracción de PP/GF con MAPP

6% MAPP					
	V^f	σ_t^c (MPa)	E_t^c (GPa)	ϵ_t^c (%)	σ_t^{m*} (MPa)
PP090	0	27,95	1,50	9,10	-
PP090+ 20% GF	0,084	67,85	4,10	4,70	26,50
PP090+ 30% GF	0,136	79,85	5,70	4,40	26,10
PP090+ 40% GF	0,197	101,20	7,65	3,70	24,40

La tabla 30 muestra los resultados obtenidos una vez añadido un 6%, respecto al peso de fibras, de agente de acoplamiento. Los resultados obtenidos son superiores a los de los materiales sin MAPP, mostrando una mejor interfase. Los materiales con MAPP obtuvieron una resistencia a la tracción hasta un 266% mayor que la del PP, y un 50% mayor que la del compuesto sin agente de acoplamiento. Los valores del módulo de Young no se vieron alterados por la adición del agente de acoplamiento. El porcentaje

de fibras de vidrio más usado comercialmente es el 30%. Respecto a este porcentaje de refuerzo la resistencia a tracción es un 110% y 190% mayor respecto a la matriz virgen, para los materiales sin y con MAPP respectivamente. El módulo de Young es 3.8 veces mayor para todos los compuestos, independientemente del agente de compatibilización.

Una vez conocidas las propiedades mecánicas a tracción de los materiales compuestos y de la matriz, es posible iniciar el estudio de las propiedades intrínsecas de las fibras y de las propiedades micromecánicas de los compuestos.

El estudio micromecánico se realizó a partir de los compuestos reforzados con un 20% de fibras de refuerzo, con y sin agente de acoplamiento. Los modelos elegidos para realizar los cálculos fueron la ecuación modificada de Kelly y Tyson, juntamente con la solución propuesta por Bowyer y Bader (Bowyer & Bader, 1972; Kelly & Tyson, 1965). Para aplicar la metodología es necesario conocer, además de las propiedades de la matriz y el material compuesto, el módulo intrínseco de las fibras, el diámetro medio de las fibras, y la distribución de longitudes de las fibras. El módulo intrínseco de las fibras se calculó mediante el modelo de Hirsch (Hirsch, 1962). Las propiedades morfológicas y el módulo intrínseco se presentan en la tabla 31.

Tabla 31: Morfología y módulo intrínseco de la fibra de vidrio para compuestos con un 20% de refuerzo sin y con MAPP

%MAPP	l_w^F (μm)	d^F (μm)	E_t^F (GPa)
0	914,9	10,2	69,6
6	1052,0	10,2	71,6

El valor obtenido para el módulo intrínseco de las fibras varía ligeramente de 72 GPa, usado habitualmente en la bibliografía.

Conocidos estos valores es posible, usando la ecuación modificada de Kelly y Tyson, juntamente con la solución propuesta por Bowyer y Bader, calcular la tensión interfacial, la longitud crítica, el factor de orientación y la resistencia intrínseca de las fibras. Estos valores se presentan en la tabla 32.

Tabla 32: Valores de salida para polipropileno con un 20% de fibra de vidrio

%MAPP	l_c^F (μm)	τ (MPa)	χ^1	σ_i^F (MPa)
0	1231,6	10,0	0,283	2415
6	985,0	15,3	0,303	2955

Los resultados muestran una mayor tensión interfacial para los materiales que añadieron agente compatibilizante. En el caso de los materiales con un 6% de MAPP, el valor se encuentra entre los valores previstos por Tresca y Von Misses (13.8MPa y 15.95 MPa), mientras que el valor obtenido para los agentes sin MAPP se sitúa por debajo de las previsiones, indicando una posible mala interfase. Respecto al factor de orientación, ambos valores son muy próximos, pudiendo ser debido a la alta dependencia que los procesos y utillajes de fabricación de la-s probetas tienen sobre este factor. La resistencia intrínseca también varía de forma considerable, siendo mayor en el caso de los materiales con un 6% de MAPP. Este hecho indica un mayor aprovechamiento de las capacidades de las fibras como refuerzo, en el caso de los materiales compatibilizados. De esta forma, todo parece indicar que a medida que la interfase, representada por la tensión interfacial, crece, indicando que las fibras tienen un mejor anclaje en la matriz, y por lo tanto dicha interfase mejora su calidad, la resistencia intrínseca de las fibras también crece, aproximándose a su valor nominal.

La validación obtenida con las fibras de vidrio se usará para validar los datos obtenidos al determinar la resistencia intrínseca de las CSF/SCP, usando la misma metodología.

Las propiedades de los materiales compuestos de PP reforzado con CSF/SCP son conocidos para los materiales con un 40% de fibras de refuerzo, con y sin agente de acoplamiento (tabla 28). El módulo intrínseco de las fibras, calculado mediante el modelo de Hirsch es de 20.5 GPa. El diámetro de las fibras no varía de una perceptible entre los materiales con y sin agente de acoplamiento, siendo su media de 19 μm . Las figuras 78 y 79

muestran las distribuciones de longitudes para las fibras extraídas de los compuestos, tanto para los materiales sin o con un 6% de MAPP.

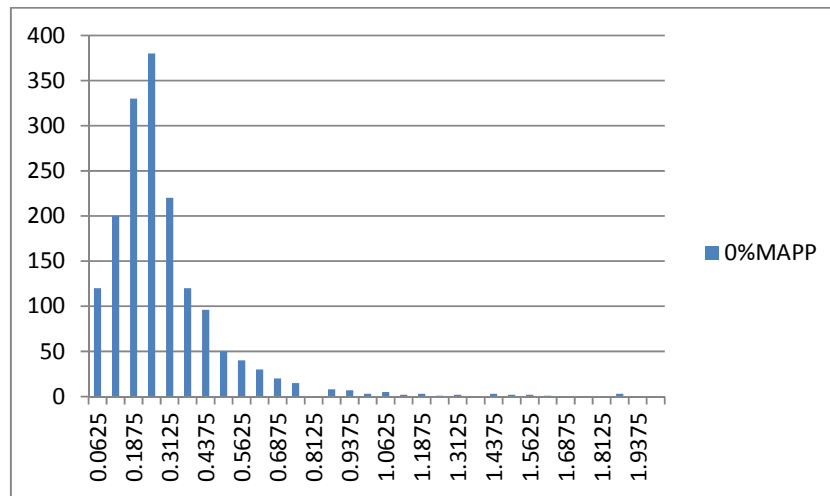


Figura 78: Distribución de longitudes para compuestos con un 40% de refuerzo sin MAPP

La forma de la distribución no varía de manera perceptible entre ambos materiales compuestos, pero el valor de la longitud media sí que lo hace. De esta forma, la longitud media aritmética para los materiales sin MAPP es de 292 μm , y de 249 μm para los materiales con un 6% de MAPP. Esta disminución se puede ver debida a las mayores cargas a cizalladura a que se ven sometidas las fibras compatibilizadas durante el proceso de fabricación de los materiales compuestos (Karmaker & Youngquist, 1996). Las longitudes que se usan para realizar los cálculos mediante la ecuación modificada de Kelly y Tyson, juntamente con la solución propuesta por Bowyer y Bader, no son normalmente las medias aritméticas, sino que son las medias ponderadas, en longitud o en peso, calculadas mediante las ecuaciones 54.55 y 56.

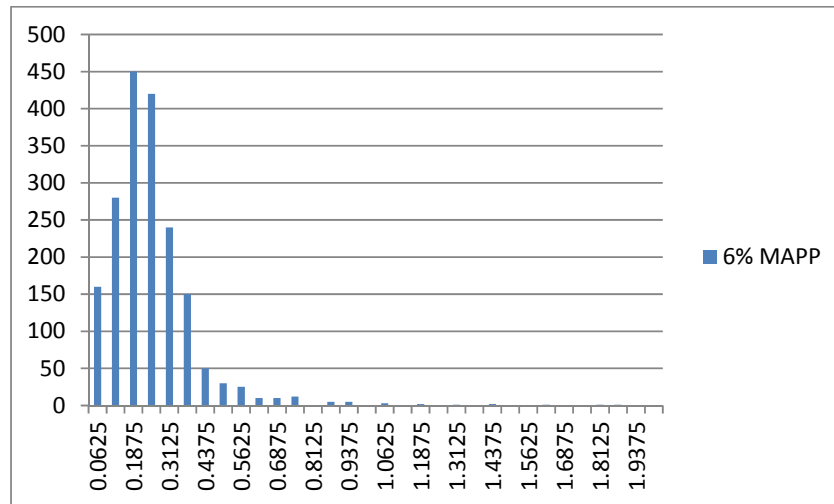


Figura 79: Distribución de longitudes para compuestos con un 40% de refuerzo con un 6% de MAPP

En cuanto al material compuesto sin agente de acoplamiento, la longitud media aritmética es de 292 μm y las longitudes ponderadas en longitud y en peso son 327 y 513 μm respectivamente.

$$l(a) = \frac{\sum(n \cdot l)}{n \cdot l} \quad (54)$$

$$l(l) = \frac{\sum(n \cdot l^2)}{n \cdot l} \quad (55)$$

$$l(w) = \frac{\sum(n \cdot l^3)}{n \cdot l} \quad (56)$$

En cuanto al material compuesto con un 6% de MAPP, la longitud media aritmética que le corresponde es de 249 μm y las longitudes ponderadas en longitud y en peso son 279 y 435 μm respectivamente.

Para aplicar la solución propuesta por Bowyer y Bader es necesario conocer dos valores intermedios de la resistencia de los materiales compuestos y de la matriz, usualmente 1/4 y 1/2 de la deformación a rotura del material compuesto. Estos datos se obtienen de los resultados de los

ensayos a tracción deformación. En la figura 80 se reflejan las curvas de esfuerzo – deformación para la matriz de polipropileno y el compuesto al 40% con y sin MAPP.

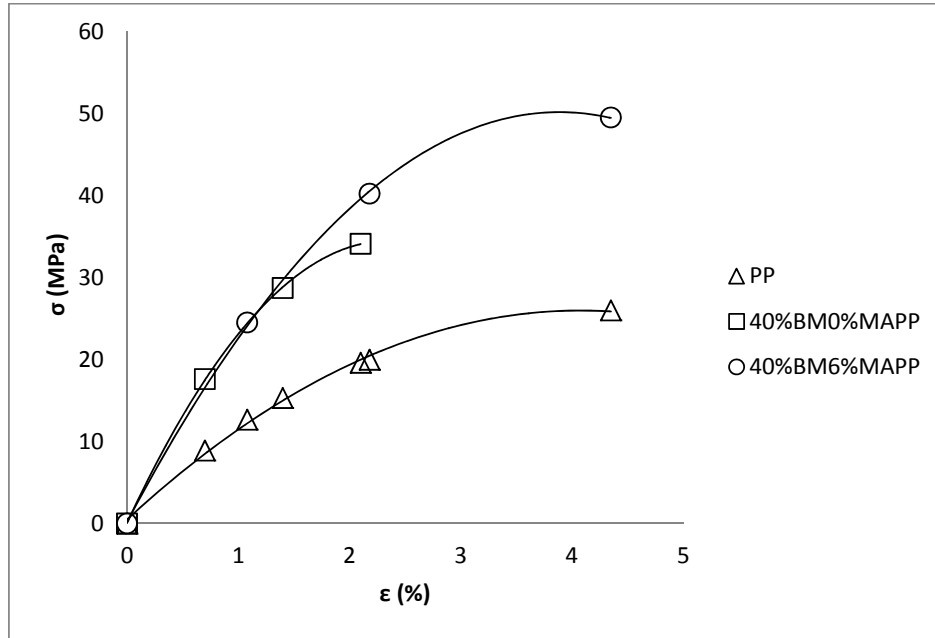


Figura 80: Curva esfuerzo – deformación para los materiales compuestos de PP reforzado con un 40% de CSF/SCP, con y sin MAPP

Los valores de la deformación y los esfuerzos equivalentes se presentan en la tabla 33.

Tabla 33: Valores de deformación y resistencia a tracción para cada compuesto

	0% MAPP	6% MAPP
Porcentaje de refuerzo	40%	40%
Deformación 1/4 (%)	0,70	1,08
Deformación Punto 1/2 (%)	1,40	2,18
Esfuerzo equivalente 1/4 (MPa)	17,60	24,50
Esfuerzo equivalente 1/2 (MPa)	28,70	40,20
Aportación matriz 1/4 (MPa)	8,9	12,6
Aportación matriz 1/2 (MPa)	15,2	19,9

La aportación de la matriz se calcula aproximando los resultados del ensayo a tracción deformación del PP a una curva de cuarto grado:

$$\sigma_i^{m*} = 0.0493 + 14895 \varepsilon - 3.3674 \varepsilon^2 + 0.3712 \varepsilon^3 - 0.0159 \varepsilon^4 \quad (57)$$

Con los datos obtenidos, es posible aplicar la metodología de cálculo propuesta, obteniendo los resultados presentados en la tabla 34.

Tabla 34: Resultados para polipropileno con un 40% de CSF/SCP, con y sin MAPP

%MAPP	l_c^F (μm)	τ (MPa)	χ^1	σ_t^F (MPa)
0	502	7,03	0,332	367
6	379	14,3	0,284	567

Paralelamente a los resultados obtenidos para los materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio, la tensión interfacial de los materiales sin agente de acoplamiento es menor que la de los que añadieron agente compatibilizante. Igualmente, en el caso de los materiales con un 6% de MAPP, el valor se encuentra entre los valores previstos por Tresca y Von Misses (13.5MPa y 19.5 MPa), mientras que el valor obtenido para los agentes sin MAPP se sitúa muy por debajo de las previsiones, indicando una posible muy mala interfase. El valor del factor de orientación varia poco, y se sitúa alrededor de 0.3, como en el caso de los materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio. Para calcular la tensión intrínseca de la fibra, hay que referirse nuevamente al modelo de Bowyer y Bader. Los autores hacen una simplificación, suponiendo que la tensión intrínseca de la fibra es el producto entre el módulo intrínseco de la fibra y la deformación del material compuesto (ecuación 58),

$$\sigma_t^F = E_t^F \varepsilon_t^C \quad (58)$$

Atendiendo a esta formulación, la ecuación de Kelly- Tyson puede tomar la forma propuesta por Bowyer y Bader, y se puede expresar según la ecuación 59, la cual sólo tiene una incógnita.

$$\sigma_t^C = \chi_1 \left(\sum_i \left[\frac{\tau_i^F V_i^F}{d^F} \right] + \sum_j \left[\left(\sigma_t^F V_j^F \cdot \left(1 - \frac{\sigma_t^F d^F}{4\tau_j^F} \right) \right) \right] \right) + (1 - V^F) E_m \varepsilon_c \quad (59)$$

Así pues, después de efectuar los cálculos, se deduce un valor de resistencia intrínseca a tracción. Esta resistencia intrínseca también varía de

forma considerable, siendo mayor en el caso de los materiales con un 6% de MAPP. Este hecho, paralelamente a lo observado para las fibras de vidrio, indica un mayor aprovechamiento de las capacidades de las fibras como refuerzo, en el caso de los materiales compatibilizados. Para el caso de las CSF/SCP se valida que a medida que la interfase, representada por la tensión interfacial, crece, indicando que las fibras tienen un mejor anclaje en la matriz, y por lo tanto dicha interfase mejora su calidad, la resistencia intrínseca de las fibras también crece, aproximándose a su valor nominal.

Una vez conocidos los parámetros micromecánicos del material compuesto tenemos la intención de usar la ecuación modificada de Kelly y Tyson para evaluar la resistencia teórica de los compuestos reforzados con un 20, 30 y 50% de CSF/SCP. Según dicha ecuación, la resistencia a tracción de los materiales compuestos es función de la fracción en volumen del refuerzo, la deformación a rotura, el módulo intrínseco de las fibras, la tensión interfacial, el factor de orientación, la distribución de longitudes y el diámetro de las fibras. De la bibliografía publicada sabemos que algunos de los parámetros tienen una mayor variabilidad que otros, pero para realizar el cálculo con los datos disponibles hacemos las siguientes suposiciones:

- La longitud de las fibras y su distribución no varía
- La resistencia intrínseca de las fibras coincide con la calculada para los materiales compuestos con un 40% de fibras de refuerzo.
- La aportación de la matriz se calcula multiplicando su resistencia nominal por su fracción en volumen
- La tensión interfacial será la misma para todos los porcentajes de refuerzo
- El coeficiente de orientación será invariante
- El módulo intrínseco de las fibras será el correspondiente al calculado para los materiales con un 40% de refuerzo.

Aplicando estas suposiciones la resistencia a tracción de los materiales compuestos pasa a ser función del porcentaje en volumen de las fibras de

refuerzo. La tabla 35 presenta los valores calculados teniendo en cuenta las suposiciones anteriores.

Tabla 35: Resistencia a tracción teórica de los materiales compuestos y parámetros usados para su cálculo mediante la ecuación modificada de Kelly y Tyson.

	6% MAPP	6% MAPP	6% MAPP	6% MAPP
Porcentaje en peso de refuerzo	20%	30%	40%	50%
Fracción en volumen de refuerzo	0,133	0,208	0,291	0,385
Longitud media (µm)			249	
Longitud ponderada (µm)	489	489	489	489
Diámetro medio (µm)	19	19	19	19
Modulo intrínseco del refuerzo (Gpa)	20,5	20,5	20,5	20,5
Deformación a rotura (%)			4,35	
Aportación de la matriz (Mpa)	27,6	26,4	25,98	25
Factor de orientación -c1	0,283	0,283	0,284	0,283
Tensión interfacial (Mpa) - t	14,3	14,3	14,3	14,3
Resistencia intrínseca a tracción (Mpa)	567	567	570	567
Longitud crítica (µm)	378	378	378	378
Resistencia a la tracción del compuesto (Mpa)	37,60	42,31	48,25	54,57

Las resistencias teóricas calculadas muestran una evolución lineal (Fig. 81), que es la respuesta esperada en unos materiales compuestos con buena interfase.

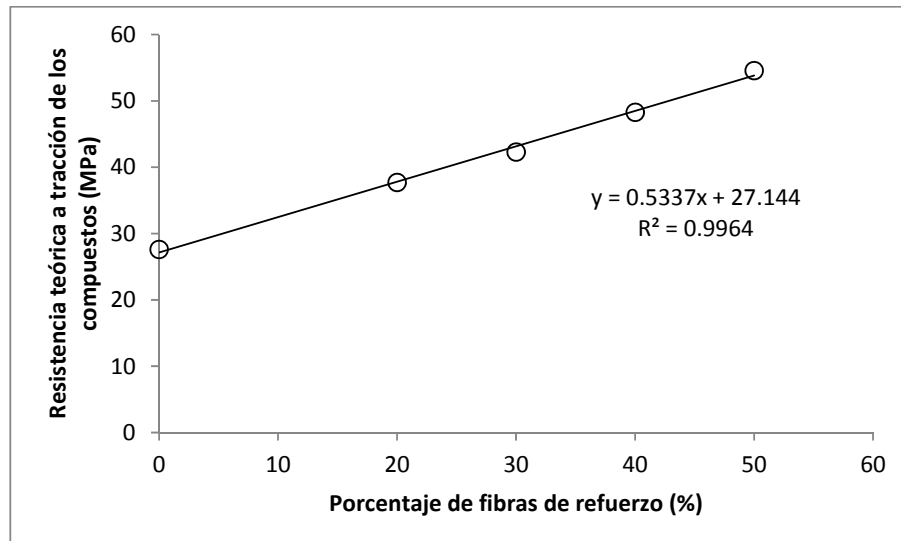


Figura 81: Resistencia a tracción calculada considerando las propiedades micromecánicas invariantes.

La ecuación de Kelly y Tyson calcula la resistencia a la tracción del material compuesto como las aportaciones a dicha propiedad de las fibras subcríticas, supercríticas y de la matriz. Normalmente estas aportaciones se nombran con una X, Y y una Z respectivamente, y por lo tanto $\sigma_t^c = X + Y + Z$. La figura 82 muestra la evolución teórica de dichas aportaciones.

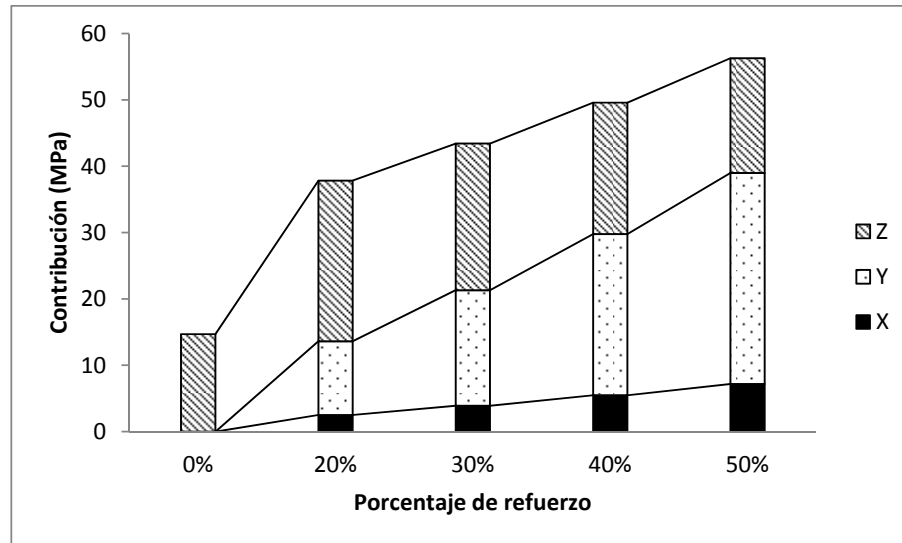


Figura 82: Aportaciones de la matriz (Z) y las fibras subcríticas (X) y supercríticas (Y) a la resistencia a tracción de los materiales compuestos

En la figura se observa la cada vez mayor importancia de la aportación de las fibras supercríticas a la resistencia a tracción del material compuesto. De la misma forma, se observa que la aportación de la matriz se mantiene alta, siendo consecuencia de las suposiciones usadas para el cálculo, ya que Z se calculó como la resistencia nominal de la matriz por su fracción en volumen. En la bibliografía se presentan estudios en los cuales la aportación de la matriz baja de una forma más acusada, mientras que la aportación de las fibras subcríticas gana importancia (Vallejos *et al.*, 2012).

El modelo propuesto depende en gran forma de la calidad de las medidas realizadas para el material compuesto ensayado, ya que pequeñas variaciones en los valores pueden hacer que la pendiente de la recta se modifique de forma considerable. No obstante, el hecho que el material ensayado sea al 40% de refuerzo, añade una cierta distancia respecto al origen que limita las variaciones de la pendiente. El principal interés radica

pues, en conocer si el modelo predice, subestima o sobreestima la resistencia tracción de los compuestos. Para evaluar la bondad del modelo se formularon, fabricaron y evaluaron las propiedades mecánicas de los materiales compuestos reforzados con un 20, 30 y 50% de fibras de refuerzo. El porcentaje del 6% de MAPP, que optimiza la resistencia a tracción de los compuestos con un 40% de fibras de refuerzo se usó para formular y fabricar dichos materiales compuestos. La tabla 36 muestra los resultados experimentales.

Tabla 36: Resultados experimentales a tracción de los materiales compuestos con un 6% de MAPP

	V^F	σ_t^c (MPa)	ϵ_t^c (%)	σ_t^{m*} (MPa)
PP090	0	-	8,80 (0,20)	27,95 (0,50)
PP090 +20% CSF/SCP	0,133	37,30 (0,55)	5,85 (0,30)	27,65
PP090 +30% CSF/SCP	0,208	43,90 (0,30)	4,65 (0,30)	26,45
PP090 +40% CSF/SCP	0,291	48,25 (0,90)	4,35 (0,40)	26,00
PP090 +50% CSF/SCP	0,385	53,65 (0,55)	3,75 (0,15)	25,00

Los resultados experimentales corroboran el incremento de las propiedades a tracción a medida que el porcentaje de refuerzo se incrementa. También destacan la contribución de la matriz a la resistencia a tracción final de los compuestos. La aportación calculada no dista excesivamente de la experimental. La figura 83 compara los resultados experimentales con los teóricos.

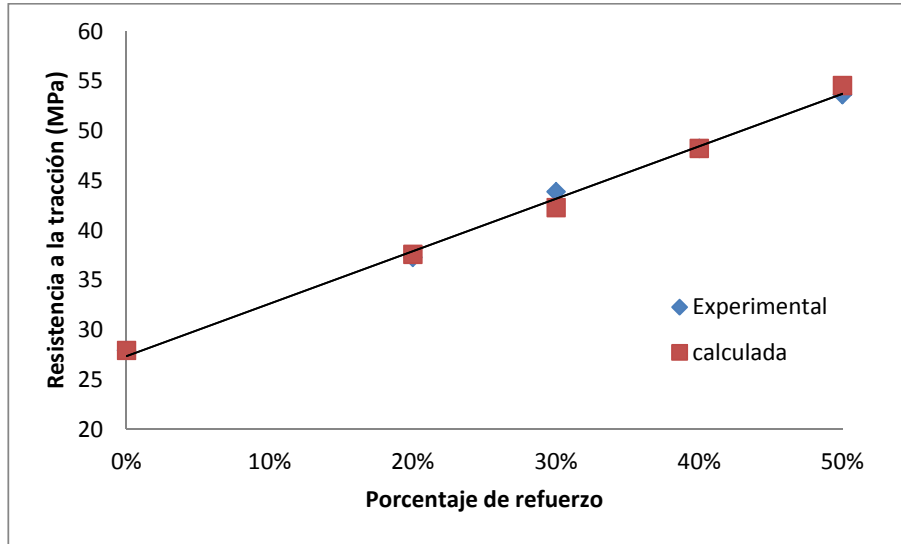


Figura 83: valores calculados y experimentales de la resistencia a tracción de los materiales compuestos.

Lo primero que llama la atención es la clara superposición de las líneas de tendencia. Los datos calculados y los experimentales parecen tener una buena correlación. En la figura 84 se muestra la desviación del modelo respecto a los datos experimentales.

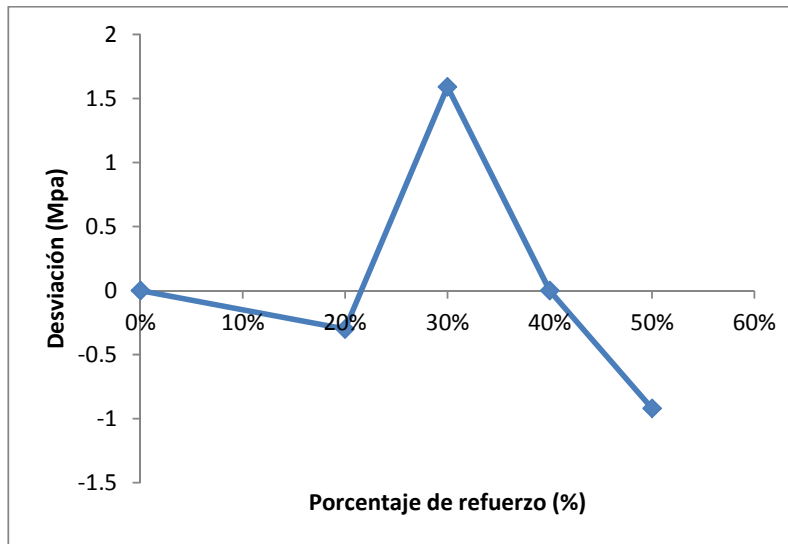


Figura 84: Desviación de la resistencia a tracción calculada respecto a la experimental

La desviación de los datos se mantiene centrada, con un pico de 1.6 Mpa, que puede ser rápidamente absorbido por las desviaciones estándar de los datos experimentales. Por lo tanto el modelo de cálculo propuesto se

considera válido para los materiales compuestos de PP reforzado con entre un 20 y un 50% de CSF/SCP.

4.2.4 Análisis macromecánico de la resistencia a tracción

De la misma forma se fabricaron materiales con los mismos porcentajes de fibras de refuerzo, pero sin MAPP. Con dichos materiales compuestos se fabricaron probetas normalizadas y se sometieron a los ensayos de tracción deformación. En la figura 85 se muestra la evolución de la resistencia a tracción, tanto de los materiales con un 6% de MAPP como de los materiales que no compatibilizados.

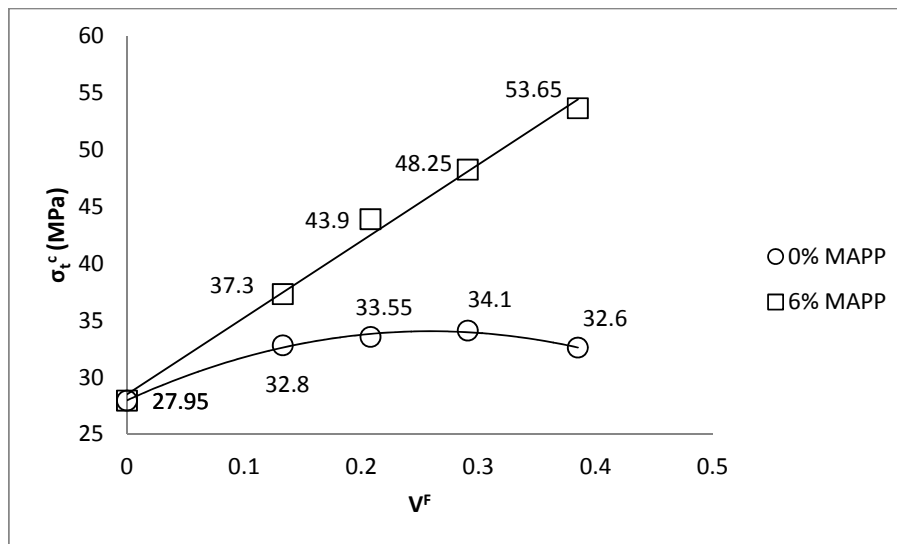


Figura 85: Comparativa entre los resultados a tracción para compuestos con un 6% y sin MAPP

Los materiales reforzados con fibras, a los cuales no se añadió MAPP muestran unas resistencias a la tracción relativamente pobres. Este hecho puede deber principalmente a la diferencia de polaridad entre la matriz y el refuerzo, dando como resultado una mala interfase (Lopez *et al.*, 2011; Lopez *et al.*, 2012c). Este hecho es por si solo capaz de disminuir las propiedades mecánicas a tracción de los materiales compuestos. Las ligeras mejoras de la resistencia a tracción se pueden deber principalmente al anclaje mecánico y a la difusión de la matriz sobre la superficie rugosa de las fibras (Lopez *et al.*, 2012c). Por otra parte, los materiales que incorporan un 6% de MAPP en su composición se muestran mucho más competitivos. La resistencia a la

tracción aumenta de forma claramente lineal (Fig. 85) y aumenta de forma evidente junto a los incrementos de fibras de refuerzo. Si se comparan los resultados obtenidos para los materiales con y sin MAPP, los materiales con un 6% de MAPP muestran resistencias a la tracción un 13%, 30%, 42% y unos 64% mayores a los materiales sin MAPP, con igual porcentaje de fibras de refuerzo. Si se comparan con la matriz, los incrementos son del 33%, 57%, 73% y 92% respectivamente.

Por lo que respecta a la deformación en el momento de la rotura del material, se puede apreciar que esta también experimenta una disminución a medida que se incrementa el porcentaje de refuerzo. Nuevamente, esta caída de la deformación es realmente importante si se compara con la deformación capaz de experimentar la matriz, pero aun así no es tan grave como en el caso de los materiales compuestos producidos sin agente de acoplamiento. El agente de acoplamiento proporciona al material mayor capacidad de deformación al conjunto, puesto que se sitúa en medio de las cadenas de fibra y las cadenas de polímero. En la figura 86 se puede apreciar esta tendencia.

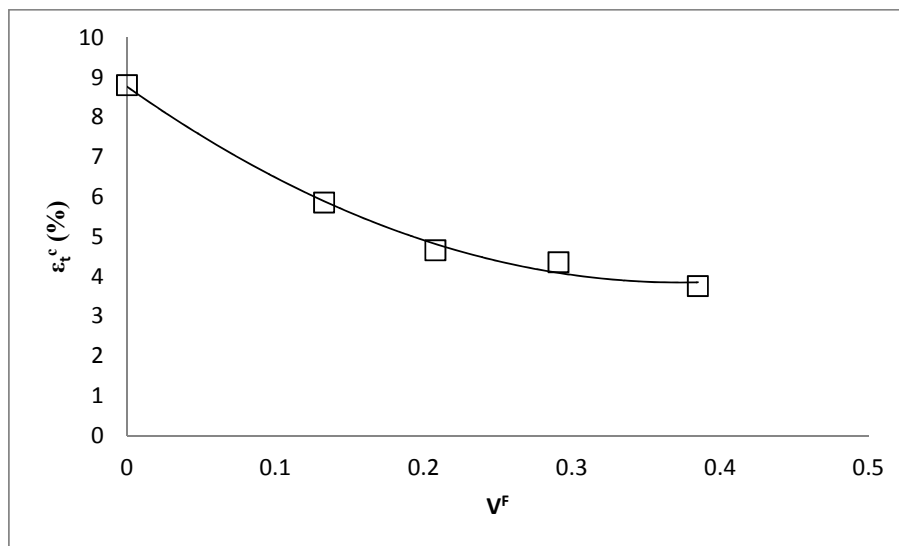


Figura 86: Evolución de la deformación en función del porcentaje de refuerzo en compuestos con un 6% de MAPP

En cuanto a la aportación de la matriz, en el caso de los compuestos con agente de acoplamiento, es mucho mayor que en los compuestos sin

agente de acoplamiento. Si se compara, por ejemplo, el caso del compuesto al 30%, se puede observar que mientras que el compuesto con un 6% de MAPP presenta una aportación de la matriz en el punto de rotura del material compuesto (σ_t^{m*}) de 26,46 MPa, el material sin agente de acoplamiento presenta una aportación de matriz de 23,70 MPa. La diferencia se acentúa a medida que se incrementa el porcentaje de fibra, como por ejemplo en el caso de los compuestos al 50% (25,00 MPa contra 16,70 MPa).

Del mismo modo que se calculó el valor de *fiber tensile strenght factor* (FTSF) para los compuestos de polipropileno reforzados con CSF/SCP sin MAPP, calculamos el valor del FTSF para los compuestos que contienen agente de acoplamiento. Nuevamente, utilizamos la ecuación 53 y calculamos el valor del primer término, representándolo gráficamente en función de la fracción en volumen del refuerzo, es posible calcular un valor al FTSF, expresado por la pendiente de la línea de regresión. En la tabla 37 se reflejan los datos para su cálculo.

Tabla 37: Datos necesarios para el cálculo del FTSF

	V^F	$\sigma_t^c - (1 - V^F) \cdot \sigma_t^{m*}$ (MPa)
PP090	0	0
PP090+20% CSF/SCP	0,133	13,32
PP090+30% CSF/SCP	0,208	22,95
PP090+40% CSF/SCP	0,291	29,82
PP090+50% CSF/SCP	0,385	38,28

En la figura 87 se refleja la regresión de los datos de la tabla 37 para el cálculo del FTSF.

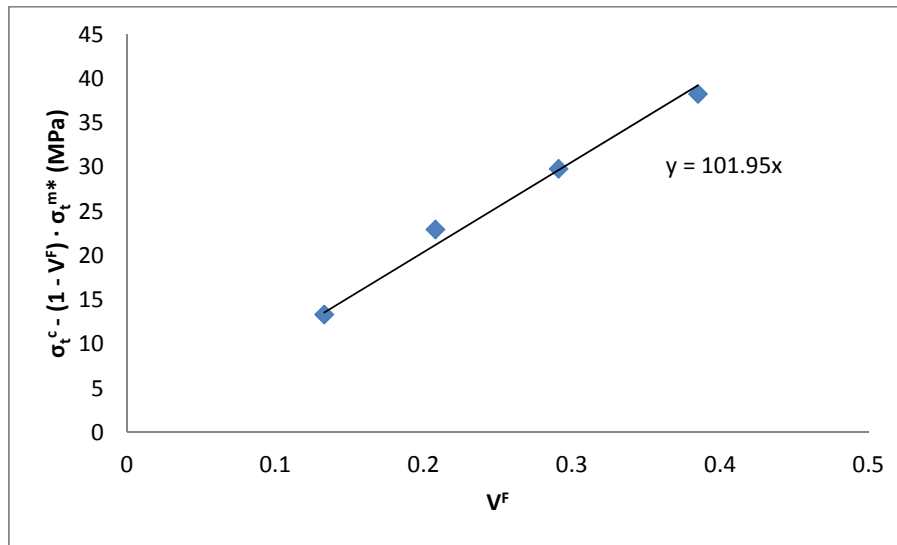


Figura 87: Representación gráfica para la obtención del FTSF para compuestos con MAPP

Evaluando la pendiente obtenida de la regresión, se calcula un valor de *FTSF* de 101,90MPa. Este valor refleja la aportación residual de la resistencia a la tracción de los materiales compuestos que se obtiene al añadir una cierta fracción en volumen de fibras de refuerzo. A modo de comparación, el FTSF de los materiales compuestos de PP reforzados con fibra de vidrio se sitúa entre un 275 y un 427, dependiendo del tipo de fibra de vidrio y de la presencia o no de MAPP (Lopez *et al.*, 2012c). Este valor será útil durante el análisis macromecánico de la resistencia a flexión.

4.3 Análisis del módulo a tracción

El módulo de Young que es uno de las propiedades refleja la rigidez de los materiales compuestos es otra propiedad que debe tenerse muy en consideración ya que son numerosos los casos industriales en los que la rigidez es el requerimiento principal.

A medida que se incrementa el porcentaje de fibra, la rigidez aumenta y, consecuentemente, el valor del módulo de Young, expresado como la pendiente en la región elástica de la curva esfuerzo – deformación. En la tabla 38 se reflejan los valores de módulo de Young para materiales de

polipropileno reforzados con diferentes porcentajes de CSF/SCP, con y sin MAPP.

Tabla 38: Módulo de Young en función del porcentaje de refuerzos en materiales compuestos con y sin MAPP

		<i>0% MAPP</i>	<i>6% MAPP</i>
	V^F	E_t^C (GPa)	E_t^C (GPa)
PP090	0	1,50 (0,10)	1,50 (0,10)
PP090+20% CSF/SCP	0,134	2,65 (0,15)	2,55 (0,15)
PP090+30% CSF/SCP	0,209	3,50 (0,20)	3,55 (0,10)
PP090+40% CSF/SCP	0,291	4,15 (0,15)	4,05 (0,15)
PP090+50% CSF/SCP	0,381	5,15 (0,10)	5,10 (0,10)

A diferencia de la resistencia máxima a tracción, el módulo de Young no está altamente influido por la calidad de la interfase. Si se representan gráficamente los valores de la tabla anterior, se constata una evolución lineal en ambos casos, para materiales compuestos con y sin agente de acoplamiento. En la figura 88 se observa esta evolución.

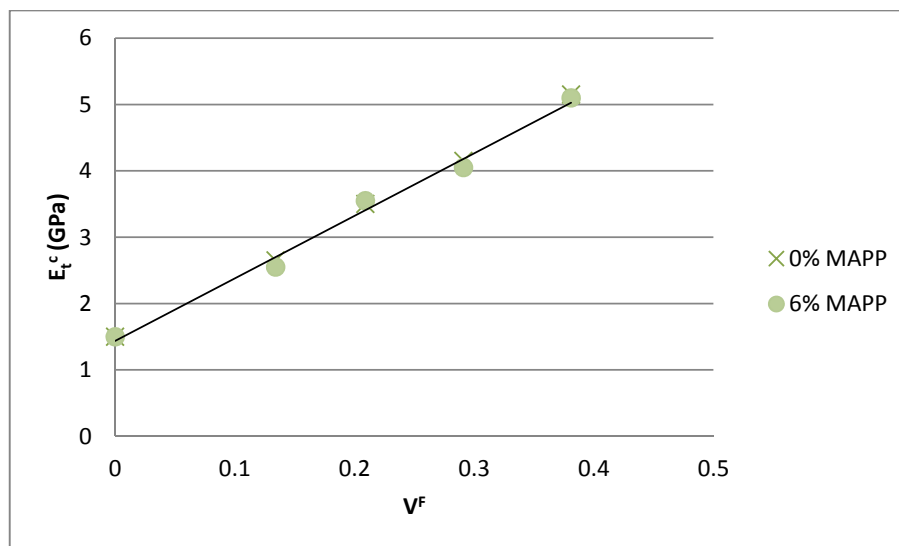


Figura 88: Evolución del módulo de Young en función del porcentaje de refuerzo para compuestos con y sin MAPP

Tal y como se observa en la figura anterior, a medida que se incrementa el valor porcentual de fibra, el módulo de Young aumenta. Esto es debido a un incremento de la rigidez del material, ya que la rigidez de las fibras es mayor a la de la matriz polimérica. Las CSF/SCP tienen un módulo de Young de aproximadamente 20 GPa, mientras que la matriz polimérica de polipropileno alcanza un valor de 1,50 GPa.

Tal y como se procedió con el análisis de la resistencia a tracción, en el caso del módulo también es posible calcular un factor específico para el polipropileno con fibras semiquímicas de maíz. Este valor se denomina *Fiber Tensile Modulus Factor (FTMF)*. El *FTMF* puede ser calculado mediante la regla modificada de las mezclas (ecuación 60), sustituyendo los valores de resistencia a tracción por los valores de módulo obtenidos en los ensayos a tracción.

$$E_t^c - (1 - V^F) \cdot E_t^{m*} = \eta_e \cdot E_t^F \cdot V^F \quad (60)$$

Donde ambos términos representan la aportación del refuerzo al material compuesto en términos de rigidez o módulo de Young. El valor del producto de η_e y E_t^F se corresponde al valor de *FTMF*.

Tabla 39: Valores para la determinación del FTMF para materiales compuestos de polipropileno

		0% MAPP	6%MAPP
	V^f	$E_t^c - (1 - V^F) \cdot E_t^m$	$E_t^c - (1 - V^F) \cdot E_t^m$
PP090	0	0,00	0,00
PP090+20% CSF/SCP	0,134	1,35	1,25
PP090+30% CSF/SCP	0,209	2,30	2,35
PP090+40% CSF/SCP	0,291	3,10	3,00
PP090+50% CSF/SCP	0,381	4,20	4,20

Si se calculan los valores del primer término, (tabla 39) y se representan gráficamente en función de V^F , (Fig.s 89 y 90) es posible obtener un valor para el *FTMF*.

Como se puede observar en los valores de la tabla anterior y en los reflejados en la tabla 38, la adición de agente de acoplamiento (MAPP) no es significativa en términos de módulo. Puesto que los valores del primer término tienen valores muy próximos entre ambos tipos de material compuesto, el valor de *FTMF* también será del mismo orden, puesto que las fracciones en volumen son exactamente las mismas. Aun así, se deben representar los datos para extraer un valor de *FTMF* para materiales compuestos con un 6% y sin MAPP.

En la figura 89 se muestra la representación gráfica de los datos para la determinación del *FTMF* para materiales compuestos sin MAPP.

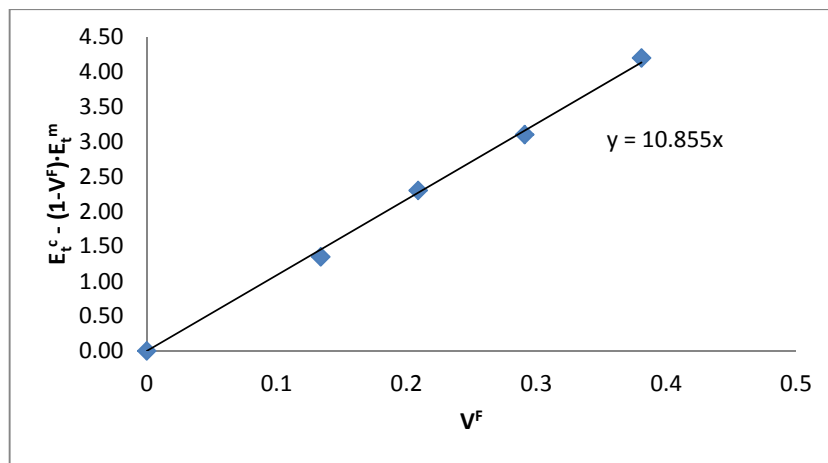


Figura 89: Representación gráfica para la determinación del *FTMF* para compuestos sin MAPP

El valor de la pendiente del gráfico anterior es de 10,85. Así pues, se está hablando de un valor de *FTMF* de 10,85 GPa.

En la figura 90 se representan los valores para el cálculo del *FTMF* para compuestos con un 6% de agente de acoplamiento.

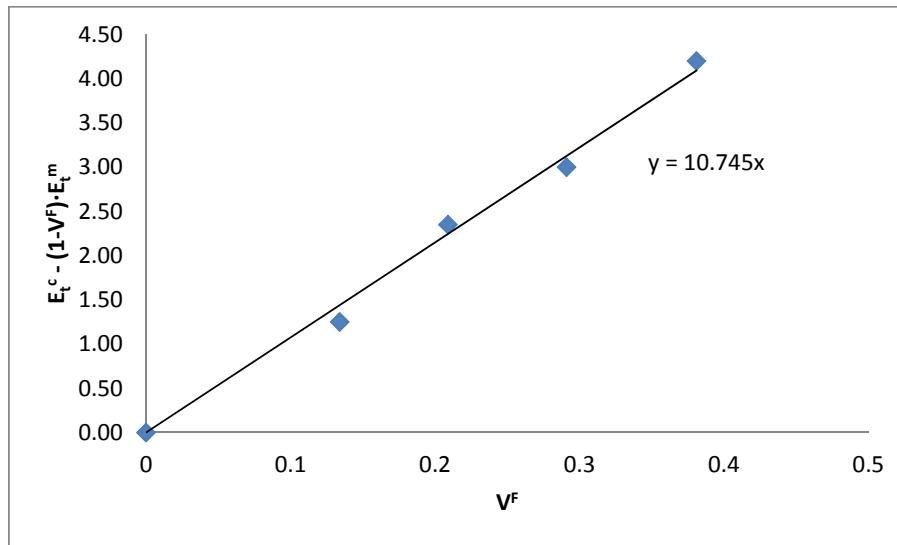


Figura 90: Representación gráfica para la determinación del *FTMF* para compuestos con un 6% de MAPP

La pendiente de la recta de la figura 90 es de 10,75. Eso significa que el valor del *FTMF* para los materiales compuestos con un 6% de MAPP es de 10,75 GPa, un valor muy próximo al valor de los materiales compuestos sin agente de acoplamiento.

Comparativamente con el caso del polipropileno con CSF/SCP como refuerzo, el caso del polipropileno con fibra de vidrio es nuevamente útil. En la tabla 40 se reflejan los valores del módulo de Young para compuestos con fibra de vidrio como refuerzo.

Tabla 40: Módulos de Young para compuestos de fibra de vidrio con un 0 y un 6% de MAPP

	0% MAPP		6% MAPP	
	V^F	E_t^c (GPa)	E_t^c (GPa)	E_t^c (GPa)
PP090	0	1,5	1,5	1,5
PP090+ 20% GF	0,084	4,1	4,1	4,1
PP090+ 30% GF	0,136	5,6	5,7	5,7
PP090+ 40% GF	0,197	7,8	7,65	7,65

Para el desarrollo del *FTMF* de los materiales compuestos de fibra de vidrio, se debe proceder con los valores de módulo obtenidos en los materiales con agente de acoplamiento aunque, tal y como se ha constatado con los materiales de CSF/SCP, la presencia del MAPP no afecta

significativamente la evolución de la rigidez del material. Así pues, procediendo de igual forma con la regla de las mezclas modificada, y con los materiales con un 6% de MAPP, se debe calcular el término de la ecuación.

Tabla 41: Valores para el cálculo del FTMF para compuestos de fibra de vidrio

	6%MAPP	
	V^f	$E_t^c - (1 - V^f) \cdot E_t^m$
PP090	0	0,00
PP090+ 20% GF	0,134	2,80
PP090+ 30% GF	0,209	4,51
PP090+ 40% GF	0,291	6,59

Representando gráficamente los valores de la tabla 41, en función de la fracción en volumen para cada porcentaje en peso de refuerzo, se deriva una función lineal, la pendiente de la cual se corresponde con el valor del *FTMF* para compuestos de PP090 con fibra de vidrio extruidos en las condiciones de trabajo seleccionadas para el desarrollo de este estudio. En la figura 91 se refleja esta evolución.

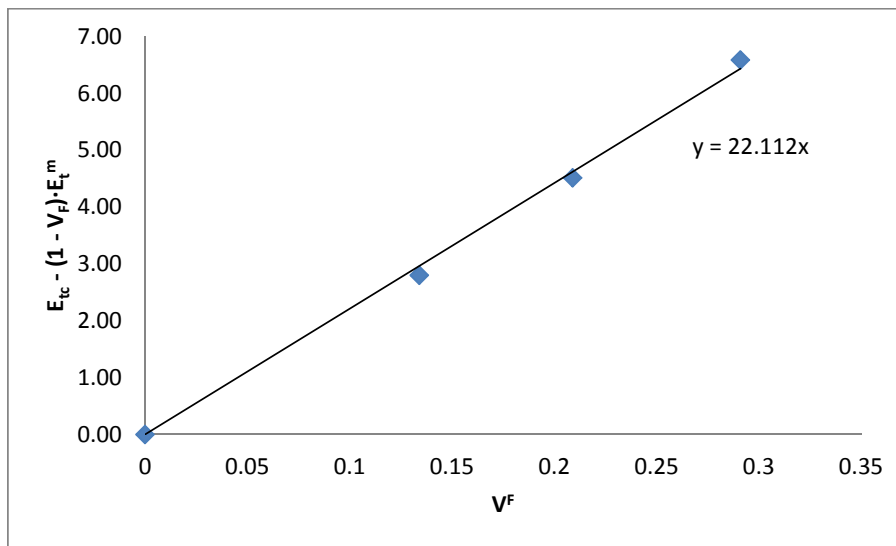


Figura 91: Representación gráfica para la determinación del FTMF para compuestos de fibra de vidrio con un 6% de MAPP

La pendiente de la recta de la figura 91 es de 22,11. Eso significa que el valor del *FTMF* para los materiales compuestos de fibra de vidrio con un 6% de MAPP es de 22,11 GPa, valor que dobla el obtenido con los materiales compuestos reforzados con CSF/SCP.

En vistas de los resultados obtenidos en el desarrollo del *FTMF* para los compuestos de polipropileno reforzado con CSF/SCP, es preciso calcular los valores del módulo intrínseco a tracción (E_t^F) y una vez conocido este, el del factor de eficacia (η_e). Para proceder con el cálculo de las dos variables anteriores, se puede aplicar el modelo de Hirsch (Hirsch, 1962), y aplicar el valor del módulo intrínseco en la regla modificada de las mezclas para el módulo. En todos los casos se ha usado una $\beta=0.4$.

En la tabla 42 se reflejan los valores del módulo intrínseco a tracción y del factor de eficacia para compuestos con diferentes porcentajes de refuerzo de fibra con y sin MAPP.

Tabla 42: Valores del módulo intrínseco a tracción y del factor de eficacia

	0% MAPP			6%MAPP	
	V^F	$E_t^F(GPa)$	η_e	$E_t^F(GPa)$	η_e
PP090	0	-	-	-	-
PP090+20% CSF/SCP	0,134	20,55	0,47	18,75	0,45
PP090+30% CSF/SCP	0,209	22,8	0,52	23,4	0,55
PP090+40% CSF/SCP	0,291	21,4	0,53	20,55	0,53
PP090+50% CSF/SCP	0,381	22,2	0,52	21,85	0,53
Promedio		21,74	0,51	21,14	0,52

En la tabla 43 se reflejan los valores de los tres factores, para compuestos con y sin MAPP. Una vez conocido el factor de eficacia del módulo, se pueden calcular los factores de longitud (η_l) y orientación (η_o). El factor de longitud se calcula mediante el modelo de Cox y Krenschel (Cox, 1952; Krenschel, 1964). El valor del factor de orientación mediante la relación entre los factores: $\eta_e = \eta_o \eta_l$.

Tabla 43: Valores de los factores de eficacia, longitud y orientación

	0% MAPP				6%MAPP		
	V^F	η_e	η_l	η_o	η_e	η_l	η_o
PP090	0	-	-	-	-	-	-
PP090+20% CSF/SCP	0,134	0,47	0,89	0,53	0,45	0,89	0,51
PP090+30% CSF/SCP	0,209	0,52	0,91	0,57	0,55	0,91	0,6
PP090+40% CSF/SCP	0,291	0,53	0,92	0,57	0,53	0,92	0,58
PP090+50% CSF/SCP	0,381	0,52	0,93	0,56	0,53	0,93	0,57

En la tabla 44 se reflejan los valores del ángulo de orientación para los compuestos con diferentes porcentajes de refuerzo y en función de si tienen agente de acoplamiento o no. Los ángulos se han calculado asumiendo una distribución rectangular de las fibras dentro de la matriz (square packing) (Fukuda & Kawata, 1974; Sanomura & Kawamura, 2003). En estos casos la función de distribución se representa mediante la ecuación 61.

$$\eta_o = \begin{cases} 1/\alpha, & (0 \leq \alpha_o \leq \alpha) \\ 0, & (\alpha < \alpha_o) \end{cases} \quad (61)$$

En este caso la relación entre el factor de orientación y el ángulo se define mediante la ecuación 62.

$$\eta_o = \frac{\sin(\alpha_o)}{\alpha_o} \left(\frac{3-\nu_m}{4} \frac{\sin(\alpha_o)}{\alpha_o} + \frac{1+\nu_m}{4} \frac{\sin(3\alpha_o)}{3\alpha_o} \right) \quad (62)$$

Los ángulos obtenidos son muy parecidos, tanto en el caso de los compuestos que incorporan MAPP, como en aquellos que sí que lo hacen. Se observa que el ángulo obtenido no es el mismo que el obtenido a partir del factor de orientación de la resistencia a la tracción. Esta diferencia está ampliamente discutida en la bibliografía (Espinach *et al.*, 2013; Lopez *et al.*, 2012d; Reixach *et al.*, 2013a) Hay otros modelos que permiten calcular el módulo intrínseco de las fibras. La principal diferencia respecto al modelo de Hirsch es la naturaleza de los factores necesarios para realizar los cálculos. De este modo, mientras que el modelo de Hirsch parte de las propiedades de los ensayos a tracción deformación, otros modelos de cálculo necesitan propiedades morfológicas o micromecánicas. Así, a partir del modelo de Tsai – Pagano (Halpin, 1969; Halpin & Pagano, 1969; Halpin & Tsai, 1969) es posible calcular un valor de módulo intrínseco a tracción para cada

porcentaje de refuerzo, teniendo en cuenta que el diámetro de la fibra es de 19 μ m y las longitudes son 513 y 435 μ m para compuestos con un 0 y un 6% de MAPP, respectivamente. En la tabla 44 se reflejan estos valores y el valor promedio para cada modelo (Tsai – Pagano y Hirsch) y para compuestos con y sin agente de acoplamiento.

Tabla 44: Ángulos de orientación de las fibras

	0% MAPP		6%MAPP
	V^f	α	α
PP090	0	-	-
PP090+20% CSF/SCP	0,134	53	55
PP090+30% CSF/SCP	0,209	49,5	47
PP090+40% CSF/SCP	0,291	49	49
PP090+50% CSF/SCP	0,381	50,5	49,5
Promedio		50,5	50,1

En la tabla 45, se constata que los valores para ambos modelos no son iguales, pero las diferencias son menores. Posteriormente a esta evaluación de ambos métodos y comparación de los resultados obtenidos para el valor de módulo intrínseco a tracción se concluye que el efecto de la relación de aspecto del refuerzo fibroso no tiene un papel determinante en el desarrollo del cálculo.

Tabla 45: Comparación entre los modelos de Tsai – Pagano y Hirsch

	TSAI - PAGANO		HIRSCH	
	0% MAPP	6%MAPP	0% MAPP	6%MAPP
	V^f	$E_t^f(Gpa)$	$E_t^f(Gpa)$	$E_t^f(Gpa)$
PP090	0	-	-	-
PP090+20% CSF/SCP	0,134	20,80	19,9	20,55
PP090+30% CSF/SCP	0,209	23,30	24,9	22,80
PP090+40% CSF/SCP	0,291	20,50	19,9	21,40
PP090+50% CSF/SCP	0,381	20,70	20,7	22,20
Promedio		21,33	21,35	21,74

Para corroborar que ambos métodos conducen a valores de módulo intrínseco aproximadamente iguales, aunque el modelo de Hirsch, no tenga en consideración la relación de aspecto del material de refuerzo, se han

aplicado los modelos de Hirsch y de Tsai-Pagano, a materiales compuestos de polipropileno con fibra de vidrio.

Aplicando el modelo de Hirsch (ec. 21) se puede obtener el valor de módulo intrínseco a tracción de la fibra de vidrio. A continuación, teniendo en cuenta que la única variable desconocida que resta en la regla de las mezclas modificada es el factor de eficiencia (η_e), es posible asignar un valor de factor de eficiencia para cada porcentaje de refuerzo. Asimismo, asumiendo que el factor de eficiencia es el resultado del producto entre el factor de orientación y el factor de longitud, y que el factor de longitud se puede calcular mediante el modelo de Cox-Krenschel (Cox, 1952; Krenschel, 1964), es posible asignar un valor a cada factor.

Por tanto, el único parámetro que falta por calcular para concluir la micromecánica del módulo mediante el método de Hirsch es el ángulo de orientación de las fibras que, tal y como se ha detallado anteriormente, depende del coeficiente de Poisson y del factor de orientación.

En la tabla 46 se reflejan los valores de módulo intrínseco a tracción, factor de eficacia, orientación y longitud y ángulo de orientación para compuestos de fibra de vidrio con un 6% de MAPP.

Tabla 46: Propiedades micromecánicas del módulo a tracción

	V^f	E_t^f (GPa)	η_e	η_l	η_o	α
PP090	0	-	-	-	-	
PP090+20% CSF/SCP	0,134	76,37	0,42	0,95	0,44	61
PP090+30% CSF/SCP	0,209	74,31	0,44	0,95	0,46	59
PP090+40% CSF/SCP	0,291	78,83	0,42	0,96	0,44	61
Promedio		76,50	0,43	0,95	0,45	60

Tabla 4.X- Resolución de la micromecánica del módulo por el método de Hirsch

De otra parte, y de igual forma que se ha procedido con las CSF/SCP, se ha aplicado el modelo de Tsai-Pagano para determinar el módulo intrínseco a tracción de la fibra de vidrio, con la finalidad de estipular si la relación de aspecto juega un papel determinante o no en el desarrollo de la micromecánica del módulo.

Tabla 47: Comparación de los módulos intrínsecos calculados mediante los modelos de Tsai – Pagano y Hirsch

	TSAI - PAGANO		HIRSCH
	V^F	$E_t^F(Gpa)$	$E_t^F(Gpa)$
PP090	0	-	-
PP090+20% GF	0,134	86,0	76,37
PP090+30% GF	0,209	81,3	74,31
PP090+40% GF	0,291	79,0	78,83
Promedio		82,1	76,50

Procediendo con el mismo método de cálculo que con las CSF/SCP, los valores obtenidos mediante el modelo de Tsai-Pagano comparados con los obtenidos mediante el modelo de Hirsch se reflejan en la tabla 47.

Los valores obtenidos son muy parecidos, validando la hipótesis según la cual la relación de aspecto tiene un peso menor en el cálculo del módulo intrínseco a tracción de las fibras.

4.4 Análisis de los ensayos a flexión

4.4.1 Análisis de la resistencia a flexión

En la tabla 48 se reflejan los resultados de los ensayos de resistencia a flexión para compuestos sin agente de acoplamiento.

Como se puede apreciar en, la resistencia a flexión aumenta a medida que se incrementa el porcentaje de refuerzo. Este hecho corrobora los resultados obtenidos en el estudio de la resistencia a tracción, ya que normalmente ambos parámetros se comportan de la misma forma.

Tabla 48: Resultados de los ensayos de resistencia a flexión para compuestos sin agente de acoplamiento

	V^F	σ_F^c (MPa)	ϵ_F^c (mm)
PP090	0	41,35 (1,00)	9,10 (0,20)
PP090+20% CSF/SCP	0,134	48,10 (1,20)	5,80 (0,63)
PP090+30% CSF/SCP	0,209	52,65 (1,14)	4,50 (0,12)
PP090+40% CSF/SCP	0,291	54,10 (1,58)	3,65 (0,24)
PP090+50% CSF/SCP	0,381	51,70 (0,96)	2,60 (0,43)

En lo que a materiales compuestos se refiere, no tiene cabida un incremento de la resistencia a tracción sin que la resistencia a flexión se comporte de la misma forma. Cuando un material es sometido a un esfuerzo que provoca una flexión de este, algunas fibras trabajan a tracción y otras a compresión tal y como se refleja en la figura 92.

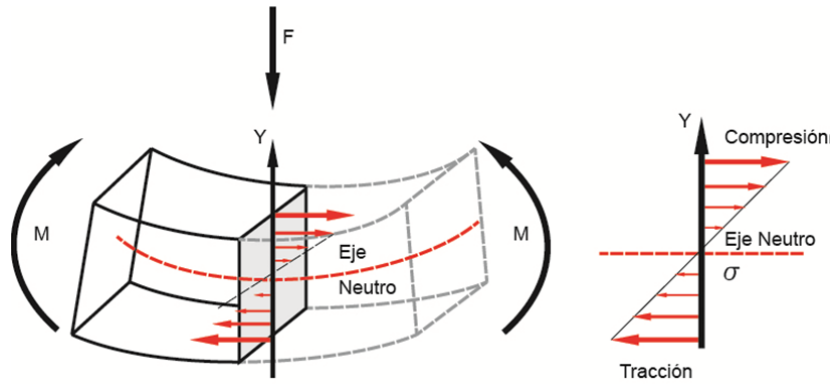


Figura 92: Relación de esfuerzos durante el ensayo a flexión de un material

En la figura se observa que a medida que la fuerza (F) crece sobre la superficie de ensayo del material compuesto, en los extremos de la probeta de ensayo se generan dos momentos flectores (M), la suma de los cuales contrarresta a F . Se constata, también, la existencia de un eje neutro. Este eje pasa por el centro de gravedad del plano del eje Y , perpendicular a la fuerza F . Este eje determinará qué parte de la muestra trabaja a tracción y cuál a compresión, tal y como se detalla en el gráfico anexo a la figura. Este efecto provoca que la resistencia a flexión sea mayor que la resistencia a tracción, debido a que todas las fibras trabajan o bien a compresión o bien a tracción.

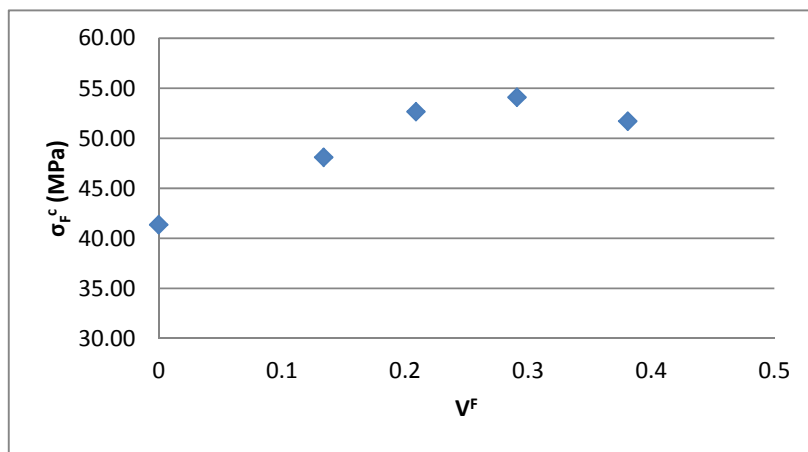


Figura 93: Evolución de la resistencia a flexión en función del porcentaje de refuerzo para compuestos sin agente de acoplamiento

Es importante analizar cómo evoluciona el aumento de las propiedades a flexión, tal y como se ha procedido con el análisis macromecánico de la resistencia a tracción. En la figura 93 se muestra este comportamiento.

Como se puede apreciar en la figura, el incremento de la resistencia a flexión no es lineal e, incluso, llegados a un nivel de refuerzo del 50% ésta disminuye. Como se ha visto durante el análisis de la resistencia a tracción, esto es un indicativo de una mala interfase entre la matriz y el material de refuerzo, en este caso, las CSF/SCP.

Por lo que respecta a la deformación en el punto de rotura, se puede apreciar que ésta disminuye a medida que se incrementa el porcentaje de refuerzo, de la misma forma que ocurre con el ensayo de resistencia a tracción. En la figura 94 se puede apreciar esta tendencia.

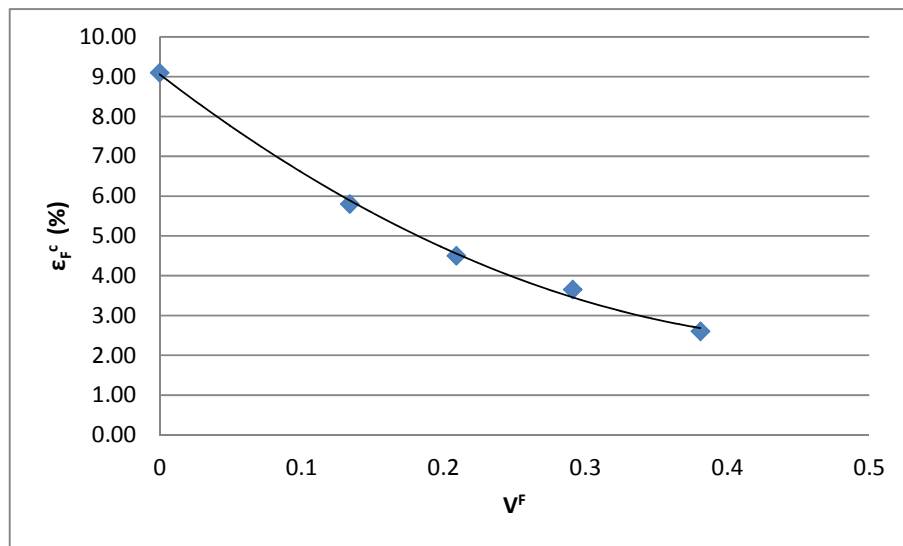


Figura 94: Evolución de la deformación en función del porcentaje de refuerzo

Observando la resistencia a flexión del material compuesto, se puede ver claramente que la interacción entre las CSF/SCP y la matriz de polipropileno no es buena y, asimismo, precisa de algún agente de acoplamiento, tal como el MAPP. En los ensayos de resistencia a tracción se ha observado que un porcentaje del 6% de MAPP es el que mejor se comporta en lo que se refiere a propiedades mecánicas. Así pues, para los

ensayos a flexión, se ha decidido aplicar un 6% de MAPP para corregir las no linealidades en la respuesta del material a los esfuerzos a flexión.

En la tabla 49 se reflejan los valores de resistencia a flexión, deformación en el punto de rotura y la aportación de la matriz para los ensayos de resistencia a flexión.

Tabla 49: Resultados experimentales de los ensayos de flexión para compuestos con un 6% de MAPP

	V^F	σ_F^c (MPa)	σ_F^{m*} (MPa)	ϵ_F^c (mm)
PP090	0	41,35	41,35	9,10
PP090+20% CSF/SCP	0,134	55,25	40,90	7,90
PP090+30% CSF/SCP	0,209	66,80	40,55	7,50
PP090+40% CSF/SCP	0,291	72,30	39,65	6,85
PP090+50% CSF/SCP	0,381	80,25	35,55	5,15

Observando los valores de resistencia a flexión (σ_F^c) se puede apreciar que no existe ningún punto de inflexión y que la tendencia es siempre ascendente a medida que se incrementa el porcentaje de refuerzo. En la figura 95 se puede apreciar esta tendencia.

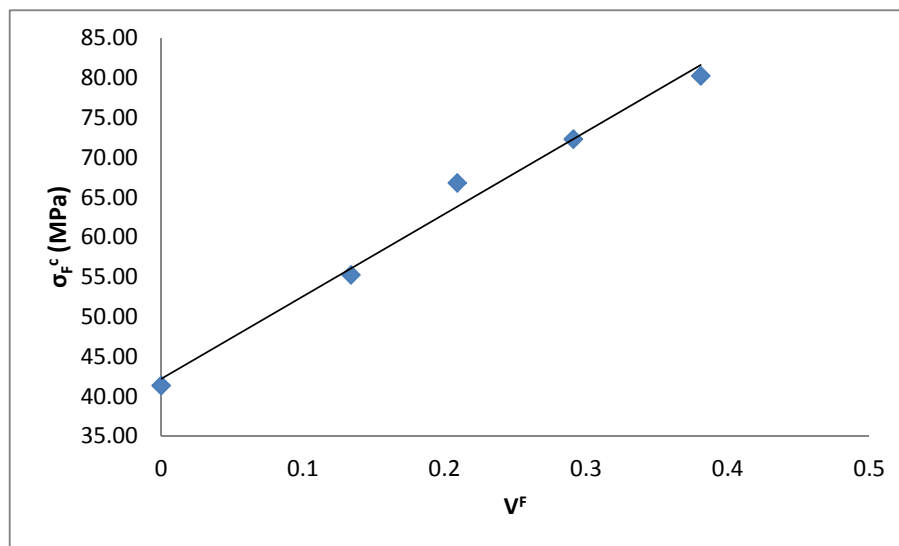


Figura 95: Evolución de la resistencia a flexión para materiales compuestos con un 6% de MAPP

Tal y como se observa en la figura anterior, la evolución de la resistencia a flexión es lineal, indicativo de una buena interfase entre la fibra

y la matriz, gracias al agente de acoplamiento. El incremento que experimenta la resistencia a flexión cuando se aporta un 50% de CSF/SCP es del 94% respecto a las propiedades de la matriz virgen. Este incremento es considerable, y más si se compara con el 25% de aumento que experimenta este parámetro cuando el material compuesto no contiene agente de acoplamiento. Por lo que respecta a deformación en el punto de rotura durante los ensayos a flexión, como se puede apreciar en la tabla 48, también disminuye en función del porcentaje de fibra aplicado a la matriz, pero no lo hace tanto como con los compuestos sin MAPP. Como se ha explicado, eso es debido a que el agente de acoplamiento proporciona al material mayor capacidad de deformación al conjunto, puesto que se sitúa en medio de las cadenas de fibra y las cadenas de polímero.

De la misma forma que podemos asociar una carga a tracción para cada material compuesto en el punto de rotura en la curva de la matriz, se puede hacer lo mismo con una carga a flexión, y calcular la aportación de la matriz a la resistencia del material compuesto, en el punto de rotura. Este parámetro se describe como σ_F^{m*} . Los valores de éste se reflejan en la tabla 48. Partiendo de los valores de σ_F^{m*} , es posible calcular el *fiber flexural strenght factor (FFSF)*. Nuevamente, es necesario referirse a la regla modificada de las mezclas aplicada a la resistencia a flexión.

$$\sigma_F^C = f c^F \cdot \sigma_F^F \cdot V^F + (1 - V^F) \cdot \sigma_F^{m*} \quad (63)$$

Industrialmente hablando y suponiendo que se desconocen los valores del factor de compatibilidad a flexión y la resistencia a flexión de la fibra, f_c^F y σ_F^F respectivamente, se puede proceder con la teoría de las mezclas. La resistencia a flexión se puede analizar desde un punto de vista macromecánico calculando el *fiber flexural strenght factor* definido como la pendiente de la ecuación anterior reordenada, y tomando como factor la fracción en volumen.

$$\sigma_F^C - (1 - V^F) \cdot \sigma_F^{m*} = f c^F \cdot \sigma_F^F \cdot V^F \quad (64)$$

Donde el primer término expresa la aportación del refuerzo a la carga a flexión del material compuesto que también se puede expresar mediante el segundo término de la ecuación (Tabla 50).

Tabla 50: Valores para la determinación del *FFSF* para compuestos de almidón

	V^F	$\sigma_F^C - (1 - V^F) \cdot \sigma_F^{m*}$ (MPa)
PP090	0	0
PP090+20% CSF/SCP	0,134	19,85
PP090+30% CSF/SCP	0,209	34,70
PP090+40% CSF/SCP	0,291	44,20
PP090+50% CSF/SCP	0,381	58,25

Tabla 4.3.3- Valores para la determinación del *FFSF* para compuestos de almidón

Tomando los valores de la tabla anterior y representándolos gráficamente, figura 96, es posible obtener el valor del *FFSF*. El incremento que experimenta es lineal con un pendiente de *FFSF* = 151,10 MPa.

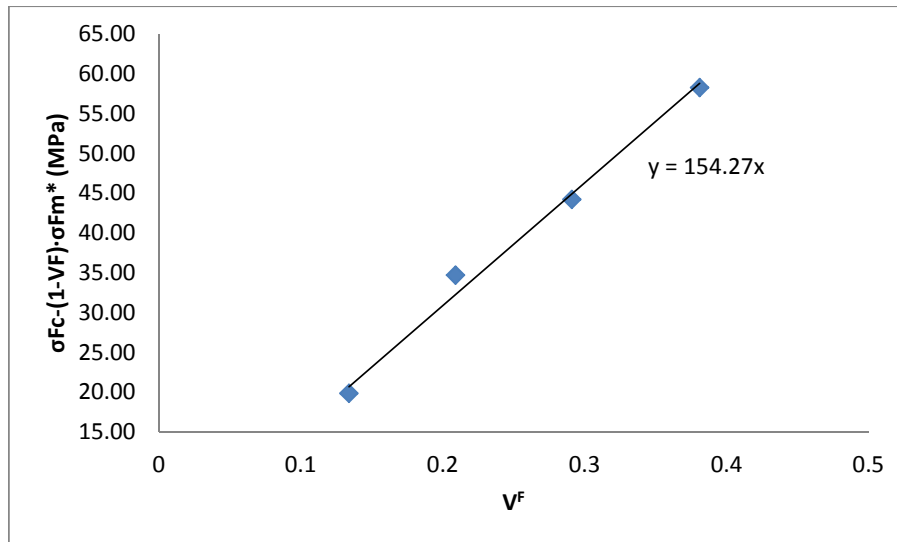


Figura 96: Representación gráfica para la determinación del *FFSF*

Comparando el valor del $FTSF$ con el valor del $FFSF$, se puede establecer una relación que será constante para cada porcentaje de refuerzo.

$$\frac{FFSF}{FTSF} = \frac{151,10}{101,90} = 1,48$$

Con esta relación es posible calcular la carga a flexión aportada por la fibra, σ_F^F , mediante la siguiente relación de proporcionalidad:

$$\sigma_F^F = \sigma_t^F \cdot \frac{FFSF}{FTSF} \rightarrow \sigma_F^F = 1,48 \cdot \sigma_t^F$$

Así pues, para cada valor de σ_t^F , es posible calcular un valor de σ_F^F . Asimismo, para cada valor de σ_F^F y mediante la regla de las mezclas, es posible calcular el valor de f_c^F , (factor de acoplamiento). En la tabla 51 se reflejan estos valores.

Comparando los valores de factor de acoplamiento obtenidos mediante el análisis de la resistencia a tracción con los obtenidos a partir de los resultados del ensayo a flexión, se puede observar que existe una buena correlación entre ambos. La existencia de una correspondencia entre los ensayos a tracción y a flexión es un indicativo de una buena interfase entre fibra y matriz, esta vez, lograda gracias al agente de acoplamiento MAPP.

Tabla 51: Valores de f_c^F y de σ_F^F para cada porcentaje de refuerzo

	V^F	σ_F^F (MPa)	f_c^F
PP090	0		0,00
PP090+20% CSF/SCP	0,134		0,16
PP090+30% CSF/SCP	0,209	839,15	0,19
PP090+40% CSF/SCP	0,291		0,20
PP090+50% CSF/SCP	0,381		0,17

4.4.2 Análisis del módulo a flexión

De la misma forma que ocurre con la resistencia a tracción, cuando se trata de evaluar el módulo a flexión, la tendencia esperada es la misma. A medida que se incrementa el porcentaje de refuerzo, el módulo también

crece. En la tabla 52 se reflejan los valores de módulo a flexión para compuestos con y sin agente de acoplamiento.

Tabla 52: Valores del módulo a flexión para compuestos con y sin MAPP

		0% MAPP	6%MAPP
	V^F	E_F^C (GPa)	E_F^C (GPa)
PP090	0	1,10 (0,10)	1,10 (0,10)
PP090+20% CSF/SCP	0,134	2,24 (0,10)	2,21 (0,15)
PP090+30% CSF/SCP	0,209	2,54 (0,15)	2,68 (0,15)
PP090+40% CSF/SCP	0,291	3,22 (0,10)	3,01 (0,05)
PP090+50% CSF/SCP	0,381	3,61 (0,20)	3,50 (0,10)

Como se puede apreciar, a medida que se incrementa el porcentaje de refuerzo, el módulo a flexión también lo hace. Esto es debido a un incremento de la rigidez del material, ya que la rigidez de las fibras es mayor a la de la matriz polimérica. Ambos materiales (con y sin MAPP) tienen módulos a flexión del mismo orden. Puesto que con la resistencia a tracción y a flexión se ha trabajado con agente de acoplamiento, para el desarrollo del análisis del módulo se utilizarán los compuestos con un 6% de MAPP.

Tal y como se ha procedido con el análisis de la resistencia a flexión, en el caso del módulo también es posible calcular un factor específico para el polipropileno con CSF/SCP. Este valor se denomina *Fiber Flexural Modulus Factor (FFMF)*. El *FFMF* puede ser calculado mediante la regla de las mezclas modificada aplicada al módulo a flexión.

$$E_F^c = \eta_e \cdot E_F^f \cdot V^F + (1 - V^F) \cdot E_F^m \quad (65)$$

Una vez reordenada se puede usar para calcular el *FFMF*.

$$E_F^c - (1 - V^F) \cdot E_F^m = \eta_e \cdot E_F^F \cdot V^F \quad (66)$$

En la tabla 53 se reflejan los valores del primer término de la ecuación 66.

Tabla 53: Valores para el cálculo del FFMF

	V^F	$E_F^c - (1 - V^F) \cdot E_F^m$ (GPa)
PP090	0	0,00
PP090+20% CSF/SCP	0,134	1,26
PP090+30% CSF/SCP	0,209	1,81
PP090+40% CSF/SCP	0,291	2,23
PP090+50% CSF/SCP	0,381	2,82

Si se representan gráficamente los valores de la tabla anterior y se calcula la pendiente de la recta obtenida, es posible obtener un valor medio de FFMF para todos los compuestos. En la figura 97 se observa dicha evolución.

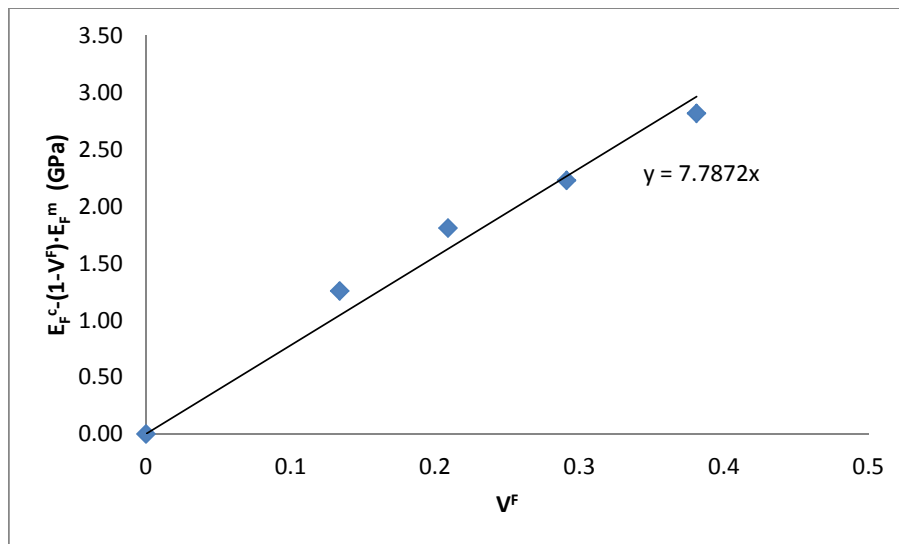


Figura 97: Representación gráfica para la determinación del FFMF

De la regresión lineal de la figura anterior, se obtiene un valor de pendiente de 7,79 GPa, lo que indica que el valor de *FFMF* para el polipropileno extruido e inyectado con las CSF/SCP es de 7,79 GPa.

Una vez obtenido el valor del $FFMF$, se puede calcular el módulo intrínseco a flexión y el factor de eficacia. Tal y como se procedió en el capítulo del análisis micromecánico del módulo a tracción, para el análisis a flexión también se debe aplica el modelo de Hirsch. Tomando el factor de eficiencia (β) nuevamente con un valor de 0,4 y aplicando la ecuación 21, sustituyendo los valores de tracción por los valores a flexión, es posible calcular el módulo intrínseco a flexión para cada porcentaje de refuerzo de CSF/SCP. En la tabla 53 se reflejan estos valores.

Una vez conocido el módulo intrínseco, a partir de la regla modificada de las mezclas para el módulo a flexión, se puede calcular el valor del factor de eficacia (η_e). En la tabla 54 se presentan los valores calculados.

Como se puede apreciar, los valores del factor de eficacia obtenidos durante el análisis micromecánico del módulo a flexión son muy próximos a los obtenidos durante el análisis del módulo a tracción.

Tabla 54: Valores del módulo intrínseco a flexión y del factor de eficacia

	V^f	E_F^F (GPa)	η_e
PP090	0	-	-
PP090+20% CSF/SCP	0,134	20,1	0,47
PP090+30% CSF/SCP	0,209	18,07	0,48
PP090+40% CSF/SCP	0,291	15,39	0,50
PP090+50% CSF/SCP	0,381	14,47	0,51

Los factores de orientación y longitud se pueden calcular usando la misma metodología y modelos usados para el análisis micromecánico del módulo a tracción. Para proceder con el cálculo del factor de longitud, es preciso conocer el coeficiente de Poisson del polipropileno, 0,36 en este caso, y las dimensiones de fibra, que son 9,5 y 513 μm , radio y longitud, respectivamente.

En la tabla 55 se reflejan los valores de los factores de eficiencia, longitud y orientación.

Tabla 55: Factores de eficiencia, longitud y orientación

	V^F	η_e	η_l	η_o
PP090	0	-	-	-
PP090+20% CSF/SCP	0,134	0,47	0,88	0,53
PP090+30% CSF/SCP	0,209	0,48	0,90	0,53
PP090+40% CSF/SCP	0,291	0,50	0,92	0,54
PP090+50% CSF/SCP	0,381	0,51	0,94	0,55

Los factores obtenidos son muy parecidos a los calculados para el módulo de Young.

4.5 Propiedades mecánicas a impacto

En este trabajo se ha ensayado tres procedimientos distintos de rotura de probeta por impacto. Siguiendo el método Charpy se han ensayado probetas intactas y entalladas. También se ha ensayado a impacto probetas mediante procedimiento Izod.

En la siguiente tabla 56 se exponen los resultados de los tres ensayos.

Tabla 56: Resultados de impacto según las metodologías Charpy con y sin entalla, e Izod

<i>Todas las mezclas contienen un 6% de MAPP</i>	Charpy (KJ/m²)	Charpy Entalla (KJ/m²)	Izod (J/m²)
PP	-	3,8 (0,1)	33,3 (5,9)
PP + 20 CSF/SCP	23,4 (1,9)	4,2 (0,4)	34,6 (2,6)
PP + 30 CSF/SCP	19,0 (0,2)	4,5 (0,1)	36,2 (5,2)
PP + 40 CSF/SCP	14,9 (1,3)	4,8 (0,1)	38,1 (0,8)
PP + 50 CSF/SCP	13,0 (1,1)	5,2 (0,1)	41,8 (2,2)

Del ensayo Charpy con probetas sin entallar se observa que las probetas compuestas únicamente por polipropileno no rompen bajo estas condiciones mostrando este su alta tenacidad, este hecho viene corroborado por anteriores estudios (Gironès *et al.*, 2013; Lopez *et al.*, 2013)). Al añadir un 20 % de CSF/SCP el material se vuelve suficientemente frágil como para que la probeta se rompa en el ensayo. Este fenómeno se puede deber a las concentraciones de tensiones que se crean en la zonas cercanas a las fibras,

las cuales pueden facilitar la formación de fisuras, y por la disminución de la capacidad del material a soportar deformaciones, haciéndose menos tenaz. Se observa que la energía de impacto necesaria para romper la probeta disminuye a medida que se aumenta la cantidad de refuerzo, para porcentajes de refuerzo entre un 20 a un 50%. Este comportamiento es compatible con el observado en el caso de otros materiales compuestos reforzados con fibras naturales (Gironès *et al.*, 2011; Gironès *et al.*, 2013).

Las representaciones gráficas de los resultados de este ensayo se muestran en la figura 98.

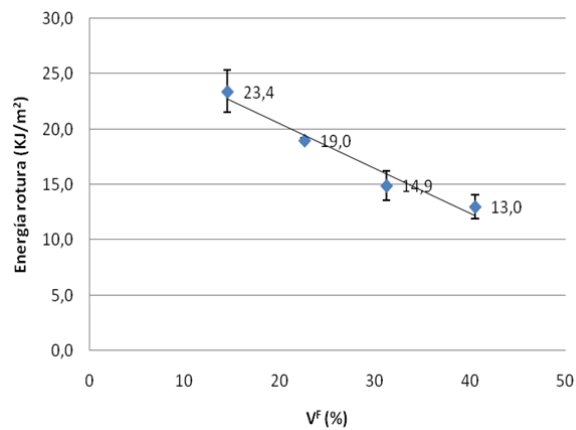


Figura 98: Representación de la energía de rotura a impacto Charpy sin entalla

Puede constatarse nuevamente que la evolución de la energía absorbida se ajusta satisfactoriamente a una regresión lineal.

Los dos ensayos realizados con probetas entalladas: Charpy con entalla e Izod muestran un comportamiento opuesto al que se observa en probetas sin entallar. En ambas se incrementa la energía necesaria para romper la probeta a medida que el material presenta una mayor cantidad de fase discontinua (Fig. 99 y 100).

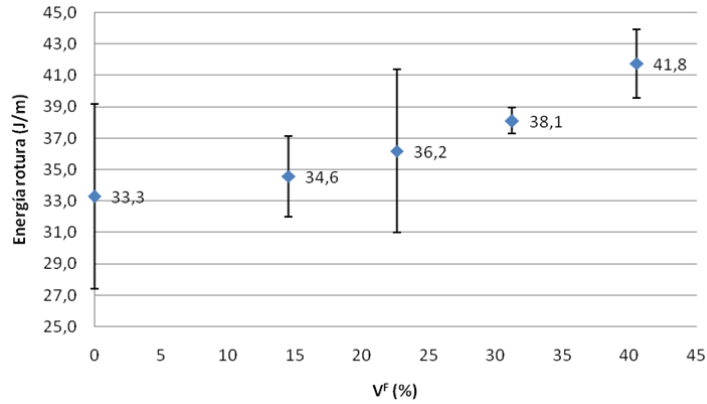


Figura 99: Representación de la energía de rotura a impacto Izod

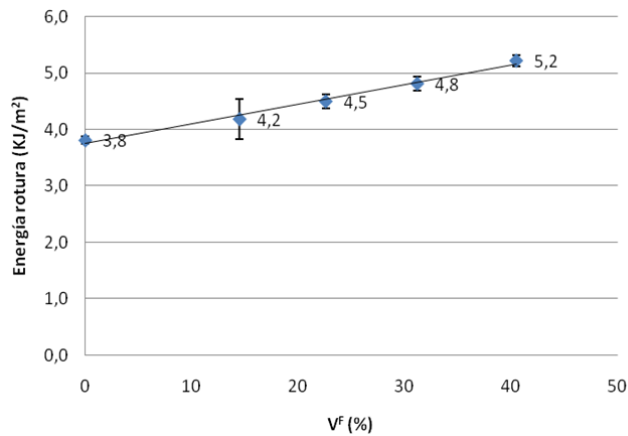


Figura 100: Representación de la energía de rotura a impacto Charpy con entalla

El trabajo necesario para crear una fractura en una probeta sometida a un ensayo de impacto Charpy se calcula mediante la ecuación:

$$w \approx w_i + w_f + w_m + \sum w_{fm} \quad (67)$$

Donde w_f y w_m representan el trabajo necesario para fracturar las fibras y la matriz. En el caso de probetas sin entalladura se añade el trabajo necesario para crear la fractura w_i . El valor de w_i viene determinado por las propiedades de todos los componentes del material compuesto y las interacciones entre los mismos. Su valor se puede establecer como la diferencia entre el valor de los ensayos con y sin entalladura. Por otra parte, el término $\sum w_{fm}$ representa la energía disipada debida a las diferentes interacciones entre la fibra y la matriz (deslizamientos, arranques...) (Gironès

et al., 2013). Este modelo presupone que en el momento del impacto, una parte de la energía se transfiere instantáneamente a la probeta y la restante se consume durante su fractura.

De los datos se puede observar que el trabajo para crear una fractura (w_i) decrece a medida que el contenido de fibra aumenta, reforzando la hipótesis que la resistencia de los materiales disminuye con la incorporación de porcentajes de refuerzo entre un 20 a un 50%.

Debido a la complejidad de los factores que afectan a la tenacidad de los materiales compuestos, y a los efectos de las fibras de refuerzo, es complejo establecer una hipótesis sobre cómo afecta la presencia de las fibras a esta propiedad. De todas formas, las fracturas tienden a propagarse a través del dominio menos resistente del material compuesto, la matriz, las fibras o la interfase (Guettler *et al.*, 2013). Cuando la interfase entre la matriz y las fibras es fuerte, tal como parece que sea el caso estudiado, con resistencias interfaciales alrededor de 15 MPa, y resistencias intrínsecas de las fibras alrededor de 600 MPa, la matriz se convierte en el dominio más débil, y consecuentemente la fractura se propagara a través de ella, manteniendo la interfase y las fibras intactas (Guettler *et al.*, 2013; Robertson *et al.*, 2013). Esta hipótesis puede explicar parcialmente el hecho que la resistencia al impacto de las probetas sin entalla disminuya a medida que se incrementa en contenido de refuerzo.

Por otra parte el trabajo necesario para propagar la fractura en las probetas con entalla crece con el porcentaje de fibras de refuerzo. Realizar una entalla a una probeta favorece la acumulación de tensiones en ese punto. Por ello, el inicio de la fractura se produce fácilmente. Finalmente lo que se cuantifica en estos ensayos es la energía necesaria para propagar la fractura.

Al incrementar la cantidad de refuerzo, siendo la matriz el dominio de propagación de la fractura, se fuerza a que el recorrido de la fractura sea superior, aumentando así la superficie de la fractura y con ello la energía necesaria para romper el material.

En estos casos la progresión de la energía en función del porcentaje de fibra no es lineal. El motivo es que se combinan los fenómenos de absorción de energía correspondientes a la capacidad del material para deformarse y a la superficie de la fractura.

4.6 Diseño, cálculo y concepción de producto

4.6.1 Librería - estantería

La conciencia ambiental ha venido cobrando más fuerza en los últimos años. Ha ganado interés la investigación en materiales compuestos a base de fibras obtenidas a partir de fuentes renovables como refuerzo para materiales compuestos.

El diseño del producto añade valor de muchas maneras diferentes. Es un factor clave en la decisión de comprar un nuevo producto. Los productos bien diseñados añaden ventajas competitivas frente a productos análogos con niveles de calidad y precios comparables. Por ejemplo se pueden añadir nuevas características funcionales, un mejor uso, igualmente pueden añadirse nuevas tecnologías, una estética mejorada, reducción del precio y/o modificación de los materiales. Cualquiera de los requisitos mencionados es capaz de ofrecer una innovación, por lo tanto se estudiaron todas las posibilidades como fuentes potenciales de innovación.

El presente diseño muestra el desarrollo de un nuevo producto con un enfoque multidisciplinario. El diseño de la librería-estantería, permitió la creación de valor añadido mediante la adopción de nuevos materiales más respetuosos con el medio ambiente, en concreto, un material compuesto reforzado con fibras provenientes del maíz. Igualmente se trabajó el uso y funcionalidad del producto para que éste cumpliera con las expectativas del público objetivo.

Para cumplir con el objetivo propuesto era necesaria la participación de profesionales y expertos en diferentes campos del conocimiento, en concreto, el diseño industrial y la ingeniería de producto. Las fases del proyecto no fueron selladas permitiendo la continua colaboración de todos

los actores. La comunicación constante y el enfoque en el detalle permitió mejoras incrementales y continuas en la calidad de los resultados. Esto requirió el uso de un lenguaje común que permitió la transferencia de información sin pérdidas entre todos los profesionales y expertos (Fig. 101).

En primer lugar se trató de entender las necesidades del mercado y el desarrollo de nuevos conceptos de producto. Se pretendió que la librería-estantería incorporara características funcionales y emocionales, las cuales quedarían reflejadas bajo una definición geométrica.

El desarrollo del producto debía ofrecer los cálculos necesarios que garantizaran la seguridad y viabilidad del mismo. El desarrollo ofreció una libertad limitada para cambiar la geometría sin cambiar el carácter del producto, teniendo en cuenta los cálculos de ingeniería. Los cambios producidos respondieron a la fabricación de los requisitos de los diferentes procesos, asegurando que se alcanzaban los requisitos de uso. El resultado consistió en un nuevo modelo que introdujo todos los parámetros necesarios para permitir la fabricación del producto, por lo tanto, seguro y factible.

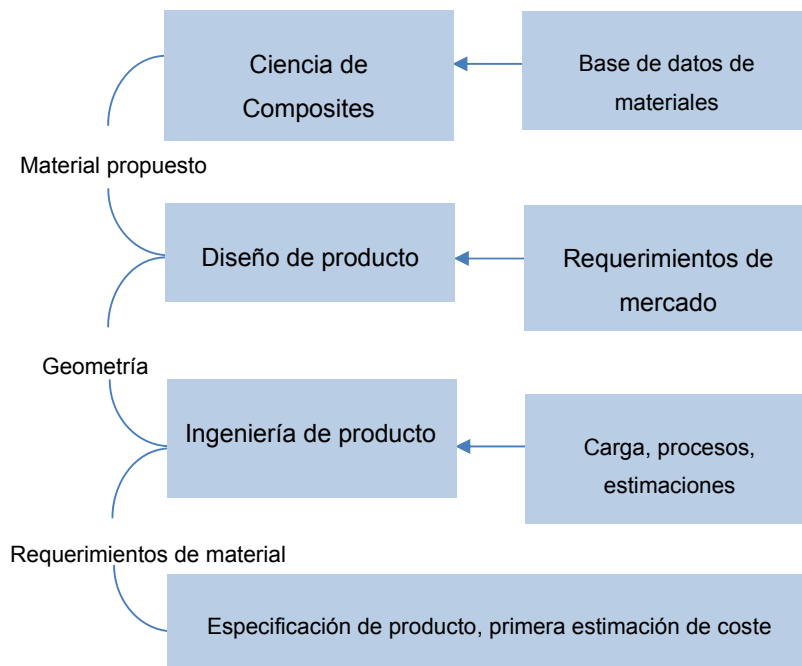


Figura 101: Marco de investigación

4.6.1.1 Fase de conceptualización y diseño

El concepto de producto y las especificaciones de diseño quedaron establecidos de la siguiente manera:

- Público objetivo: consumidor usuario generalista.
- Beneficios para el usuario: se espera que el producto pueda almacenar de forma eficiente, libros, revistas, cds de música y videojuegos. A nivel simbólico debe destacar respecto a las librerías-estanterías habituales.
- Categoría de productos: segmento medio, englobado en la categoría de poderlo montar en la vivienda el propio usuario.
- Momentos de consumo: el producto está pensado para una vivienda habitual. Se compraría en tiendas habituales o grandes superficies.
- Nivel de precios: segmento de mercado medio.
- Identificación: mobiliario que puede ser montado por el usuario
- La función básica correspondería al almacenaje. La función principal será la de guardar libros, revistas y otros con una cierta elegancia. Como funciones secundarias cabe destacar la función de estantería para otro tipo de objetos, como por ejemplo videojuegos o cds.
- El nivel de precio y posicionamiento corresponde al segmento medio.
- Los productos competidores relacionados serán todos los tipos diferentes de librerías y por otra parte las estanterías para el hogar.
- Solo se presentan dos versiones del producto.
- No se estudia el envase y el embalaje.
- A nivel formal el estilo será mobiliario escandinavo, con referencias a placas de madera que serán sustituidas por un nuevo material.
- A nivel estético ofrecerá una imagen muy actual.
- En lo que respecta a la personalidad y carácter, contará con un aspecto alegre, desenfadado.
- A nivel ergonómico se tendrá en cuenta un público amplio, por lo tanto, a nivel antropométrico se tendrán en cuenta los percentiles pequeños pensando principalmente en el alcance. A otros niveles no surgen grandes problemas.

- El ámbito de uso será principalmente el hogar, pudiendo igualmente ser utilizado en otros espacios, como pueden ser centros de enseñanza, locales de ocio, etc.
- En cuanto a dimensiones, el nivel máximo no pasará de dos metros.
- Contará con la posibilidad de ser colocado vertical u horizontal. En ambos casos deberá estar unido a la pared.

Con el objetivo de generar ideas se realizaron dos técnicas creativas individuales. La primera de las técnicas consistió en la utilización de técnicas basadas en la división del problema, en concreto la denominada CREATES.

Las técnicas basadas en la división del problema consisten en una lista de chequeo, donde se generan nuevas ideas al realizar preguntas y acciones sobre una idea base. Es muy útil para abrir la mente a nuevos conceptos y poder enfocar la capacidad creativa, cubriendo varios puntos que a veces se escapan. Forman parte las técnicas basadas en el método cartesiano científico de resolución de problemas. El modelo racionalista cartesiano (Descartes, 2003) prevé cuatro apartados:

- No aceptar nada como verdadero que no haya dado pruebas evidentes de serlo.
- Dividir cada problema en tantas partes como sea posible para resolverlo mejor.
- Conducir con orden los pensamientos, empezando por los objetos más sencillos para ir ascendiendo hasta el conocimiento de los más complejos.
- Hacer revisiones generales que permitan estar seguro de no haber omitido nada.

El primer paso consiste en identificar el elemento que se desea mejorar. Debe conocerse la existencia del problema. Saber definirlo. Cuando se es capaz de redefinir el problema, automáticamente se está resolviendo el mismo.

Considerados en su conjunto, los problemas forman un bloque. Los fragmentos de problema analizados son como piezas de un rompecabezas donde todos los elementos están hechos para encajar entre sí. Las informaciones vinculadas con el problema se encuentran atraídas, tienen tendencia a relacionarse de una u otra forma. Conviene así disgregar el

problema, sobre todo los enlaces que existen entre sus elementos. Este acercamiento va generalmente seguido de una reformulación.

En el presente caso se ha utilizado en concreto la técnica CREATES, en donde las preguntas más generales forman el acrónimo CREATES y se corresponden con una acción.

- C: de Combinar (librería y estantería)
- R: de Redistribuir o Revisar (revistero)
- E: de Exagerar (algún componente)
- A: de Adaptar (a diferentes usos)
- T: de Transformar (objeto decorativo)
- E: de Eliminar (los soportes clásicos en L)
- S: de Sustituir (revistero)

La segunda sesión consistió en un análisis morfológico (caja de Zwicky) donde se establecieron una lista de criterios de evaluación para pasar posteriormente a ser ponderados. Es una técnica creativa desarrollada por el astrónomo suizo Fritz Zwicky (Zwicky & Zwicky, 1969) que permite generar una gran cantidad de ideas en muy poco tiempo. Es un método para combinar parámetros o atributos que posteriormente serán revisados intentando resolver un problema, descomponiendo éste en sus elementos o estructuras esenciales. Se escoge una selección de atributos o parámetros y se analizan sus combinaciones. Con frecuencia las combinaciones sugieren ideas útiles que permiten diseñar soluciones. Tiende a explorar de manera sistemática las posibles propuestas futuras a partir del estudio de todas las combinaciones resultantes de la descomposición de un sistema. El análisis morfológico no es más que la generación de ideas por medio de una matriz.

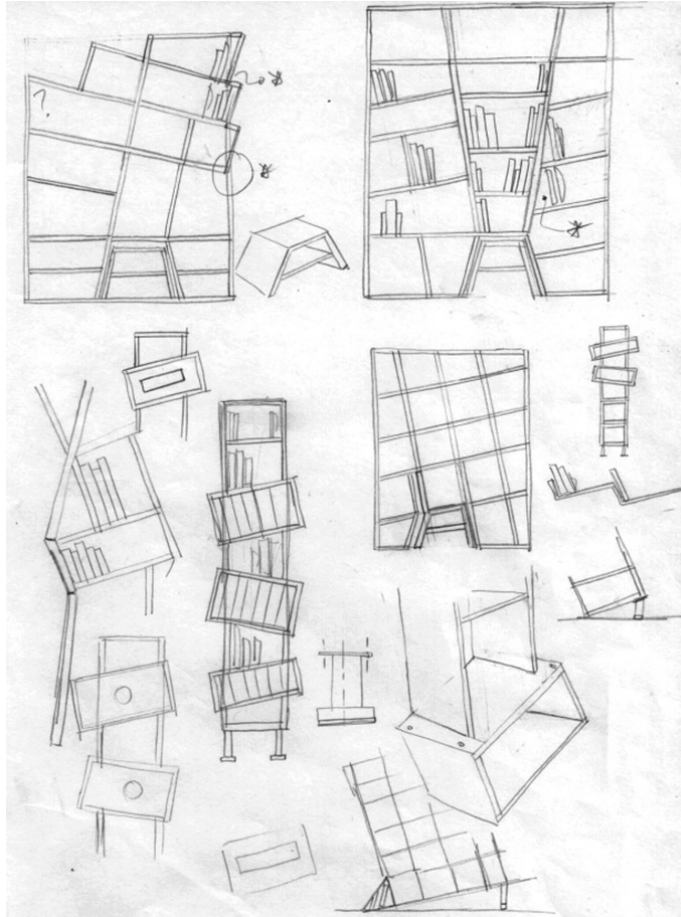


Figura 102: Una de las hojas de bocetos donde se puede apreciar en algunos de los dibujos el nacimiento de la idea base

Una vez definidas todas las especificaciones de diseño comenzó la fase de conceptualización. El producto ha sido diseñado utilizando técnicas monocromáticas tradicionales de representación. Se esbozaron las primeras ideas con lapiceros de grafito (Fig. 102). Se pretendió que el diseño conceptual fuera un proceso heurístico, de ahí que el enfoque se basó en una estrategia deductiva de descubrimiento gradual. Los dibujos eran una manera rápida de acercarse a las primeras ideas.

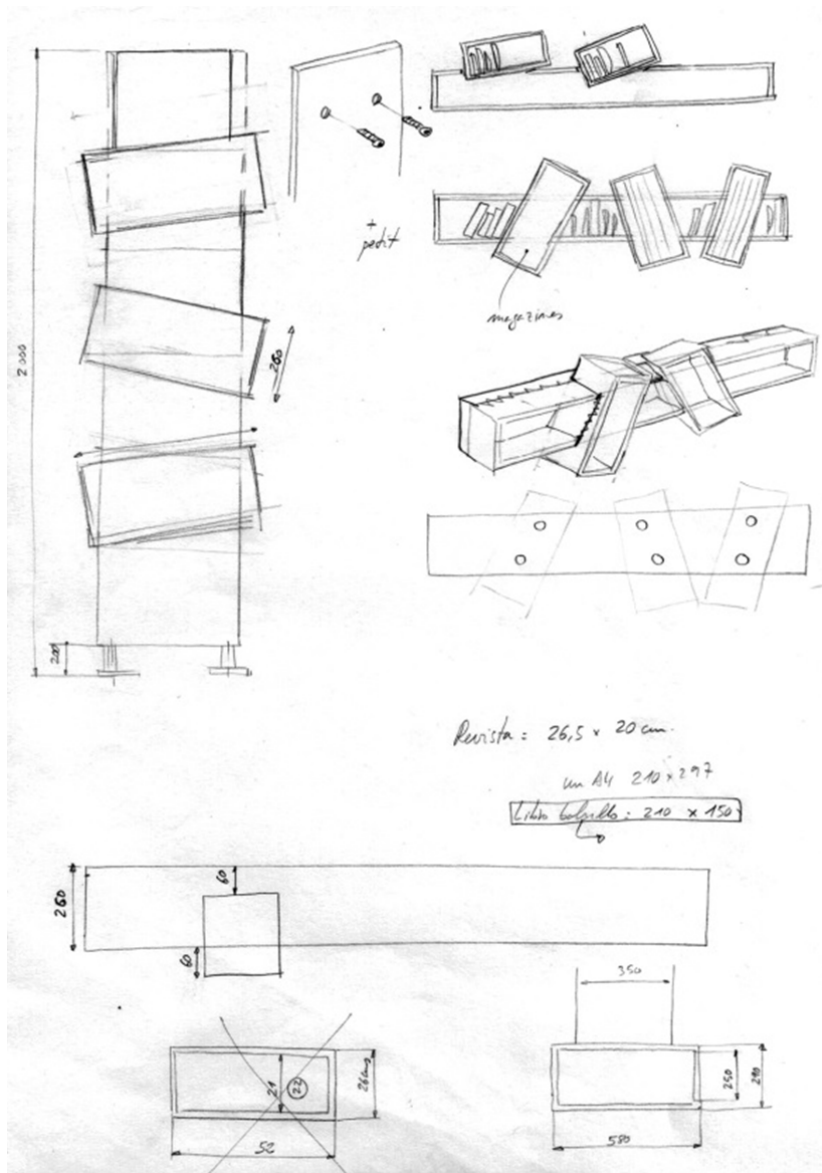


Figura 103: Bocetos correspondientes a la fase de desarrollo de alternativa

Después de seleccionar el concepto que mejor se ajustaba a los requisitos establecidos anteriormente, se procedió a la fase de desarrollo de alternativas (Fig.103). Se analizaron las diferentes inclinaciones de los módulos, aplicando las medidas necesarias para poder ubicar la mayoría de revistas existentes en el mercado y las colecciones de libros, de bolsillo en algunas zonas y habituales en las correspondientes a la zona de las revistas.

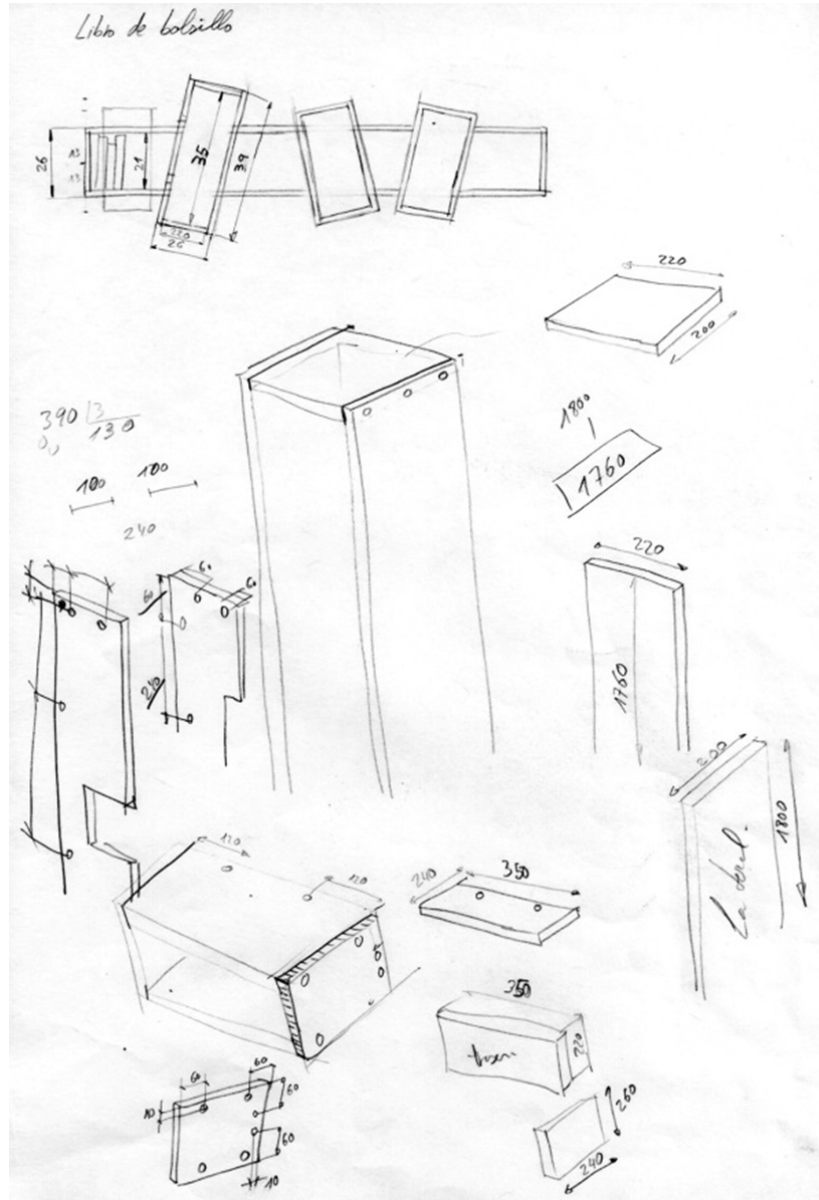


Figura 104: Análisis de las medidas definitivas y uniones entre piezas

Después de establecer la gran mayoría de los requisitos de diseño, se pasó a definir las medidas y forma exacta de cada una de las piezas. Se analizaron las uniones entre las diferentes piezas y cómo se realizaría el montaje final por parte del usuario (Fig. 104).

La fase siguiente consistió en la generación de un modelo 3D (Fig. 105 y 106). Se trabajó con el programa SolidWorks. En dicho modelo se establecieron las medidas y groesos definidos en los requerimientos de

diseño. Estos datos solo se cambiarán si en la fase de cálculos, ingeniería así lo requiriese.

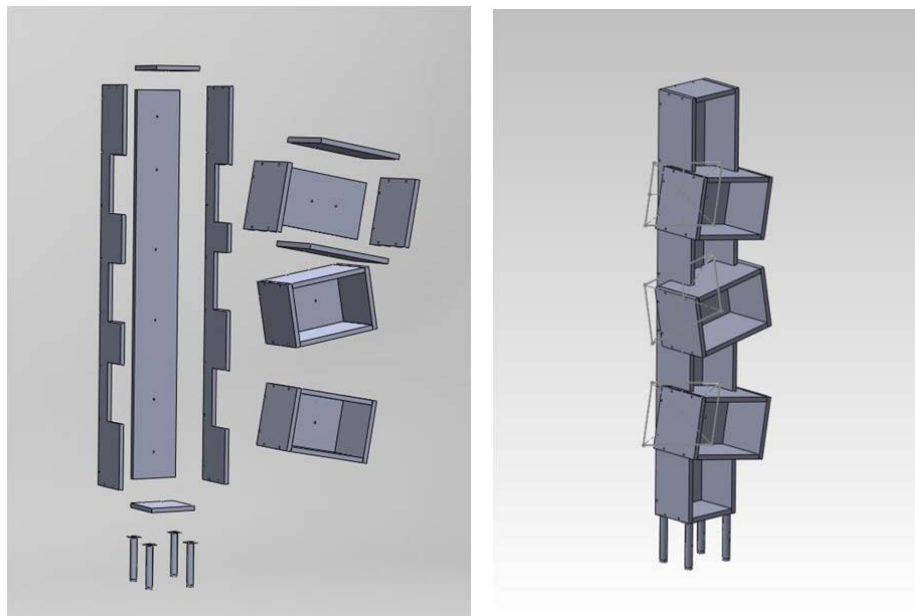


Figura 105: Modelo 3D. Realización de cada pieza y módulos

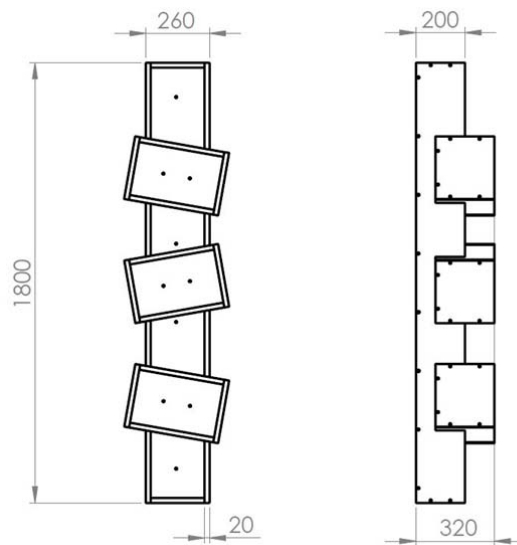


Figura 106: Detalle de los planos

Se realizó el renderizado 3D del producto (Fig. 107). Se aplicaron los acabados definitivos. Se eligieron dos tonalidades diferentes, una para la base principal y otra para los módulos.

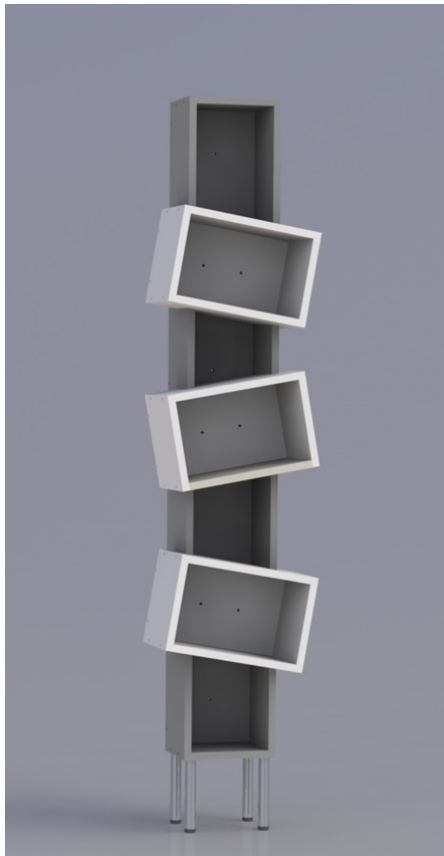
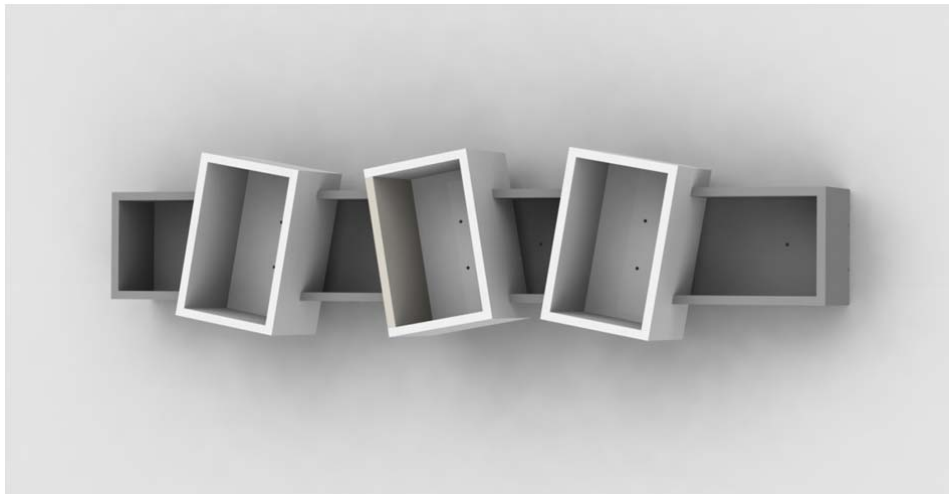


Figura 107: Modelo 3D. Posición horizontal y posición vertical. En ambos casos va unido a la pared

4.6.1.2 Ingeniería de producto

Una vez terminada la fase de conceptualización se inició la de industrialización. A continuación se presentan los resultados experimentales a tracción y flexión señalados en las tablas 57 y 58, a partir de los cuales se han realizado los cálculos.

Tabla 57: Resultados experimentales a tracción de los materiales compuestos con un 6% de MAPP

<i>Todos las mezclas contienen un 6% de MAPP</i>	V^F	σ_t^c (MPa)	ϵ_t^c (%)	σ_t^{m*} (MPa)	W^* (kJ/m ²)	fc (MAPP)
PP090	0	27,95 (0,50)	8,80 (0,20)	-	475,50 (9,40)	-
PP090 +20% CSF/SCP	0,133	37,30 (0,55)	5,85 (0,30)	27,65	246,50 (7,00)	0,180
PP090 +30% CSF/SCP	0,208	43,90 (0,30)	4,65 (0,30)	26,45	178,50 (5,80)	0,195
PP090 +40% CSF/SCP	0,291	48,25 (0,90)	4,35 (0,40)	26,00	150,95 (15,40)	0,180
PP090 +50% CSF/SCP	0,385	53,65 (0,55)	3,75 (0,15)	25,00	87,65 (8,30)	0,175

Tabla 58: Resultados de los ensayos de resistencia a flexión

	V^F	σ_F^c (MPa)	ϵ_F^c (mm)
PP090	0	41,35 (1,00)	9,10 (0,20)
PP090+20% CSF/SCP	0,134	48,10 (1,20)	5,80 (0,63)
PP090+30% CSF/SCP	0,209	52,65 (1,14)	4,50 (0,12)
PP090+40% CSF/SCP	0,291	54,10 (1,58)	3,65 (0,24)
PP090+50% CSF/SCP	0,381	51,70 (0,96)	2,60 (0,43)

Pre-procesado

Este apartado incluye todas las hipótesis de cargas y restricciones que se han aplicado al modelo antes de iniciar el cálculo por elementos finitos.

Asimismo incluye la elección del elemento para realizar el mallado y la creación de la malla.

Se consideró que el caso más desfavorable se produciría durante el montaje de la librería. La hipótesis de carga supone que un módulo lateral (Fig. 108) queda apoyado por dos extremos i el resto del material se deposita encima. Debido a la geometría del elemento se espera que los cortes provoquen concentraciones de tensiones, acompañadas por unos cambios de sección que reducen el momento de inercia y resistente de dicha sección rectangular. Una vez montada, la librería se convierte en una estructura autoportante en la cual todos los elementos incrementan su resistencia y rigidez.

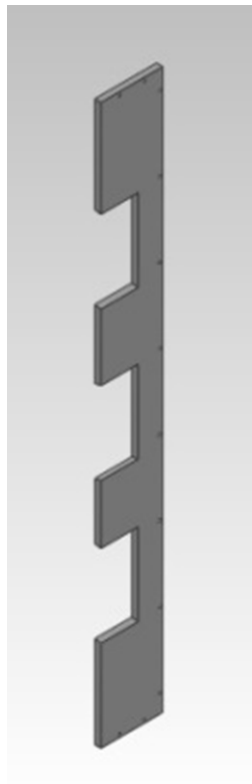


Figura 108: : Módulo lateral

4.6.1.2.1 Restricciones

Se considera que los extremos superior e inferior no tienen ningún grado de libertad, ni de movimiento ni de rotación (Fig. 109). El caso es análogo al de una viga bi-empotrada.

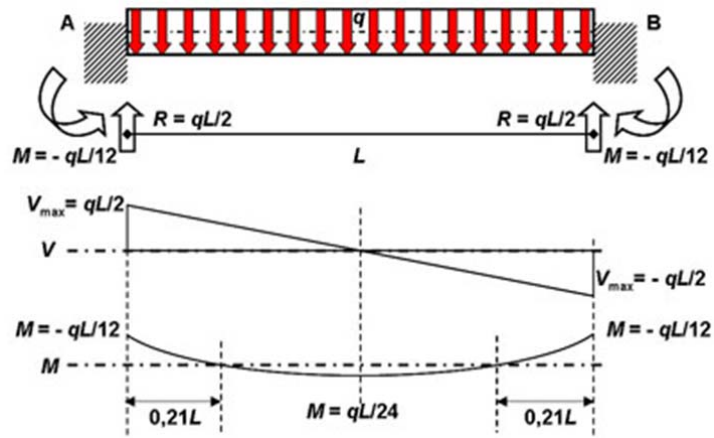


Figura 109: Diagrama de las cargas

4.6.1.2.2 Cargas

Se aplicó una carga de 300N repartida por la cara superior, equivalente a 300N sobre el centro de gravedad (Fig. 110).

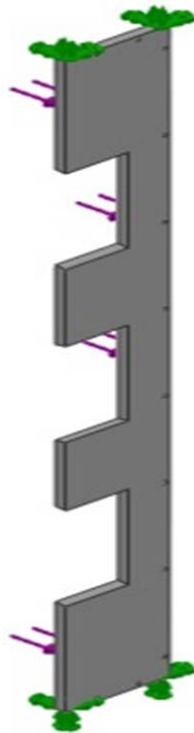


Figura 110: Aplicación de las cargas y las restricciones

4.6.1.2.3 Mallado

La geometría se malló (Fig. 111) con un elemento tetraedro sólido. El tamaño fue uniforme a lo largo de toda la geometría y no se realizaron ajustes específicos.

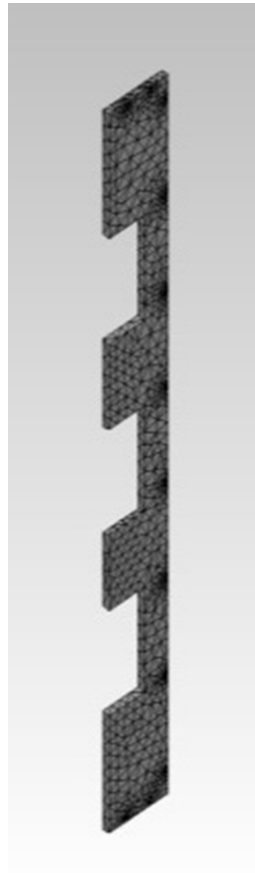


Figura 111: Mallado del módulo

4.6.1.2.4 Materiales

El estudio se realizó con un material compuesto de PP, reforzado con un 30% de CSF/SCP y un 6% de MAPP. Las propiedades mecánicas a tracción y flexión se extrajeron de las tablas 57 y 58.

4.6.1.2.5 Procesado

Se realizó un estudio mecánico estático.

4.6.1.2.6 Postprocesado

4.6.1.2.6.1 Tensiones

En la figura 112 se observa que la tensión máxima a la que se ve sometida la pieza es de 7.5 MPa, muy por debajo de la tensión de rotura del material compuesto.

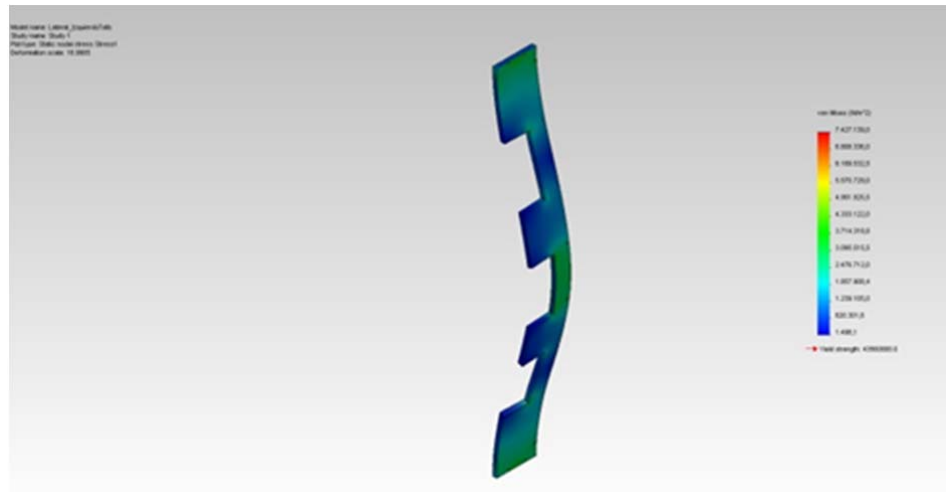


Figura 112: Mapeado de tensiones

En la figura se observa que las zonas sometidas a las tensiones más altas coinciden con la zona central y los extremos empotrados. Este resultado es coherente con el previsto por los diagramas de momentos flectores i cortantes teóricos (Fig.109). Se considera que el material propuesto puede someterse a estas cargas sin ningún problema.

4.6.1.2.6.2 Desplazamientos

El desplazamiento (Fig. 113) máximo obtenido es menor de 11mm, correspondiente a un 0.6% respecto a su longitud.

Debido al aumento de la rigidez del elemento una vez montada la estructura, las deformaciones esperadas son menores, ya que las cargas a las que se someterá en conjunto tampoco serán mayores.

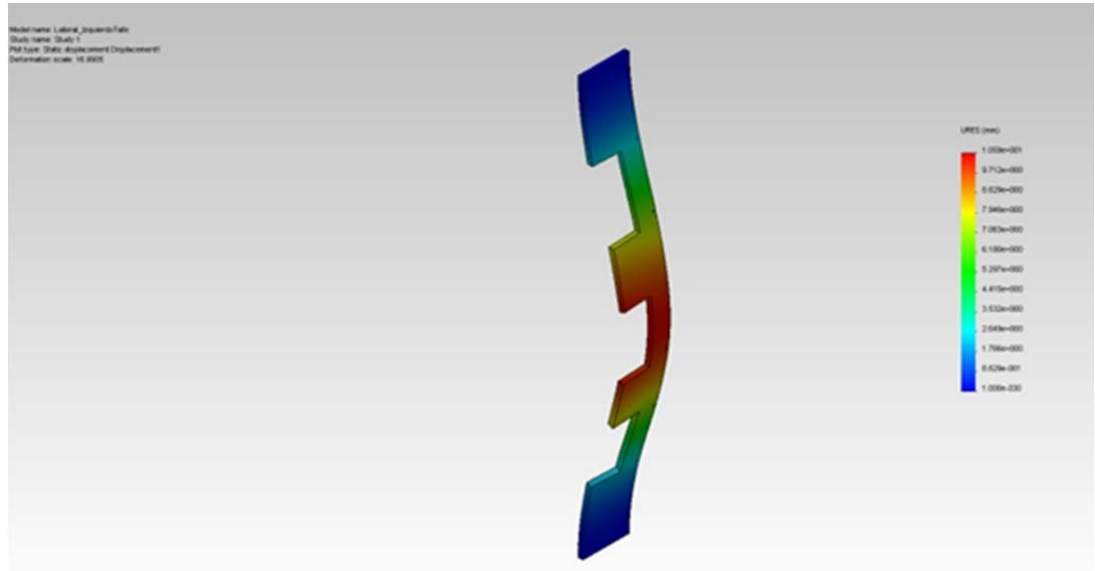


Figura 113: Mapa de desplazamientos

4.6.1.3 Propuesta definitiva

Se generó el renderizado final a través de un fotomontaje para simular como quedaría el resultado final del producto (Fig. 114 y 115).



Figura 114: Propuesta final montaje pared



Figura 115: Propuesta final montaje vertical

4.6.2 Papelera

Se presenta el diseño y desarrollo de una papelera con un importante componente de valor añadido. Las innovaciones, tal como se indicó al inicio de este capítulo, pueden encontrarse en los aspectos tecnológicos y en cualquier requerimiento relacionado con el diseño. En el presente caso, al igual que en el anterior, el uso de un material reforzado con fibras naturales agroforestales añade valor al producto. Independientemente de este hecho se ha procedido igualmente a incrementar el valor de la papelera atendiendo a aspectos emocionales relacionados con la forma.

En el presente caso se ha primado en el diseño de la papelera los requerimientos de uso y estéticos, relacionados directamente con los materiales empleados.

En primer lugar se marcaron las especificaciones de mercado en donde se establecieron las diferentes gamas, segmentos y dirección de objetivos. Se detectaron gamas bajas, medias, medias altas y altas. Los segmentos de mercado señalaron una vía particular de uso para casa o pequeño despacho, otra línea profesional orientada a oficinas o centros con un volumen de población más importante y una última destinada como mobiliario público. Dentro de cada una de ellas se establecían objetivos de mercado amplios.

Se definieron igualmente los parámetros técnicos. La forma debía deducirse desde la perspectiva del usuario potencial y del entorno de uso. En este caso un público genérico y un uso en exterior urbano. Teniendo en cuenta su ubicación en medios urbanos, se estableció que la forma debía de asemejarse a un elemento escultórico, siendo un objeto con carácter propio pero que cumpliera e invitara a realizar la función para la cual estaba previsto.

4.6.2.1 Fase de conceptualización y diseño

El concepto de producto y las especificaciones de diseño quedaron establecidos siguiendo el mismo proceso que el establecido para la librería-

estantería. Dada la importancia del carácter estético del producto se trabajaron algunos aspectos de forma diferente, sobre todo los relacionados con la forma general y las emociones que podría producir. Por tanto, previamente a la fase de desarrollo de ideas, se establecieron los requerimientos técnicos, de uso, funcionales y ergonómicos. Cabe destacar que se establecieron los percentiles de uso de modo que un niño de seis años pudiera hacer uso de la papelera sin dificultad.

Respecto a los factores de usabilidad y estética se tuvo muy en cuenta los estudios de Kurosu y Kashimura, donde se demuestra la importancia de la estética en la usabilidad de los productos (Kurosu & Kashimura, 1995). Este hecho queda validado con la repetición del estudio por parte de Tractinsky donde no solo valida el primer estudio sino que señala que la ilusión de usabilidad ante un producto considerado estéticamente bien resuelto es aún mayor. Por tanto los aspectos estéticos y de uso debían de ir muy relacionados y bien resueltos (Tractinsky, 1997; Tractinsky *et al.*, 2000; Tractinsky & Zmiri, 2006).

En la percepción de la usabilidad hay un componente muy grande de variables emocionales: parecen más fáciles de utilizar; se aceptan mejor; perduran más en el tiempo, favorecen el pensamiento creativo y la resolución de problemas; fomentan relaciones positivas con las personas y hacen que se muestren más tolerantes con los problemas que puedan haber. Renz señala igualmente la mejor predisposición de las personas ante lo considerado bello (Renz & Valero, 2007).

Por tanto, la papelera debía de tener un carácter escultórico, estéticamente bien aceptada y un uso y función correctos, facilitando el uso a los diferentes usuarios potenciales y al personal del mantenimiento. Las formas debían facilitar la utilización del material escogido siguiendo el proceso de roto-moldeo.

Se efectuaron dos técnicas creativas, en un primer momento una técnica relacionada con la división del problema, en concreto un SCAMPER, estableciendo qué se podías: “Sustituir”, “Combinar”, “Adaptar”, “Modificar”,

“Para qué otras usos podía servir”, “Eliminar” y/o “Reorganizar” (Julián *et al.*, 2010). Posteriormente se realizó un “Metaplán”, en donde en grupo quedaron reflejadas las ideas en tarjetas enganchadas en una pizarra. Del resultado de ambas sesiones se estableció que la papelera debía de tener, aparte de lo establecido en las fases anteriores, una analogía constructiva, recordando por tanto un edificio. Igualmente debía de poseer dos entradas para facilitar su uso, debiendo estar la parte superior protegida de la intemperie.

Una vez definidos todos los objetivos se pasó a la fase de conceptualización de ideas por medio de bocetos (Fig. 116).

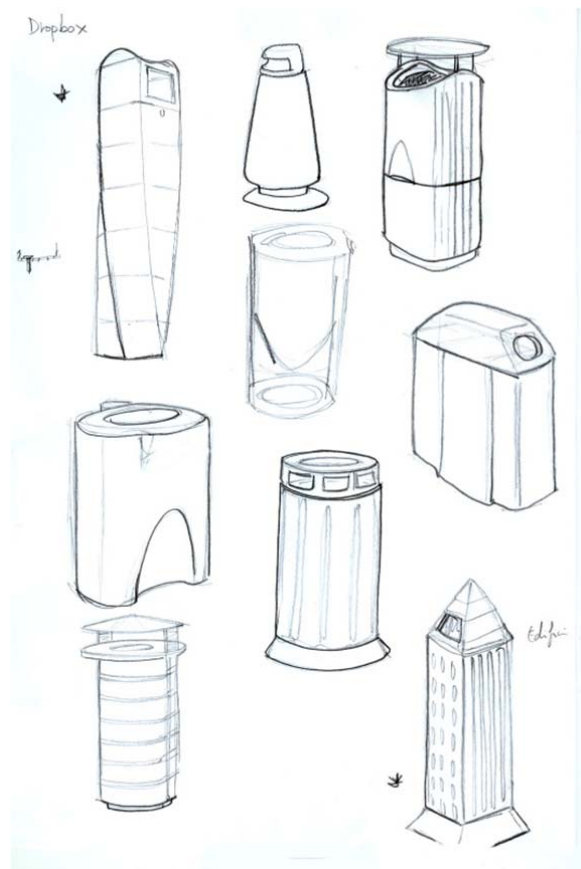


Figura 116: Relación de primeros bocetos conceptuales

Después de la realización de los primeros esbozos, se pasó a una segunda fase de conceptualización de ideas. Se seleccionó una de las presentadas y se pasó posteriormente a su desarrollo (Fig. 117 y 118).

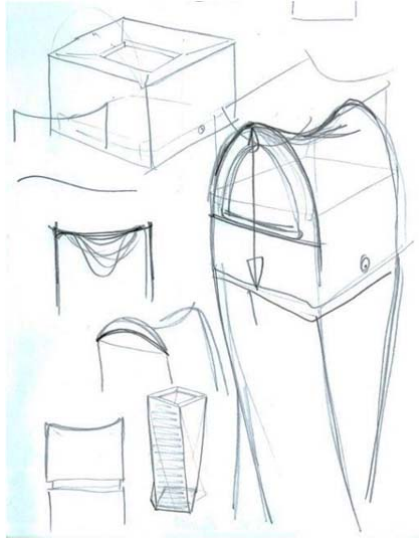


Figura 117: Primeros desarrollos de la alternativa

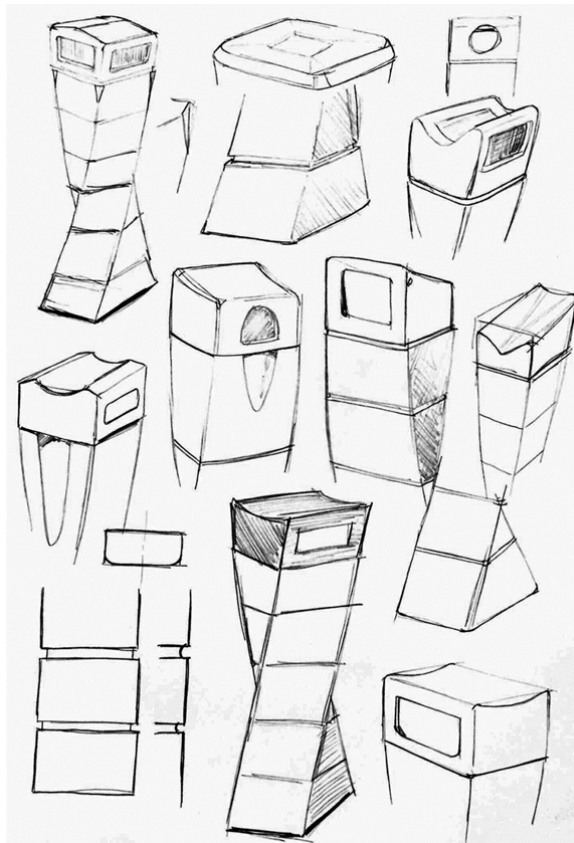


Figura 118: Desarrollo detallado de la alternativa

4.6.2.2 Ingeniería de producto

Una vez terminada la fase de conceptualización se inició la de industrialización. Se fijaron los siguientes requisitos:

- Proceso de fabricación: Roto-moldeo
- Material de ensayo: Polipropileno con CSF/SCP.

4.6.2.2.1 Pre-procesado

Este apartado incluye todas las hipótesis de cargas y restricciones que se han aplicado al modelo antes de iniciar el cálculo por elementos finitos. Asimismo incluye la elección del elemento para realizar el mallado y la creación de la malla.

Debido a las características del proceso se definió una pared de 10mm como hipótesis de partida. El diseño no presenta dificultades en cuanto al desmoldeo, y por lo tanto solo se tendrán que añadir radios de redondeo en las aristas en la fase de industrialización final. La fijación al suelo se soluciona con cuatro pernos de 8mm con arandelas de 20mm. Con todos estos datos se procedió al modelado de un sólido para el cálculo mediante elementos finitos. Este modelo es una simplificación del diseño original, pero suficientemente parecida para asegurar que los resultados sean creíbles. Se ensayaron dos hipótesis de carga.

4.6.2.2.2 Restricciones

Se considera que la papelera estaba en posición de trabajo, y por lo tanto se limitaron todos los grados de libertad de su base. La hipótesis es parecida a una columna empotrada por la base (Fig. 119).

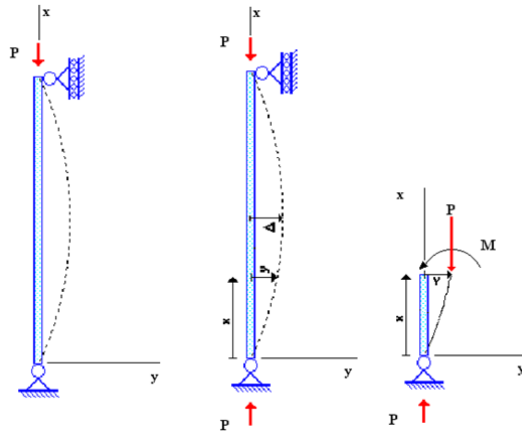


Figura 119: Modo simplificado de cargas

4.6.2.2.3 Cargas

Hipótesis 1: Una persona se sienta sobre la papelerera. Carga equivalente 1000N. Coeficiente de mayoración 2. Carga final 2000N. Las solicitaciones esperadas serán a compresión (Fig.120).

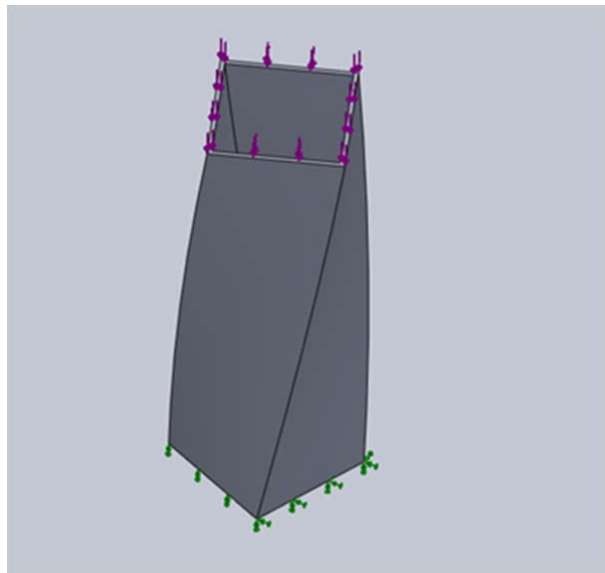


Figura 120: Hipótesis: persona sentada sobre la papelerera

Hipótesis 2: Una persona intenta arrancar la papelerera. Carga equivalente 500N, Coeficiente de mayoración 2. Carga final 1000N. Las solicitaciones esperadas serán a compresión y flexión en algunos puntos.

4.6.2.2.4 Mallado

La geometría se malló con un elemento tetraedro sólido. El tamaño fue uniforme a lo largo de toda la geometría y no se realizaron ajustes específicos.

4.6.2.2.5 Materiales

El estudio se realizó con un material compuesto de PP, reforzado con un 20% de CSF/SCP y un 6% de MAPP. Las propiedades mecánicas a tracción y flexión se extrajeron de las tablas 56 y 57.

4.6.2.2.6 Procesado

Se realizaron dos estudios mecánicos, estáticos.

4.6.2.2.7 Postprocesado

4.6.2.2.7.1 Tensiones

En la figura 121 se observa que la tensión máxima a la que se ve sometida la pieza, con la 1ª hipótesis de carga es de 0.4 MPa, muy por debajo de la tensión de rotura del material compuesto.

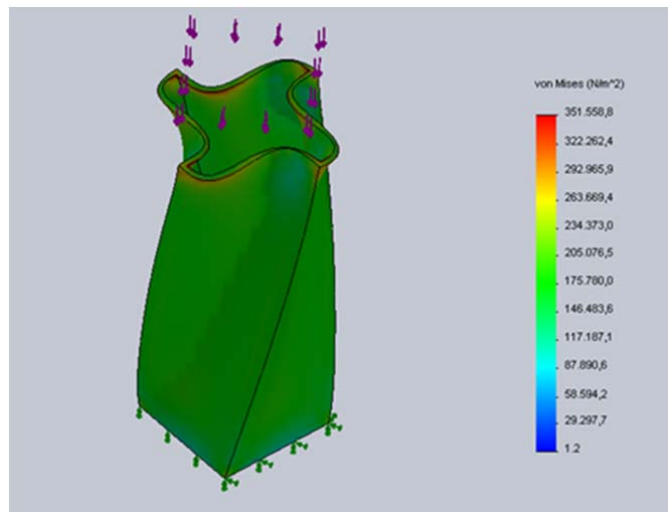


Figura 121: Hipótesis 1, mapa de tensiones

En la figura se observa que las zonas sometidas a las tensiones más altas coinciden con la zona superior. Se considera que el material propuesto puede someterse a estas cargas sin ningún problema.

La segunda hipótesis genera tensiones en la pieza, con un máximo de 23MPa, un 36% por debajo de los límites de rotura a tracción del material ensayado.

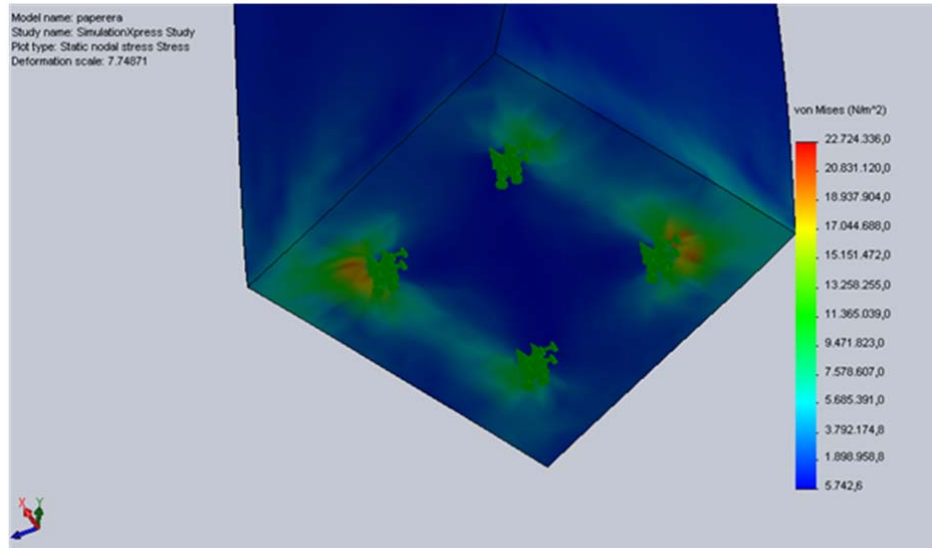


Figura 122: Hipótesis 2, mapa de tensiones

Como se observa en la figura 122, estas cargas se concentran en los puntos de anclaje de la pieza en el suelo.

4.6.2.2.7.2 Desplazamientos

Para la primera hipótesis el desplazamiento máximo obtenido es de 1.2mm. (Fig.123).

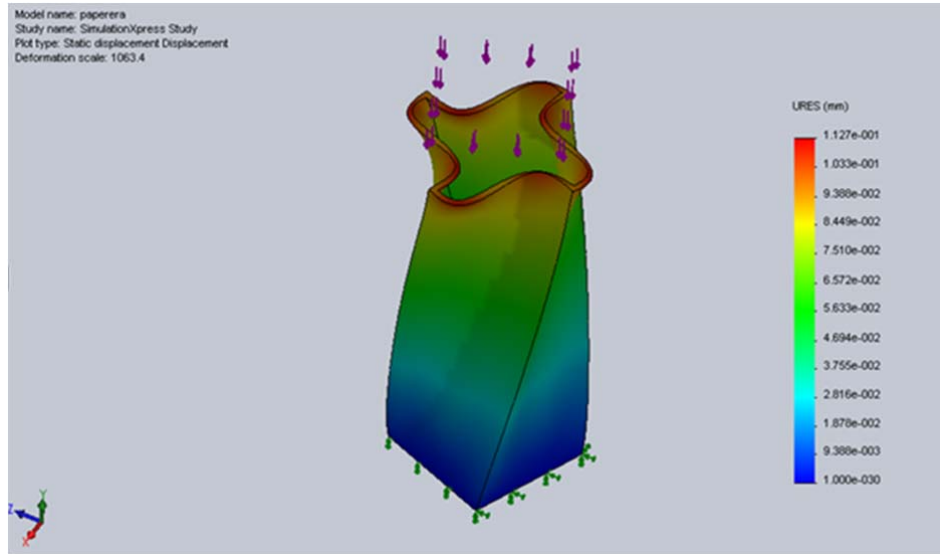


Figura 123: Mapa de deformación para la hipótesis 1

Las deformaciones se reparten acumulativamente con la altura de la pieza. Este resultado es congruente con la representación teórica de una columna empotrada en la base.

Para la segunda hipótesis, la máxima deformación es de 1.3mm (Fig. 124).

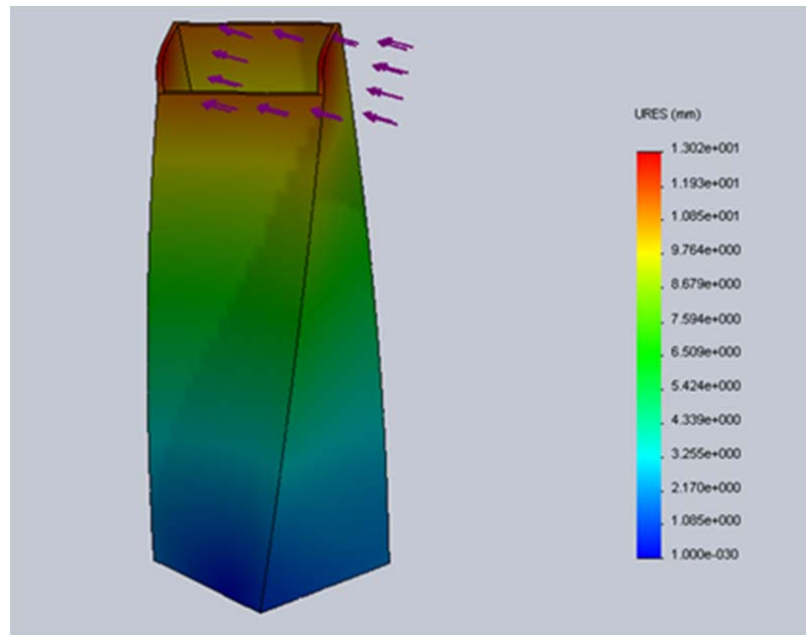


Figura 124: Mapa de deformación para la hipótesis 2

El modo de deformación es similar al de una viga empotrada cargada en el extremo (Fig. 125).

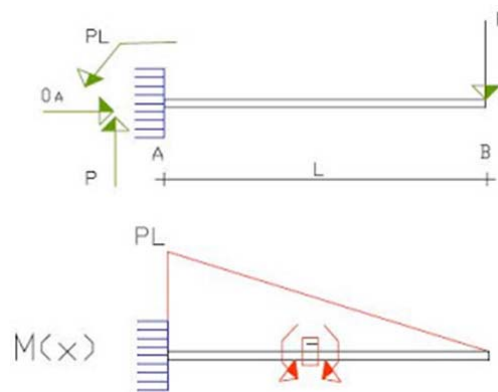


Figura 125: Modelo simplificado de la hipótesis de carga

El material propuesto se considera adecuado, desde un punto de vista mecánico para el uso propuesto.

4.6.2.3 Propuesta definitiva

Se generó el renderizado exterior para simular como quedaría el resultado final del producto (Fig. 126).



Figura 126: Propuesta definitiva

4.6.3 Recipiente multiusos

Se presenta el diseño y desarrollo de un recipiente multiusos con las funciones añadidas de asiento y alzador.

4.6.3.1 Fase de conceptualización y diseño

Dentro de las características principales que debe poseer se encuentra la propiedad de soportar el peso de una persona adulta de pie.

Respecto a los diferentes usos que puede dársele, ya sea como recipiente para contener diferentes objetos (ropa, juguetes, alimentos, etc.), como alzador para llegar a lugares de difícil acceso debido a la importancia en altura, o como asiento eventual, su uso será sencillo, facilitando los aspectos ergonómicos del mismo.

Dispone de dos asas, especialmente pensadas en primer lugar para su utilización como recipiente y en segundo caso como ayuda al desplazamiento en cualquiera de las diferentes situaciones de utilización (Fig. 127). En posición de asiento o alzador los puntos de apoyo de encuentran en las esquinas, de manera que puede adaptarse mejor a las posibles irregularidades del terreno.

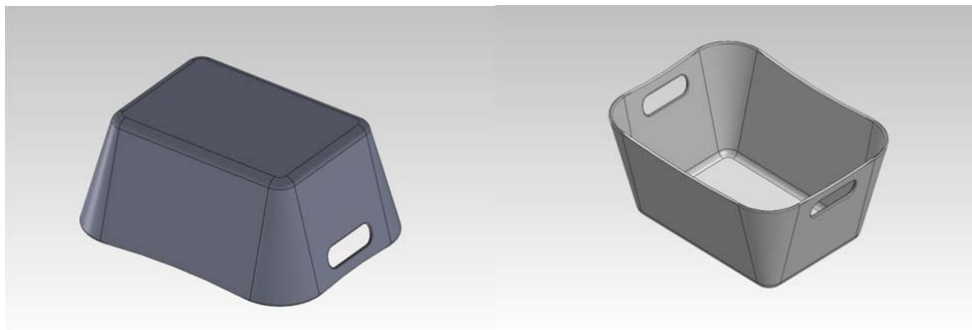


Figura 127: Propuesta de diseño

El concepto de producto en este objeto, tiene poco en cuenta los componentes emocionales formales debido a que en este producto el aspecto estructural es importantísimo, por lo tanto han sido los aspectos técnicos estructurales del material, los esfuerzos que debía soportar y la fabricación, los elementos principales de interés.

Posteriormente podría tratarse el estudio del color en todo el producto o partes de éste para introducir elementos más seductores en el futuro comprador, pero no han sido tratados. Los requisitos funcionales, de uso y ergonómicos han sido junto con los estructurales, los requerimientos de diseño presentados.

4.6.3.2 Ingeniería de producto

Una vez terminada la fase de conceptualización se inició la de industrialización. Se fijaron los siguientes requisitos:

- Proceso de fabricación: Moldeo por inyección, posibilidad de fabricación de una serie de prototipos mediante termo-conformado.
- Material de ensayo: Polipropileno con CSF/SCP.

4.6.3.2.1 Pre-procesado

Este apartado incluye todas las hipótesis de cargas y restricciones que se han aplicado al modelo antes de iniciar el cálculo por elementos finitos. Asimismo incluye la elección del elemento para realizar el mallado y la creación de la malla.

Debido a las características del proceso se definió una pared de 5mm como hipótesis de partida, con la intención de ensayar reducciones o aumentos del espesor dependiendo de los resultados de los análisis. El diseño no presenta dificultades en cuanto al desmoldeo, y por lo tanto solo se tendrán que añadir radios de redondeo en las aristas en la fase de industrialización final. No se contempla la adición de nervios para rigidizar el producto. De esta forma sería posible la fabricación de una serie piloto mediante termoconformado.

4.6.3.2.2 Restricciones

Se considera que en condiciones de trabajo extremas el cubo está situado en posición de trabajo, con una persona adulta de pie sobre su superficie superior. El cubo actuaría como elevador para acceso a librerías, o limpieza de puntos elevados.

4.6.3.2.3 Cargas

Una persona se sienta sobre el cubo. Carga equivalente 1000N, Coeficiente de mayoración 1.5. Carga final 1500N (Fig. 128).

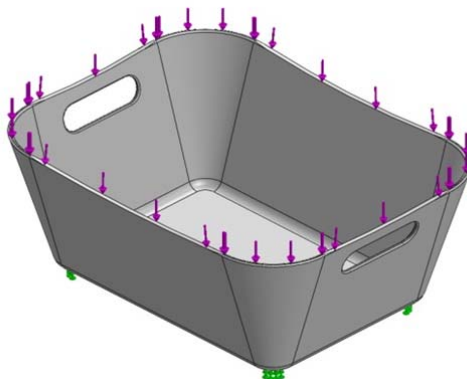


Figura 128: Aplicación de cargas. 1500N

Para evitar sobre-restringir el modelo las cargas se han aplicado en las superficies de apoyo contra el suelo (equivalentes a las resultantes), y las restricciones de movimiento sobre la cara superior. De este modo se permite que las caras exteriores aumenten su ángulo, al generarse modos de deformación por aplastamiento.

4.6.3.2.4 Mallado

La geometría se malló con un elemento tetraedro sólido. El tamaño fue uniforme a lo largo de toda la geometría y no se realizaron ajustes específicos (Fig 129).

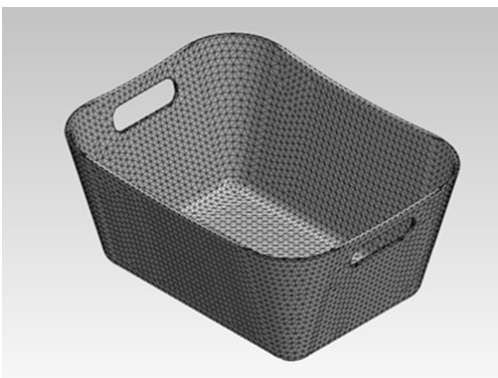


Figura 129: mallado del modelo

El mallado resultante, resultado de una disminución del tamaño de los elementos, debido al espesor de las paredes, es muy uniforme, con poca deformación.

4.6.3.2.5 Materiales

El estudio se realizó con un material compuesto de PP, reforzado con un 30 o un 40% de CSF/SCP y un 6% de MAPP. Las propiedades mecánicas a tracción y flexión se extrajeron de las tablas 57 y 58.

4.6.3.2.6 Procesado

Se realizaron una serie de estudios mecánicos, estáticos. El análisis se estructuró como un estudio de casos, variando algunos parámetros, como el material, o el espesor de la pieza. De este modo se realizaron una serie de ensayos de optimización, hasta llegar a un resultado aceptable, tanto desde un punto de vista de ingeniería como de diseño. A continuación se presentan los casos más destacables.

4.6.3.2.7 Post-procesado caso 1

El primer test se realizó con una pared de espesor 5mm y un material reforzado con un 30% de fibras.

4.6.3.2.7.1 Tensiones

En la figura 130 se observa que la tensión máxima a la que se ve sometida la pieza, con la 1ª hipótesis de carga es mayor que el límite elástico del material, de forma que sometido a estas condiciones de trabajo la pieza colapsaría.

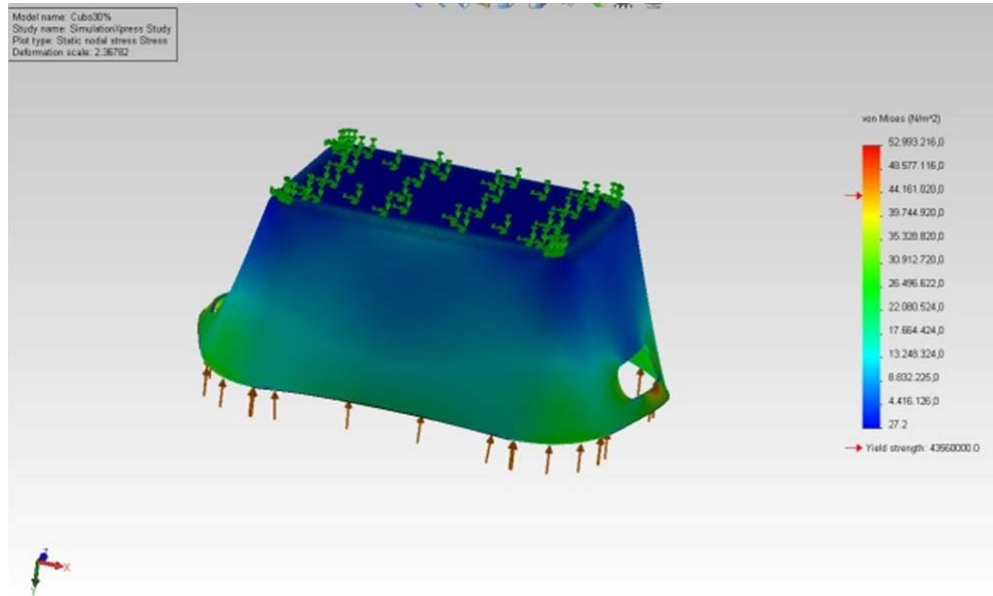


Figura 130: Esquema de tensiones 1ª hipótesis

En la figura 131, se observa que las tensiones se concentran en la zona de las asas, coincidiendo con la mínima sección del producto.

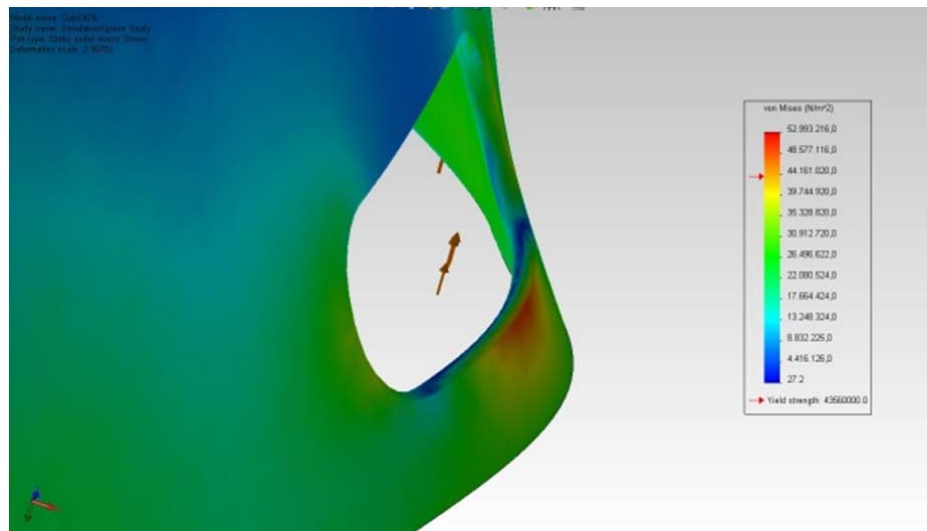


Figura 131: Esquema de tensiones en el asa

La concentración de tensiones en este punto señala la posible creación de un punto de rotura.

4.6.3.2.7.2 Desplazamientos

El máximo desplazamiento se localiza en la pared exterior mayor de la pieza, siendo de 20mm (Fig. 132).

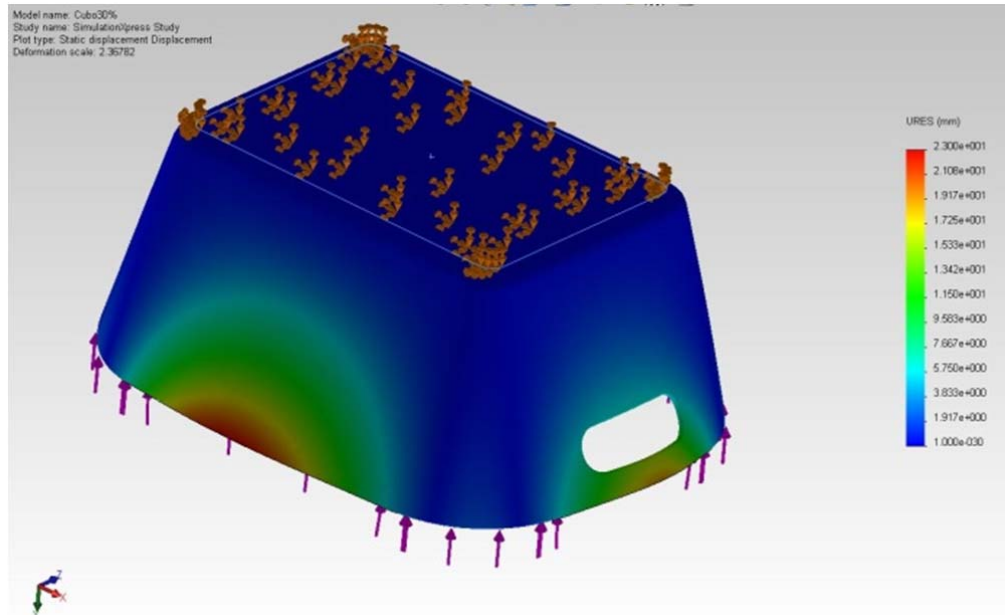


Figura 132: mapa de deformaciones

Las deformaciones se reparten acumulativamente con la altura de la pieza, centrándose en los puntos medios de las paredes.

4.6.3.2.8 Post-procesado caso 2

En este caso se mantuvo el espesor de la pieza y se usó un material reforzado con un 40% de fibras.

4.6.3.2.8.1 Tensiones

En la figura se observa que la tensión máxima a la que se ve sometida la pieza, con la 2ª hipótesis de carga sigue siendo mayor que el límite elástico del material, de forma que sometido a estas condiciones de trabajo la pieza seguiría colapsando (Fig. 133).

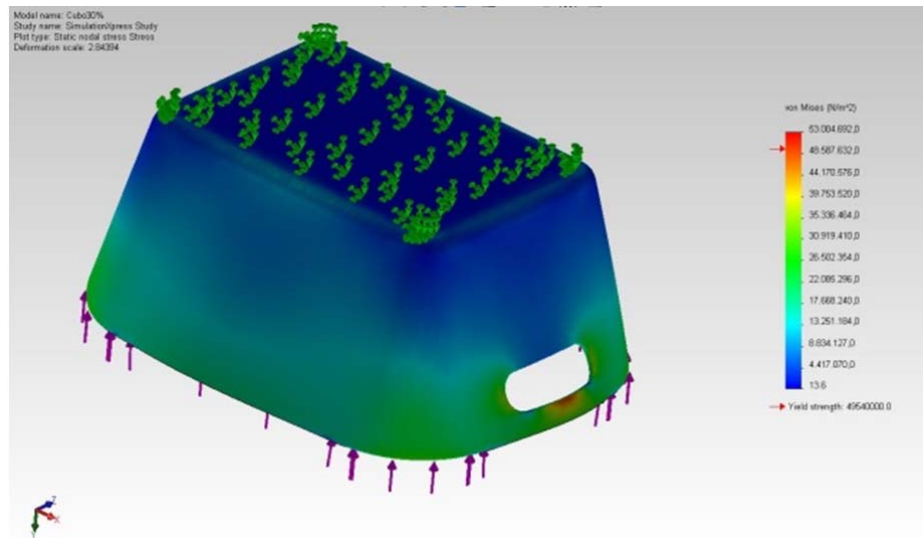


Figura 133: Mapa de tensiones 2ª hipótesis

Las tensiones se siguen concentrando en la zona de menor sección.

4.6.3.2.8.2 Desplazamientos

El máximo desplazamiento se localiza en la pared exterior mayor de la pieza, siendo de 17mm, menor que el anterior debido al incremento del módulo de Young (Fig. 134).

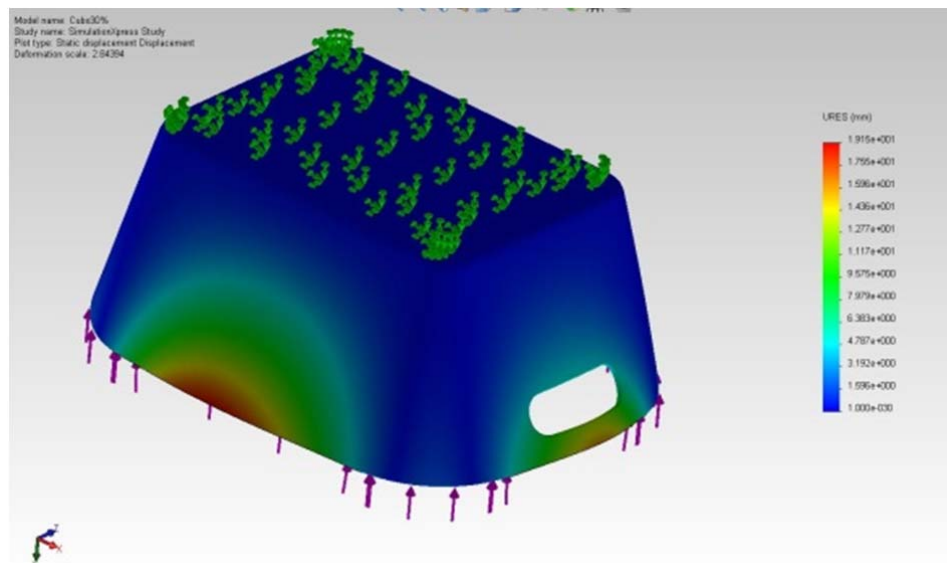


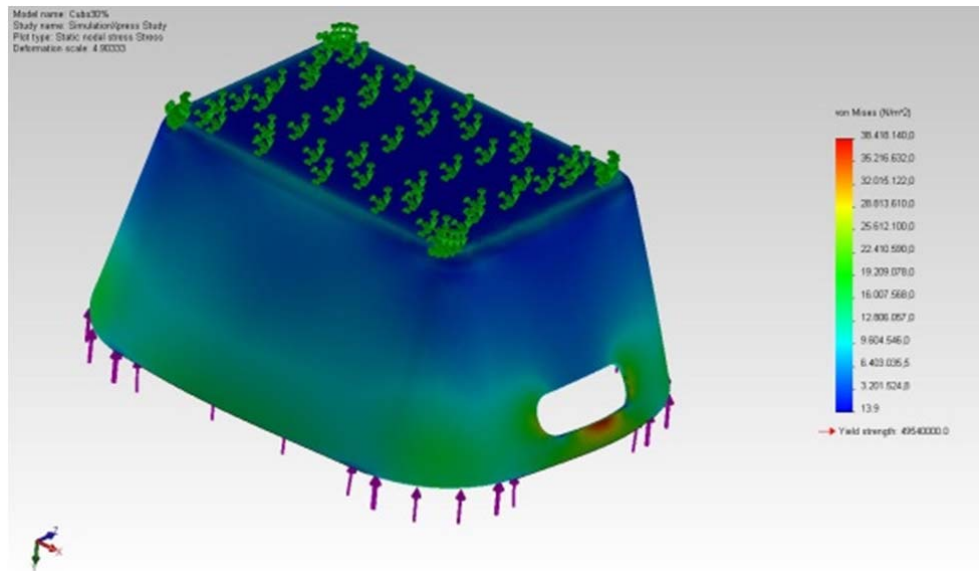
Figura 134: Esquema de desplazamientos 2ª hipótesis

4.6.3.2.9 Post-procesado caso 3

No se consideró incrementar el porcentaje de fibras de refuerzo para evitar problemas de procesamiento y de fabricación. La estrategia fue aumentar la sección de la pieza de 5 a 6 mm. Se usó un material reforzado con un 40% de fibras.

4.6.3.2.9.1 Tensiones

En este caso la pieza no colapsa, ya que los esfuerzos a los que se ve sometida son menores que el tensión de rotura. El coeficiente de seguridad es aproximadamente 1.3.



Se sigue observando una concentración de tensiones en la zona del asa (Fig. 135).

4.6.3.2.9.2 Desplazamientos

El máximo desplazamiento se localiza en la pared exterior mayor de la pieza, siendo de 11mm, menor que los anteriores debido al incremento de la rigidez del conjunto (Fig. 136).

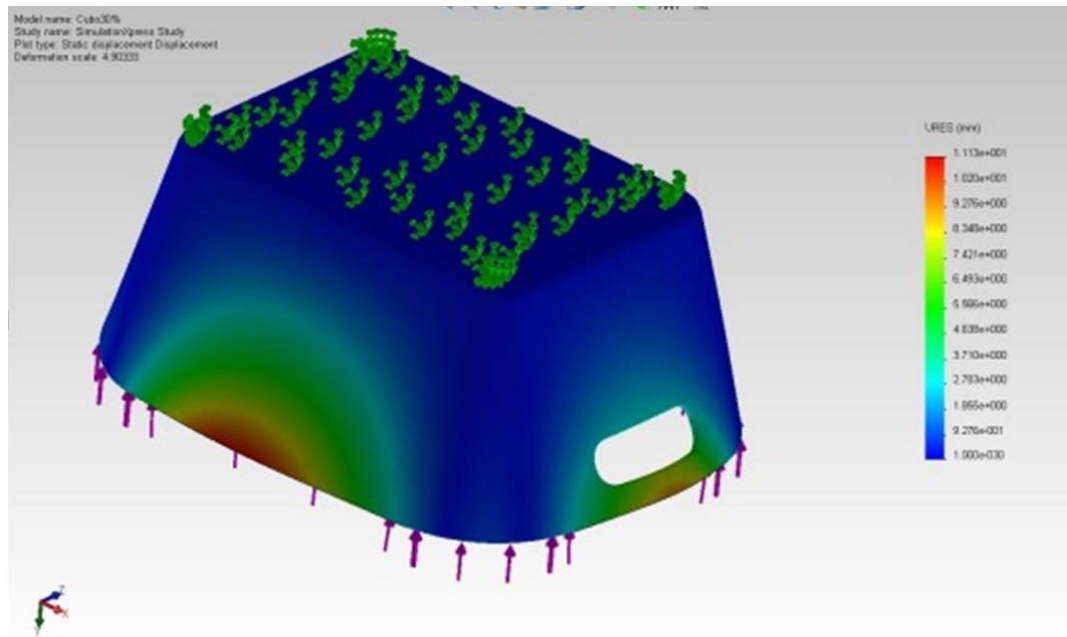


Figura 136: Esquema de desplazamientos 3ª hipótesis

De nuevo las deformaciones se localizan en los puntos medios de las paredes.

4.6.3.2.10 Post-procesado caso 4

En este caso se mantuvo el espesor de la pieza en 6mm i se evaluó un material reforzado con un 30% de fibras.

4.6.3.2.10.1 Tensiones

La pieza sigue siendo capaz de soportar las solicitaciones. El coeficiente de seguridad pasa de 1.3 a 1.2. (Fig. 137)

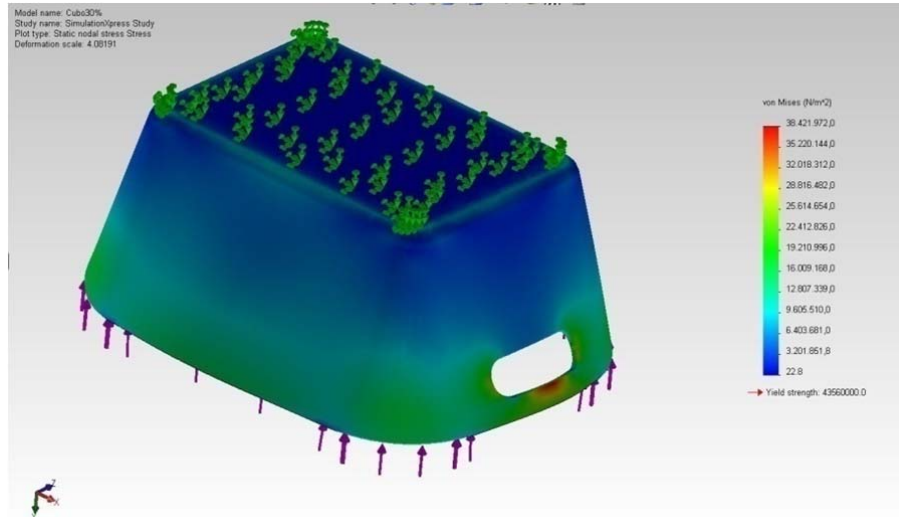


Figura 137: Esquema de tensiones 4ª hipótesis

4.6.3.2.10.2 Desplazamientos

El máximo desplazamiento se localiza en la pared exterior mayor de la pieza, siendo de 13mm, mayor que el caso anterior debido a la disminución del valor del módulo de Young.

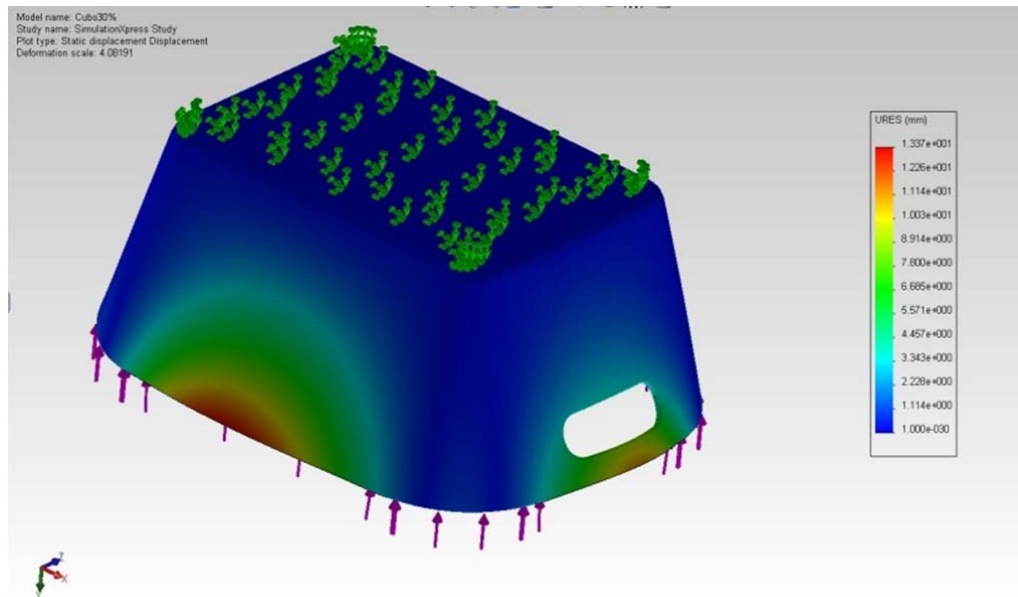


Figura 138: Esquema de desplazamientos 4ª hipótesis

De nuevo las deformaciones se localizan en los puntos medios de las paredes (Fig. 138).

Post-procesado caso 5

Finalmente las propuestas con un espesor de pared de 6mm parecen las más adecuadas para fabricar el producto final, en ambos casos, aun mayorando las cargas, se obtienen coeficientes de seguridad superiores a la unidad. El material con un porcentaje del 30% es menos rígido, y a priori parece más adecuado para superar cargas alternativas o efectos de fatiga. Se realizó un último análisis, sometiendo el producto a cargas no mayoradas para conocer mejor el comportamiento del producto. Se ensayó a una carga máxima de 1000N.

4.6.3.2.10.3 Tensiones

La pieza sería capaz de soportar sin problemas una carga de 1000N. El coeficiente de seguridad resultante sería de 1.7, manteniéndose como punto crítico la parte superior de las asas (Fig. 139).

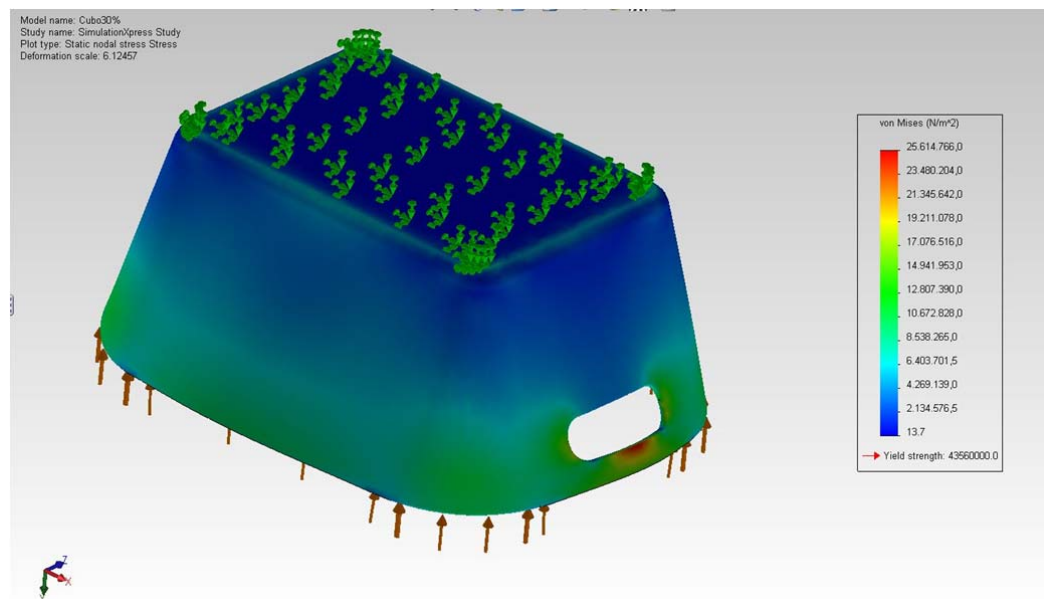


Figura 139: Mapa de tensiones

4.6.3.2.10.4 Desplazamientos

Las deformaciones reales serían menores de 9mm, asegurando que las deformaciones del producto no comprometen su uso (Fig. 140).

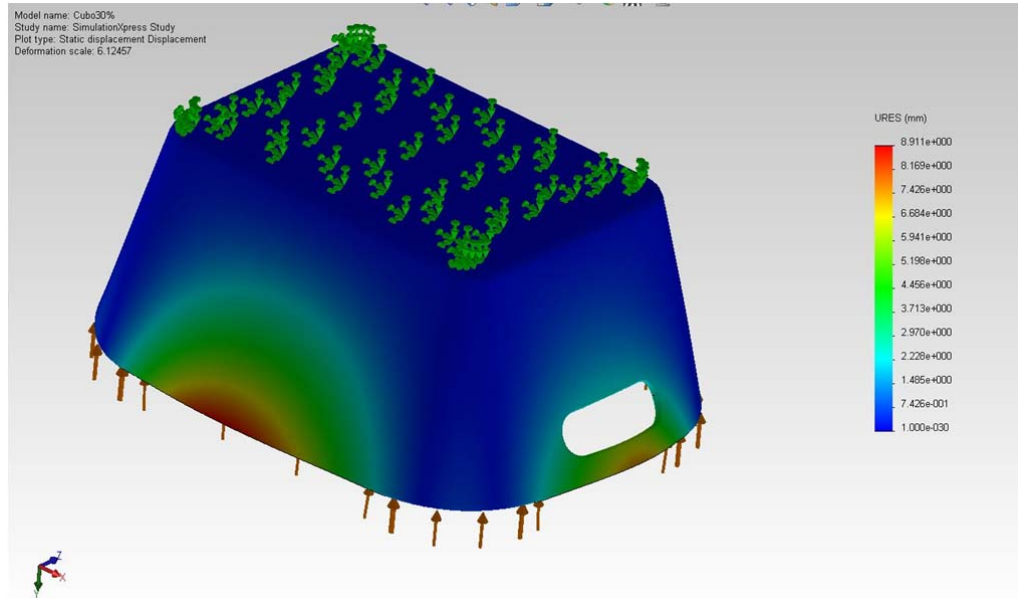


Figura 140: mapa de desplazamientos

4.6.3.3 Propuesta definitiva

Se generó el renderizado con el aspecto definitivo (Fig. 141).



Figura 141: Propuesta definitiva

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

5 CONCLUSIONES

La pasta semiquímica de biomasa de maíz (CSF/SCP) constituye un refuerzo competitivo, tanto desde un punto de vista técnico como económico, para ser utilizado en la fabricación de materiales compuestos por inyección.

La biomasa de maíz no es una fuente de fibras de refuerzo extensamente estudiada en lo que se refiere a su aplicación como refuerzo de materiales compuestos.

Los materiales compuestos de PP reforzado con CSF/SCP desarrollan propiedades competitivas siempre que presenten una buena interfase fibra-matriz.

En el caso de que no se utilice agente de acoplamiento, únicamente el módulo de Young y el módulo a flexión alcanzan valores significativos.

En los materiales compuestos de polipropileno con un 50 % de refuerzo de CSF/SCP la resistencia a tracción respecto de la matriz se incrementa en más de un 250%.

La resistencia a flexión de los materiales compuestos con un 50 % de refuerzo de pasta mecánica se incrementa más de un 90 % con respecto a la de la matriz de polipropileno.

El módulo de Young de estos materiales compuestos al 50% de pasta mecánica se multiplicó por 3.8 y el módulo elástico a flexión por 3.5 con respecto a la de la matriz de polipropileno.

Por su parte, la energía absorbida al impacto disminuyó hasta los 13 kJ/m² para los composites al 50% de refuerzo, con una evolución típica, en cuanto a la cantidad de fibra, de los materiales compuestos.

Con el aumento de rigidez, la deformación de los materiales compuestos también disminuyó considerablemente. Esta reducción no fue tan marcada para los materiales compuestos compatibilizados.

La metodología de Bowyer-Bader como método analítico para resolver la ecuación de Kelly-Tyson, aplicada a las propiedades mecánicas de los composites de polipropileno, permite la determinación del factor de orientación del refuerzo y de la tensión interfacial en los materiales compuestos.

El factor de orientación de los materiales compuestos se sitúa en el entorno de 0.3, mientras que la tensión interfacial lo hace en el entorno de 14 MPa, para los materiales compuestos compatibilizados y optimizados.

La resolución de la ecuación de Kelly-Tyson, aplicando los datos de la metodología de Bowyer-Bader permite obtener la resistencia intrínseca a tracción de las fibras semiquímicas de biomasa de maíz, que resultó ser de 567 MPa.

El módulo intrínseco de las fibras de pasta mecánica fue determinado mediante el modelo de Hirsch, aplicado a los materiales compuestos con y sin agente compatibilizante, que resultó ser de 20.5 GPa.

Los factores propuestos $FTSF$, $FTMF$, $FFSF$ y $FFMF$, muestran su valor como indicadores de la aportación neta de las fibras a las propiedades de los materiales compuestos.

La resistencia intrínseca a flexión de las fibras de pasta mecánica se dedujo de la relación entre el factor de resistencia a flexión de las fibras ($FFSF$) y el factor de resistencia a tracción de las fibras ($FTSF$) y resultó ser aproximadamente de 839,15 MPa.

Los materiales compuestos de PP reforzado con CSF/SCP responden con bastante exactitud a la regla de las mezclas, al modelo de Hirsch, Tsai-Pagano y Cox-Krenschel.

El factor de orientación de las fibras para la regla de las mezclas aplicada al módulo es radicalmente distinto al factor de orientación de las fibras para la regla de las mezclas aplicada a la resistencia ($\eta_1 \neq \chi_2$).

Los productos industriales diseñados y desarrollados muestran las posibilidades industriales de este tipo de comuestos

CAPÍTULO 6

BIBLIOGRAFÍA

6 BIBLIOGRAFÍA

- Ahmad, I., Baharum, A., and Abdullah, I. (2006). "Effect of extrusion rate and fiber loading on mechanical properties of twaron fiber-thermoplastic natural rubber (TPNR) composites". *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 25(9), 957-965.
- Anastas, P. T., and Warner, J. C. (2000). "*Green chemistry: theory and practice*". Oxford University Press.
- Ardanuy, M., Antunes, M., and Ignacio Velasco, J. (2012). "Vegetable fibres from agricultural residues as thermo-mechanical reinforcement in recycled polypropylene-based green foams". *Waste Management*, 32(2), 256-263.
- Babaei, I., Madanipour, M., Farsi, M., and Farajpoor, A. (2014). "Physical and mechanical properties of foamed HDPE/wheat straw flour/nanoclay hybrid composite". *Composites Part B-Engineering*, 56, 163-170.
- Bachtiar, D., Sapuan, S. M., Khalina, A., Zainudin, E. S., and Dahlan, K. Z. M. (2012a). "Flexural and Impact Properties of Chemically Treated Sugar Palm Fiber Reinforced High Impact Polystyrene Composites". *Fibers and Polymers*, 13(7), 894-898.
- Bachtiar, D., Sapuan, S. M., Khalina, A., Zainudin, E. S., and Dahlan, K. Z. M. (2012b). "The Flexural, Impact and Thermal Properties of Untreated Short Sugar Palm Fibre Reinforced High Impact Polystyrene (HIPS) Composites". *Polymers & Polymer Composites*, 20(5), 493-501.
- Barberà, L., Pelach, M., Pérez, I., Puig, J., and Mutjé, P. (2011). "Upgrading of hemp core for papermaking purposes by means of organosolv process". *Industrial Crops and Products*, 34(1), 865-872.
- Battevi, N., and Vitelli, N. (2012). "Ergonomics and productivity: an example applied to a manufacturing industry". *La Medicina del lavoro*, 104(3), 203-212.
- Bowyer, W. H., and Bader, H. G. (1972). "On the reinforcement of thermoplastics by imperfectly aligned discontinuous fibres". *Journal of Materials Science*, 7(11), 1315-1312.
- Byrd, M., Jameel, H., and Johnson, W. (2006). "Chemical and pulping characteristics of corn stalk fractions". *Proceedings of New Technologies in Non-wood Fiber Pulping and Papermaking, Guangzhou: Press of South China University of Technology*, 8.
- Cañigueral, N., Vilaseca, F., Méndez, J., López, J., Barberà, L., Puig, J., Pèlach, M., and Mutjé, P. (2009). "Behavior of biocomposite materials from flax strands and starch-based biopolymer". *Chemical Engineering Science*, 64(11), 2651-2658.

- Carrasco, F., Mutje, P., and Pelach, M. (1996). "Refining of bleached cellulosic pulps: characterization by application of the colloidal titration technique". *Wood science and technology*, 30(4), 227-236.
- Chen, J., Su, M., Ye, J., Yang, Z., Cai, Z., Yan, H., and Hong, J. (2014). "All-Straw-Fiber Composites: Benzylated Straw as Matrix and Additional Straw Fiber Reinforced Composites". *Polymer Composites*, 35(3), 419-426.
- Chen, M., Ma, Y., Xu, Y., Chen, X., Zhang, X., and Lu, C. (2013). "Isolation and Characterization of Cellulose Fibers from Rice Straw and its Application in Modified Polypropylene Composites". *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 52(15), 1566-1573.
- Corrales, F., Vilaseca, F., Llop, M., Girones, J., Mendez, J., and Mutje, P. (2007). "Chemical modification of jute fibers for the production of green-composites". *Journal of Hazardous Materials*, 144(3), 730-735.
- Cox, H. L. (1952). "The Elasticity and Strength of Paper and other Fibrous materials". *British Journal of Applied Physics*, 3(MAR), 72-79.
- Cuk, N., Kunaver, M., and Medved, S. (2011). "Properties of particleboards made by using an adhesive with added liquefied wood". *Materiali in Tehnologije*, 45(3), 241-245.
- Dai, L., Wu, B., Tan, F., He, M., Wang, W., Qin, H., Tang, X., Zhu, Q., Pan, K., and Hu, Q. (2014). "Engineered hydrochar composites for phosphorus removal/recovery: Lanthanum doped hydrochar prepared by hydrothermal carbonization of lanthanum pretreated rice straw". *Bioresource technology*, 161, 327-332.
- Daly, S. R., Yilmaz, S., Christian, J. L., Seifert, C. M., and Gonzalez, R. (2012). "Design heuristics in engineering concept generation". *Journal of Engineering Education*, 101(4), 601-629.
- De Coster, R., and Bateman, R. J. (2012). "Sustainable product development strategies: business planning and performance implications". *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, 226(10), 1665-1674.
- Descartes, R. (2003). "*Discurso del método*". Ediciones Colihue SRL.
- Devi, L. U., Bhagawan, S. S., and Thomas, S. (2011). "Dynamic Mechanical Properties of Pineapple Leaf Fiber Polyester Composites". *Polymer Composites*, 32(11), 1741-1750.
- Devi, L. U., Bhagawan, S. S., and Thomas, S. (2012). "Polyester composites of short pineapple fiber and glass fiber: Tensile and impact properties". *Polymer Composites*, 33(7), 1064-1070.

- Doan, T.-T.-L., Gao, S.-L., and Mäder, E. (2006). "Jute/polypropylene composites I. Effect of matrix modification". *Composites Science and Technology*, 66(7), 952-963.
- El-Sabbagh, A., Steuernagel, L., and Ziegmann, G. (2012). "Improving the Impact Strength Properties of Natural Fibre Thermoplastic Composites". *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 6(4), 346-354.
- El Mansouri, N.-E., Espinach, F. X., Julian, F., Verdaguer, N., Torres, L., Llop, M. F., and Mutje, P. (2012). "Research on the suitability of organosolv semi-chemical triticale fibers as reinforcement for recycled HDPE composites". *Bioresources*, 7(4), 5032-5047.
- Espigule, E., Puigvert, X., Vilaseca, F., Alberto Mendez, J., Mutje, P., and Girones, J. (2013a). "Thermoplastic Starch-based Composites Reinforced with Rape Fibers: Water Uptake and Thermomechanical Properties". *Bioresources*, 8(2), 2620-2630.
- Espigule, E., Vilaseca, F., Puigvert, X., El Mansouri, N.-E., Espinach, F.-X., Verdaguer, N., and Mutje, P. (2013b). "Biocomposites from Starch-based Biopolymer and Rape Fibers. Part I: Interfacial Analysis and Intrinsic Properties of Rape Fibers". *Current Organic Chemistry*, 17(15), 1633-1640.
- Espigule, E., Vilaseca, F., Puigvert, X., Espinach, F.-X., Julian, F., El Mansouri, N.-E., and Mutje, P. (2013c). "Biocomposites from Starch-based Biopolymer and Rape Fibers. Part II: Stiffening, Flexural and Impact Strength, and Product Development". *Current Organic Chemistry*, 17(15), 1641-1646.
- Espinach, F., Julian, F., Verdaguer, N., Torres, L., Pelach, M., Vilaseca, F., and Mutje, P. (2013). "Analysis of tensile and flexural modulus in hemp strands/polypropylene composites". *Composites Part B: Engineering*, 47, 339-343.
- Essabir, H., Hilali, E., Elgharad, A., El Minor, H., Imad, A., Elamraoui, A., and Al Gaoudi, O. (2013). "Mechanical and thermal properties of bio-composites based on polypropylene reinforced with Nut-shells of Argan particles". *Materials & Design*, 49, 442-448.
- Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H.-P., and Sain, M. (2012). "Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010". *Progress in Polymer Science*, 37(11), 1552-1596.
- Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H.-P., and Sain, M. (2014). "Progress Report on Natural Fiber Reinforced Composites". *Macromolecular Materials and Engineering*, 299(1), 9-26.

- Faruk, O., Bledzki, A. K., and Matuana, L. M. (2007). "Microcellular Foamed Wood-Plastic Composites by Different Processes: a Review". *Macromolecular Materials and Engineering*, 292(2), 113-127.
- Felix, J. (1993). *"Enhancing interactions between cellulose fibers and synthetic polymers"*. Chalmers University of Technology.
- Flandez, J., González, I., Resplandis, J. B., El Mansouri, N.-E., Vilaseca, F., and Mutjé, P. (2012). "Management of corn stalk waste as reinforcement for polypropylene injection moulded composites". *BioResources*, 7(2).
- Forslund, K., Karlsson, M., and Söderberg, R. (2013). "Impacts of Geometrical Manufacturing Quality on the Visual Product Experience". *International Journal of Design*, 7(1).
- Franco-Marquès, E., Méndez, J., Pèlach, M., Vilaseca, F., Bayer, J., and Mutjé, P. (2011). "Influence of coupling agents in the preparation of polypropylene composites reinforced with recycled fibers". *Chemical engineering journal*, 166(3), 1170-1178.
- Fry, R. A., Tsomaia, N., Pantano, C. G., and Mueller, K. T. (2003). "F-19 MAS NMR quantification of accessible hydroxyl sites on fiberglass surfaces". *Journal of the American Chemical Society*, 125(9), 2378-2379.
- Fu, S.-Y., and Lauke, B. (1996). "Effects of fiber length and fiber orientation distributions on the tensile strength of short-fiber-reinforced polymers". *Composites Science and Technology*, 56(10), 1179-1190.
- Fukuda, H., and Kawata, K. (1974). "On Young's modulus of short fibre composites". *Fibre science and technology*, 7(3), 207-222.
- Geheeb, A., and Herzog, T. (1910). *"Bryologia atlantica: die Laubmoose der atlantischen Inseln (unter Ausschluss der europäischen und arktischen Gebiete)"*. E. Schweizerbart.
- Gironès, J., Lopez, J., Vilaseca, F., Bayer R, J., Herrera-Franco, P., and Mutjé, P. (2011). "Biocomposites from *Musa textilis* and polypropylene: Evaluation of flexural properties and impact strength". *Composites Science and Technology*, 71(2), 122-128.
- Girones, J., Mendez, J. A., Boufi, S., Vilaseca, F., and Mutje, P. (2007). "Effect of silane coupling agents on the properties of pine fibers/polypropylene composites". *Journal of Applied Polymer Science*, 103(6), 3706-3717.
- Girones, J., Pimenta, M., Vilaseca, F., Carvalho, A., Mutje, P., and Curvelo, A. (2008). "Blocked diisocyanates as reactive coupling agents: application to pine fiber–polypropylene composites". *Carbohydrate polymers*, 74(1), 106-113.

- Gironès, J. P., Espinach, F. X., Pellicer, N., Tresserras, J., Alcalà, M., and Mutjé, P. (2013). "High-Performance-Tensile-Strength Alpha-Grass Reinforced Starch-Based Fully Biodegradable Composites". *Bioresources*, 8(4), 6121-6135.
- Gon, D., Das, K., Paul, P., and Maity, S. (2012). "Jute composites as wood substitute". *International Journal of Textile Science*, 1(6), 84-93.
- Guettler, B. E., Moresoli, C., and Simon, L. C. (2013). "Mechanical properties and crack propagation of soy-polypropylene composites". *Journal of applied polymer science*, 130(1), 175-185.
- Halpin, J. C. (1969). "Stiffness and expansion estimates for oriented Short Fiber Composites". *Journal of Composite Materials*, 3, 732-734.
- Halpin, J. C., and Pagano, N. J. (1969). "The Laminate Approximation for Randomly Oriented Fibrous Composites". *Journal of Composite Materials*, 3(4), 720-724.
- Halpin, J. C., and Tsai, s. W. (1969). "Effects of environmental factors on composite materials. technical report AFML-TR-67-423".
- Haneefa, A., Bindu, P., Aravind, I., and Thomas, S. (2008). "Studies on tensile and flexural properties of short banana/glass hybrid fiber reinforced polystyrene composites". *Journal of Composite Materials*, 42(15), 1471-1489.
- Hermawan, A., Ohuchi, T., Fujimoto, N., and Murase, Y. (2009). "Manufacture of composite board using wood prunings and waste porcelain stone". *Journal of wood science*, 55(1), 74-79.
- Hirsch, T. (1962). "Modulus of elasticity of concrete affected by elastic moduli of cement paste matrix and aggregate". *Journal of American Concrete Institute*, 59(3), 427-451.
- Holbery, J., and Houston, D. (2006). "Natural-fiber-reinforced polymer composites applications in automotive". *Jom*, 58(11), 80-86.
- Huang, Y., Chen, C.-H., Wang, I., and Khoo, L. P. (2014). "A product configuration analysis method for emotional design using a personal construct theory". *International Journal of Industrial Ergonomics*, 44(1), 120-130.
- Hull, D., and Clyne, T. (1996). *"An introduction to composite materials"*. Cambridge university press.
- Hunter, R. (2010). "Non-wood Fiber—2010 and beyond. Prospects for non-wood paper production in Asia Pacific", APPITA.
- Hurter, R. W. (1997). "Nonwood plant fiber characteristics". *Agricultural Residues*.

- Jarabo, R., Fuente, E., Monte, M., Savastano Jr, H., Mutje, P., and Negro, C. (2012). "Use of cellulose fibers from hemp core in fiber-cement production. Effect on flocculation, retention, drainage and product properties". *Industrial Crops and Products*, 39, 89-96.
- Jawaid, M., Khalil, H., Bhat, A. H., and Abu Baker, A. (2011). "Impact properties of natural fiber hybrid reinforced epoxy composites". in: *Advances in Materials and Processing Technologies II, Pts 1 and 2*, (Eds.) M.S.J. Hashmi, S. Mridha, S. Naher, Vol. 264-265, Trans Tech Publications Ltd. Stafa-Zurich, pp. 688-693.
- Jimenez, L., Angulo, V., Garcia, E., and Rodriguez, A. (2004a). "Cellulosic pulp from vine shoots". *Afinidad*, 61(511), 194-203.
- Jimenez, L., Angulo, V., Rodriguez, A., Sanchez, R., and Ferrer, A. (2009). "Pulp and paper from vine shoots: Neural fuzzy modeling of ethylene glycol pulping". *Bioresource Technology*, 100(2), 756-762.
- Jimenez, L., Rodriguez, A., Diaz, M. J., Lopez, F., and Ariza, J. (2004b). "Organosolv pulping of olive tree trimmings by use of ethylene glycol/soda/water mixtures". *Holzforschung*, 58(2), 122-128.
- Joseph, P. V., Joseph, K., and Thomas, S. (1999). "Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polypropylene composites". *Composites Science and Technology*, 59(11), 1625-1640.
- Juarez, R. (2011). "Residuos de maiz", Comunidad en línea para la industria agrícola latinoamericana. eDiálogos.
- Julian, F., Alberto Mendez, J., Espinach, F. X., Verdaguer, N., Mutje, P., and Vilaseca, F. (2012). "Bio-based composites from stone groundwood applied to new product development". *BioResources*, 7(4), 5829-5842.
- Julián, F., Espinach, F., and Serrano, A. (2010). "*Creatividad y diseño de producto*". Documenta Universitaria, Girona.
- Juraidi, J. M., Shuhairul, N., Azuan, S. A. S., Anuar, N. I. S., and Iop. (2013). "A comparison of tensile properties of polyester composites reinforced with pineapple leaf fiber and pineapple peduncle fiber". in: *2nd International Conference on Mechanical Engineering Research*, Vol. 50.
- Kaczmar, J. W., Pach, J., and Burgstaller, C. (2011). "The chemically treated hemp fibres to reinforce polymers". *Polimery*, 56(11-12), 817-822.
- Kalaprasad, G., Joseph, K., Thomas, S., and Pavithran, C. (1997). "Theoretical modelling of tensile properties of short sisal fibre-reinforced low-density polyethylene composites". *Journal of Materials Science*, 32(16), 4261-4267.

- Karmaker, A. C., and Youngquist, J. A. (1996). "Injection molding of polypropylene reinforced with short jute fibers". *Journal of Applied Polymer Science*, 62(8), 1147-1151.
- Kelly, A., and Tyson, W. (1965). "Tensile properties of fibre-reinforced metals - copper/tungsten and copper/molybdenum". *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 13(6), 329-338.
- Kengkhetkit, N., and Amornsakchai, T. (2014). "A new approach to "Greening" plastic composites using pineapple leaf waste for performance and cost effectiveness". *Materials & Design*, 55, 292-299.
- Kengkhetkit, N., and Amornsakchai, T. (2012). "Utilisation of pineapple leaf waste for plastic reinforcement: 1. A novel extraction method for short pineapple leaf fiber". *Industrial Crops and Products*, 40, 55-61.
- Khanam, P. N., Khalil, H., Reddy, G. R., and Naidu, S. V. (2011). "Tensile, Flexural and Chemical Resistance Properties of Sisal Fibre Reinforced Polymer Composites: Effect of Fibre Surface Treatment". *Journal of Polymers and the Environment*, 19(1), 115-119.
- Kopeliovich, D. (2010). "Fracture Toughness". in: *Substances & Technologies*. Israel.
- Krenchel, H. (1964). "*Fibre reinforcement*". Akademisk Forlag, Copenhagen.
- Kurosu, M., and Kashimura, K. (1995). "Apparent usability vs. inherent usability: experimental analysis on the determinants of the apparent usability". *Conference companion on Human factors in computing systems*. ACM. pp. 292-293.
- Lee, B.-H., Kim, H.-J., and Yu, W.-R. (2009). "Fabrication of long and discontinuous natural fiber reinforced polypropylene biocomposites and their mechanical properties". *Fibers and Polymers*, 10(1), 83-90.
- Li, X., Panigrahi, S., and Tabil, L. G. (2009). "A study on flax fiber-reinforced polyethylene biocomposites". *Applied Engineering in Agriculture*, 25(4), 525-531.
- Li, X., Tabil, L. G., and Panigrahi, S. (2007). "Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review". *Journal of Polymers and the Environment*, 15(1), 25-33.
- Lopez, J. P., Boufi, S., El Mansouri, N. E., Mutje, P., and Vilaseca, F. (2012a). "PP composites based on mechanical pulp, deinked newspaper and jute strands: A comparative study". *Composites Part B-Engineering*, 43(8), 3453-3461.
- Lopez, J. P., Girones, J., Mendez, J. A., El Mansouri, N.-E., Llop, M., Mutje, P., and Vilaseca, F. (2012b). "Stone-ground wood pulp-reinforced polypropylene composites: water uptake and thermal properties". *BioResources*, 7(4), 5478-5487.

- Lopez, J. P., Girones, J., Mendez, J. A., Pelach, M. A., Vilaseca, F., and Mutje, P. (2013). "Impact and flexural properties of stone-ground wood pulp-reinforced polypropylene composites". *Polymer Composites*, 34(6), 842-848.
- Lopez, J. P., Mendez, J. A., El Mansouri, N. E., Mutje, P., and Vilaseca, F. (2011). "Mean intrinsic tensile properties of stone groundwood fibers from softwood". *Bioresources*, 6(4), 5037-5049.
- Lopez, J. P., Mendez, J. A., Espinach, F. X., Julian, F., Mutje, P., and Vilaseca, F. (2012c). "Tensile Strength characteristics of Polypropylene composites reinforced with Stone Groundwood fibers from Softwood". *Bioresources*, 7(3), 3188-3200.
- Lopez, J. P., Mutje, P., Pelach, M. A., El Mansouri, N. E., Boufi, S., and Vilaseca, F. (2012d). "Analysis of the tensile modulus of PP composites reinforced with Stone groundwood fibers from softwood". *Bioresources*, 7(1), 1310-1323.
- Malkapuram, R., Kumar, V., and Negi, Y. S. (2009). "Recent Development in Natural Fiber Reinforced Polypropylene Composites". *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 28(10), 1169-1189.
- Marais, A., and Wagberg, L. (2012). "The use of polymeric amines to enhance the mechanical properties of lignocellulosic fibrous networks". *Cellulose*, 19(4), 1437-1447.
- Medina, L., Schledjewski, R., and Schlarb, A. K. (2009). "Process related mechanical properties of press molded natural fiber reinforced polymers". *Composites Science and Technology*, 69(9), 1404-1411.
- Mendez, J. A., Vilaseca, F., Pelach, M. A., Lopez, J. P., Barbera, L., Turon, X., Girones, J., and Mutje, P. (2007). "Evaluation of the reinforcing effect of ground wood pulp in the preparation of polypropylene-based composites coupled with maleic anhydride grafted polypropylene". *Journal of Applied Polymer Science*, 105(6), 3588-3596.
- Meyer, K., and Misch, L. (1937). "Constitution of the crystallized part of cellulose". *VI. Positions of atoms in the spatial model of cellulose*, *Helv Chim. Acta*, 20, 232-244.
- Mishra, S., and Sain, M. (2009). "Commercialization of Wheat Straw as Reinforcing Filler for Commodity Thermoplastics". *Journal of Natural Fibers*, 6(1), 83-97.
- Monroy, J., Díaz Arias, A., and Acevedo, H. F. (2009). "Instrumentación del equipo de laboratorio de resistencia de materiales para ensayos dinámicos a flexión de probetas ranuradas".
- Morales, R., Candal, M., and Robles, J. (2009). "Efecto del proceso de transformación sobre el coeficiente de endurecimiento por

deformación en polímeros". *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, 24(4), 60-70.

- Mutje, P., Girones, J., Lopez, A., Llop, M. F., and Vilaseca, F. (2006a). "Hemp strands: PP composites by injection molding: Effect of low cost physico-chemical treatments". *Journal of reinforced plastics and composites*, 25(3), 313-327.
- Mutje, P., Lopez, A., Vallejos, M. E., Lopez, J. P., and Vilaseca, F. (2007). "Full exploitation of Cannabis sativa as reinforcement/filler of thermoplastic composite materials". *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 38(2), 369-377.
- Mutje, P., Vallejos, M. E., Girones, J., Vilaseca, F., Lopez, A., Lopez, J. P., and Mendez, J. A. (2006b). "Effect of maleated polypropylene as coupling agent for polypropylene composites reinforced with hemp strands". *Journal of Applied Polymer Science*, 102(1), 833-840.
- Mutjé, P., Vilaseca, F., Vallejos, M. E., Lopez, A., and Pelach, M. A. (2005). "Caracterización de materiales lignocelulósicos como carga/refuerzo en plásticos". in: *III Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel, CIADICY*.
- Ogah, A. O., and Afiukwa, J. N. (2014). "Characterization and comparison of mechanical behavior of agro fiber-filled high-density polyethylene bio-composites". *Journal of reinforced plastics and composites*, 33(1), 37-46.
- Oksman Niska, K., Sanadi, A., and Sain, M. (2008). "Interaction between wood and synthetic polymers", Woodhead Publishing Limited Abington, pp. 41-71.
- Onabe, F. (1978). "Comparative evaluation of the electrokinetic behavior of polyelectrolyte-cellulose systems". *纖維学会誌*, 34(11), T494-T504.
- Osman, H., Ismail, H., and Mustapha, M. (2010). "Effects of Maleic Anhydride Polypropylene on Tensile, Water Absorption, and Morphological Properties of Recycled Newspaper Filled Polypropylene/Natural Rubber Composites". *Journal of Composite Materials*, 44(12), 1477-1491.
- Paukszta, D., Jedryczka, M., and Binkiewicz, M. (2013). "Mechanical properties of polypropylene composites filled with the straw of oilseed rape infested by the fungal pathogen *Sclerotinia sclerotiorum*". *Journal of composite materials*, 47(12), 1461-1470.
- Paukszta, D., Szostak, M., and Rogacz, M. (2014). "Mechanical properties of polypropylene copolymers composites filled with rapeseed straw". *Polimery*, 59(2), 163-167.

- Pimenta, M. T. B., Carvalho, A. J. F., Vilaseca, F., Girones, J., Lopez, J. P., Mutje, P., and Curvelo, A. A. S. (2008). "Soda-Treated Sisal/Polypropylene Composites". *Journal of Polymers and the Environment*, 16(1), 35-39.
- Pirayesh, H., Khazaeian, A., Khanjanzadeh, H., and Bahrinejad, A. (2011). "Optimum Condition of Manufacturing Wood-Based Composite from Mixture of Wood Particles/Walnut and Almond Shells". in: *Composite Science and Technology, Pts 1 and 2*, (Eds.) S.M. Sapuan, F. Mustapha, D.L. Majid, Z. Leman, A.H.M. Ariff, M.K.A. Ariffin, M.Y.M. Zuhri, M.R. Ishak, J. Sahari, Vol. 471-472, pp. 91-96.
- Reddy, G. V., Naidu, S. V., and Rani, T. S. (2009). "A Study on Hardness and Flexural Properties of Kapok/Sisal Composites". *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 28(16), 2035-2044.
- Reixach, R., Espinach, F. X., Franco-Marquès, E., Ramirez de Cartagena, F., Pellicer, N., Tresserras, J., and Mutje, P. (2013a). "Modeling of the Tensile Moduli of Mechanical, Thermomechanical, and Chemi-Thermomechanical Pulps from Orange Tree Pruning". *Polymer Composites*, 34(11), 1840-1846.
- Reixach, R., Franco-Marques, E., El Mansouri, N.-E., Ramirez de Cartagena, F., Arbat, G., Espinach, F. X., and Mutje, P. (2013b). "Micromechanics of Mechanical, Thermomechanical, and Chemi-Thermomechanical Pulp from Orange Tree Pruning as Polypropylene Reinforcement: A Comparative Study". *BioResources*, 8(3), 3231-3246.
- Renz, U., and Valero, I. R. (2007). "*La ciencia de la belleza*". Ediciones Destino.
- Requejo, A., Fera, M. J., Vargas, F., and Rodriguez, A. (2012a). "Total use of olive tree prunings by means of hydrothermal and combustion processes". *Bioresources*, 7(1), 118-134.
- Requejo, A., Rodriguez, A., Gonzalez, Z., Vargas, F., and Jimenez, L. (2012b). "Ethanol pulping as a stage in the bio-refinery of olive tree prunings". *Bioresources*, 7(3), 3142-3159.
- Robertson, N. L. M., Nychka, J. A., Alemaskin, K., and Wolodko, J. D. (2013). "Mechanical performance and moisture absorption of various natural fiber reinforced thermoplastic composites". *Journal of applied polymer science*, 130(2), 969-980.
- Rodriguez, M., Rodriguez, A., Bayer R, J., Vilaseca, F., Girones, J., and Mutje, P. (2010). "Determination of corn stalk fibers' strength through modeling of the mechanical properties of its composites". *Bioresources*, 5(4), 2535-2546.

- Rowell, R. (2008). "Natural fibres: types and properties". *Properties and performance of natural-fiber composites*, Woodhead Publishing in Materials, 3-66.
- Rowell, R. M., Sanadi, A. R., Caulfield, D. F., and Jacobson, R. E. (1997). "Utilization of natural fibers in plastic composites: problems and opportunities". *Lignocellulosic-plastic composites*, 23-51.
- Sahin, H. T., and Arslan, M. B. (2013). "Properties of orchard pruning and suitability for composite production". *Science and Engineering of Composite Materials*, 20(4), 337-342.
- Sain, M., Suhara, P., Law, S., and Bouilloux, A. (2005). "Interface modification and mechanical properties of natural fiber-polyolefin composite products". *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 24(2), 121-130.
- Sanadi, A. R., Young, R. A., Clemons, C., and Rowell, R. M. (1994). "Recycled newspaper fibers as reinforcing fillers in thermoplastics .1. Analysis of tensile and impact properties in polypropylene". *Journal of reinforced plastics and composites*, 13(1), 54-67.
- Sanomura, Y., and Kawamura, M. (2003). "Fiber orientation control of short-fiber reinforced thermoplastics by ram extrusion". *Polymer Composites*, 24(5), 587-596.
- Sathishkumar, T. P., Navaneethakrishnan, P., and Shankar, S. (2012). "Tensile and flexural properties of snake grass natural fiber reinforced isophthallic polyester composites". *Composites Science and Technology*, 72(10), 1183-1190.
- Satyanarayana, K. G., Arizaga, G. G. C., and Wypych, F. (2009). "Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers-An overview". *Progress in Polymer Science*, 34(9), 982-1021.
- Sawpan, M. A., Pickering, K. L., and Fernyhough, A. (2011). "Effect of fibre treatments on interfacial shear strength of hemp fibre reinforced polylactide and unsaturated polyester composites". *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 42(9), 1189-1196.
- Sena Neto, A. R., Araujo, M. A. M., Souza, F. V. D., Mattoso, L. H. C., and Marconcini, J. M. (2013). "Characterization and comparative evaluation of thermal, structural, chemical, mechanical and morphological properties of six pineapple leaf fiber varieties for use in composites". *Industrial Crops and Products*, 43, 529-537.
- Serrano, A., Espinach, F. X., Julian, F., del Rey, R., Mendez, J. A., and Mutje, P. (2013). "Estimation of the interfacial shears strength, orientation factor and mean equivalent intrinsic tensile strength in old newspaper fiber/polypropylene composites". *Composites Part B-Engineering*, 50, 232-238.

- Serrano, A., Espinach, F. X., Tresserras, J., del Rey, R., Pellicer, N., and Mutje, P. (2014a). "Macro and micromechanics analysis of short fiber composites stiffness: The case of old newspaper fibers–polypropylene composites". *Materials & Design*, 55(0), 319-324.
- Serrano, A., Espinach, F. X., Tresserras, J., Pellicer, N., Alcala, M., and Mutje, P. (2014b). "Study on the technical feasibility of replacing glass fibers by old newspaper recycled fibers as polypropylene reinforcement". *Journal of Cleaner Production*, 65, 489-496.
- Siaotong, B. A. C., Tabil, L. G., Panigrahi, S. A., and Crerar, W. J. (2010). "Extrusion Compounding of Flax-Fiber-Reinforced Polyethylene Composites: Effects of Fiber Content and Extrusion Parameters". *Journal of Natural Fibers*, 7(4), 289-306.
- Silva, M., Lopes, O., Colodette, J., Porto, A., Rieumont, J., Chaussy, D., Belgacem, M., and Silva, G. (2008). "Characterization of three non-product materials from a bleached eucalyptus kraft pulp mill, in view of valorising them as a source of cellulose fibres". *Industrial Crops and Products*, 27(3), 288-295.
- Srinivasan, R., Lilien, G. L., Rangaswamy, A., Pingitore, G. M., and Seldin, D. (2012). "The Total Product Design Concept and an Application to the Auto Market". *Journal of Product Innovation Management*, 29, 3-20.
- Telenko, C., and Seepersad, C. (2012). "Probabilistic graphical models as tools for evaluating the impact of usage-context on the environmental performance", IDETC.
- Templeton, P. A. (1990). "Strength predictions of injection-molding compounds". *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 9(3), 210-225.
- Terayama, H. (1952). "Method of colloid titration (a new titration between polymer ions)". *Journal of Polymer Science*, 8(2), 243-253.
- Thomason, J. L. (2002). "The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene: 5. Injection moulded long and short fibre PP". *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 33(12), 1641-1652.
- Trache, D., Donnot, A., Khimeche, K., Benelmir, R., and Brosse, N. (2014). "Physico-chemical properties and thermal stability of microcrystalline cellulose isolated from Alfa fibres". *Carbohydrate polymers*, 104, 223-230.
- Tractinsky, N. (1997). "Aesthetics and apparent usability: empirically assessing cultural and methodological issues". *Proceedings of the ACM SIGCHI Conference on Human factors in computing systems*. ACM. pp. 115-122.

- Tractinsky, N., Katz, A. S., and Ikar, D. (2000). "What is beautiful is usable". *Interacting with Computers*, 13(2), 127-145.
- Tractinsky, N., and Zmiri, D. (2006). "Exploring attributes of skins as potential antecedents of emotion in HCI". *Aesthetic computing*, 405-422.
- Turrado, J., Saucedo, A. R., Ramos, J., and Reynoso, M. L. (2008). "Comportamiento de la Fibra de Celulosa Reciclada en el Proceso de Hidratación". *Información tecnológica*, 19(5), 129-136.
- Vallejos, M. E. (2006). "Aprovechamiento integral del Cannabis sativa como material de refuerzo/carga del polipropileno". in: *Departament d'Enginyeria Química, Agrària i Tecnologia Agroalimentària*, Universitat de Girona. Girona.
- Vallejos, M. E., Espinach, F. X., Julian, F., Torres, L., Vilaseca, F., and Mutje, P. (2012). "Micromechanics of hemp strands in polypropylene composites". *Composites Science and Technology*, 72(10), 1209-1213.
- Vallejos, M. E., Morera, F. V., and González, J. A. M. (2006). "Aprovechamiento integral del Cannabis sativa como material de refuerzo/carga del polipropileno". Universitat de Girona.
- Venkateshappa, S. C., Bennehalli, B., Kenchappa, M. G., and Ranganagowda, R. P. G. (2010). "Flexural behaviour of areca fibers composites". *Bioresources*, 5(3), 1846-1858.
- Vilaseca, F., Valadez-Gonzalez, A., Herrera-Franco, P. J., Angels Pelach, M., Pere Lopez, J., and Mutje, P. (2010). "Biocomposites from abaca strands and polypropylene. Part I: Evaluation of the tensile properties". *Bioresource technology*, 101(1), 387-395.
- Wainwright, S. A. (1982). *"Mechanical design in organisms"*. Princeton University Press.
- Walker, G. H., Stanton, N. A., Salmon, P. M., and Jenkins, D. P. (2014). "Human performance under two different command and control paradigms". *Applied Ergonomics*, 45(3), 706-713.
- Wirawan, R., Sapuan, S. M., Abdan, K., and Yunus, R. (2011). "Tensile And Impact Properties of Sugarcane Bagasse/Poly (Vinyl Chloride) Composites". in: *Composite Science and Technology, Pts 1 and 2*, (Eds.) S.M. Sapuan, F. Mustapha, D.L. Majid, Z. Leman, A.H.M. Ariff, M.K.A. Ariffin, M.Y.M. Zuhri, M.R. Ishak, J. Sahari, Vol. 471-472, Trans Tech Publications Ltd. Stafa-Zurich, pp. 167-172.
- Won, J. M., and Ahmed, A. (2004). "Corn stalk as a raw material for papermaking". *58th Appita Annual Conference and Exhibition Incorporating the Pan Pacific Conference: Canberra, Australia 19-21 April 2004 Proceedings*. Appita Inc. pp. 5.

- Xu, W. (2014). "Enhanced ergonomics approaches for product design: a user experience ecosystem perspective and case studies". *Ergonomics*, 57(1), 34-51.
- Young, R. A. (1997). "Utilization of natural fibers: characterization, modification and applications". *Lognocellulosic-Plastic Composites*. São Paulo: USP & UNESP, 1-21.
- Yousif, B. F., Shalwan, A., Chin, C. W., and Ming, K. C. (2012). "Flexural properties of treated and untreated kenaf/epoxy composites". *Materials & Design*, 40, 378-385.
- Zabihzadeh, S. M., Ebrahimi, G., and Enayati, A. A. (2011). "Effect of Compatibilizer on Mechanical, Morphological, and Thermal Properties of Chemimechanical Pulp-reinforced PP Composites". *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 24(2), 221-231.
- Zabihzadeh, S. M., Omidvar, A., Marandi, M. A. B., Dastoorian, F., and Mirmehdi, S. M. (2011). "Effect of filler loading on physical and flexural properties of rapeseed stem/pp composites". *Bioresources*, 6(2), 1475-1483.
- Zwicky, F., and Zwicky, F. (1969). "Discovery, invention, research through the morphological approach".