

**MATERIALES COMPUESTOS A PARTIR DE
FILAMENTOS NATURALES Y MATRIZ PLÁSTICA
BIOBASADA, Y SUS POSIBLES APLICACIONES
TECNOLÓGICAS**

Faust Séculi



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

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

Esta obra está bajo una licencia Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-
CompartirIgual

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



TESIS DOCTORAL

MATERIALES COMPUESTOS A PARTIR DE FILAMENTOS NATURALES Y MATRIZ
PLÁSTICA BIOBASADA, Y SUS POSIBLES APLICACIONES TECNOLÓGICAS

FAUST SÉCULI DIAZ

2023



TESIS DOCTORAL

MATERIALES COMPUESTOS A PARTIR DE FILAMENTOS NATURALES Y MATRIZ
PLÁSTICA BIOBASADA, Y SUS POSIBLES APLICACIONES TECNOLÓGICAS

FAUST SÉCULI I DIAZ

2023

PROGRAMA DE DOCTORADO EN TECNOLOGÍA

Dirigida por: Fernando Julián Pérez

Joaquim Agustí Tarrés Farrés

Tutor: Pere Mutjé Pujol

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

Girona, 28 de juny de 2023

Informe de direcció de tesi doctoral

A qui correspongui,

El Dr. Fernando Julián Pérez, professor de la Universitat de Girona en el departament d'Organització, Gestió Empresarial i Disseny del Producte i el Dr. Quim Tarrés Farrés, professor de la Universitat de Girona en el departament de Enginyeria Química Agrària i Tecnologia Agroalimentària i membres del Grup de Recerca Laboratori de Materials Sostenibles i Disseny de Producte (LEPAMAP-PRODIS).

Fem constar:

Que som els directors de la tesi doctoral del Sr. Faust Seculi Díaz, titulada "Materiales compuestos a partir de filamentos naturales y matriz plastica biobasada, y sus posibles aplicaciones tecnológicas". Així com, que la present tesi ha estat elaborada com a compendi d'articles, degut a la valuosa aportació en el camp dels materials compòsits dels resultats que se'n deriven. Prova d'això és la publicació de tres articles en revistes indexades de primer quartil i un quart en revisió, tal i com es detalla a continuació. Per altre banda, la aportació del doctorand en la consecució dels objectius de la investigació i en la elaboració d'aquestes publicacions ha esdevingut fonamental.

1. Seculi, F., Espinach, F.X., Julián, F., Delgado-Aguilar, M., Mutjé, P., Tarrés, Q. (2022). "Evaluation of the Strength of the Interface for Abaca Fiber Reinforced Hdpe and Biope Composite Materials, and Its Influence over Tensile Properties" *Polymers*, 14, 5412. **Article publicat.**
Factor de impacte 2022: 5, posició 16 de 86 en Polymer Science, 1er Quartil.
2. Seculi, F., Espinach, F.X., Julián, F., Delgado-Aguilar, M., Mutjé, P., Tarrés, Q. (2023). "Comparative Evaluation of the Stiffness of Abaca-Fiber-Reinforced Bio-Polyethylene and High Density Polyethylene Composites" *Polymers*, 15, 1096. **Article publicat.**
Factor de impacte 2022: 5, posició 16 de 86 en Polymer Science, 1er Quartil.
3. Seculi, F., Espinach, F.X., Julián, F., Delgado-Aguilar, M., Mutjé, P., Tarrés, Q. (2023). "Evaluation of the Interface Strength in the Abaca-Fiber-Reinforced Bio-Polyethylene Composites" *Polymers*, 15, 2686. **Article publicat.**
Factor de impacte 2022: 5, posició 16 de 86 en Polymer Science, 1er Quartil.
4. Seculi, F., Espinach, F.X., Julián, F., Llorens, J., Mutjé, P., Tarrés, Q. "Evaluation of micromechanics strategies to obtain the intrinsic flexural strength of abaca fibers as Bio polyethylene reinforcement from the flexural and tensile strength of the composites" *Materials*. **Article en revisió.**
Factor de impacte 2022: 3.4, posició 20 de 78 en Metallurgy & Metallurgical Engineering, 2n Quartil.

Per tot això sol·licitem s'accepti aquesta tesi doctoral en format compendi de publicacions.

Dr. Fernando Julián

Dr. Quim Tarrés

Agraïments

Primerament voldria agrair al meu director de la tesi el Dr. Fernando Julián Pérez per la seva bona disposició i tutela en la direcció i seguiment d'aquesta tesi.

Al meu director Joaquim Tarrés i Farrés agrair-li la seva dedicació y orientació tots aquests anys, que m'han ajudat a completar aquesta tesis de forma profitosa i satisfactòria.

Tanmateix, vull agrair al meu tutor Pere Mutjé i Pujol el seu suport, impuls i experiència transmesa en el camp de la investigació.

Agrair a la Universitat de Girona la oportunitat de realitzar aquesta tesis en aquesta institució en la que vaig estudiar fa uns anys i ara hi treballa.

També vull donar les gràcies a tots les companyes i companys del grup LEPAMAP-PRODIS. M'han permès desenvolupar aquesta tesis sota la seva coordinació i supervisió de la forma més natural y senzilla possible. Han fet possible que jo pogués tirar endavant les meves tasques investigadores gràcies a la feina realitzada durant la part experimental d'aquest treball. I tot això envoltat d'un bon ambient de treball.

Sens falta, agrair als meus companys de departament EGE, en Xavier Espinach, Manel Alcalà i Lluís Albó pel seu suport incondicional y pels ànims que m'han transmès tots aquests anys.

Per últim, agrair a la meva família, a la meva parella i a les meves amistats la paciència i el recolzament que han mostrat durant tot aquest temps. Gràcies a tots ells he pogut finalitzar feliçment aquesta tesi.

Artículos que componen la presente tesis

La presente tesis está compuesta por los siguientes artículos:

1. Faust Seculi, Francesc X. Espinach, Fernando Julián , Marc Delgado-Aguilar, Pere Mutjé and Quim Tarrés (2022). "Evaluation of the Strength of the Interface for Abaca Fiber Reinforced Hdpe and Biope Composite Materials, and Its Influence over Tensile Properties" *polymers*, 14,5412. **Artículo publicado.**
Factor de impacto 2022: 5, posición 16 de 86 en Polymer Science, 1r Cuartil.
2. Faust Seculi, Francesc X. Espinach, Fernando Julián , Marc Delgado-Aguilar, Pere Mutjé and Quim Tarrés (2023). "Comparative Evaluation of the Stiffness of Abaca-Fiber-Reinforced Bio-Polyethylene and High Density Polyethylene Composites" *polymers*, 15,1096. **Artículo publicado.**
Factor de impacto 2022: 5, posición 16 de 86 en Polymer Science, 1r Cuartil.
3. Faust Seculi, Francesc X. Espinach, Fernando Julián, Marc Delgado-Aguilar, Pere Mutjé and Quim Tarrés (2023). "Evaluation of the Interface Strength in the Abaca-Fiber-Reinforced Bio-Polyethylene Composites" *polymers*, 15, 2686. **Artículo publicado.**
Factor de impacto 2022: 5, posición 16 de 86 en Polymer Science, 1r Cuartil.
4. Faust Seculi , Francesc X. Espinach, Fernando Julián, Joan Llorens, Pere Mutjé and Quim Tarrés (2023). "Evaluation of micromechanics strategies to obtain the intrinsic flexural strength of abaca fibers as Bio polyethylene reinforcement from the flexural and tensile strength of the composites" *Materials*. **Artículo en revisión.**
Factor de impacto 2022: 3.4, posición 20 de 78 en Metallurgy & Metallurgical Engineering, 2o Cuartil.

El autor de esta tesis contribuyó a los artículos anexos de la siguiente manera:

Artículo 1

Se encargó de producir los diferentes materiales compuestos para el estudio de la interfase entre fibra de abacá y las matrices de biopolietileno y polietileno de alta densidad. Realizó la evaluación del efecto del agente de acoplamiento (MAPE) sobre la interacción fibra-matriz, en los diferentes porcentajes de contenido. Efectuó la caracterización química y mecánica de la fibra de abacá. Realizó las extracciones de las fibras para realizar los ensayos morfológicos. Diseñó los experimentos y evaluó los resultados. Se encargó de realizar las probetas normalizadas de los materiales compuestos con distintos porcentajes de MAPE para realizar los ensayos de resistencia a tracción. Evaluó la contribución de las fases a la resistencia a tracción del compuesto. Aplicó modelos micromecánicos para determinar los valores de módulo de Young mediante la ecuación de Hirsch, y los valores de la resistencia intrínseca de las fibras. Escribió el trabajo con los otros autores.

Artículo 2

Realizó las probetas normalizadas de los materiales compuestos con matrices de biopolietileno y polietileno de alta densidad con distintos porcentajes de fibra de abacá para realizar los ensayos de resistencia a tracción. Evaluó la contribución de las fases al módulo de Young del compuesto. Aplicó modelos micromecánicos para determinar los valores de módulo de Young y los valores de la resistencia intrínseca de las fibras mediante la ecuación de Hirsch y los modelos de Cox y Krenchel. Escribió el trabajo con los otros autores.

Artículo 3

Efectuó la producción de los materiales compuestos en base polietileno de alta densidad y fibras de vidrio y obtención de las probetas normalizadas con distintos porcentajes de fibra de vidrio para la realización de los ensayos a resistencia a tracción. Realizó la comparación de resultados de estos compuestos con los de BioPE reforzados con abacá. Mediante modelos de micromecánica calculó las resistencias intrínsecas de la matriz, la contribución de las fibras y los factores de orientación y longitud. Lo resolvió con el uso de la ecuación de Kelly y Tyson y del modelo de arrastre por cortante de Cox. Escribió el trabajo con los otros autores.

Artículo 4

Realizó los ensayos para la determinación de la resistencia a flexión de los materiales compuestos en base BioPE y refuerzo de abacá, con distintos porcentajes de refuerzo y de agente de acoplamiento. Evaluó los resultados obtenidos. Aplicó los modelos de micromecánica de la ecuación de Hirsch, el planteamiento de Hashemi y de contribución de fases para determinar la resistencia intrínseca a flexión de las fibras. Analizó los resultados obtenidos. Escribió el trabajo con los otros autores.

Abreviaturas

Δl	Incremento de longitud (mm)
ΔH_m	Entalpía de fusión del polímero (J)
$\Delta H_m^{100\%}$	Calor de fusión del polímero 100% cristalino (J)
α	Ángulo medio de orientación (°)
α_0	Ángulo límite (°)
β	Módulo de Weibull
β	Factor adimensional de Cox
β	Factor de la eficiencia de transmisión de esfuerzos entre fibra y matriz
χ_1	Factor de orientación
χ_2	Factor de interfase y longitud
δ	Deflexión de la probeta (mm)
γ	Concentración de tensión en el extremo de las fibras (MPa)
ε	Deformación (%)
ε_f^C	Deformación máxima a flexión (%)
ε_t^C	Deformación máxima a tracción (%)
$\sum w_{fm}$	Energía disipada debido a diferentes interacciones entre fibra y matriz (J)
ξ_1	Factor de refuerzo
ξ_t	Factor de refuerzo
η	Resistencia característica de la fibra (MPa)
η_e	Factor de eficiencia
η_l	Factor de eficiencia de longitud
η_o	Factor de eficiencia de orientación
ρ^c	Densidad del material compuesto de fracción másica w^F ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
ρ^f	Densidad de la fibra ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
ρ^m	Densidad de la matriz ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
σ	Esfuerzo (MPa)
σ	Resistencia a tracción intrínseca (MPa)
σ_F	Resistencia máxima a flexión (MPa)
σ_f^C	Resistencia máxima a flexión del material compuesto (MPa)
σ_f^F	Resistencia máxima a flexión de la fibra (MPa)
σ_f^M	Resistencia a flexión de la matriz (valor experimental) (MPa)
σ_f^{m*}	Resistencia a flexión de la matriz en el punto de deformación máxima del material compuesto (MPa)
σ_t^C	Resistencia máxima del material compuesto (MPa)
σ_t^F	Resistencia máxima de la fibra (MPa)
σ_t^M	Resistencia a tracción de la matriz (valor experimental) (MPa)
σ_t^{m*}	Resistencia de la matriz en el punto de deformación máxima del material compuesto (MPa)
τ	tensión interfacial (MPa)
ν	coeficiente de Poisson

3D	Tres dimensiones
AF	Fibra de abacá
AFM	Microscopia de fuerza atómica
ANOVA	Análisis de la Varianza
ASTM	American Society for Testing and Materials
BioPE	Polietileno biobasado
CAD	Diseño asistido por ordenador
CE	Comunidad Europea
CEE	Comunidad Económica Europea
CH ₄	Metano
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
CPE	Contratación pública ecológica
<i>D</i>	Deformación (mm)
<i>D</i>	Coefficiente de difusión (m ² /s)
<i>d</i>	Espesor de la probeta (mm)
<i>D_F</i>	Diámetro de la fibra (μm)
<i>E</i>	Módulo de Young (GPa)
<i>E¹¹</i>	Módulo longitudinal (GPa)
<i>E²²</i>	Módulo transversal (GPa)
<i>E_F</i>	Módulo elástico a flexión (GPa)
<i>E_f^C</i>	Módulo del material compuesto a flexión (GPa)
<i>E_f^F</i>	Módulo del refuerzo a flexión (GPa)
<i>E_f^M</i>	Módulo de la matriz a flexión (GPa)
<i>E_t^C</i>	Módulo de Young del material compuesto (GPa)
<i>E_t^F</i>	Módulo de Young intrínseco de la fibra (GPa)
<i>E_t^M</i>	Módulo de Young de la matriz (GPa)
ECHA	Agencia Europea de Sustancias y Mezclas Químicas
EcoAP	Plan de Acción sobre Ecoinnovación
EEUU	Estados Unidos
EMAS	Sistema Europeo de gestión y Auditoría Medioambientales
EN	Normas Europeas
<i>F</i>	Fuerza máxima del ensayo (N)
<i>f</i>	Frecuencia (Hz)
<i>FFMF</i>	Factor de Módulo a Flexión de la Fibra
<i>FFSF</i>	Factor de Resistencia Flexión de la Fibra
<i>FTMF</i>	Factor de Módulo de Tracción de la Fibra
<i>FTSF</i>	Factor de Resistencia Tracción de la Fibra
<i>f_c</i>	Factor de eficacia a tracción
<i>f_f^F</i>	Factor de acoplamiento a flexión
<i>f_p</i>	Parámetro de orientación
FTIR	Espectrofotómetro de transformada de Fourier

{ Materiales compuestos a partir de filamentos naturales y matriz plástica biobasada, y sus posibles aplicaciones tecnológicas }

G_M	Módulo de cizalla de la matriz (GPa)
GF	Glass fiber (fibra de vidrio)
h	Espesor de la probeta (mm)
H_{12}	Función de transferencia entre el micrófono 1 y 2 (delante de la probeta)
H_{34}	Función de transferencia entre el micrófono 3 y 4 (detrás de la probeta)
H_t	Relación entre los auto espectros
HDPE	Polietileno de alta densidad
HPAEC	Procedimiento cromatográfico de intercambio aniónico de alto rendimiento
HTP	Halpin Tsai Pagano
I+D	Innovación más desarrollo
ISO	International Organization for Standardization
JCR	Journal Citation Reports (factor de impacto)
k	Constante de Fick
L	Distancia entre los puntos de apoyo de la probeta (mm)
L	Espesor de la probeta (mm)
L_C	Longitud del material compuesto (mm)
L_F	Longitud media de las fibras (mm)
l_i	Longitud inicial de la probeta (mm)
LCA	Análisis del ciclo de vida
LEPAMAP	Laboratorio de Ingeniería Papelera y Materiales Polímeros
MAH-PP	Polipropileno modificado con anhídrido maleico
MAPE	Polietileno modificado con anhídrido maleico
M_t	Porcentaje de absorción de agua (%)
M_∞	Masa de agua porcentual en estado de equilibrio de absorción (%)
m_0	Masa de la probeta en seco (tiempo inicial del ensayo) (g)
m_t	Masa de la probeta en un tiempo t del ensayo (g)
mRom	Regla de las mezclas modificada
n	Constante de Fick
NaOH	Hidróxido de sodio
N_2O	Óxido nitroso
P_2^*	Conjugado complejo de la presión acústica compleja medida por el micrófono 2° (dB)
P_4^*	Conjugado complejo de la presión acústica compleja medida por el micrófono 4° (dB)
P_F	Factor de empaquetamiento de la fibra
P_f	Probabilidad de fallo bajo tensión
P_i	Presión compleja acústica en el punto i (dB)
PIB	Producto Interior Bruto
PLA	Ácido poli-láctico
PP	Polipropileno
PRODIS	Grup de Recerca de Disseny Industrial i Desenvolupament del Producte
PVC	Policloruro de vinilo
R	Compuesto de máxima fuerza

R^*	Compuesto de máxima fuerza
R^F	Radio de las fibras (μm)
Rom	Regla de las mezclas
s	Distancia entre los micrófonos (mm)
S_d	Espectro automático del segundo tubo de impedancia
S_u	Espectro automático del primer tubo de impedancia
S.A.	Sociedad Anónima
SEM	Microscopio electrónico de barrido
t	Tiempo de exposición (s)
TL	Pérdida de transmisión (dB)
UK	Reino Unido
UE	Unión Europea
UNE	Asociación Española de Normalización
USA	Estados Unidos de América
V^F	Fracción volumétrica
w	Energía absorbida por el compuesto (kJ/m^2)
w	Ancho de la probeta (mm)
w_f	Energía absorbida por el refuerzo (kJ/m^2)
w_i	Energía consumida al inicio de la fisura (kJ/m^2)
w_m	Energía absorbida por la matriz (kJ/m^2)
w^F	Fracción másica de la fibra (%)
w^m	Fracción másica de la matriz (%)
wt %	Porcentaje por peso (%)
X	Contribuciones de las fibras subcríticas (%)
X_c	Grado de cristalinidad (%)
Y	Contribuciones de las fibras de longitud supercríticas (%)
Z	Contribuciones de la matriz (%)

Índice

1. INTRODUCCIÓN Y ESTADO DEL ARTE	1
1.1. <i>Antecedentes</i>	3
1.1.1. Introducción	3
1.1.2. LEPAMAP-PRODIS	4
1.1.3. Políticas de la Unión Europea	6
1.1.4. ECHA (Agencia Europea de Sustancias y Mezclas Químicas)	11
1.2. <i>Estado del arte</i>	12
1.2.1. Introducción	12
1.2.2. Materiales	14
1.2.3. Conclusiones y resultados encontrados	42
1.2.4. Diseño del producto	43
2. OBJETIVOS	47
2.1. <i>Objetivo principal</i>	49
2.2. <i>Objetivos secundarios</i>	49
3. METODOLOGIA	51
3.1. <i>Materiales</i>	51
3.1.1. Abacá	51
3.1.2. Fibra de Vidrio	51
3.1.3. Matriz polimérica	51
3.1.4. Agente de acoplamiento	52
3.2. <i>Metodología</i>	52
3.2.1. Caracterización del abacá	52
3.2.2. Elaboración del material compuesto	54
3.2.3. Caracterización del material compuesto	55
3.3. <i>Modelos de Micromecánica</i>	63
3.3.1. Modelos para la resistencia a tracción	64
3.3.2. Modelos para la resistencia a flexión	70
3.4. <i>Simulaciones</i>	73
3.5. <i>Diseño del producto</i>	74
3.5.1. Características del material	74
3.5.2. Diseño industrial	74
3.5.3. Ingeniería del producto	75
3.5.4. LCA	77
4. RESULTADOS	79
4.1. <i>Artículo I</i>	79
4.2. <i>Artículo II</i>	101
4.3. <i>Artículo III</i>	119
4.4. <i>Artículo IV</i>	155
4.5. <i>Artículos en preparación</i>	179
4.5.1. Artículo V	179
4.5.2. Artículo VI	180
4.5.3. Artículo VII	182
4.5.4. Artículo VIII	183

4.5.5. Artículo IX.....	184
5. DISCUSIÓN GENERAL DE LOS RESULTADOS	189
5.1. Impacto del agente de acoplamiento a las propiedades a tracción.....	189
5.2. Impacto del contenido del refuerzo a las propiedades a tracción.....	192
5.3. Análisis de micromecánica a tracción	194
5.4. Propiedades a tracción del material compuesto con 8 wt% de MAPE.....	195
5.5. Contribución de las “fases” al módulo de Young del material compuesto.....	198
5.6. Comparación de las propiedades a tracción con un compuesto de fibra de vidrio en base HDPE.....	200
5.7. Modelos de micromecánica.....	202
5.8. Impacto del agente de acoplamiento a las propiedades a flexión	205
5.9. Impacto de la fibra a las propiedades a flexión.....	206
5.10. Análisis de micromecánica a flexión	209
5.11. Propiedades del módulo a flexión del material compuesto.....	210
5.12. Propiedades de resistencia a impacto y absorción de agua.....	211
5.13. Propiedades térmicas y de aislamiento térmico	211
5.14. Propiedades acústicas	212
5.15. Modelado de producto y análisis ambiental preliminar	212
6. CONCLUSIONES	215
7. BIBLIOGRAFIA	219

Índice de figuras

Figura 1. Datos producción científica LEPAMAP-PRODIS (2015-2023).....	5
Figura 2. Emisiones de CO ₂ de las mayores economías mundiales (1990-2019) [44].....	13
Figura 3. Emisiones de CO ₂ anuales por sectores (1970-2019) [44].....	13
Figura 4. Clasificación de los materiales compuestos [52].....	15
Figura 5. Clasificación de las fibras naturales [66].....	18
Figura 6. Detalle de la organización estructural de las fibras vegetales [72].....	18
Figura 7. Estructura química de los tres principales constituyentes de las fibras naturales [73] 19	
Figura 8. Planta de Abacá (<i>Musa textilis</i>).....	21
Figura 9. Microestructura del abacá (a) vista transversal (b) lumen en la pared celular [92].....	22
Figura 10. Detalle de la superficie de la fibra de abacá [87].....	23
Figura 11. Tipos de matrices poliméricas [95].....	23
Figura 12. Tipos de matrices poliméricas [98].....	26
Figura 13. Diagrama de la obtención del etileno vía deshidratación [101].....	26
Figura 14. Diagrama de la obtención del etileno vía biomasa agrícola [101].....	27
Figura 15. Resistencia a tracción de polipropileno reforzado con fibras naturales [163].....	40
Figura 16. Resistencia a flexión de polipropileno reforzado con fibras naturales [163].....	41
Figura 17. Resistencia a impacto de polipropileno reforzado con fibras naturales [163].....	41
Figura 18. Descripción del ciclo de vida de un proyecto sobre un nuevo material biodegradable [183].....	43
Figura 19. Ejemplo del paso de esbozo inicial a creación del producto en 3D [185].....	45
Figura 20. Ejemplo de cálculos estáticos realizados en una silla modelada en 3D [186].....	46
Figura 21. Imagen de abacá suministrada por CELESA.....	51
Figura 22. Mezclador cinético intensivo G5S Gelimat de Draiswerke.....	54
Figura 23. Mezclador de fusión intensivo Brabender Plastograph.....	54
Figura 24. Inyectora de Meteor 40.....	55
Figura 25. Representación del ensayo a tracción [195].....	56
Figura 26. Representación del ensayo a flexión.....	57
Figura 27. Representación del ensayo a impacto [196].....	59
Figura 28. Representación del ensayo de caracterización acústica mediante tubos de impedancia [203].....	62
Figura 29. Gaveta apilable de PE.....	74
Figura 30. Esbozos de diferentes detalles de la gaveta.....	75
Figura 31. Propuesta final de gaveta en modelado 3D.....	75
Figura 32. Resultado del análisis de von Mises a la carga aplicada.....	76
Figura 33. Resultado de la deformación provocada por la carga aplicada.....	77
Figura 34. Resultado del factor de seguridad a la carga aplicada.....	77
Figura 35. Perfiles de absorción de agua de los biocompuestos de fibras de abacá y biopolietileno.....	181
Figura 36. Estudio cinético en condiciones de inmersión de los biocompuestos de fibras de abacá y biopolietileno.....	181

<i>Figura 37. Curvas de TGA de los biocompuestos producidos.....</i>	<i>182</i>
<i>Figura 38. Evolución del modulo elastico en función del contenido en fibras de abacá.</i>	<i>182</i>
<i>Figura 39. Imagen de la probeta de ensayo</i>	<i>183</i>
<i>Figura 40. Resultados del ensayo de transmisión de sonido a distintas frecuencias.....</i>	<i>183</i>
<i>Figura 41. Modelo 3D de la caja industrial estudiada.</i>	<i>184</i>
<i>Figura 42. Propiedades del material.</i>	<i>184</i>
<i>Figura 43. Condiciones de contorno.</i>	<i>185</i>
<i>Figura 44. Mapa de esfuerzos de von Mises.</i>	<i>185</i>
<i>Figura 45. Mapa de desplazamientos para los distintos biocompuestos evaluados.</i>	<i>186</i>
<i>Figura 46. Analisis preliminar de la huella de carbono.</i>	<i>187</i>
<i>Figura 47. Analisis preliminar del consumo energetico.....</i>	<i>187</i>
<i>Figura 48. Evolución de la resistencia máxima a tracción en función del contenido de MAPE en matriz HDPE.....</i>	<i>189</i>
<i>Figura 49. Evolución de la resistencia máxima a tracción en función del contenido de MAPE en matriz BioPE.....</i>	<i>190</i>
<i>Figura 50. Evolución del Módulo de Young en función del contenido de MAPE en matriz HDPE</i>	<i>190</i>
<i>Figura 51. Evolución del Módulo de Young en función del contenido de MAPE en matriz BioPE</i>	<i>191</i>
<i>Figura 52. Evolución de la Deformación a rotura en función del contenido de MAPE en matriz HDPE.....</i>	<i>191</i>
<i>Figura 53. Evolución de la Deformación a rotura en función del contenido de MAPE en matriz BioPE.....</i>	<i>192</i>
<i>Figura 54. Contribución de la fibra de abacá al módulo de Young del material compuesto de HDPE y BioPE según el contenido de MAPE.....</i>	<i>193</i>
<i>Figura 55. Contribución de la fibra de abacá a la resistencia a tracción del material compuesto de HDPE y BioPE según el contenido de MAPE.....</i>	<i>193</i>
<i>Figura 56. Contribución de la matriz a la resistencia a tracción del material compuesto de HDPE y BioPE según el contenido de MAPE.....</i>	<i>194</i>
<i>Figura 57. Evolución de la resistencia máxima a tracción en función del contenido de fibra de abacá.....</i>	<i>196</i>
<i>Figura 58. Evolución del Módulo de Young en función del contenido de fibra de abacá</i>	<i>197</i>
<i>Figura 59. Evolución de la Deformación a rotura en función del contenido de fibra de abacá</i>	<i>197</i>
<i>Figura 60. Contribución de la fase de refuerzo al módulo de Young de los compuestos en base HDPE y BioPE.....</i>	<i>198</i>
<i>Figura 61. Módulo de Young intrínseco de las fibras de abacá de los compuestos en base HDPE y BioPE, mediante modelos de micromecánica.....</i>	<i>200</i>
<i>Figura 62. Comparación entre la resistencia a tracción del compuesto de fibra de abacá en base BioPE y el compuesto de fibra de vidrio en base HDPE</i>	<i>201</i>
<i>Figura 63. Contribución de las fibras a la resistencia a la tracción del compuesto en relación a la fracción de volumen</i>	<i>203</i>
<i>Figura 64. Contribución de la matriz (Z), y de las fibras subcríticas (X') y supercríticas (Y') a la resistencia a tracción el compuesto en relación al contenido de fibras de abacá.....</i>	<i>204</i>
<i>Figura 65. Evolución de la resistencia máxima a flexión en función del contenido de MAPE en matriz BioPE.....</i>	<i>205</i>

Figura 66. Evolución de la Deformación a flexión en función del contenido de MAPE en matriz BioPE..... 206

Figura 67. Evolución de la resistencia máxima a flexión en función del contenido de fibra en matriz BioPE..... 207

Figura 68. Evolución de la Deformación a flexión en función del contenido de fibra en matriz BioPE..... 207

Figura 69. Curva Resistencia a flexión – deformación a rotura. Evolución de la contribución de la matriz a la resistencia a flexión del compuesto..... 208

Figura 70. Contribución de la matriz y el refuerzo en la resistencia a flexión del compuesto de BioPE en diferentes contenidos 208

Figura 71. Efecto del contenido de MAPE en la resistencia a flexión intrínseca, de acuerdo al método de los tres modelos 209

Figura 72. Efecto del contenido de abacá en la resistencia a flexión intrínseca, de acuerdo al método de los tres modelos 210

Índice de tablas

<i>Tabla 1. Composición química de las fibras vegetales no madereras más usadas [76]</i>	19
<i>Tabla 2. Propiedades mecánicas a tracción de las fibras vegetales no madereras más usadas [77]</i>	20
<i>Tabla 3. Propiedades mecánicas a tracción y flexión de las matrices más usadas [77]</i>	24
<i>Tabla 4. Ventajas y desventajas de los procedimientos de fabricación [77]</i>	30
<i>Tabla 5. Propiedades mecánicas de materiales compuesto de abacá y matriz polimérica [171]</i>	39
<i>Tabla 6. Evolución del módulo a flexión de los biocompuestos de fibras de abacá y biopolietileno en función del porcentaje de agente de acoplamiento.</i>	179
<i>Tabla 7. Evolución del módulo a flexión de los biocompuestos en función del contenido de fibra de abacá</i>	179
<i>Tabla 8. Resolución del modelo de Hirsch para los biocompuestos de fibras de abacá y biopolietileno</i>	179
<i>Tabla 9. Resolución del modelo de Halpin-Tsai para los biocompuestos de fibras de abacá y biopolietileno</i>	180
<i>Tabla 10. Evolución de la resistencia al impacto de los biocompuestos de fibras de abacá y biopolietileno en función del contenido de MAPE.</i>	180
<i>Tabla 11. Evolución de la resistencia al impacto de los biocompuestos de fibras de abacá y biopolietileno en función del contenido de fibras</i>	180
<i>Tabla 12. Valores de los parámetros cinéticos k y n de los biocompuestos de fibras de abacá y biopolietileno</i>	182
<i>Tabla 13. Influencia del agente de acoplamiento en las propiedades intrínsecas a tensión del compuesto con 30 wt% de abacá</i>	195
<i>Tabla 14. Influencia del contenido de fibra de abacá sobre la resistencia a la tracción, el módulo de Young y la deformación a rotura, en materiales compuestos con un contenido de MAPE del 8 wt%.</i>	196
<i>Tabla 15. Influencia del contenido de fibra de abacá sobre el módulo de Young intrínseco, en materiales compuestos con un contenido de MAPE del 8 wt%.</i>	199
<i>Tabla 16. Resistencia a tracción, Módulo de Young y deformación a rotura del compuesto de BioPE reforzado con fibras de abacá en relación al contenido de refuerzo y de agente de acoplamiento</i>	200
<i>Tabla 17. Resistencia a tracción, Módulo de Young y deformación a rotura del compuesto de HDPE reforzado con fibras de vidrio en relación al contenido de refuerzo</i>	201
<i>Tabla 18. Parámetros usados en el modelo de micromecánica del compuesto de BioPE reforzado con fibras de abacá</i>	202
<i>Tabla 19. Resistencia a tracción intrínseca de las fibras de abacá según el modelo Kelly y Tyson</i>	204

Resum

En aquests temps en què s'ha aguditzat el problema del canvi climàtic que pateix el planeta Terra, esdevé molt important trobar solucions que redueixin considerablement les causes que el provoquen o fins i tot les elimini.

Dins del conjunt de solucions, que es duen a terme des de fa uns anys, es troba la producció de materials compostos respectuosos amb el medi ambient. Materials que aconsegueixen equiparar-se a nivell de propietats i característiques als existents, que es basen majoritàriament en derivats del petroli o altres materials poc ecològics.

En aquesta tesi s'han obtingut materials dos tipus de compostos biobasats, uns de formats per unes fibres naturals de reforç d'abacà i per una matriu plàstica de polietilè d'alta densitat (HDPE), i uns altres materials compostos biobasats formats per unes fibres naturals de reforç d'abacà i per una matriu plàstica de bio polietilè (BioPE).

S'han formulat materials compostos amb un contingut de fibra d'abacà que varien del 20% al 50% en pes. Aquesta formulació també s'ha fet afegint un agent d'acoblament, en un rang de contingut de 2 al 10% en pes. Aquest agent d'acoblament és necessari per garantir una unió correcta entre fases, ja que les fibres naturals són de naturalesa hidròfila i les matrius plàstiques són de naturalesa hidrofòbica. La naturalesa de totes dues fases resulta en una incompatibilitat que provoca una pèrdua en les capacitats mecàniques del material compost.

Els materials compostos creats s'han analitzat per determinar-ne les propietats mecàniques, tèrmiques, acústiques i de cicle de vida, comparant ambdós compostos i comparant els compostos amb i sense l'agent d'acoblament anhídrid maleic (MAPE).

Els resultats obtinguts de les propietats a tracció mostren com l'addició de les fibres d'abacà milloren les propietats de la matriu. I s'obtenen resultats lleugerament superiors en resistència a tracció en afegir l'agent d'acoblament. Entre les dues matrius usades, la de BioPE mostra uns valors lleugerament superiors a l'HDPE. Pel que fa a la deformació a tracció, els valors dels materials compostos són pitjors que els de les matrius, encara que l'increment del contingut de fibra resulta en una millora de la capacitat de deformació, sense arribar a les capacitats de la matriu sola. A l'anàlisi del mòdul de Young del material compost s'aprecia com millora substancialment en anar incrementant el contingut de fibra d'abacà en comparació a la matriu sola, però l'addició del MAPE té molt poca influència en la millora o empitjorament dels valors.

En analitzar els resultats de les propietats a flexió, s'observa un comportament similar a la tracció. Amb l'obtenció de valors superiors de resistència a flexió dels compostos respecte de les matrius, i amb valors lleugerament superiors amb l'addició del MAPE. El comportament de la deformació també és similar a la tracció, amb una reducció de les seves capacitats respecte a la matriu, però amb un petit increment de les propietats del compost per afegir l'agent acoblament. Per a aprofundir en l'anàlisi de les propietats mecàniques, s'han fet servir models de micromecànica per determinar les propietats intrínseques de les fases, tant en el cas de tracció com de flexió. Mitjançant aquests models es determinen els valors de resistències intrínseques, mòduls intrínsecs i els factors deficiència de les fibres i la matriu.

Queden pendents les anàlisis de les propietats del mòdul a flexió, dels resultats obtinguts als assaigs d'impacte, d'absorció d'aigua, de les propietats tèrmiques i propietats acústiques. També resta pendent l'avaluació dels resultats obtinguts del disseny d'una possible aplicació i els resultats obtinguts de la simulació 3D realitzada.

Resumen

En estos tiempos en que se ha agudizado el problema del cambio climático que sufre el planeta Tierra, se vuelve sumamente importante encontrar soluciones que reduzcan considerablemente las causas o incluso las elimine.

Dentro del conjunto de soluciones, que se llevan poniendo en marcha desde hace unos años, se encuentra la generación de materiales compuestos respetuosos con el medio ambiente. Materiales que consiguen equipararse a nivel de propiedades y características a los existentes, que están basados mayoritariamente en derivados del petróleo u otros materiales poco ecológicos.

En esta tesis se han obtenido materiales compuestos biobasados formados por unas fibras naturales de refuerzo de abacá y por una matriz plástica de polietileno de alta densidad (HDPE) y materiales compuestos biobasados formados por unas fibras naturales de refuerzo de abacá y por una matriz plástica de bio polietileno (BioPE).

Se han formulado materiales compuestos con un contenido de fibra de abacá que varían del 20 al 50% en peso. Esta formulación se ha realizado también añadiendo un agente de acoplamiento, en un rango de contenido de 2 al 10% en peso. Este agente de acoplamiento resulta necesario para garantizar una correcta unión entre fases, puesto que las fibras naturales son de naturaleza hidrófila y las matrices plásticas son de naturaleza hidrofóbica. La naturaleza de ambas fases resulta en una incompatibilidad que provoca una pérdida en las capacidades mecánicas del material compuesto.

Los materiales compuestos creados se han analizado para determinar sus propiedades mecánicas, térmicas, acústicas y de ciclo de vida, comparando ambos compuestos y comparando los compuestos con y sin el agente de acoplamiento anhídrido maleico (MAPE).

Los resultados obtenidos de las propiedades a tracción muestran como la adición de las fibras de abacá mejoran las propiedades de la matriz sola. Y se obtienen resultados ligeramente superiores en resistencia a tracción en añadir el agente de acoplamiento. Entre las dos matrices usadas, la de BioPE muestra unos valores levemente superiores al HDPE. En lo que se refiere a la deformación a tracción, los valores de los materiales compuestos son peores que los de las matrices, aunque el incremento del contenido de fibra resulta en una mejora de la capacidad de deformación, sin llegar a las capacidades de la matriz sola. En el análisis del módulo de Young del material compuesto se aprecia como mejora sustancialmente en ir incrementando el contenido de fibra de abacá en comparación a la matriz sola, pero la adición del MAPE tiene muy poca influencia en la mejora o empeoramiento de los valores.

En analizar los resultados de las propiedades a flexión se observa un comportamiento similar a la tracción. Con la obtención de valores superiores de resistencia a flexión de los compuestos respecto a las matrices, y con valores ligeramente superiores con la adición del MAPE. El comportamiento de la deformación también es similar a la tracción, con una reducción de sus capacidades respecto a la matriz, pero con un pequeño incremento de las propiedades del compuesto en añadir el agente acoplamiento.

Para profundizar en el análisis de las propiedades mecánicas, se han usado modelos de micromecánica para determinar las propiedades intrínsecas de las fases, tanto en el caso a tracción como a flexión. Mediante estos modelos se determinan los valores de resistencias intrínsecas, módulos intrínsecos y los factores de eficiencia de las fibras y la matriz.

Quedan pendiente los análisis de las propiedades del módulo a flexión, de los resultados obtenidos en los ensayos de impacto, absorción de agua, de las propiedades térmicas y propiedades acústicas. También resta pendiente la evaluación de los resultados obtenidos del diseño de una posible aplicación y los resultados obtenidos de la simulación 3D realizada.

Abstract

Nowadays the problem of climate change on planet Earth has aggravated, it has become extremely important to find solutions that considerably reduce or even eliminate its causes.

Among the set of solutions that have been underway for some years, the generation of environmentally friendly composite materials has been one of them. These materials are able to match the properties and characteristics of existing materials, which are mainly petroleum based or based on other none environmentally friendly materials.

In this thesis we have obtained bio-based composite materials formed by natural reinforcement abaca fibers and a polymer matrix of high-density polyethylene (HDPE), and bio-based composite materials formed by natural reinforcement abaca fibers and a polymer matrix of bio polyethylene (BioPE).

Composite materials have been characterised with abaca fiber content ranging from 20 to 50 wt%. This formulation has also been made by adding a coupling agent, in a content range of 2 to 10 wt%. This coupling agent is essential to ensure an appropriate bonding between phases, since natural fibres are hydrophilic in nature and plastic matrices are hydrophobic in nature. The nature of both phases results in an incompatibility that causes a loss in the mechanical capabilities of the composite material.

The composites have been analysed for their mechanical, thermal, acoustic and life cycle properties, comparing both composites and comparing the composites with and without the coupling agent maleic anhydride (MAPE).

The results obtained for tensile properties show how the addition of abaca fibers improves the properties of the matrix. Slightly higher tensile strength results are obtained with the addition of the coupling agent. Among the two matrices used, BioPE shows slightly higher values than HDPE. In terms of tensile deformation, the values of the composites are worse than those of the matrices, although the increase of the fibre content results in an improvement of the deformation capacity, without reaching the capacities of the matrix. The analysis of the Young's modulus of the composite material, shows how it improves substantially with increasing abaca fiber content compared to the matrix, but the addition of MAPE has very little influence on the improvement or worsening of the values.

When analysing the results of the flexural properties, a similar behaviour to that of the tensile properties is observed. Obtaining higher values of flexural strength of the composites with respect to the matrices, and slightly higher values with the addition of MAPE. The deformation behaviour is also similar to the tensile case, with a reduction of its capacities with respect to the matrix, but with a small increase in the properties of the composite with the addition of the coupling agent.

To further analyse the mechanical properties, micromechanics models have been used to determine the intrinsic properties of the phases, both in tensile and flexural cases. Intrinsic strengths, intrinsic modulus and efficiency factors of the fibers and the matrix are determined by means of these models.

The analysis of the properties of the flexural modulus, the results obtained in the impact tests, water absorption, thermal properties and acoustic properties are still pending. Is also pending the evaluation of the results obtained from the design of a possible application and the results obtained from the 3D simulation carried out.

1. INTRODUCCIÓN Y ESTADO DEL ARTE

En la actualidad se hace manifiesto un gran consenso entre científicos de renombre, investigadores de alta talla y especialistas medioambientales a nivel mundial en relación con el gran problema que ha generado la humanidad y que padece el planeta Tierra con la degradación, deterioro y destrucción del medio ambiente.

Han sido varias señales las que han ido apareciendo alrededor del planeta de los daños ocasionados, y que reflejan la grave e importante alteración de los ecosistemas que conforman el sistema natural.

Los motivos por lo que esto sucede desde hace décadas son varios y están bien identificados:

- la emisión de gases efecto invernadero: gases que atrapan el calor en la atmósfera y producen el calentamiento del planeta, subiendo la temperatura global en varios grados (estos gases pueden permanecer desde pocos años hasta miles) [1];
- la deforestación: la reducción de la superficie forestal en el planeta, siendo su principal responsable el ser humano con la tala de árboles descontrolada. Esto provoca que se reduzca la capacidad del planeta para capturar y almacenar CO₂, lo que supone un aumento del daño ocasionado por el efecto invernadero [2];
- la sobreexplotación [3], [4]:
 - en la agricultura: debido al abuso de recursos naturales como el agua o el suelo que provocan la desertificación del suelo y la pérdida de biodiversidad forestal y animal.
 - en la ganadería: provocando la eliminación de grandes extensiones forestales para obtener recursos (hemos visto anteriormente lo que esto conlleva) y generando grandes cantidades de purines que producen la contaminación del subsuelo y de los manantiales de agua (y hasta de las redes de agua potable).
- la explotación industrial: siendo la industria la gran responsable de las emisiones de gases de efecto invernadero, y siendo también el gran foco de generación de residuos peligrosos, realizando un alto consumo de recursos naturales y un alto consumo energético para llevar a cabo su actividad [5].
- el consumo de recursos naturales: debido a la extracción de primeras materias derivado del excesivo consumo de productos por parte de los países industrializados, provocando una alta contaminación de las zonas extractivas y la incapacidad de los ecosistemas a regenerarse [6].
- el consumo energético: el consumo de energías de origen fósil para el transporte, calefacción y generación de electricidad, provocando el acabamiento de las energías no renovables y siendo la mayor fuente de emisiones de gases de efecto invernadero [7].
- la generación de residuos: el consumo y producción lineal ha generado una alta cantidad de residuos (básicamente envases y embalajes), la mayoría de los cuales se han tratado con el proceso de incineración, provocando

contaminación, deterioro del ecosistema, emisiones de gases de efecto invernadero y sustancias que pasan a la cadena trófica de los animales [8], [9].

Cada uno de estos motivos tiene unas consecuencias nefastas para el medio ambiente, pero también tiene alternativas viables para reducir su impacto en un menor grado.

En esta Tesis ponemos el foco en dos de estos problemas a nivel más específico:

- la generación de residuos plásticos
- reducción de las emisiones de gases efecto invernadero

Generación de residuos plásticos

El consumo masivo de un gran abanico de productos hace que diariamente se genere una gran cantidad y variedad de residuos a nivel doméstico e industrial.

De estos residuos, los plásticos son unos los que representan la gran mayoría de ellos. Siendo usados mayoritariamente en el embalaje de muchos productos del ámbito alimentario, cosmético, farmacéutico, etc.

En estos últimos años se ha incidido en el problema que generan los residuos plásticos en nuestro ecosistema. Algunos de ellos con una alta resistencia a la descomposición, que queda prolongada durante años, con una degradación muy lenta en el medio natural [10].

Además de ser materiales considerados no biodegradables, algunos de estos plásticos (cómo por ejemplo el policarbonato) presentan una gran dificultad para su reciclaje [11]. Resultando en productos reciclados de baja calidad. Lo que provoca que para obtener materiales de calidad con este material reciclado se deban mezclar con material virgen en cantidades determinadas y añadiendo aditivos. Y provocando además que para su reciclado se deba usar una cantidad de energía mayor que otros tipos de plásticos.

Otro de los principales inconvenientes que generan los residuos plásticos es la generación de microplásticos, que dañan principalmente el ecosistema marino [12]. E incluso contamina la cadena trófica de los animales marinos, lo que acaba afectando al ser humano.

Por este motivo, desde hace unos años se han ido realizando muchas campañas de sensibilización y se ha incrementado la actividad legislativa para sustituir los llamados plásticos de un solo uso [13].

Únicamente un 15 % de los plásticos reciclados acaban siendo piezas industriales. Y únicamente un 16 % de los plásticos reciclados siendo de origen industrial. La mayor parte del reciclado de plásticos en España tiene origen en el envase doméstico (65%) [14].

Reducción de emisiones de gases efecto invernadero

A nivel continental, el Parlamento Europeo lleva creando principios generales y un marco básico sobre las políticas a aplicar desde hace años (1993 Tratado de Maastricht). Fijando las acciones en los ámbitos de la política de medio ambiente. Pasando a ocupar un papel central en la elaboración de políticas de la Unión. Y poniendo en marcha el Pacto Verde Europeo como principal impulsor de estrategia de crecimiento económico [15].

Una de las principales luchas de la Unión es contra el problema de las emisiones de gases de efecto invernadero. Habiendo hecho efectivas medidas de reducción de

emisiones, las políticas para el futuro reciente siguen en esta línea, buscando seguir la reducción en los siguientes años hasta llegar al 50 %, y también descarbonizar la economía de la Unión para 2050.

Las medidas planteadas para la lucha contra el cambio climático son: reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, reducir la generación de residuos, mejorar la eficiencia energética y aumentar el porcentaje de las fuentes de energía renovables.

Cuando apuntamos a que existen alternativas, nuestra intención es reflejar que existen soluciones a nuestro alcance que sólo requieren de la iniciativa del ser humano para encontrarlas, sin necesidad de imaginar o crear nuevas tecnologías.

Por ejemplo, un ámbito de trabajo muy extendido es el de la sustitución de materiales contaminantes o muy poco biodegradables por otros de nueva creación que son respetuosos con el medio ambiente.

Estos nuevos materiales [16], creados mayoritariamente de la unión de otros ya existentes que tienen propiedades más sostenibles medioambientalmente pueden llegar a adquirir características que mejoran al material que sustituyen.

En caso de sustituir materiales usados en elementos constructivos esto puede llegar a suponer un ahorro energético de las instalaciones, hogares, instituciones dónde se encuentran instalados. Teniendo un efecto directo en la reducción de emisiones al generar construcciones más eficientes térmicamente.

Incluso de llegar a necesitar un consumo menor de energía para su producción. Otra ventaja para reducir los efectos dañinos causados por estos materiales poco sostenibles. Y también el de reducir el coste económico de su producción, debido al uso de materiales más baratos que los originales [17].

En esta tesis enfocamos el objetivo en dos de estas problemáticas: la generación de residuos y el consumo energético. Sintetizando una solución que afecta a estos dos problemas mediante la creación de un nuevo material que reduzca la generación de residuos (siendo biodegradable) y reduciendo el consumo energético (sustituyendo productos que tienen un consumo elevado).

1.1. Antecedentes

1.1.1. Introducción

El desarrollo de esta Tesis Doctoral ha sido impulsado por la inquietud investigadora del grupo de investigación de Laboratorio de Ingeniería Papelera y Materiales Polímeros (LEPAMAP) en materia de fibras celulósicas como fuentes para nuevas aplicaciones.

La diversidad y versatilidad de los polímeros en sus aplicaciones para la creación de multitud de productos ha significado una mejora de la calidad de vida de la sociedad. Pero la concienciación de la población de la contaminación i la difícil gestión de los residuos generados han motivado la investigación del departamento en este campo.

Este grupo cuenta con amplia experiencia en desarrollo del proceso y del producto disponibles en el mercado actual. Mediante proyectos de I+D creando nuevos productos y mejorando actuales.

{ Materiales compuestos a partir de filamentos naturales y matriz plástica biobasada, y sus posibles aplicaciones tecnológicas }

Dispone de un laboratorio de materiales plásticos y compuestos que permite su fabricación a partir de matrices plásticas de origen mineral, bio-basadas y biodegradables reforzadas con fibras naturales y nano-celulosa.

El grupo de investigación de LEPAMAP dispone de equipamiento para la preparación y transformación de materiales compuestos donde se obtienen muestras de nuevos materiales compuestos.

Desde 2015 este departamento ha realizado trabajos de investigación, artículos científicos y proyectos públicos relacionados con la celulosa, las nanofibras y los materiales compuestos.

Otro factor que ha impulsado esta Tesis Doctoral es la reciente deriva legislativa de la Unión Europea en materia medioambiental. En los últimos años se ha intensificado la creación de Directivas para reducir las emisiones de gases efecto invernadero, luchar contra el cambio climático, evolucionar hacia una economía circular, reducir la contaminación, proteger, conservar y recuperar la biodiversidad y cambiar el modelo productivo y de consumo.

Entre todas estas medidas se encuentra la de reducir la producción de plásticos de un solo uso, la mejora de la eficiencia energética y un modelo productivo biosostenible.

Estos objetivos se encuentran en sincronía con la generación de nuevos materiales compuestos a base de productos sostenibles y con mejores características que benefician la eficiencia energética.

1.1.2. LEPAMAP-PRODIS

LEPAMAP-PRODIS es un grupo de investigación de la Universitat de Girona enfocado al fomento de materiales a base de lignocelulosa medioambientalmente sostenibles y la concepción de productos ecológicos.

Formado gracias a la unión de dos grupos independientes (LEPAMAP y PRODIS) que colaboraban juntos en proyectos desde hace bastantes años. En la actualidad forman un solo grupo transformándose en una sola organización de mayor tamaño y potencia.

LEPAMAP se enfocaba inicialmente en métodos sostenibles para la producción de papel y de compuestos termoplásticos reforzados con fibra.

PRODIS se enfocaba principalmente en el establecimiento de diseño de producto racionalizado, responsable y maximizado. A nivel nacional poseía una categoría significativa en el ámbito del Diseño Industrial.

Nacional e internacionalmente ha conseguido distinguirse en el campo de la nanocelulosa y sus derivados. Campo en el que emprendió su marcha en los inicios del 2010, con el enfoque puesto en distintas materias primas, tratamientos y un amplio abanico de aplicaciones, con un interés específico para la nanocelulosa como elemento aditivo para el papel con carácter novedoso y alterador, a nivel de laboratorio y cómo material piloto.

También se centra en la elaboración de materiales compuestos basados en lignocelulosa, su caracterización y aplicación, y la manera de desarrollar un diseño ecológico con materiales sostenibles.

Adicionalmente, el grupo es reconocido en el sector de materiales para industria alimentaria, disponiendo de personal altamente cualificado y un laboratorio bien

equipado para la elaboración y caracterización de materiales, y de ciertos certificados ISO 17025 de ensayos y calibración.

La elaboración científica del grupo LEPAMAP-PRODIS en los años 2015 a 2023 se resume en la figura 1.

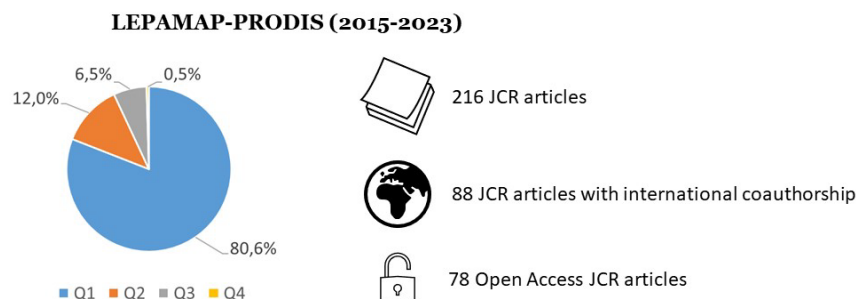


Figura 1. Datos producción científica LEPAMAP-PRODIS (2015-2023)

Se han publicado 216 artículos JCR en este periodo, de los cuales 174 fueron en revistas de primer cuartil, 26 en segundo cuartil, 14 en tercer cuartil y 1 en cuarto cuartil. 78 artículos JCR son de acceso abierto y 88 artículos JCR fueron en colaboración con grupos de investigación internacional.

Con estas colaboraciones se muestra el carácter de internacionalización que tiene el grupo LEPAMAP-PRODIS, haciendo accesible estas investigaciones a la comunidad científica.

Estos artículos están orientados en los campos de publicación en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Ingeniería Química y Ciencia de Polímeros, específicamente en las revistas Cellulose (1ª clasificada en Materials Science, Paper and Wood), Polymers (de acceso abierto, 16ª clasificada en Polymer Science), Composites Part B: Engineering (1ª clasificada en Ciencia de Materiales, Ciencia de Materiales Compuestos) y Carbohydrate Polymers (4ª clasificada en Polymer Science), entre otras.

El grupo LEPAMAP-PRODIS tiene además una gran presencia internacional siendo miembro de diferentes comunidades, fóruns y participando en proyectos internacionales. Es un miembro activo de las acciones de COST como por ejemplo COST FP1105, COST FP1205 y COST FP1405, todos ellos relacionados con el uso de materiales de lignocelulosa y sus aplicaciones avanzadas. Además, el grupo es miembro de la comunidad RIADICYP, una comunidad Iberoamericana relacionada con la celulosa y la investigación del papel, y también con la comunidad NANOCELIA, también una comunidad Iberoamericana fundada por CYTED y relacionada con la transferencia de conocimiento adquirido de la nanocelulosa a la industria.

Si se repasan las publicaciones de los últimos años se puede comprobar como el grupo ha tenido una colaboración activa con grupos de investigación de muchas instituciones. Esta es una relación de instituciones internacionales con las que colabora actualmente: RISE.PFI (Noruega), Latvian State Institute of Wood Chemistry (Letonia), Universidade de Coimbra (Portugal), Grenoble INP (Francia), Toulouse INP-ENSIACET (Francia), Imperial College of London (Reyno Unido), Queen's University Belfast (Reyno Unido), Warsaw University (Polonia), Université de Sfax (Tunisia), Lulea University of Technology (Suecia), Auburn University (USA), Royal University of Agriculture (Camboya), Universidade Federal do Paraná (Brasil), Universidade Federal do Rio de Janeiro (Brasil), Universidade de São Paulo (Brasil), Universidad Nacional del Litoral (Argentina), Universidad Nacional de Misiones (Argentina), Universidad de Concepción

{ Materiales compuestos a partir de filamentos naturales y matriz plástica biobasada, y sus posibles aplicaciones tecnológicas }

(Chile), Universidad Pontificia Bolivariana (Colombia), Laboratorio Nacional de Nanotecnología (Costa Rica).

En los recientes años, el grupo de investigación LEPAMAP-PRODIS ha liderado tres proyectos competitivos de investigación, a nivel nacional e internacional: NANOPROSOST, coordinado con la Universidad Complutense de Madrid, GREENCOMP y BIOPLAST. También ha desarrollado varios proyectos de transferencia industrial para diferentes compañías como Torraspapel S.A., Fábrica Nacional de La Moneda y Timbre – Real Casa de la Moneda, Aida Nano S.L., Kadant Lamort SAS, International Paper, DS Smith, Smurfit Kappa, Celulosas Moldeadas S.A., Nupik and Sky Paper S.L., entre otras.

1.1.3. Políticas de la Unión Europea

El Parlamento Europeo ha definido un plan de acción para resolver los problemas medioambientales que afectan a la sociedad de la Unión Europea, y que comprenden varios campos de acción.

Hace más de 50 años que el Consejo Europeo acordó definir una política comunitaria en materia de medio ambiente. Con el objetivo de preservarlo y proteger la salud humana y racionalizar el empleo de los recursos naturales.

Hace 25 años se acordó que la protección medioambiental quedara integrada en todas las políticas sectoriales, impulsando el desarrollo sostenible. Pocos años después se estableció como finalidad fundamental la lucha contra el cambio climático.

En 2019 la Comisión Europea desplegó el Pacto Verde Europeo con el objetivo de ser el primer continente del mundo climáticamente neutro [18], [19].

La política de medio ambiente

En ella se encuentra la planificación de las acciones políticas a tomar en los años próximos [20]. Todas incluidas en el Tratado de Funcionamiento de la Unión Europea.

También se hallan las normas de prudencia, prevención, enmienda y sanciones de los sujetos contaminadores.

En el Pacto Verde Europeo se establecen los siguientes objetivos principales:

- Reducir las emisiones de gases de efecto invernadero para 2030, y la neutralidad climática para 2050.
- Mejorar en la lucha contra el cambio climático.
- Cambiar el modelo de crecimiento hacia una economía circular.
- Reducir la contaminación a cero.
- Proteger, conservar y recuperar la biodiversidad.
- Reducir los efectos negativos climáticos y medioambientales de la producción y el consumo.

Se ha establecido el plan Estrategia sobre Biodiversidad para 2030 para el desarrollo sostenible, con la finalidad de preservar la naturaleza y restituir el deterioro de los ecosistemas.

Se ha elaborado la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible [21], el Acuerdo de París sobre el Cambio Climático [22] y el Marco de Sendai para la Reducción del Riesgo de Desastres [23], todos ellos adoptados como acuerdos internacionales.

Se eleva el grado de protección medioambiental sometiendo los proyectos privados o públicos a una evaluación de impacto ambiental. Y se asegura la intervención de la ciudadanía en los dictámenes, el acceso a la información y el derecho al acceso a la justicia.

Desde hace más de 50 años se viene desplegando legislación para prevenir delitos medioambientales. Creando hace casi 40 años la Agencia Europea de Medio Ambiente para informar de forma independiente sobre el medio ambiente, y asistir el desarrollo sostenible y participar en una mejora del medio ambiente.

La lucha contra el cambio climático

El objetivo del Pacto Verde Europeo es descarbonizar la economía de la Unión para 2050 [24], tal y como se definió en el Acuerdo de París.

Antecedentes

- Calentamiento del planeta: creado por los gases de efecto invernadero que retienen la energía solar reflejada por el suelo, absorbiéndola y transformándola para provocar un incremento de las temperaturas. Este efecto es ocasionado por el empleo de combustibles fósiles, la deforestación, y la agricultura y ganadería que generan emisiones de dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O) y fluorocarburos [25].
- Cambio climático: el calentamiento del planeta produce eventos climáticos más extremos. Generando transformaciones irreversibles y devastadoras de los ecosistemas.
- Coste de la acción y la inacción: el coste de la gestión es de 1 % del PIB mundial anual, mientras que el coste de la inacción es del 5 % hasta el 20 % (Según el Informe Stern de 2006) [26].
- Adaptación al cambio climático: comprende varias medidas de diversa gradación, desde suaves y poco costosas, hasta medidas de alto dispendio de amparo y reubicación.

Resultados

- A nivel internacional: en la COP21 [22] se acuerdan las medidas universales para luchar contra el cambio climático (2015). Se establece como objetivo retener el incremento de temperatura mundial a menos de 2 °C. Con el fin de llegar a cero emisiones a partir de 2050, equilibrando el valor máximo de emisiones de gas de efecto invernadero.
- A nivel de Unión Europea: reducir un 40 % las emisiones de gases de efecto invernadero en 2030 (en relación a 1990), incrementar en un 32,5 % la eficiencia energética, e incrementar el uso de las fuentes de energía renovable en un 32 % [27]. Reducción del 30 % (respecto el 2005) de las emisiones de los sectores de logística, residuos, agricultura y construcción.
Redacción de normas para reducir las emisiones de CO de los turismos, furgonetas y camiones en un 37,5 %, 31 % y 30 % respectivamente en 2030 [28]. Además de un perfeccionamiento de la calidad de los combustibles.
Control del uso de los gases fluorados a nivel industrial, prohibición a partir de 2025 [29].
- Pacto Verde Europeo [19]: tiene como objetivo que la Unión sea neutra en carbono en 2050. Se disponen una serie de acciones para disminuir las emisiones, la financiación de la investigación e innovación, y la protección del

{ Materiales compuestos a partir de filamentos naturales y matriz plástica biobasada, y sus posibles aplicaciones tecnológicas }

medio natural. Dotando económicamente las tecnologías ecológicas, los regímenes sostenibles y la creación de nuevas compañías.

Reducción del 55% de los gases efecto invernadero en 2030.

Reducción del 9% de consumo de energía en 2030. Tomando medidas en sectores como la energía, la logística, la construcción, y la explotación forestal.

A nivel nacional se han marcado las siguientes metas obligatorias: reducir las emisiones de gases de efecto invernadero un 40 % (respecto 1990), llegar al 35 % de abastecimiento mediante energía renovables e incrementar la eficiencia energética un 40 %.

En 2019 el Parlamento declaró la situación de emergencia climática en Europa, instando a todos los países de la Unión a comprometerse a alcanzar nivel cero de emisiones de gases de efecto invernadero para 2050.

La eficiencia en el uso de los recursos y la economía circular

Se pretende alcanzar la neutralidad climática plena mediante las políticas creadas en el Plan de Acción de la UE para la Economía Circular [30]. Se aspira llegar a este objetivo en 2050 por medio de cuatro directivas de reciente creación. Estas directivas atañen a la prevención, reutilización, reciclaje y vertido.

La finalidad primaria es aumentar la productividad, reducir el uso de recursos y alcanzar la economía circular en la Unión.

Aprovechamiento eficaz

Reducción del consumo de carbono y del uso de recursos para alcanzar un crecimiento sostenible. Todo esto mediante transformaciones tecnológicas y estructurales.

Gestión y prevención

Creación de un reglamento para la optimización de la logística en el tratamiento de residuos y la protección medioambiental.

Legislación específica sobre producción y flujos

- Directiva 2000/53/CE para la reducción de los residuos procedentes de los vehículos y sus componentes.
- Directiva 2012/19/UE y 2012/18/UE para el incremento de la recogida de residuos electrónicos.
- Directiva 2013/56/CE (modificativa de 2006/66/CE) relativa a las pilas y acumuladores.
- Directiva 2006/117/Euratom sobre traslados de residuos radioactivos.
- Directiva 2015/720 sobre la reducción del consumo de bolsas de plástico ligeras.
- Directiva 2006/21/CE relativa a residuos mineros.

Tratamiento y eliminación

- Directiva 91/271/CEE sobre tratamiento de aguas residuales urbanas.
- Directiva 1999/31/CE relativa a los vertidos.
- Directiva 2010/75/CE sobre emisiones industriales.

Paquete de medidas sobre la economía circular

Con diferentes objetivos en diferentes campos y en distintos plazos [31]:

- Hasta 2035, reciclar el 65 % de residuos urbanos.
- Hasta 2030, reciclar el 70 % de residuos de envases.
- Hasta 2030, reducir el depósito en vertederos municipales un 10 %.
- Hasta 2023, recogida selectiva de biorresiduos de los hogares.
- Hasta 2025, recogida selectiva de tejidos y residuos peligrosos de los hogares.
- Promoción de la reutilización, del reciclado, de la simbiosis industrial.
- Obligación a comercializar productos más ecológicos.

El plástico en la economía circular

En 2018 se redactó la política a seguir en este ámbito, con la finalidad de aumentar la reutilización y reciclado de los residuos plásticos [32], la reducción de los gases efecto invernadero generados en la fabricación y eliminación del plástico, impedir la existencia de residuos plásticos en el mar.

Se estableció el 2030 como fecha última para que los plásticos sean reciclables o reutilizables. Mediante el perfeccionamiento del reciclado, la restricción de residuos plásticos vertidos en la basura, el fomento de la financiación y optimización de la cadena de valor del plástico.

La Directiva 2019/904 se acuerda la reducción del impacto en el medio ambiente de productos plásticos de un solo uso [13].

Plan de Acción para la Economía Circular en el marco del Pacto Verde Europeo

Se definen las políticas de fomento de la economía circular, consumo sostenible, su diseño y sustentación.

El consumo y la producción sostenibles

El requerimiento en aumento de energía y recursos, el acrecentamiento del cambio climático, la carencia de recursos naturales, son el objetivo de las medidas tomadas por parte de la Unión con el fin de lograr un consumo y producción sostenibles [33].

Plan de acción sobre consumo y producción sostenibles

Optimizar el rendimiento medioambiental de los productos en la totalidad de su ciclo vital, sensibilizar a al comprador, impulsar el pedido de artículos y tecnologías elaboradas de forma sostenible, impulsar las ciencias de la innovación industrial y dar un impulso a nivel internacional.

Hoja de ruta hacia una Europa eficiente en el uso de los recursos

Promover las políticas de incremento de productividad y desligar el crecimiento económico del empleo de recursos y de impactar negativamente en el medio ambiente.

Etiquetado ecológico y energético

Creación de una etiqueta ecológica ligada a unos criterios de sostenibilidad medioambiental.

Diseño ecológico

Creación de una Directiva europea acerca del diseño ecológico (Directiva 2009/125/CE) para el perfeccionamiento tecnológico de los productos. Con incidencia sobre el consumo de energía (de forma directa o indirecta).

{ Materiales compuestos a partir de filamentos naturales y matriz plástica biobasada, y sus posibles aplicaciones tecnológicas }

Gestión y auditoría medioambientales (EMAS)

EMAS: Instrumento para la gestión empresarial del rendimiento medioambiental.

Contratación pública ecológica (CPE)

Elaboración de una política para promover los productos, servicios y obras con menor impacto medioambiental en el sector público. Teniendo afecto en sectores como la logística, ofimática, higiene y saneamiento, construcción y floricultura.

Plan de Acción sobre Ecoinnovación (EcoAP)

Impulsar la ciencia tecnológica ambiental y aumentar la competitividad. Con la finalidad de promover las tecnologías verdes, la innovación ecológica y dar un impulso a la estrategia medioambiental como valor económico diferencial y de progreso.

La idea que agrupa estos objetivos se define con el nombre de Economía Circular, con una economía acordada para el fin de generar cero residuos.

Iniciativa legislativa sobre una política de productos sostenible

El Plan de Acción para la Economía Circular [34], [35] presentada en 2020 tiene como finalidad: la economía climáticamente neutra, circular, eficiencia y minimización en el empleo de recursos, disminución de los residuos, normalización de la sostenibilidad.

Reducción del impacto ambiental en los productos plásticos

Se definen los objetivos por parte de la Unión para esta reducción en la Directiva 2019/904 [13]. Donde se prioriza la fabricación de productos reutilizables, sostenibles y no tóxicos; menguar los residuos plásticos que se encuentran en el medio ambiente; prevención y reducción de productos plásticos en el medio ambiente.

Cómo gran medida se encuentra la lucha contra los plásticos de un solo uso, elaborados con plástico oxodegradable. Estos plásticos no pueden ser reutilizados o reciclados, y acaban tornándose en desechos.

Restricciones y medidas impuestas

Se restringe la entrada en el mercado de ciertos artículos.

Estas restricciones tienen diferentes grados. Siendo los más restrictivos para los plásticos de un solo uso y oxodegradables, puesto que se prohíben. Restricciones relativas para artículos embotellados con tapones.

También hacen hincapié en la obligación de etiquetar ciertos productos para indicar cómo gestionar los residuos del producto en cuestión, la presencia de elementos plásticos en el mismo y del impacto medioambiental del residuo de no ser gestionado correctamente.

Se definen las responsabilidades de los productores en torno a la gestión de los residuos de los productos plásticos, el saneamiento de los vertidos de basura, y costes de la sensibilización para la prevención y disminución de los vertidos.

Con todas estas medidas se aspira a fomentar la compra responsable, e informar acerca de las diferentes posibilidades que se encuentran en el mercado en forma de productos reutilizables. Estimulando de esta forma el consumo responsable, y alertando sobre la eliminación correcta de los residuos.

Impuesto sobre los envases de plásticos no reutilizables

Se aplica un impuesto a cualquier producto no reutilizable que se utilice para contener, proteger, manipular, distribuir y presentar mercancías, desde materias primas hasta artículos acabados, en cualquier fase de la cadena de fabricación, distribución y consumo, incluyendo todos los productos que sirvan para contener productos líquidos y sólidos o para envolver bienes o productos alimenticios.

Esto afecta a todo envase que contenga plástico y que no esté diseñado para el reciclado o reutilización.

Conclusiones

La Directiva 2019/904 tiene como objetivo prevenir y reducir el impacto negativo de los plásticos de un solo uso.

Restringe, limita y regula la comercialización de una serie de productos.

Define la responsabilidad de los productores derivados de la gestión de los residuos.

1.1.4. ECHA (Agencia Europea de Sustancias y Mezclas Químicas)

Microplásticos

Los microplásticos son pequeñas partículas sólidas de plástico (menores a 5 mm) que se encuentran en el medio ambiente y que perduran durante centenares de años, degradándose en partículas cada vez más pequeñas [36].

Se pueden generar de forma involuntaria en degradarse piezas de plástico debido a su uso. O se pueden generar intencionadamente como aditivos en productos específicos.

Peligros de los microplásticos

Se estima que 42.000 toneladas de microplásticos llegan al medio ambiente anualmente [37], [38].

El principal peligro es que no son biodegradables, haciendo que se retengan en los organismos de los animales, y consecuentemente acaben en el de los seres humanos en alimentarse de éstos. Quedando gravemente contaminada la cadena alimenticia de la población [39], [40].

Los microplásticos se encuentran en ecosistemas terrestres, de agua dulce, de agua marina, en alimentos y agua potable [41]. Esto produce efectos nocivos en la especie humana y los organismos vivos, debido a su toxicidad. También tienen efectos físicos en estos organismos.

La UE ha tomado medidas al respecto, decretando y promoviendo leyes sobre su uso en artículos de consumo [42].

Adición de microplásticos en productos

Son usados en varios productos, por ejemplo: fertilizantes, productos fitosanitarios, cosméticos, detergentes domésticos e industriales, productos de limpieza, pinturas y productos utilizados en la industria del petróleo y del gas. Los microplásticos también se utilizan como material de relleno blando en campos deportivos de césped artificial.

{ Materiales compuestos a partir de filamentos naturales y matriz plástica biobasada, y sus posibles aplicaciones tecnológicas }

En artículos de consumo se usan en los productos cosméticos, como agentes abrasivos y suavizantes. Aunque también se usan como elemento de control del espesor, aspecto y estabilidad del producto.

Su uso alcanza las 145.000 toneladas anuales [37].

Restricciones de la ECHA

En 2019 fue propuesta una serie de restricciones de gran extensión sobre su uso en artículos comercializados en la UE, y así evitar la descarga en el medio ambiente.

A grandes rasgos, en esta propuesta se emplaza al mercado a reducir el uso de polímeros como sustancia principal o de adición en una concentración mayor al 0,01 % en forma física. Donde se especifica un tiempo de transición para alcanzar sus objetivos.

Resoluciones

Se redactó una serie de criterios para abolir el uso de los microplásticos. Por ejemplo, en usos como material de producción de césped artificial. Y la limitación del límite inferior de tamaño de las partículas.

1.2. Estado del arte

1.2.1. Introducción

Dadas las necesidades actuales de reducción del uso de recursos fósiles y de la generación de residuos (con su consecuente contaminación de suelos y recursos hídricos), se han realizado importantes esfuerzos para desarrollar nuevos productos biobasados [43] y a partir de fuentes de energía renovables.

Los materiales biobasados están agrupados en: biofibras, biopolímeros y biocompuestos.

Estos productos están dirigidos a servir como aplicaciones para la industria, el comercio y la biomedicina, y tienen el objetivo de sustituir materiales sintéticos que tienen un impacto en el medio ambiente, causando daños en el suelo, el agua y el aire.

Consecuentemente, los materiales de base biológica se han estudiado ampliamente en los últimos años, con el fin de reemplazar los materiales a base de petróleo por materiales más sostenibles y respetuosos con el medio ambiente, mediante la reducción de los residuos, de los vertederos y las emisiones tóxicas.

Uno de los principales problemas que se identifican a la hora de eliminar la gran cantidad de residuos generados actualmente es la de la emisión de dióxido de carbono. Donde se puede cuantificar en más de 1000 millones de toneladas emitidas a la atmósfera anualmente [44]. Esta cifra se ha alcanzado debido al aumento de las emisiones en los últimos 20 años.

En la figura 2 se muestra la evolución de las emisiones de CO₂ de las mayores economías mundiales en los últimos 30 años.

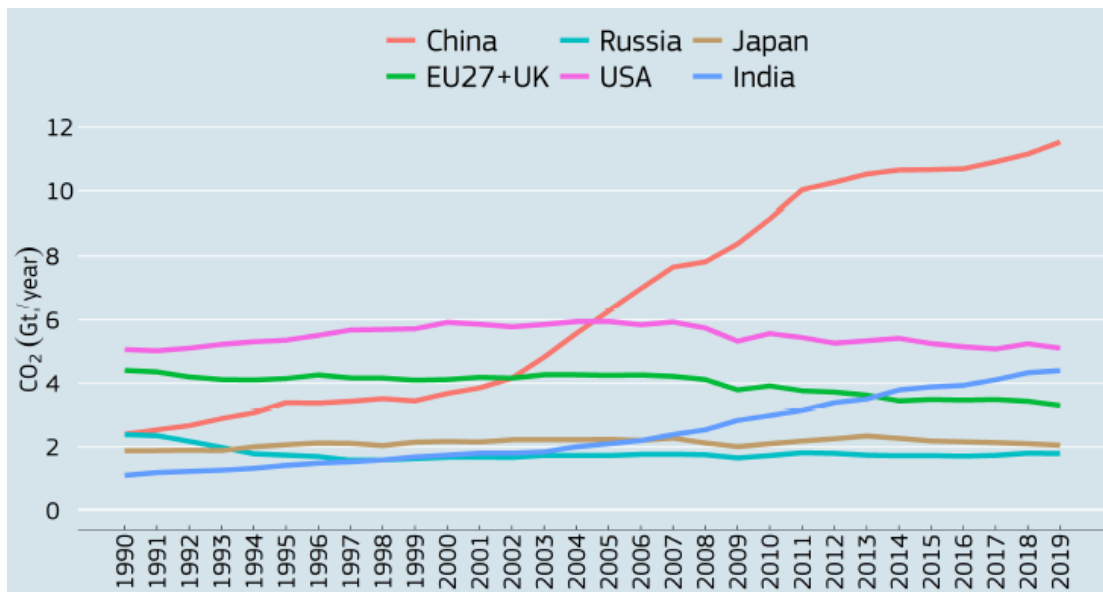


Figura 2. Emisiones de CO₂ de las mayores economías mundiales (1990-2019) [44]

En la figura 3 se puede comprobar cómo se distribuye la emisión de CO₂ según sectores.

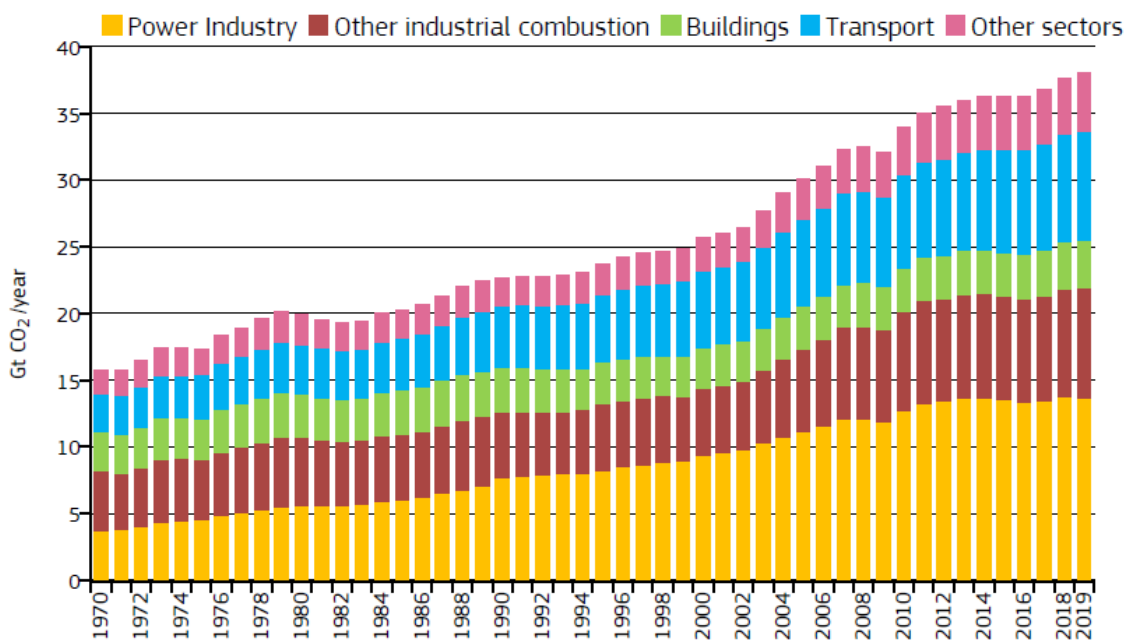


Figura 3. Emisiones de CO₂ anuales por sectores (1970-2019) [44]

Es un factor clave la necesidad de obtener nuevos materiales y productos con altas propiedades para ser reutilizados y reciclados. Cómo así requiere una economía circular, que es el objetivo de la UE a alcanzar en las siguientes dos décadas.

Cómo se ha comentado anteriormente, un grupo de estos nuevos materiales biobasados se producen a partir de fibras naturales [45], que es un producto natural renovable con excelentes propiedades mecánicas, y que se encuentra en gran abundancia en la biosfera de nuestro planeta.

Debido a la gran cantidad de especies diferentes de estas fibras, se obtiene un abanico muy grande de propiedades que se pueden adaptar a las aplicaciones específicas para la función que se necesita.

Con la creación de nuevos materiales compuestos con materiales naturales se consigue reducir la emisión de gases de efecto invernadero y reducir su huella de carbono.

Son un perfecto sustituto de los materiales a base de petróleo [46], que tienen el problema del reciclado y de los daños medioambientales que provocan. Biopolímeros como el PLA ya se están usando en la biomedicina, debido a sus buenas propiedades mecánicas y al menor gasto energético en su producción, y además es un material compostable, reciclable y biodegradable.

Los biocompuestos ya se pueden encontrar en la industria del automóvil, de la construcción, biomedicina, embalaje, industria aeroespacial, Sustituyen materiales en base de petróleo por su ligereza, resistencia mecánica, capacidad aislante y bajo coste de producción.

También son un buen sustituto de los materiales a base de fibra de vidrio, puesto que tienen un consumo de energía inferior en su producción y provocan un menor deterioro de la maquinaria. Además, el coste de la fibra natural es menor, y su peso es mayor. En la industria del automóvil es cada vez más frecuente encontrar compuestos de fibras naturales sustituyendo los compuestos de fibra de vidrio [47].

Durante los últimos años, dentro de los materiales compuestos de fibras naturales, se han investigado nuevos materiales a partir del abacá con matrices plásticas [48]. Además de su origen renovable, este material muestra un gran potencial de poseer una múltiple cantidad de funciones y muchas otras ventajas debido a su excelente desempeño mecánico, ligereza, durabilidad y flexibilidad.

Con este nuevo material se consigue también el poder reducir la huella de carbono, puesto que ahorramos en recursos (materiales, energía y tiempo) en su ciclo de vida, des de la plantación, a la recolección, y su producción final.

Así, el abacá con matriz plástica es un material emergente para aplicaciones estructurales, y su composición y propiedades pueden modificarse para ser utilizada en otras aplicaciones como en la automoción [49] y la construcción [50], [51].

La presente revisión tiene como objetivo resumir los avances recientes en la fabricación de fibras naturales en matriz plástica, y específicamente en abacá, analizando las ventajas y desventajas de las diferentes metodologías utilizadas para cada paso de su elaboración, así como las limitaciones actuales y desafíos futuros.

1.2.2. Materiales

Los materiales compuestos tienen como propósito conseguir que los dos materiales que lo constituyen queden ligados transmitiendo sus propiedades a éste, con el resultado final de obtener unas propiedades mejores que las de los constituyentes por separado.

Quedan compuestos en dos fases diferenciadas, la matriz continente del refuerzo y el refuerzo. La matriz tiene como función preservar y configurar el refuerzo, y el refuerzo tiene la función de resistir los esfuerzos transmitidos por la matriz.

Hay varios parámetros que influyen en las propiedades del material compuesto: la naturaleza de los materiales constituyentes, la forma del refuerzo, las proporciones, la calidad de la unión, el proceso de fabricación.

Los materiales compuestos se clasifican de acuerdo con la figura 4.

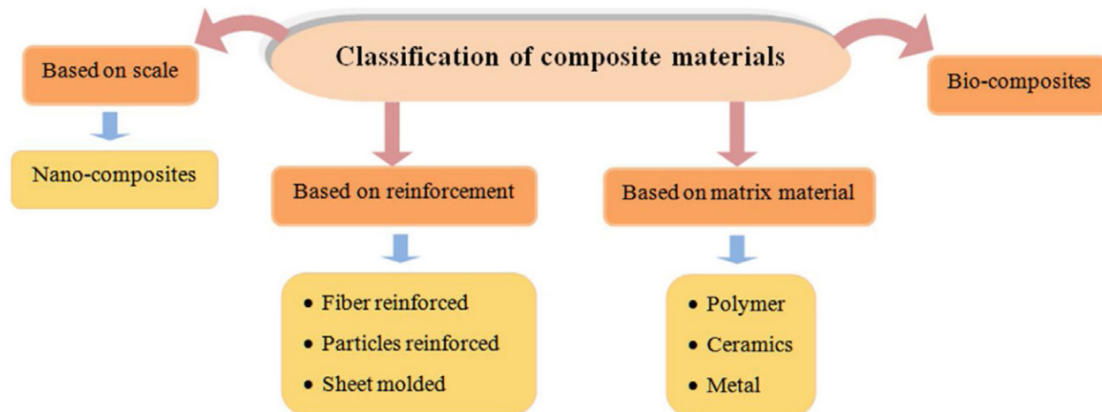


Figura 4. Clasificación de los materiales compuestos [52]

Hay tres tipos de materiales compuestos [53], [54]:

- De matriz cerámica.
El material de la matriz suele ser cristal, silicio, carbono, cerámica cristalina y de vidrio. Los procesos de producción habituales son la sinterización, la infiltración, el recubrimiento y la oxidación [55]. Con elevada resistencia a los agentes atmosféricos y corrosivos, una elevada resistencia a las altas temperaturas y una elevada dureza, pero con un bajo rendimiento a tracción e impacto, y sin capacidad plástica. Las fibras usadas como refuerzo suelen ser de su misma naturaleza. Y sus aplicaciones se encuentran en la industria de la aeronáutica, de la electricidad y la electrónica, de los tratamientos anticorrosivos e ignífugos, y de elementos mecánicos de transmisión de movimiento [52].
- De matriz metálica.
Se usan matrices de diferentes metales como por ejemplo el aluminio, el magnesio, el cobre, el titanio y nanocompuestos. Los procesos de producción de estos materiales compuestos son: fundición por agitación, fundición por centrifugación, moldeo por compresión y pulvimetalurgia. De sencilla producción, ligereza, alta resistencia a la fatiga y al impacto, alta capacidad de trabajo en temperaturas elevadas, alta resistencia a la abrasión y alta conductividad térmica. Existen varios métodos de fabricación. Sus aplicaciones se encuentran en la industria automovilística [56], en la industria aeronáutica, en material deportivo y dispositivos electrónicos [57].
- De matriz polimérica.
El material de la matriz es un termoplástico, un termoestable o un elastómero. Los procesos de fabricación son: moldeo, inyección, extrusión y termoconformado, solidificación y vulcanización. Se generan materiales compuestos de formas complejas, de elevada rigidez y resistencia, de buenas cualidades térmicas, de baja densidad y bajo coste, pero sobre todo de propiedades variables según necesidades. Sus aplicaciones se encuentran en la industria de material deportivo, logística, electrónica, aeroespacial y construcción [58].

Los materiales compuestos de matriz polimérica son los que tienen un uso más extendido.

Estos materiales compuestos se pueden clasificar según el refuerzo que utilicen:

- **Fibras de carbono:**
El carbono es un elemento muy ligero. Las fibras consisten en pequeños cristallitos de grafito. Su proceso de fabricación contiene las siguientes fases: fibrización, estabilización, carbonización y grafitización. Todos estos pasos están dirigidos a orientar los cristales grafiticos. Poseen una alta resistencia mecánica, módulo y rigidez axial. Tienen amplio uso en la industria aeroespacial, deportiva y médica [59],[60],[61].
- **Fibras de vidrio:**
Se puede encontrar una gran variedad de composiciones químicas de fibras de vidrio a nivel comercial. Entre sus propiedades se destaca un buen aislamiento eléctrico, una buena resistencia mecánica, resistencia química y resistencia térmica. Como contrapartida, los métodos de fabricación comportan dificultades técnicas y un alto coste económico. Estas fibras tienden a agrietarse bajo esfuerzos de fatiga estática. Se usan en la industria de la construcción, industria química, en la fabricación de cascos de barcos, y en la industria aeroespacial y de transporte [59],[60],[61].
- **Fibras de boro**
Se trata de un material frágil, fabricado mediante deposición química de vapor y reducción de haluro de boro. Procesos de fabricación con un coste alto. Estos procesos originan unas tensiones residuales internas, que pueden llegar a producir grietas radiales. Tienen unas buenas propiedades a compresión. Sus aplicaciones se encuentran en la industria aeroespacial, en elementos estructurales y material deportivo [59],[60].
- **Fibras orgánicas (aramidas):**
Los polímeros se transforman en fibras para conseguir una mayor resistencia y rigidez. El proceso de fabricación consiste en devanar los polímeros a granel. Se consigue un módulo elástico equivalente al cristal y aluminio. Las propiedades que pueden alcanzar estas fibras son alta dureza y resistencia al impacto. En contrapartida, son sensibles a la humedad. Podemos encontrarlas en la industria del textil, aeronáutica, material deportivo [59],[60],[61],[58].
- **Fibras de carburo de silicio:**
Se encuentran en forma de monofilamentos, fabricados por descomposición pirolítica de gases y por degradación térmica controlada. Estos monofilamentos acaban teniendo una superficie rugosa y son reactivos al oxígeno. Combinan una buena estabilidad térmica y conductividad. Tienen una mala estabilidad térmica a largo plazo. Se usan para la fabricación de componentes eléctricos y electrónicos [61].
- **Fibras de Alumina**
Las propiedades de estos cristales son buena resistencia eléctrica, buena conductividad térmica y aumenta la rigidez, también incrementa la resistencia a la abrasión y al fuego. Su campo de aplicación es la industria electrónica [62],[58].
- **Fibras metálicas:**
Son hechas de acero, berilio, titanio, cobre, zinc y tungsteno. En combinarse con matrices plásticas se consiguen excelentes propiedades físicas, se mejoran

las resistencias al impacto, y las conductividades térmica y eléctrica, la resistencia a la abrasión, a la corrosión. Sus aplicaciones se encuentran en la industria aeroespacial, electrónica, eléctrica y en aparatos de calefacción [58].

- **Fibras naturales:**
Estas fibras se extraen de recursos naturales y se usan básicamente como refuerzo de compuestos poliméricos. Las propiedades que los identifican son buena resistencia mecánica y rigidez. Dentro de estas fibras encontramos dos variantes: las económicamente costosas y no reciclables; y las biodegradables y de bajo coste. Se usan en la industria del transporte, aplicaciones estructurales, industria aeroespacial y marina [63].

En esta Tesis nos centramos en los compuestos de matriz polimérica y biofibras (fibras naturales) [64].

Dentro de este tipo de materiales encontramos los compuestos totalmente biobasados, que son un tipo de biocompuesto elaborado con la unión de biofibras y resinas con origen en la agricultura renovable y materia prima forestal [65].

Este compuesto es fabricado y compostado al final de su ciclo de uso sin perjudicar el medio ambiente.

Los materiales compuestos parcialmente verdes son los que usan matrices plásticas en base de petróleo y biofibras.

Las biofibras se clasifican en tres grupos: fibras animales, fibras vegetales y fibras minerales [63].

Fibras naturales

Las fibras naturales han sido usadas por los humanos por miles de años, fibras como por ejemplo la madera, lana, hojas, etc.

Una de las ventajas de las fibras naturales es su abundancia y diversidad. Lo que significa una gran variedad de características, calidades y propiedades [66].

Este tipo de fibras son una opción plausible como alternativa a las fibras sintéticas (de vidrio y de carbono). Puesto que las fibras sintéticas tienen ciertas desventajas como por ejemplo sus propiedades abrasivas que dañan las máquinas, su alto coste productivo [67] y su toxicidad [68].

Las fibras naturales tienen tres orígenes: animal, vegetal (lignocelulósicas) y mineral. Y se clasifican conforme a la figura 5.

Las ventajas y desventajas de las fibras naturales son [69]:

- **Ventajas:** Baja densidad y alta resistencia y rigidez, son renovables, de bajo coste, menos abrasivas que las fibras sintéticas, producción de bajo riesgo y bajas emisiones tóxicas en incinerar.
- **Desventajas:** baja durabilidad (comparadas con las fibras sintéticas), alta absorción de humedad, baja resistencia al impacto y temperaturas de proceso bajas.
- Las fibras vegetales son biodegradables al finalizar su ciclo vital, no son tóxicas (no contienen aditivos artificiales), son ligeras y combustibles.

{ Materiales compuestos a partir de filamentos naturales y matriz plástica biobasada, y sus posibles aplicaciones tecnológicas }

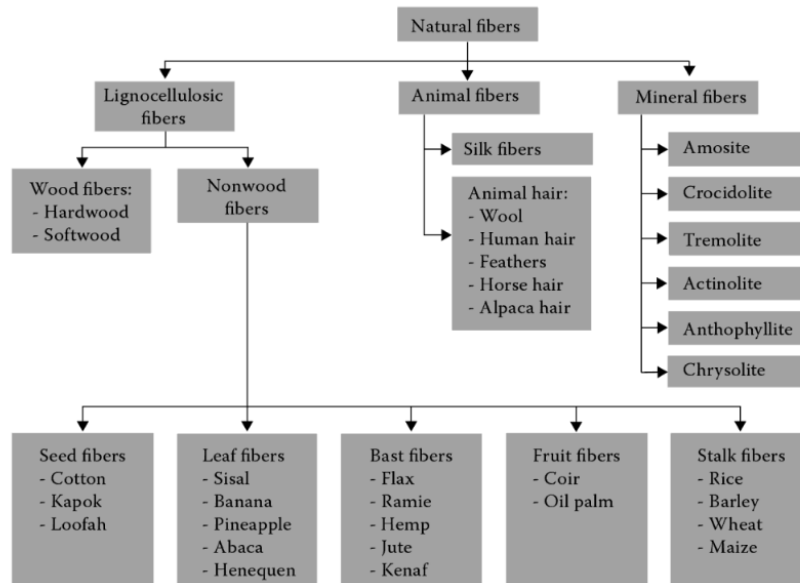


Figura 5. Clasificación de las fibras naturales [66]

Dentro de estos tres tipos, las que están teniendo un auge en el ámbito de la investigación en los últimos tiempos son las fibras de celulosa o vegetales [70].

Estas fibras vegetales se dividen en tres grupos dependiendo de su origen: pelos de semilla, fibras bastas y fibras de hoja. Su composición química básicamente contiene celulosa, hemicelulosa, pectinas y lignina, contribuyendo todas estas a sus propiedades [71].

La constitución estructural de la célula de la fibra vegetal se muestra en la figura 6 [72].

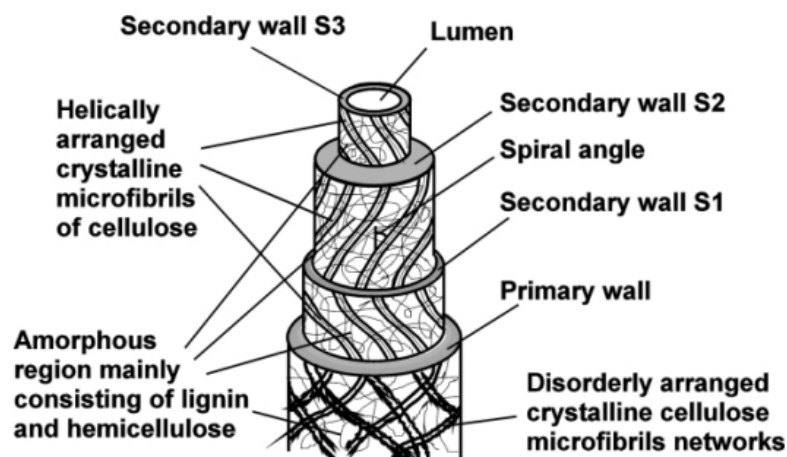


Figura 6. Detalle de la organización estructural de las fibras vegetales [72]

Las fibras naturales están formadas por varias paredes celulares. Éstas están formadas por microfibras reforzadas en una matriz de hemicelulosa-lignina. La medida de estas microfibras es de 10 – 30 μm de diámetro. Estas microfibras otorgan rigidez y fuerza a la fibra natural.

El tejido de celulosa y hemicelulosa es el componente clave de la estructura de la pared celular de la fibra natural.

La lignina hidrófila es la responsable de la unión del compuesto celulosa - hemicelulosa mejorando su rigidez.

En la figura 7 se muestra la estructura química de la celulosa (A), la hemicelulosa (B) y la lignina (C).

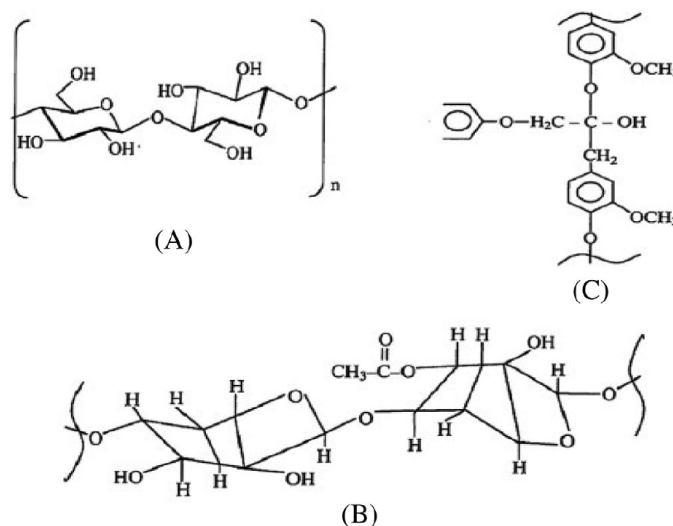


Figura 7. Estructura química de los tres principales constituyentes de las fibras naturales [73]

Las paredes celulares se dividen en dos partes: la pared celular primaria (formada por una malla irregular) y la pared celular secundaria (formada por tres capas, siendo la del medio la capa más gruesa). Esta capa medianera de la pared celular secundaria es la responsable de determinar las propiedades mecánicas.

Las fibras naturales de origen vegetal por excelencia son: yute, ramina, linaza, mimbre, soja, cáñamo, parra, banana, kenaf, abacá, sisal, piña, rafia, fibra de coco, algodón, bambú, maíz y haya [74].

En la tabla 1 se muestra la composición de las diferentes fibras naturales vegetales una vez secadas [75]:

Tabla 1. Composición química de las fibras vegetales no madereras más usadas [76]

Fibra	Celulosa (wt%)	Hemicelulosa (wt%)	Lignina (wt%)
Yute	59-71,5	13,6-20,4	11,8-13
Sisal	78	25,7	12.1
Banana	62-64	19	5
Bambú	26-65	30	5-31
Lino	71	18,6-21,6	2,2
Kenaf	45-57	8-13	21,5
Fibra de coco	37	20	42
Cáñamo	57-77	14-22,4	3,7-13
Curaua	70,7-73,6	9.9	7,5-11,1
Ramia	68,6-91	5-16,7	0,6-0,7
Algodón	82,7-90	5,7	<2
Abacá	56-63	20-25	7-13

{ Materiales compuestos a partir de filamentos naturales y matriz plástica biobasada, y sus posibles aplicaciones tecnológicas }

A nivel de propiedades físicas y mecánicas, estas fibras vegetales demuestran tener [67]:

- baja densidad.
- una alta resistencia específica.
- un módulo de resistencia alto.
- alta flexibilidad.
- bajo coste.
- resistencia a la fatiga.
- resistencia a la corrosión.

En la tabla 2 se muestra las diferentes propiedades mecánicas de las diferentes fibras naturales vegetales [77]:

Tabla 2. Propiedades mecánicas a tracción de las fibras vegetales no madereras más usadas [77]

Fibra	Resistencia a flexión (MPa)	Módulo elástico (GPa)	Alargamiento (%)
Yute	393-860	13-60	1,5-1,8
Sisal	468-790	9,4-25	2-7
Banana	500	12	1,5-9
Bambú	140-800	11-32	2,5-3,7
Lino	345-1500	27,6-90	2,7-3,2
Kenaf	195-666	53-66	1,3-5,5
Fibra de coco	135-240	4-6	15-40
Cáñamo	550-920	55-70	2-4
Curaua	87-1150	11,8-96	1,3-4,9
Ramia	400-938	61,4-128	3,6-3,8
Algodón	287-800	5,5-12,6	7-12
Abacá	430-760	6,2-20	1-10

Como contrapartida son vulnerables a la humedad debido a su naturaleza hidrófila [78]. Y como consecuencia generan incompatibilidades con las matrices plásticas a la hora de producir materiales compuestos, influenciando negativamente las propiedades mecánicas de éste.

Las propiedades las fibras naturales dependen principalmente de las siguientes características: la composición química, la morfología de la fibra, el nivel de fibrilación superficial, el contenido de parte cristalina y parte amorfa, y el espesor de las paredes celulares [66].

Las fibras naturales tienen una naturaleza hidrófila [79], lo que resulta negativo en la unión de la fibra y la matriz plástica y acaba perjudicando las propiedades mecánicas finales del material compuesto resultante.

También tienen una alta anisotropía y son menos homogéneas que la fibra de vidrio y la fibra de carbono [80].

Para extraer las fibras existen varios métodos de extracción [73]:

- enriamiento por humedad: las fibras extraídas se esparcen uniformemente por el campo y la acción combinada de bacterias, luz solar, aire y rocío descompone los tejidos celulares y las sustancias que envuelven las fibras.

- enriamiento por agua: los tallos de las plantas se sumergen en agua recibiendo un enriamiento microbiano bajo supervisión periódica.
- extracción mecánica: las fibras extraídas se separan mediante un molino de martillos. Rendimientos de entre el 97 y 98 %.
- extracción termo-mecánica: las fibras son sometidas a un proceso térmico con el objetivo de extraer todos aquellos compuestos solubles en agua caliente, previa separación mecánica. Rendimientos de entre el 90 y 95 %.
- cocción semi-química: la materia primera es sometida a una etapa de tratamiento químico suave a elevadas temperaturas y posteriormente a extracción en molino. Rendimientos entre el 80 y 90 %.
- cocción química: las fibras son obtenidas a partir de un proceso químico severo, proporcionando una mayor individualización de las fibras y de forma más ordenada. Rendimientos cercanos al 50 %.

Las aplicaciones de las fibras vegetales están orientadas sobre todo a la industria textil, pero también en la industria papelera. En introducirlas en materiales compuestos se pueden encontrar en la industria de la construcción y del automóvil [81].

Abacá

El Abacá se obtiene de la planta *Musa textilis*, figura 8, también llamada cáñamo de Manila [82].



Figura 8. Planta de Abacá (Musa textilis)

La planta de abacá crece hasta llegar a los 4 m, y se pueden encontrar en Filipinas, Indonesia, Tailandia y Vietnam. Filipinas sola genera el 60 % de la producción mundial de esta planta.

La plantación de esta especie genera un incremento de la capacidad de retención de agua del suelo donde se ha plantado.

El abacá es un material de gran abundancia y de coste muy bajo. Los desechos de esta planta se usan habitualmente como abono para las granjas. Lo que significa que se acaba obteniendo una ganancia ecológica y económica de la explotación de esta planta [83].

La fibra de abacá se extrae de la vaina de las hojas que rodean el tronco de la planta, y tienen la característica de ser unas fibras de gran longitud [84].

Está compuesta por células largas y delgadas. Éstas pueden llegar a los 3m de longitud.

Tiene gran resistencia mecánica y alta resistencia al daño por agua salada. También tiene una gran durabilidad y es altamente flexible [85].

Según varios estudios, las fibras de abacá tienen mejores propiedades mecánicas que la mayoría de las fibras naturales. Siendo comparables a las fibras sintéticas [86].

Composición de las fibras de abacá [87]:

- De 56 a 64 wt% de celulosa.
- De 25 a 29 wt% de hemicelulosa.
- De 11 a 14 wt% de lignina.
- Y pequeñas cantidades de grasas, pectinas, cenizas y ceras.

Propiedades físicas y mecánicas de las fibras de abacá [88]:

- Densidad: 1,5 g/cm³.
- Módulo de Young: 9,8 – 35,1 GPa.
- Alargamiento de rotura: 3,4 – 11,1 %.
- Diámetro medio: 10 – 327 μm.
- Esfuerzo de tensión: 430 – 1135 MPa.

Las desviaciones observadas en sus propiedades se deben a los diferentes orígenes de la fibra, a la climatología, al tiempo de conreo, a los diferentes procedimientos de sustracción y del tipo de tratamiento realizado a las fibras de abacá [89].

Propiedades térmicas: la descomposición de la fibra de abacá tiene lugar a la temperatura de 200 - 370 °C. Cuánto menor cantidad de lignina mayor es el daño térmico. Y cuánto mayor capacidad de cristalización de la celulosa más alta es la temperatura de descomposición térmica [90].

Propiedades microestructurales: en la superficie de la fibra de abacá se encuentra un cerumen envolviéndola. Esta cera impide la correcta asociación entre la fibra y el polímero, debido a que la superficie es demasiado lisa y no tiene capacidad de adhesión [91]. La figura 9 muestra la microestructura del abacá.

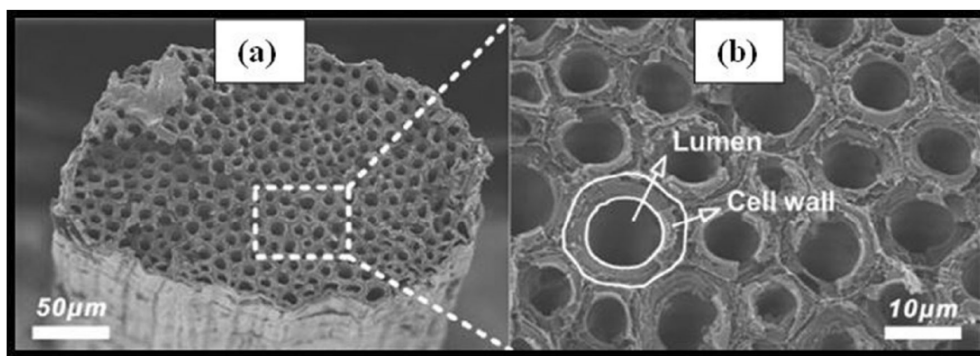


Figura 9. Microestructura del abacá (a) vista transversal (b) lumen en la pared celular [92]

Esta cera se puede eliminar mediante un tratamiento químico. Uno de estos tratamientos es el que utiliza NaOH, conocido como tratamiento alcalino. Se debe tener cuidado con la concentración usada puesto que podría llegar a dañar el lumen de la fibra si ésta es demasiado alta.

En este tipo de tratamientos químicos se suprimen elementos de nexos como la pectina, la hemicelulosa y la lignina. La eliminación de estos elementos produce que las propiedades mecánicas de la fibra queden alteradas, ocasionando el debilitamiento de ésta.

En la figura 10 se observa el cerumen en la superficie del abacá.

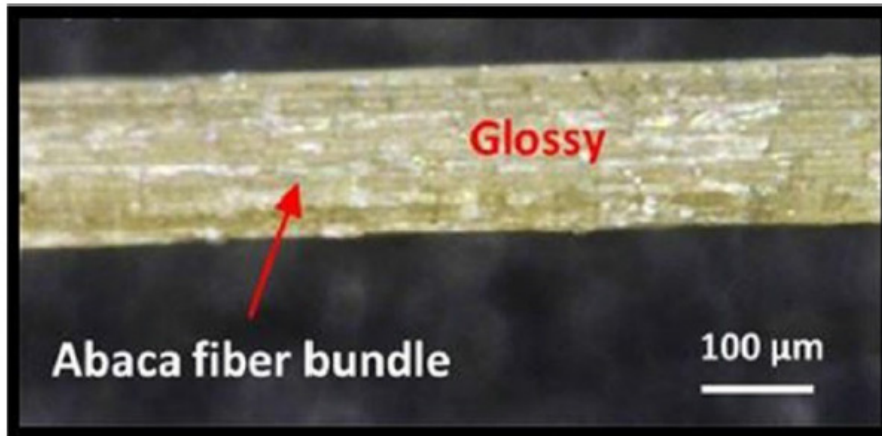


Figura 10. Detalle de la superficie de la fibra de abacá [87]

Extracción y tratamiento de las fibras de abacá. Estas fibras se extraen de la planta en tres etapas: el raspado (se separa la fibra de la hoja), el pelado (se separan de la fibra los elementos residuales) y el secado (eliminación de la humedad) [93].

Aplicaciones. Durante siglos se han usado para fabricar cordeles y cuerdas, y actualmente se suelen usar para fabricar bolsas de té, blocs de notas y embalajes de comestibles [82].

Matrices

En la figura 11 encontramos una catalogación de las diferentes matrices poliméricas usadas en la fabricación de materiales compuestos de fibras naturales [95]:

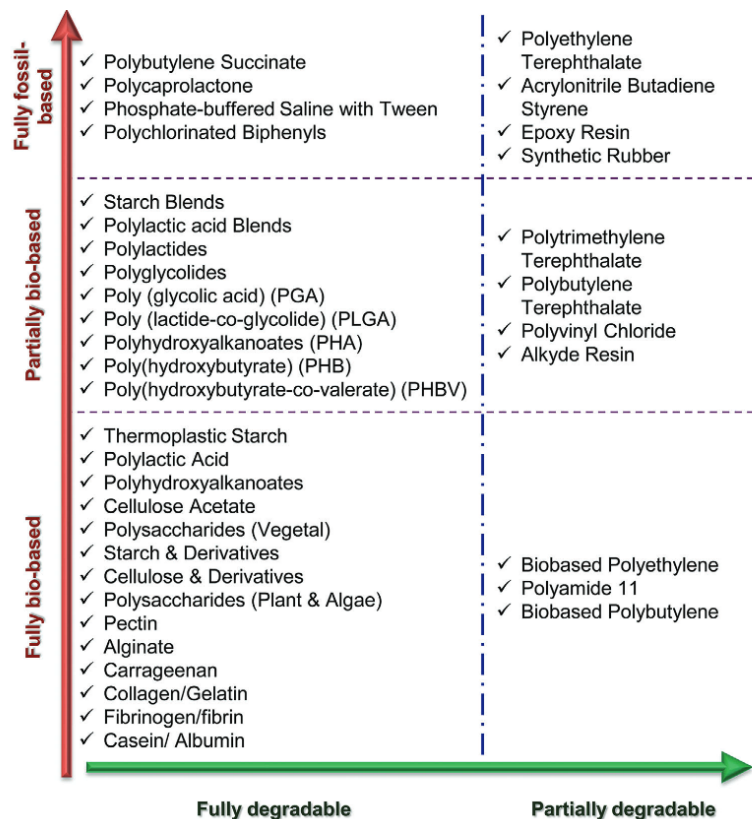


Figura 11. Tipos de matrices poliméricas [95]

{ Materiales compuestos a partir de filamentos naturales y matriz plástica biobasada, y sus posibles aplicaciones tecnológicas }

La función de las matrices es la de mantener unido el material de refuerzo (en nuestro caso las fibras naturales) formando el material compuesto.

Las características que la matriz le transfiere al material compuesto son la apariencia superficial, la durabilidad y la tolerancia medio ambiental.

Cuando la matriz recibe un esfuerzo, ésta transmite la carga externa de forma uniforme a las fibras de refuerzo, permitiendo que el material compuesto no sufra daños ni quebraduras [94].

La mayoría de estas matrices son sintéticas y se deben procesar a temperaturas bajas. Una gran cantidad de estas matrices son basadas en petróleo, aunque hay ciertos tipos que tienen una naturaleza biobasada.

En la tabla 3 se muestra las diferentes propiedades mecánicas de las diferentes matrices más usadas en materiales compuestos de fibras naturales [77]:

Tabla 3. Propiedades mecánicas a tracción y flexión de las matrices más usadas [77]

Resin	Tensile strength (MPa)	Elastic modulus (GPa)	Elongation (%)	Flexural strength (MPa)	Flexural modulus (GPa)	Type of resin
Polypropylene	26–41,4	0,95–1,77	15–700	40	1,5	Thermoplastic
Low-density polyethylene	40–78	0,055–0,38	90–800	9	0,2	
High-density polyethylene	14,5–38	0,4–1,5	2–130	32	1,2	
Polystyrene	25–69	4–5	1–2,5	70	2,5	
Nylon 6	43–79	2,9	20–150	85	2,3	
Nylon 6,6	12,4–94	2,5–3,9	35–300	103	3,1	
Starch	5–6	0,125–0,85	31–44	52	2,4	
PLA	21–60	0,35–3,5	2,5–6	51-70	4,2	
PHA	18–24	0,7–1,8	3–25	94	2,7	
Polyester	41,4–89,6	2,07–4,41	2–2,6	70-110	2-4	Thermoset
Vinylester	69–83	3,1–3,8	4–7	130-140	3	
Epoxy	55–130	3–6	2–10	110-150	3-4	
Phenolic	50–60	4–7	1	80-135	2-4	

Estas matrices tienen diferentes ventajas y desventajas generales según su naturaleza (petroquímica o bio-basadas):

- Base petroquímica (derivado del petróleo) [96], [97], [77]:
 - Termoplásticos (Polietileno, Polietileno de alta densidad, Poliestireno, Polipropileno, PVC):

Son los polímeros más ampliamente usados en la fabricación de materiales compuestos de fibras naturales. En estado viscoso son fácilmente adaptables a formas definidas, para posteriormente ser solidificadas mediante el enfriamiento.

Ventajas: bajo coste, buena flexibilidad, buenas propiedades térmicas, resistencia a agentes químicos, fácil manipulación, alta resistencia al impacto.

Desventajas: inflamable, baja resistencia al estrés, baja resistencia a disolventes orgánicos.

- Termoestables (Epoxy, Poliéster, Vinil ésters, fenólico, Formaldehidos):

Son materiales que tienen un procedimiento de curado mediante calor o catalizador.

Ventajas: estabilidad térmica, ligeros, buenas propiedades de aislamiento eléctrico y térmico, estables dimensionalmente, rigidez.

Desventajas: dificultad de procesar, alta contracción del curado, fragilidad, no se pueden fusionar ni volver a dar forma con el calor.

- Base bio-basada (Almidón, PLA, Resina basada en soja biodegradable, Polycaprolactone, Polybutylene, Biopolietileno) [96], [77]:

Materiales poliméricos que son obtenidos total o parcialmente de fuentes renovables.

Ventajas: reducción de la dependencia al petróleo, totalmente biodegradable, origen de fuentes renovables, baja toxicidad, se requiere menos energía para su fabricación, reciclables.

Desventajas: fragilidad, baja descomposición térmica, baja vida útil, menor factor de rendimiento que algunos plásticos basados en petróleo, no son tan rentables económicamente.

Biopolietileno

Los bioplásticos son plásticos bio-basados, biodegradables o ambos. Hoy en día la mayoría de los polímeros convencionales se pueden fabricar en base a recursos bio-basados.

El BioPE es un polímero bio-basado no biodegradable, pero sí reciclable. Hoy en día los polímeros bio-basados no biodegradables suponen el 57,1 % de todos los biopolímeros. El resto son polímeros biodegradables [99].

La producción del BioPE conduce a emitir 0,75 kg/CO₂eq (gases de efecto invernadero) menos que en el caso del polietileno (en producir un kg de ambos). Lo que significa un 140% menos. El ahorro de energía no renovable está alrededor del 65 % [100].

El polietileno es uno de los polímeros más usados en el mundo, debido a sus buenas propiedades. El monómero de inicio es el etileno, y aunque normalmente se obtiene de la destilación del petróleo, actualmente se puede obtener de recursos biológicos.

En la figura 12 se encuentra la clasificación de los plásticos biobasados más usados en el mercado [98].

{ Materiales compuestos a partir de filamentos naturales y matriz plástica biobasada, y sus posibles aplicaciones tecnológicas }

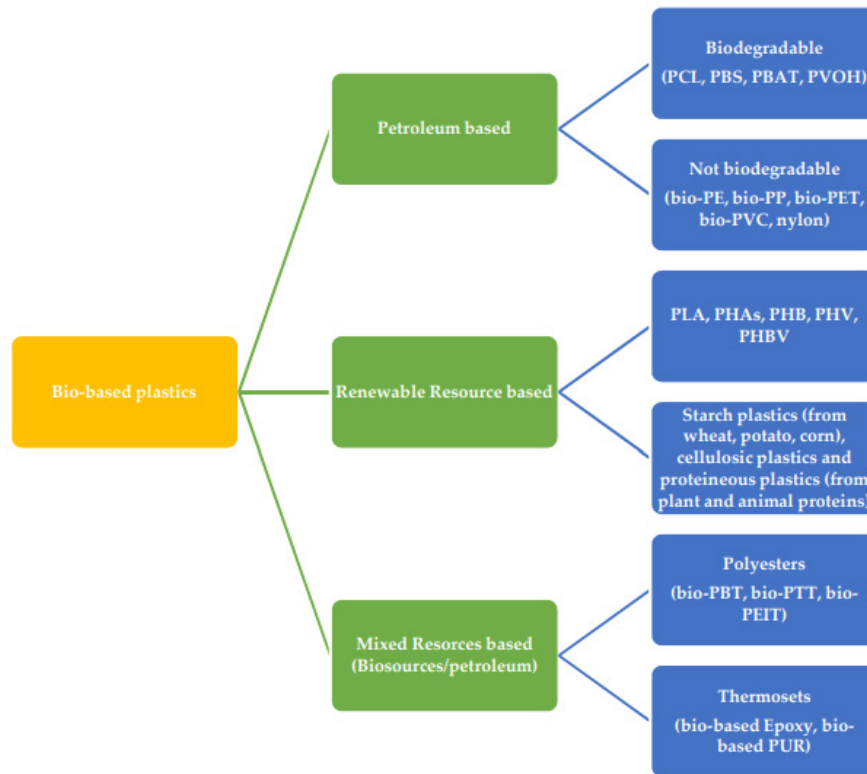


Figura 12. Tipos de matrices poliméricas [98]

El procedimiento más extendido para obtener el etileno es sintetizarlo vía deshidratación del bio-etanol obtenido de la glucosa. Siendo ésta obtenida de diferentes materias primas biológicas, como el azúcar de caña, remolacha azucarera, cultivos de fécula, trigo u otros cereales ligno-celulósicos. El azúcar que se extrae es fermentado anaerómicamente para obtener etanol. Para polimerizar el etileno se usa el mismo método que el usado del derivado del petróleo. Con lo que el derivado es idéntico en propiedades químicas, físicas y mecánicas que el PE [98]. La obtención por esta vía se muestra en la figura 13

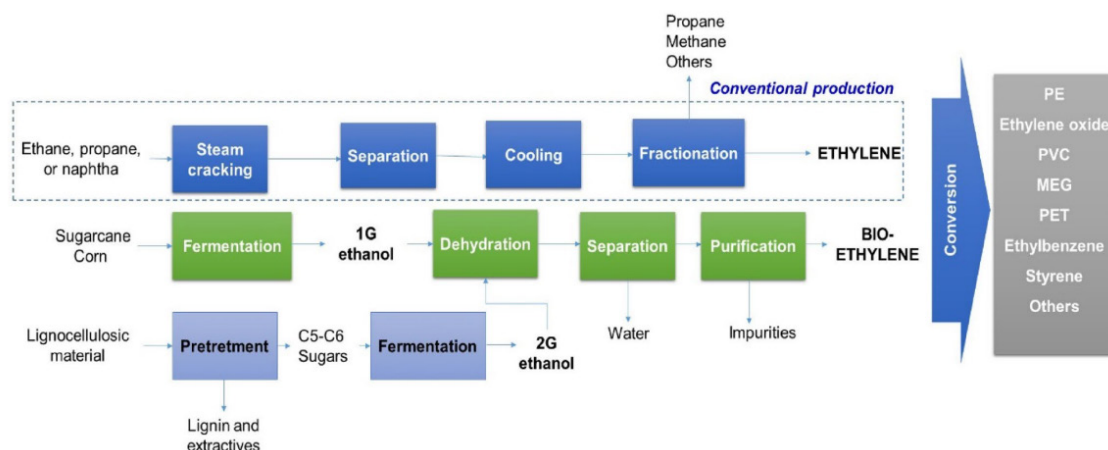


Figura 13. Diagrama de la obtención del etileno vía deshidratación [101]

El otro procedimiento para obtener BioPE es a través del bioetileno. Éste se produce a partir de la biomasa ligno-celulósica (residuos agrarios, de madera y pastos). Se basa en hidrolizar la celulosa de la biomasa, que contiene moléculas de glucosa. Esta glucosa

se convierte en etanol mediante los métodos tradicionales de fermentación alcohólica. En este procedimiento es esencial eliminar la lignina y la hemicelulosa mediante pre-tratamientos, para hacer posible la hidrólisis [101]. La obtención por esta vía se muestra en la figura 14.

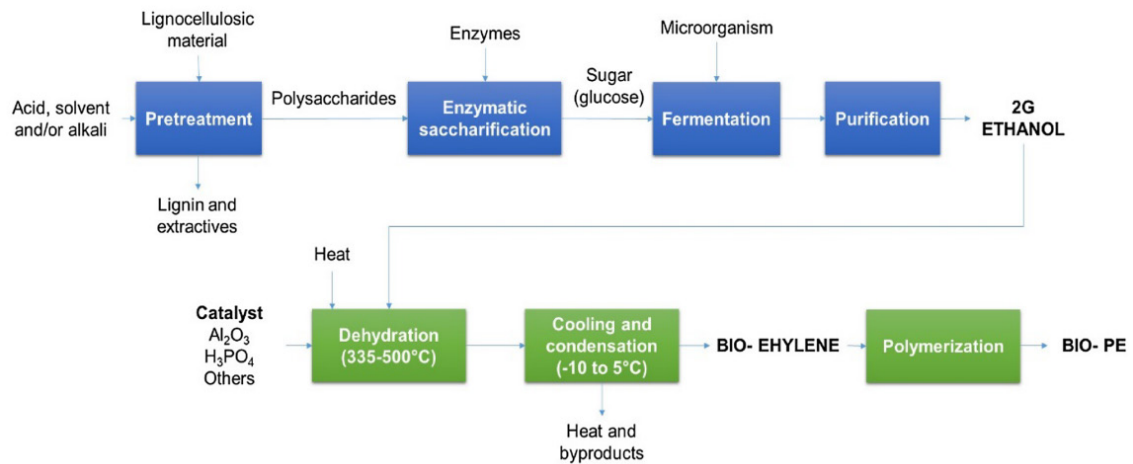


Figura 14. Diagrama de la obtención del etileno vía biomasa agrícola [101]

Ambos procedimientos se basan en procesos de baja contaminación.

Materiales compuestos de fibras naturales

Un material compuesto es un material homogéneo producido mediante la combinación de dos o más materiales, para obtener unas características y propiedades deseadas [102].

Transformación de los componentes

Antes de realizar la unión entre los elementos que conforman el material compuesto, éstos deben alterarse para que la unión entre ellos sea la más óptima posible, y de esta forma las características mecánicas del material resultante sean las mejores [103].

Esto es necesario debido a que las fibras naturales tienen una alta capacidad de absorción de humedad, lo que compromete la calidad de la unión con la matriz plástica y acaba suponiendo unas pobres propiedades mecánicas [104].

Para corregir este defecto en la unión, se realizan varios tratamientos para modificar la superficie de la fibra natural y la matriz [105].

Tratamiento de la fibra: se requiere un tratamiento para modificar la alta capacidad de absorción de humedad que acaba generando la separación de las capas que componen el material compuesto, y para homogeneizar sus propiedades (puesto que éstas varían según las condiciones del cultivo, del procesado y la producción) [97].

- Transformación física: se trata de una modificación física de las fibras naturales sin suponer un cambio de las propiedades químicas. Esta alteración se produce principalmente en la superficie de la fibra.
- Transformación química: mediante reacciones químicas se mejora la unión entre la matriz plástica y las fibras naturales. Con esta modificación química se consigue minimizar la naturaleza hidrófila de las fibras [66]. Hay una gran variedad de tratamientos, pero aquí se resaltan dos de ellos:

- Tratamiento alcalino: se trata de un procedimiento sencillo, económico y eficiente para perfeccionar la unión entre compuestos. Mediante el uso del hidróxido de sodio (NaOH) se modifica la estructura molecular de la fibra natural, aumentando la velocidad de fragmentación y disgregación de la fibra. Se reducen los grupos hidrófilos OH haciendo que la resistencia a la humedad aumente. Y con una concentración óptima de alcalino se consigue una relación mejor longitud/diámetro para la adhesión de las fibras y la matriz [106].
- Agente de unión maleado (MAPO, MAPP, MAPE): la reacción que se crea entre el anhídrido maleico y los grupos OH de la estructura celular de la fibra generan un revestimiento en la superficie. Este revestimiento reduce la capacidad hidrófila de las fibras, creando una mejor unión entre éstas y la matriz. Haciendo que mejoren las propiedades mecánicas del material compuesto [107].

Otros tratamientos químicos usados son: agente de unión de silano, acetilación, uso de cloruro de benzoilo, uso de peróxidos, de clorito de sodio, acrilación, uso de isocianato, de ácido esteárico, cloruro de oleoilo, permanganato, uso de triazina, tratamiento con hongos [107].

Tratamiento de la matriz: en matrices de resinas bio basadas se realiza un tratamiento químico para reducir la capacidad de absorber humedad [66].

Técnicas de fabricación

Para la elaboración del material compuesto hay que tener un alto control de la humedad de ambos componentes y de la temperatura del procedimiento de fabricación. Los otros aspectos que se deben tener en cuenta en la elaboración son el tipo de fibra y sus dimensiones.

Los diferentes procedimientos de fabricación son:

- Molde de compresión

El refuerzo es incorporado en una matriz termoplástica. Los materiales son calentados previamente e introducidos dentro del molde, donde a posteriori se aplica una alta presión para solidificar ambos elementos en uno solo. Es una técnica ampliamente usada por su simplicidad. Entre sus ventajas están una buena distribución del relleno, bajo desgaste de la fibra y la velocidad del proceso. Se producen materiales compuestos con alta resistencia mecánica y resistencia al impacto [108].

- Molde de láminas

Este proceso sirve para producir materiales compuestos con matriz termoestable y refuerzo de fibras cortas, mediante un molde de compresión. Se realiza en dos pasos: el primero es la preparación de los compuestos, donde la resina, el refuerzo, los rellenos, el catalizar y varios agentes se preparan creando una lámina rígida; el segundo es la compresión en la forma deseada. Al finalizar, se forma un material homogéneo con propiedades homogéneas. Se obtiene un material con buena resistencia a flexión y tracción [109].

- Molde de extrusión

Es la forma más extendida de producción de plástico en todo el mundo, siendo una de sus grandes ventajas el tiempo reducido de producción. Para usar con matrices termoplásticas. El termoplástico se usa en forma de pellets, donde son calentados en una tolva para ser fundidos. Con este material fundido se realiza el compuesto con una medida definida. A posteriori se deja enfriar [110].

- Molde de inyección

Para usar con matrices termoplásticas y termoestables. Los materiales se usan en forma de pellets, donde son calentados en una tolva para ser fundidos. Una vez fundido, se inyecta este material en un molde, y se espera a que solidifique y enfríe antes de abrirlo. Es un proceso de producción muy enfocado a la producción en serie, lo que lo convierte en un proceso que comporta ahorro de dinero y tiempo. Asegura menos porosidad en el producto y una alta uniformidad comparado con otros procesos [111].

- Laminado manual

Para usar en matrices termoestables. Esta técnica se puede usar tanto para productos de pequeño tamaño como grande. En este proceso, se aplica una capa autoadhesiva en el molde abierto de unas dimensiones preestablecidas, previo a introducir la fibra. A continuación, se vierte la resina y se extiende con un rodillo. Se añaden tantas capas como el espesor deseado lo requiera. Una vez finalizado el laminado se deja curar a temperatura ambiente. Su mayor ventaja es el bajo coste y la simplicidad del proceso [112], [113].

- Molde de transferencia de resina

Esta tecnología se usa para fabricar materiales compuestos de plásticos termoestables de alto rendimiento. Se disponen las fibras en forma de láminas textiles en una cámara cerrada. A continuación, la resina es precalentada y se introduce vía inyección en la cámara. Se realiza un proceso de vacío para eliminar burbujas de aire y para mejorar la introducción de la resina. Como fase final se deja curar el material compuesto. Sus ventajas son: buen acabado superficial del material, coste bajo de herramientas, excelentes tolerancias dimensionales, variedad de resinas que se pueden utilizar, bajo contenido de cavidades [114].

- Molde de infusión de resina

Este proceso usa un utillaje unilateral para inyectar resina de baja viscosidad en una cámara con la preforma y donde se encuentra la fibra seca. Se añaden las láminas de fibra en un molde y se coloca una membrana flexible encima que queda sellada. Mediante inyección se transfiere la resina al molde hasta que las fibras quedan saturadas. Se realiza un proceso de vacío para eliminar burbujas de aire y para mejorar la introducción de la resina. Se usa sobre todo para fabricar largas estructuras de materiales compuestos. Se trata de una técnica de bajo coste, pero con las que no se obtiene unas buenas propiedades mecánicas [115].

En la tabla 4 se describen las ventajas y desventajas de los diferentes procedimientos de fabricación.

{ Materiales compuestos a partir de filamentos naturales y matriz plástica biobasada, y sus posibles aplicaciones tecnológicas }

Tabla 4. Ventajas y desventajas de los procedimientos de fabricación [77]

Technique	Advantage	Disadvantage
Compression molding	Fast setup time Low wasted material Low cost for large and complex composites Good surface finish Even pressure distribution on the composites	Low production speed Suitable only for flat or moderately curved composite shapes
Sheet molding	Excellent part reproducibility Very high volume production ability Low labor requirements on a production level	Suitable only for the preparation of composites with a low fiber volume fraction
Extrusion molding	Fast setup time Low initial setup costs Low production costs	Moderate production speed Suitable only for the preparation of composites with a uniform cross section Mediocre precision
Injection molding	Low operational cost Low cost in mass production High throughput Flexibility to make parts with complex shapes High precision	High initial setup costs
Hand lay-up	Simple principles to teach Low tooling cost Wide choice of material types and suppliers Flexibility in material design	Labor intensive Styrene emission from unsaturated polyester and vinylester resins Dependency of the quality of the laminate to the skill of laminators
Resin transfer molding	Better product consistency than that of compression molding Tighter tolerance and more intricate parts than injection molding Fast setup time and low setup costs Low maintenance costs	Resins need to be low viscosity to be workable by hand More material is wasted than with compression molding Production speed is lower than that of injection molding
Resin infusion molding	Excellent surface quality on both sides Short process time Highly even quality and material thickness	Slow cycle times and high consumable costs

Uno de los principales problemas que se afrontan en fabricar materiales compuestos es la generación de cavidades en su interior. El factor clave en su generación son las condiciones del proceso de fabricación. Otros factores que intervienen son la naturaleza de los materiales usados, la humedad y los espesores.

Ya sean sustancias volátiles o burbujas de aire, éstas se pueden quedar atrapadas en el interior del material durante el procedimiento de unión entre fibras y matriz, generando el fenómeno de la porosidad. Estas cavidades acaban provocando malas propiedades mecánicas del compuesto, lo que puede llegar a provocar la fractura [116].

Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de los compuestos de fibras naturales son generalmente peores que las de fibras sintéticas. Pero mediante diferentes técnicas se pueden mejorar estas propiedades.

El principal problema que encontramos a la hora de usar las fibras naturales como refuerzos para materiales compuestos, sobre todo porque mayoritariamente la matriz es de plástico, es el de la incompatibilidad entre fibra y matriz. Esta incompatibilidad origina una pobre unión entre fibra y matriz, lo que acaba ocasionando unas bajas propiedades a tracción del material compuesto resultante.

Para mejorar esta unión se usan tratamientos mencionados anteriormente.

También hay que tener en cuenta que la resistencia y la rigidez del material compuesto tienen una dependencia muy grande de la carga de fibra. Lo que se aprecia de los

estudios realizados hasta ahora, es que una mayor carga de fibra genera un incremento de la resistencia a tracción y del módulo a tracción. Siempre hasta un cierto porcentaje de fibra óptimo. A partir de ese punto óptimo se observa un empeoramiento de las propiedades.

Este comportamiento parte de la base que las fibras tienen una resistencia y rigidez mayor que las matrices (cómo se ha podido comprobar en las tablas 2 y 3).

Para poder predecir el comportamiento de las propiedades mecánicas, se usan modelos matemáticos específicos para los materiales compuestos [117].

Los otros parámetros que afectan a las propiedades a tracción (a parte del porcentaje y los tratamientos químicos) son: la longitud de la fibra (su morfología) y la naturaleza de su superficie. Teniendo que equilibrar ambas características a un valor óptimo para conseguir una resistencia a la compresión adecuada.

Lo que se concluye de la mayoría de los artículos encontrados que hacen análisis del comportamiento a tracción de los materiales compuestos de fibras naturales, es que la resistencia a tracción tiene una tendencia de incremento lineal hasta cierto punto, y luego cae. Este punto es el que hemos comentado anteriormente, que es el contenido óptimo de fibra.

Y queda también destacado que la razón principal para obtener una buena resistencia a tracción es asegurar una buena unión entre matriz y fibra. Está directamente relacionado [118].

De los diferentes artículos científicos que se pueden encontrar haciendo análisis del comportamiento a flexión de los materiales compuestos de fibras naturales, se alcanza la conclusión que las propiedades a flexión dependen de muchos de los mismos parámetros que a tracción: porcentaje de la fibra, de su longitud, del tratamiento practicado a la superficie de la fibra. Y con el mismo comportamiento descrito de un incremento lineal de la resistencia a flexión hasta cierto punto, y luego una caída. Siendo el valor máximo alcanzado el contenido óptimo de fibra. Y así mismo cómo con la tracción, el módulo a flexión tiene el mismo proceder de mejora con el incremento de contenido en fibra [97].

Otros factores que afectan a la flexión son la orientación de la fibra y las cavidades creadas en su fabricación [118].

La resistencia al impacto es la propiedad más crítica de un material compuesto, dónde suele perder la comparación con los compuestos de fibra de vidrio. Esta resistencia depende básicamente de la calidad de la unión entre la fibra y la matriz. Tiene una relación directa con la duración de la vida útil del material. Y ésta se puede mejorar con métodos de transformación.

Hay que tener en cuenta que la resistencia al impacto de los polímeros es baja. Y en añadir la fibra natural, generalmente esta resistencia incrementa. Tal y como pasa con el resto de las propiedades, ésta también se ve afectada por diferentes parámetros, tales como el tipo de fibra, el proceso de fabricación y la calidad de la unión entre fibra y matriz (conectada al tratamiento químico realizado).

El comportamiento de la resistencia al impacto también es de incremento lineal con el aumento del porcentaje de fibra.

Los resultados de los diferentes artículos muestran como el material compuesto acaba teniendo una resistencia al impacto mejor que el de la matriz sola [97], [118].

En resumen, las propiedades mecánicas aumentan con el incremento del contenido de fibra. Terminando con valores superiores al de la matriz sin carga de fibra. Y este incremento está condicionado por varios factores que se deben controlar y determinar en su justa medida.

La capacidad para ajustar todos estos condicionantes según los diferentes esfuerzos que deben soportar los materiales compuestos, será lo que determine la calidad final de éstos.

Otras propiedades

- Propiedades térmicas

La conductividad térmica de los materiales compuestos con fibras naturales aumenta con el incremento de concentración de fibra, lo que supone una buena capacidad de aislamiento térmico. Esta propiedad, hace que sea un material idóneo para usar en la industria de la construcción, del automóvil y del embalaje [77], [119].

- Propiedades a fatiga

La resistencia a la fluencia está relacionada con la exposición a cargas, esfuerzos mecánicos, durante un alto periodo de tiempo.

Esta fatiga depende de varios factores: la naturaleza de la matriz, la concentración de fibra, los aditivos, la temperatura y los tratamientos contra la erosión.

La adición de las fibras naturales en la matriz polimérica mejora la resistencia a fatiga.

Altas temperaturas tienden a crear grandes deformaciones instantáneas y fallos a fatiga a largo plazo [120].

La contracción producida en la fase líquida de la producción del material compuesto genera esfuerzos mecánicos internos que causan degradación y daños en las propiedades. Para evitar estas contracciones hay que tener un elevado control sobre las condiciones del proceso de fabricación, la densidad, la concentración de fibra, la cristalinidad, el patrón de flujo, los esfuerzos internos residuales, y el enfriamiento no uniforme.

Esta contracción se ve reducida con el incremento de la concentración de la fibra [77].

- Propiedades viscoelásticas

Para determinar el comportamiento viscoelástico de los materiales compuestos se usa el método del análisis mecánico dinámico, en el que se aplican pequeñas deformaciones de forma cíclica a la muestra y a diferentes temperaturas.

De este método se desprende la conclusión que una cantidad idónea de fracción de volumen de fibra significa una mejora de la unión de ésta con la matriz. Cuando esta fracción está por debajo o por encima del valor idóneo la unión se ve empobrecida [121], [122].

Otros parámetros que afectan el comportamiento viscoelástico del material son la forma y tamaño de la fibra, su orientación, y las secuencias de apilamiento de la fibra.

En general, las características mecánicas dinámicas son mejores para los materiales compuestos de fibras naturales que los reforzados con fibra de vidrio y otros materiales [123].

Retos del material compuesto

- Durabilidad

El principal factor que altera de la durabilidad es la alta capacidad de absorción de agua de las fibras. Esto produce una reducción en las propiedades mecánicas y en la aparición de hongos y bacterias en el material compuesto.

La alta exposición a radiación ultravioleta también provoca una reducción del ciclo vital del material.

Ambos efectos adversos conducen a la dificultad de usar los materiales en exteriores [77].

La resistencia a tracción y flexión de las fibras naturales se ve afectada por los cambios de las condiciones ambientales. Lo que impacta directamente en la aparición de hongos.

La aplicación de revestimientos y la modificación de la fibra tienen un efecto directo en la postergación del daño por humedad [47].

- Absorción de humedad

Al ser las fibras naturales hidrófilas, tienden a absorber agua del ambiente. Esto afecta al material compuesto, haciéndolo menos competitivo en exteriores. En ambientes húmedos la resistencia a flexión y tracción del material decrece, de forma que cuanto mayor humedad, menor resistencia.

Otro efecto que tiene la humedad es la de modificar las dimensiones del material compuesto [47].

En incrementar el contenido de fibra, la absorción de humedad del material compuesto también aumenta. Los tratamientos químicos y la disposición de las fibras también afectan la capacidad de absorción [69].

- Resistencia al fuego

En general los materiales compuestos de fibras naturales tienen una resistencia al fuego baja. La celulosa de la que están compuestas las fibras hace incrementar la inflamabilidad. Otros parámetros que afectan la inflamabilidad son la estructura y orientación de la fibra.

Los materiales compuestos basados en plantas y proteínas ven incrementadas sus resistencias al fuego [47].

La resistencia al fuego es un factor muy importante en diversas aplicaciones industriales y de la construcción, donde deben pasar pruebas de inflamabilidad y resistencia al humo. Además, los materiales compuestos expuestos a altas

temperaturas pierden gran parte de sus propiedades de resistencia y rigidez, y tienden a descomponerse.

La aplicación de un retardante de llama ayuda a mejorar la inflamabilidad del material compuesto [124].

Análisis realizados a los materiales compuestos

Mediante diferentes técnicas de estudios morfológicos se puede determinar la calidad de la unión entre la matriz plástica y la fibra natural. Los tres métodos más extendidos son: mediante microscopio óptico [125], [126], microscopio electrónico de barrido (SEM) [127], [128] y microscopio de fuerza atómica (AFM) [129], [130].

En estos estudios se determina como la unión entre compuestos se ve afectada por:

- La concentración de la fibra: en un valor específico la unión es fuerte, pero por debajo de este valor se observa un despegue entre los materiales.
- La presencia de burbujas de aire.
- El proceso de fabricación del compuesto. En el caso del molde por compresión, la calidad varía según la presión aplicada.
- El tratamiento previo realizado a las fibras naturales. Aquellas fibras tratadas tienen mejores propiedades de adhesión.

Otro análisis realizado a los materiales compuestos es la caracterización espectroscópica [131], [132].

- Para determinar la composición química del material compuesto y la caracterización de la unión covalente se utiliza el Espectrofotómetro de transformada de Fourier (FTIR).
- Con este análisis se determina la cantidad de lignina y hemicelulosa que se encuentra en el material compuesto, el contenido de grupos hidroxilos en la fibra antes y después de ser tratada químicamente.
- También establece que el uso de una concentración de alcalino superior a 10% en el tratado de la superficie de la fibra daña y empeora las propiedades del compuesto.

Simulación

Con el objetivo de predecir el comportamiento mecánico de los materiales compuestos se usan diferentes modelos matemáticos y analíticos. Estos modelos ayudan a comprender el comportamiento del material compuesto en función de las características de sus componentes [133].

Se pueden diferenciar dos métodos de simulación:

- Modelos analíticos.

Revisando los artículos publicados se determinan varios modelos usados para la previsión de las propiedades mecánicas del material compuesto: la regla general de mezclas, el modelo series y paralelo, modelo de Hirsch, la ecuación Halpin-Tsai, la solución Bowyer-Bader, modelo de Cox, modelo de arrastre por cortante [134], [135], [136].

La conclusión que se extrae de usar estos modelos analíticos es que para obtener unos resultados fidedignos (equiparables a los experimentales) para valores del módulo elástico y la resistencia a la tracción, hay que tener en

consideración ciertos parámetros como son la proporción de anchura y altura de la fibra, y la orientación de la fibra.

- **Análisis de elementos finitos**

Se trata del método computacional más establecido para modelar y optimizar en las diferentes disciplinas de la ingeniería.

Este método es ampliamente usado para la simulación de las propiedades de los materiales compuestos de fibras naturales debido a la cualidad de analizar el impacto de diferentes parámetros sobre estas propiedades. Estos parámetros son: tipo de refuerzo, fracción de volumen de la fibra, la proporción de anchura y altura de la fibra, y la orientación de la fibra.

De todos los métodos de análisis de elementos finitos el más usado en los artículos publicados es el de elementos de volumen representativo (RVE). Y dentro de este método se usan dos procedimientos, el de elementos de volumen representativo directo (dónde la matriz envuelve un cierto número de fibras) y el método de orientación promedio (una única fibra se encuentra integrada en la matriz).

Los resultados de estas simulaciones están en concordancia con los resultados experimentales [137], [138].

Aplicaciones de los materiales compuestos de fibras naturales

Debido a las características que comprenden los materiales compuestos, como por ejemplo su ligereza, el buen comportamiento mecánico, la mitigación del ruido, la disminución de la transmisión de vibraciones y su naturaleza ecosostenible, los hacen idóneos para ser usados en la industria del automóvil, biomédica, de equipación deportiva, construcción, embalaje, componentes de aviación y de elementos eléctricos.

Aplicaciones:

- **Embalaje:** las fibras naturales con una alta resistencia y módulo suponen perfectas para usar como refuerzos para materiales compuestos, en los que se consiguen las propiedades mecánicas adecuadas para las aplicaciones de embalaje [139].

Estas fibras se pueden usar con algunos tipos de bioplásticos para crear materiales compuestos compatibles con el embalaje de productos de alimentación [140].

- **Aeroespaciales:** los materiales compuestos de fibras naturales se usan para diseñar bastidores de avión, fabricación de motores, componentes del interior de la cabina [141], adhesivos, paneles [142]. Los materiales compuestos usados ofrecen una alta resistencia a la fatiga y a la corrosión. Con una buena combinación de peso/resistencia mecánica [143].
- **Estructurales:** la capacidad de diseñar las propiedades y el rendimiento de los compuestos de fibras naturales según las necesidades resulta idónea para componentes estructurales como por ejemplo elementos portantes como vigas [144], materiales para techos [145], paredes, puentes peatonales, elementos de rehabilitación, básicamente elementos de infraestructuras y estructurales [146], [62], siendo idóneos sobre todo para los que están sometidos a ambientes marinos. Sus propiedades más importantes son su buena resistencia y su bajo coste [147].
- **Elementos de biomedicina [148]:** pañales, productos de higiene femenina [149], [150], tiritas [151].

{ Materiales compuestos a partir de filamentos naturales y matriz plástica biobasada, y sus posibles aplicaciones tecnológicas }

- Equipación deportiva: para la sustitución de equipos fabricados por ejemplo en fibra de vidrio [152], y otros materiales para fabricar marcos de bicicleta [153], palos de golf, raquetas de tenis, cascos, palos de hockey [154].
- Industria del automóvil: respaldos de asientos, tejidos del techo, revestimientos de camiones, paneles de puertas, cubiertas, bacas, marcos de ventana, tableros y marcos [155], [156].

Conclusión

Los materiales compuestos con matriz plástica y fibras naturales tienen grandes ventajas a nivel medioambiental, pero también tienen grandes inconvenientes que hay que solucionar, como por ejemplo la baja compatibilidad entre la fibra natural y la matriz plástica, la alta absorción de humedad de la fibra natural, la baja resistencia al fuego, la baja resistencia al impacto y la baja durabilidad.

Se han realizado varios artículos de investigación con la finalidad de encontrar diversos métodos de alteración de las fibras y de las resinas, de modificación de los procesos de creación del compuesto, de corrección de los comportamientos físicos y mecánicos, de la evolución del ciclo de vida, y las posibles aplicaciones.

Algunas de estas aplicaciones se encuentran en la industria aeroespacial, automovilística, militar, construcción, embalaje, médica, deportiva y ferrocarril.

Ventajas y desventajas respecto materiales compuestos en base petróleo

A continuación se encuentra un resumen de las ventajas y desventajas que aportan las fibras naturales [157]:

Ventajas: son más baratos, más ligeros, más accesibles, renovables, reciclables, con mayor flexibilidad, biodegradables, de baja densidad, no son tóxicos, aislamiento acústico y menor consumo de energía.

Desventajas: peores propiedades mecánicas, peor durabilidad, baja resistencia térmica, alta capacidad de absorción de humedad, baja resistencia microbiana, baja resistencia al fuego, pueden provocar un bajo efecto abrasivo en la maquinaria, tienen variación de la calidad y demanda, y suministros según ciclos.

Materiales compuestos de abacá

El uso de las fibras de abacá como refuerzo de los materiales compuestos de fibras naturales no está aún explotado de forma suficiente. Se han explorado de forma más completa estos compuestos de abacá con matrices de polipropileno (PP) y de resinas epoxy. Pero otros tipos de matrices quedan aún por estudiar [158].

Las fibras naturales, donde incluimos el abacá, tienen una naturaleza cavernosa, están huecas por dentro, conteniendo el lumen en su núcleo. Éste es responsable de la absorción de agua. Esto significa que las paredes celulares contienen humedad. Esta humedad es la causa principal de que exista una pobre unión entre fibra y matriz. Para eliminar esta humedad de la fibra se requiere un tratamiento químico [159].

Tratamiento de los componentes

- Tratamiento alcalino. Se trata del más sencillo y extendido procedimiento de modificación de la superficie de la fibra. Elimina los iones hidroxilos, la materia no celulósica y los residuos cerúmenes de la superficie [87].

Ayuda a mejorar la rugosidad de la superficie y la unión mecánica entre la fibra y la matriz polimérica. También mejora la cristalinidad de la celulosa, responsable de la resistencia mecánica de la fibra.

Este tratamiento suele consistir en la inmersión de las fibras en solución con una concentración de 5-15 wt% NaOH, en un periodo de 2h. Una concentración superior supone la aparición del fenómeno fibrilación. Siendo el 5 wt% el valor más extendido en los estudios como el óptimo.

Con el tratamiento alcalino se consiguen mejores resultados a nivel de resistencia a la flexión, en comparación con fibras naturales no tratadas. También aumenta la rigidez del material compuesto [93], [160].

- Agentes de unión. Estos agentes se usan para optimizar el grado en que el compuesto puede mojarse. También tienen la función de mejorar la superficie de contacto en el proceso de unión de la fibra y la matriz plástica [161].

Uno de los mejores agentes de unión, por su capacidad de mejorar las propiedades mecánicas de los materiales compuestos de fibras naturales es el Polipropileno modificado con anhídrido maleico (MAH-PP). Estos copolímeros se usan junto con otros tratamientos químicos como los enzimáticos y los sistemas digestivos naturales para mejorar la unión entre agentes [89].

Los materiales compuestos de fibras de abacá y matriz polimérica se ven optimizados en sus propiedades de impacto, de tensión y de esfuerzo de flexión mediante un tratamiento de clorito de bencenodiazonio con copolímero de 5 wt% de MAPP.

Con este tratamiento se optimizan las propiedades mecánicas y de humedad en un 30-80 % y 30-120 % respectivamente (por diferentes cantidades de fibra) [162].

Fabricación del compuesto de fibra de abacá y polímero

Existen diferentes procedimientos para la preparación del compuesto [163]:

- Manual: se realiza de forma manual mediante la técnica de proceso de molde abierto. Se divide en cinco pasos: limpieza, añadir la pasta de revestimiento, embadurnar, curación y extracción de la pieza [164].

El primer paso es limpiar el molde para eliminar impurezas y suciedades de la superficie de éste. A continuación, se añade un producto en la superficie del molde para ayudar al desmolde. El siguiente paso es añadir capas de la mezcla de resina y del refuerzo alternativamente hasta llegar al espesor deseado. En este paso se usan rodillos para eliminar burbujas indeseadas que pudieran quedar atrapadas en la mezcla. Se deja curar durante bastantes horas hasta que endurece. Finalmente se extrae el compuesto del molde [158], [165].

Este procedimiento no necesita de operarios cualificados, ni de herramientas de un coste alto. Además de ser un procedimiento sencillo y flexible.

- Molde con transferencia de resina: se transfiere la resina desde un depósito a molde cerrado calentado, limpiado previamente, que contiene el refuerzo en forma de láminas. Este procedimiento se realiza mediante presión. Tiene considerable rédito para grandes volúmenes de compuestos plásticos de alto rendimiento. Se trata de un procedimiento seguro, limpio y económico [166], [92].

- Molde de inyección: este procedimiento es abundantemente usado en polímeros termoplásticos, mayormente debido a su gran capacidad de producción, y aunque fuera poco usada para los materiales compuestos de fibras cortas, en la actualidad está siendo más explorado [167].

Con este método la inyección del producto en los moldes se realiza a alta presión, hecho que sirve para una dispersión uniforme del refuerzo en los materiales compuestos de fibras naturales. Lo que últimamente resulta en una mejora de las propiedades mecánicas del compuesto [162], [168].

- Extrusión: este procedimiento se define por tres fases: alimentación, transición y área de dosificación. Los compuestos plásticos reforzados con fibra corta se fabrican con la aplicación de presión y temperatura a gránulos plásticos hasta que éstos se convierten en una pasta viscosa. En obtener esta pasta viscosa se procede con el método de moldeo para obtener el material requerido [85], [167], [159].

Propiedades del material compuesto de fibra de abacá

Propiedades mecánicas. Se comparan básicamente entre diferentes fibras naturales, pero sobre todo con la matriz plástica con la que están conformados los materiales compuestos. Y también entre fibras tratadas y no tratadas. De esta forma se determina si el añadir la fibra natural ha mejorado las propiedades de la matriz plástica [162].

Estas propiedades del material compuesto cambian de acuerdo con el tipo de matriz plástica y de la carga de fibra. La mejora en propiedades mecánicas se constata en la hibridación del abacá con otras fibras o partículas [93].

Estas propiedades también están supeditadas al peso en porcentaje del relleno, del tamaño de la partícula del relleno, de la longitud de la fibra, de la orientación de la fibra, de la secuencia de unión de las láminas (en caso de ser fabricado mediante laminado) [160].

Las propiedades a tracción, flexión e impacto mejoran respecto a la matriz sola. Y mejoran aún más al tratar la fibra con los métodos expuestos anteriormente.

De los estudios observados se puede desprender la conclusión que una carga de fibra de alrededor del 30-50 % es el valor óptimo para obtener las mejores propiedades mecánicas [89], [169].

La matriz plástica más usada es el polipropileno, como podemos observar en la tabla 5.

Se usan las normas ASTM D638, ASTM D790 y ASTM256 para determinar las propiedades de tensión, de flexión y de impacto, respectivamente [159], [169], [170].

A continuación encontramos una tabla con las propiedades mecánicas de diferentes materiales compuestos con fibra de abacá [171]:

Para una mejor propiedad estructural del compuesto se requiere un tratamiento químico, puesto que tiene un efecto de mejora de la dispersión del abacá en la matriz, y esto supone una mayor unión entre superficies de la fibra y la matriz. Se demuestra que estas propiedades son mejores que las de compuestos no tratados.

Una mejor unión entre superficies resulta en una mayor dureza del compuesto.

Esta unión depende de agentes como la presencia de impurezas en las superficies de las fibras o la compatibilidad entre la fibra hidrófila y la matriz hidrofóbica [48].

Tabla 5. Propiedades mecánicas de materiales compuesto de abacá y matriz polimérica [171]

Composites	Fibre content (Wt.%)	Impact strength	Flexural strength (MPa)	Tensile strength (MPa)	Young's modulus (GPa)	Elongation at break (%)
Abaca-PLA	30	5.3 kJ/m ²	124	74	8.03	–
Abaca-PP	30	5.3 kJ/m ²	72	44	4.93	–
Abaca-PP	10	44 J/m	54	30.5	2.00	–
Abaca-PP	15	50 J/m	54.5	29.5	2.20	–
Abaca-PP	20	50.5 J/m	54.9	28.7	2.40	–
Abaca-PP	25	51 J/m	55.2	28.5	2.80	–
Abaca-GFRP-Epoxy	40	16 J	12.5	44.5	0.27	15.05
Abaca-Jute-GFRP-Epoxy	40	12 J	12.1	57.0	0.29	18.18
Abaca-PP	30	4.1 kJ/m ²	52	32	–	2.2
Abaca-PP	30	3.8 kJ/m ²	52	32	–	–
Abaca-PP	35	4.6 kJ/m ²	59	34	–	–
Abaca-PP	40	6.2 kJ/m ²	70	40	–	–
Abaca-PP	45	5.2 kJ/m ²	51	35	–	–
Abaca-PP	50	4.4 kJ/m ²	48	30	–	–
Abaca-Jute-GFRP-Epoxy	–	4.61 J	2.82	39.82	0.2	16.64
Abaca-PP	20	9.8 kJ/m ²	56.5 ± 1.0	–	–	–
Abaca-PP	30	8.8 kJ/m ²	64.4 ± 1.1	–	–	–
Abaca-PP	40	7.2 kJ/m ²	72.7 ± 1.4	–	–	–
Abaca-PP	50	6.8 kJ/m ²	78.9 ± 1.4	–	–	–
Abaca-PP	20	–	–	29.0 ± 0.7	3.1 ± 0.1	3.0 ± 0.2
Abaca-PP	30	–	–	34.7 ± 0.8	5.1 ± 0.1	2.4 ± 0.1
Abaca-PP	40	–	–	40.0 ± 1.2	6.1 ± 0.2	2.1 ± 0.1
Abaca-PP	20	3.3 kJ/m ²	53	32	–	–
Abaca-PP	30	3.8 kJ/m ²	54	33	4.35	–
Abaca-PP	35	–	59	37	–	–
Abaca-PP	40	6.1 kJ/m ²	72	44	–	–
Abaca-PP	45	–	53	33	–	–
Abaca-PP	50	4.5 kJ/m ²	47	28	–	–
Abaca-Red mud-Epoxy	2.6	30.8 J/m	41.55	22.14	–	–
Abaca-Red mud-Epoxy	5.26	33.7 J/m	36.54	18.83	–	–
Abaca-Red mud-Epoxy	7.9	41.9 J/m	40.25	17.51	–	–
Abaca-Epoxy	–	–	19.07	–	–	2.14
Abaca-Epoxy	2.6	–	–	21.67	–	–
Abaca-Epoxy	5.26	–	–	22.89	–	–
Abaca-Epoxy	7.9	–	–	29.87	–	–
Abaca-PP	40	6.6 kJ/m ²	70	–	–	–

PP Polypropylene

Propiedades térmicas. La conductividad térmica se ve afectada por la estructura de la pared celular de la fibra y el lumen. Para determinar las propiedades térmicas del material compuesto se usa el método del Pulso Láser. Con este procedimiento se determina que la conductividad térmica longitudinal de los compuestos unidireccionales de abacá con epoxy aumenta con el aumento de la carga de fibra, y que, en cambio, la conductividad térmica transversal disminuye con el aumento del contenido en abacá.

Un tratamiento químico agresivo produce el deterioro del lumen, que provoca un incremento de la conductividad térmica transversal. Y decrece con el incremento de proporción de abacá en el compuesto [170], [172].

Absorción de humedad. Se usan las normas EN ISO 62 y ASTM D570 para evaluar la absorción de agua por parte de los compuestos de fibras naturales.

Se debe tener en cuenta que todas las fibras naturales son hidrófilas. Por lo tanto, cuanto más proporción de abacá en el compuesto, más aumenta la capacidad de absorción de agua de éste. Tal capacidad de absorción de agua en el compuesto también depende de la unión superficial entre la fibra y la matriz.

Con tratamiento químico se consigue reducir esta capacidad absorción del compuesto, [173], [174], [175].

Compuesto de abacá y polipropileno reforzado.

Siendo el polipropileno uno de los materiales para matrices más usados para materiales compuestos de fibras naturales, se compara un grupo de materiales compuestos de abacá con diferentes cantidades de contenido en abacá con los compuestos de fibra de coco, sisal, kenaf, yute y linaza [163].

A nivel de resistencia a la tracción todos estos compuestos tienen un valor similar a excepción del sisal i la linaza, que tienen un valor superior. Como se observa en la figura 15.

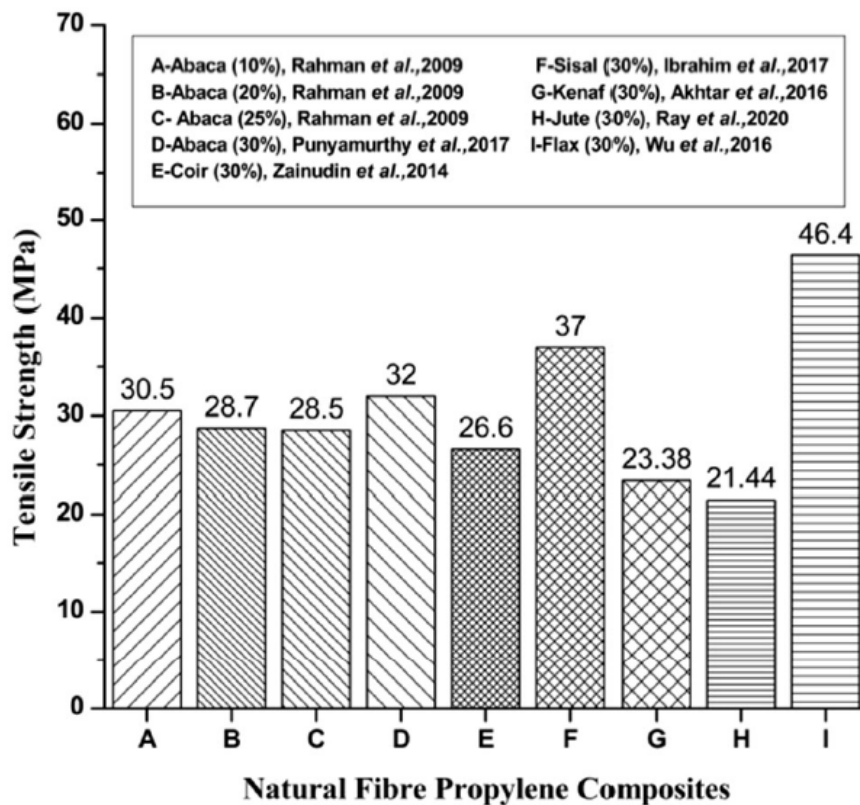


Figura 15. Resistencia a tracción de polipropileno reforzado con fibras naturales [163]

A nivel de resistencia a flexión los compuestos de abacá tienen valores superiores al resto de compuestos de fibras naturales, tal y como se observa en la figura 16.

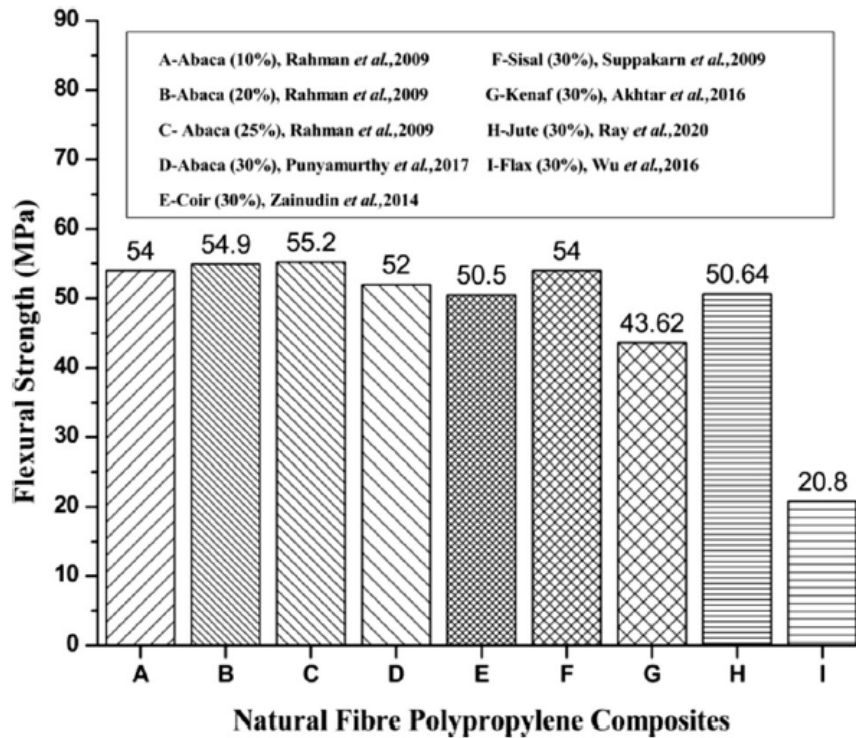


Figura 16. Resistencia a flexión de polipropileno reforzado con fibras naturales [163]

En la figura 17 se muestra como la resistencia al impacto es superior al resto de compuestos, a excepción de la linaza, que es muy superior a todos.

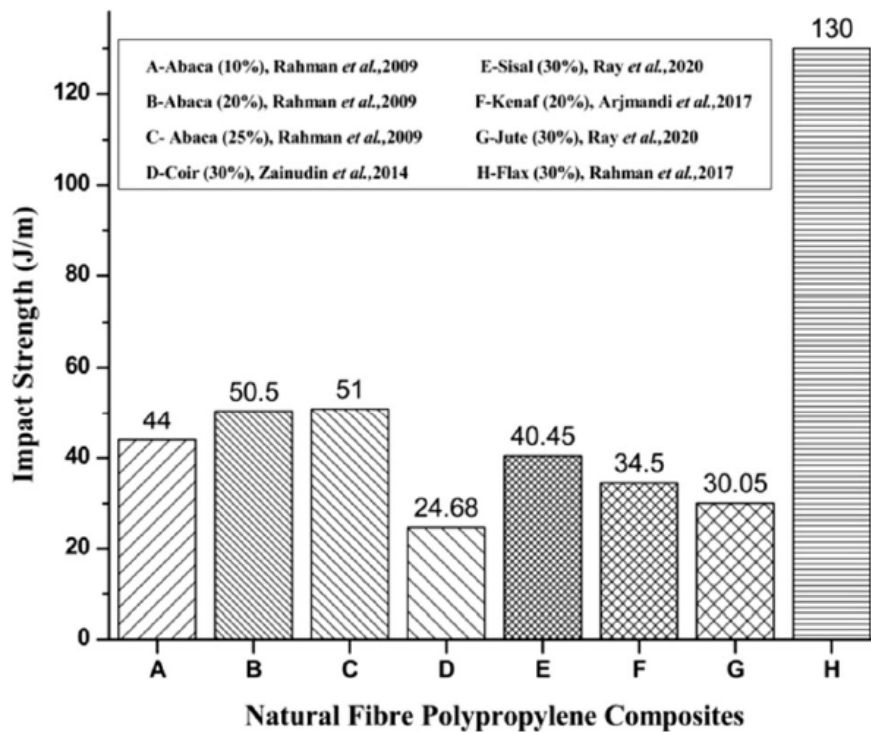


Figura 17. Resistencia a impacto de polipropileno reforzado con fibras naturales [163]

Aplicaciones.

- En la industria de la construcción [176], dónde se han estudiado materiales compuestos de abacá con desechos de plástico [177], y en que se utiliza la mezcla de abacá y cemento para optimizar la curación [50].
- En la industria del automóvil. Dónde se requiere una alta resistencia a la flexión de componentes como el cuerpo exterior y de la protección los bajos del turismo [160], y también para partes como manetas, cajas de batería, paneles de puertas [127], [178], [179].
- Otras aplicaciones menos estudiadas, basadas en sus propiedades: componentes industriales, industria del embalaje [180], componentes eléctricos, geotextiles [181], aplicaciones domésticas, industria aeroespacial [93].

Conclusiones

- Para mejorar las propiedades de los compuestos de abacá se requiere un tratamiento químico. Siendo el MAPP y el alcalino los más usados. Ayudan a mejorar la unión entre polímero y fibra.
- El método manual y la inyección son los dos procedimientos de fabricación preferidos (simplicidad vs calidad).
- Las propiedades mecánicas dependen principalmente del tipo de polímero de la matriz y de la cantidad de fibra contenida.
- Los composites de abacá muestran mejores propiedades mecánicas.
- El tratamiento químico y el incremento de contenido en abacá ayudan a reducir la conductividad térmica transversal.
- El tratamiento químico ayuda a reducir la capacidad de absorción del agua.
- En las matrices de polipropileno se usa mayoritariamente abacá.
- Los compuestos de abacá tienen excelente resistencia a la flexión y al impacto, y un buen comportamiento en la resistencia a la tracción, comparado con el resto de compuestos de fibras naturales.
- Por sus características, los compuestos de abacá son válidos para la fabricación de elementos ligeros de la construcción, de elementos estructurales, de la automoción y de aplicaciones industriales para la vivienda.
- Una baja conductividad térmica transversal los hace apropiados para usos en elementos de aislamiento térmico, en la industria de la automoción, de la vivienda, y de componentes para la refrigeración.

1.2.3. Conclusiones y resultados encontrados

A continuación, se detalla las ventajas y desventajas de los materiales compuestos de fibras naturales en matrices plásticas:

Ventajas

Las fibras naturales son un producto biodegradable, que no contiene ni genera productos tóxicos. Es un material ligero y combustible.

Desventajas

Tiene naturaleza hidrófila, haciéndolo débil en contacto con la humedad. Y cómo efecto secundario esta misma naturaleza significa que sea incompatible con una gran cantidad de matrices plásticas, puesto que la humedad genera problemas en la adhesión de la fibra y la matriz.

Las propiedades finales de los compuestos de fibras naturales dependen de varios factores:

- Naturaleza de la matriz plástica.
- Especie de fibra natural de refuerzo.
- Calidad de la adhesión entre la fibra y la matriz.
- Cantidad de fibra en el material compuesto.
- Longitud de la fibra.
- Orientación de la fibra.
- Tratamiento realizado a la fibra (previo a la adhesión).
- Proceso de fabricación.

1.2.4. Diseño del producto

La creación de un producto nuevo empieza con una idea y acaba con la producción física del objeto. La creación del nuevo producto es un proyecto en el que participan varios profesionales trabajando de forma coordinada, en el que se ven envueltas varias disciplinas [182].

En la figura 18 se muestra la información necesaria para transformar el diseño propuesto en un producto totalmente definido [183].

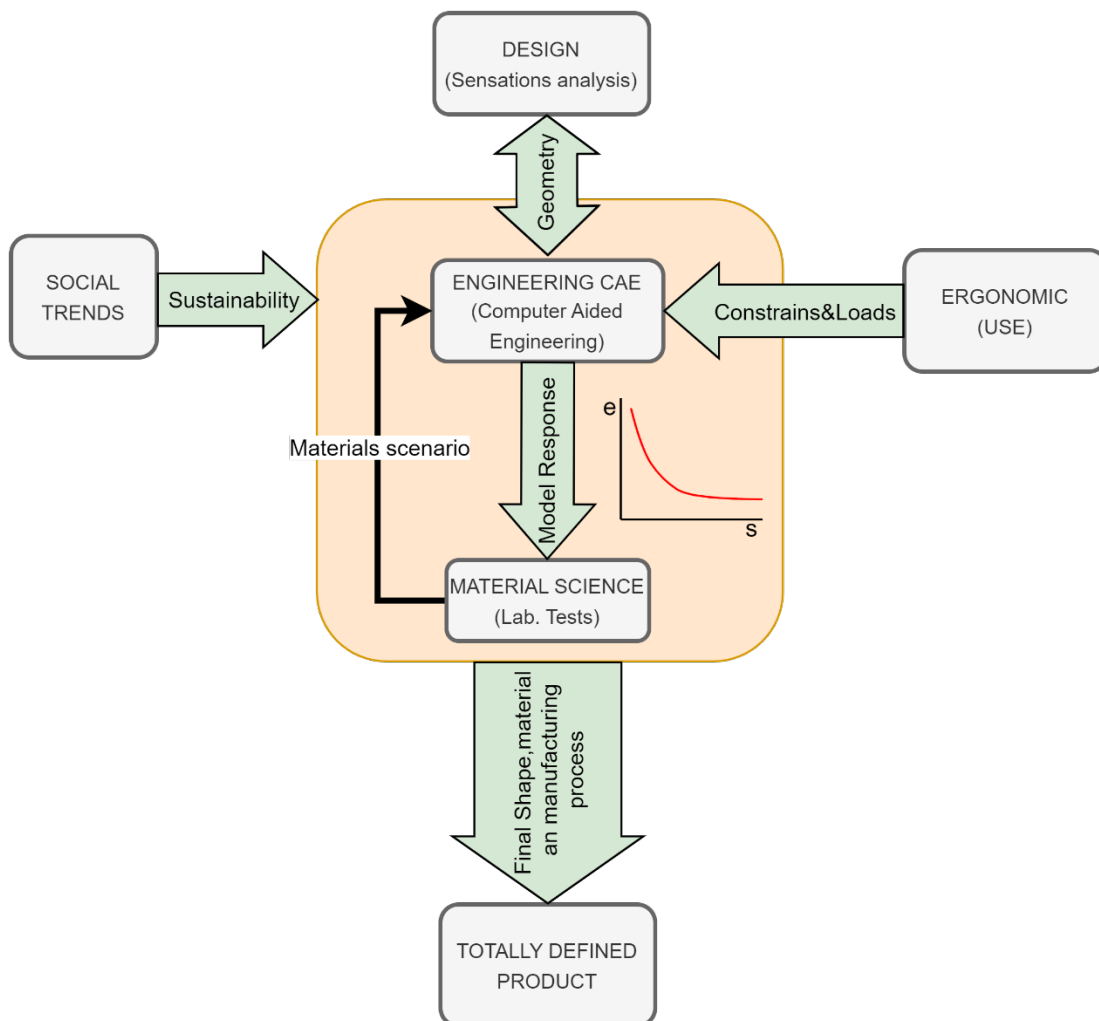


Figura 18. Descripción del ciclo de vida de un proyecto sobre un nuevo material biodegradable [183]

{ Materiales compuestos a partir de filamentos naturales y matriz plástica biobasada, y sus posibles aplicaciones tecnológicas }

El proceso de diseño de un producto requiere dos factores [184]:

- a) El concepto de producto. Dónde se define el grupo de usuarios/consumidores, los beneficios para el consumidor, la categoría del producto, los momentos del consumo y el nivel de precios.
- b) La especificación del producto y diseño. Dónde se redacta el pliego de especificaciones, la fase de información y análisis, y la fase de conceptualización y alternativas.

A la hora de diseñar un nuevo producto se requieren conocimientos en diversos campos. En el caso de los materiales compuestos se precisan fundamentos en el área del diseño, ingeniería del producto y ciencia de los materiales.

Mediante el uso de del análisis de ingeniería asistido por ordenador se realiza el proceso de creación, asegurando que existe plena comunicación entre los responsables del diseño del producto, estilistas y expertos en ciencia de materiales [185].

El concepto de producto se construye bajo requerimientos económicos, técnicos, de mercado, funcionalidad, uso, ergonómicos y estéticos [186].

Se pueden dividir los responsables en tres áreas:

Diseñadores

Se encargan de incorporar los conceptos funcionales, estéticos y emocionales al producto, según las necesidades del mercado.

Ingenieros del producto

Se encargan de realizar los cálculos computacionales para determinar la viabilidad técnica del producto.

Expertos en materiales

Se encargan de elaborar los materiales acorde con las especificaciones técnicas requeridas.

A la hora de desarrollar productos fabricados con materiales compuestos de fibras naturales, se debe tener en cuenta la integración del Diseño para la Sostenibilidad (DfS) [187]. Este concepto lleva el desarrollo del producto hacia un consumo y una producción sostenible. Desde la obtención de la primera materia hasta la fabricación del producto final. De forma que se pueda conseguir el objetivo de cero emisiones de carbono y la reducción al mínimo del uso de recursos no renovables [188]

Diseño

Para el diseño del producto se requieren unas especificaciones iniciales en las que se tenga en cuenta el uso final, los factores humanos, los requerimientos funcionales y la estética y forma.

La selección del material es una parte fundamental en la propuesta de diseño. El uso de materiales respetuosos con el medio ambiente es en la actualidad una base importante del diseño. A la hora de escoger este material se tiene en cuenta el que se ha usado anteriormente para el uso en el que se ha pensado [182].

Con todas las especificaciones descritas anteriormente claras, se pasa a la fase de conceptualización. Para esta fase se necesita un método de valuación y selección de la

propuesta de diseño que sea riguroso, robusto y fiable. El diseño del producto está en constante evolución y evaluación, mientras se van creando las propuestas.

En este punto se procede a una primera fase de esbozos. Y se termina en un modelo en tres dimensiones creado por CAD (Computer Aided Design). Este proceso se resume en la figura 19.

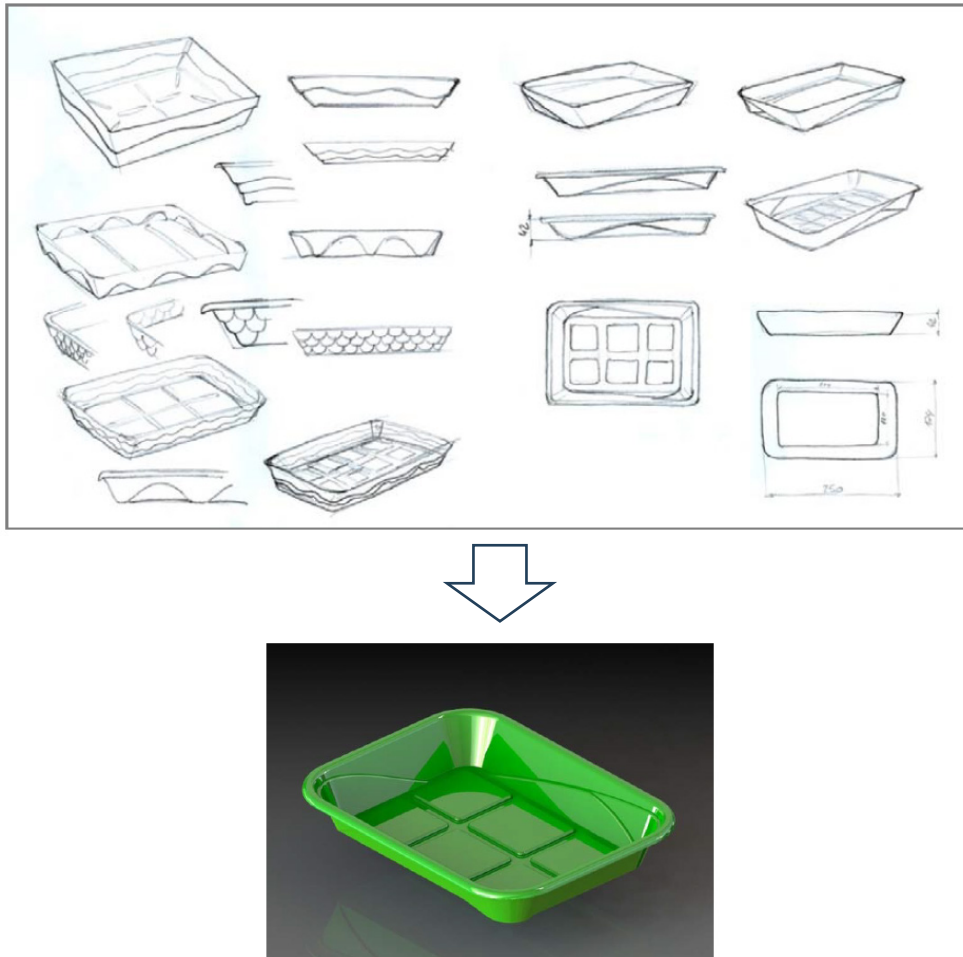


Figura 19. Ejemplo del paso de esbozo inicial a creación del producto en 3D [185]

La forma del producto es la síntesis de un proceso de múltiples requerimientos que se deben organizar para crear una estructura balanceada. Este equilibrio debe tener en cuenta la perspectiva del usuario potencial y del ambiente en que se usará, y deben estar incluidas consideraciones ergonómicas, tan importantes como las técnicas [189].

Una de las herramientas más usadas en la conceptualización, para elaborar varias soluciones a problemas que puedan aparecer durante el proceso de desarrollo del producto, es la Teoría de la Solución Inventiva del Problema (TRIZ) [188], [190]. Se basa en el concepto de resolver contradicciones.

Evaluación mecánica del producto

Con el diseño 3D realizado, se puede usar el mismo software para realizar un análisis de elementos finitos. Este análisis está basado en el desempeño que va a realizar el producto [191], [190]. En esta simulación se debe definir las propiedades del material (Módulo de Young, coeficiente de Poisson, resistencia a tracción), definir las restricciones de movimiento, las cargas aplicadas y la calidad del mallado.

{ Materiales compuestos a partir de filamentos naturales y matriz plástica biobasada, y sus posibles aplicaciones tecnológicas }

Una vez hecho esto, se lanza el análisis y se comprueban los resultados [192]. Estos resultados se representan en imágenes como las mostradas en la figura 20.

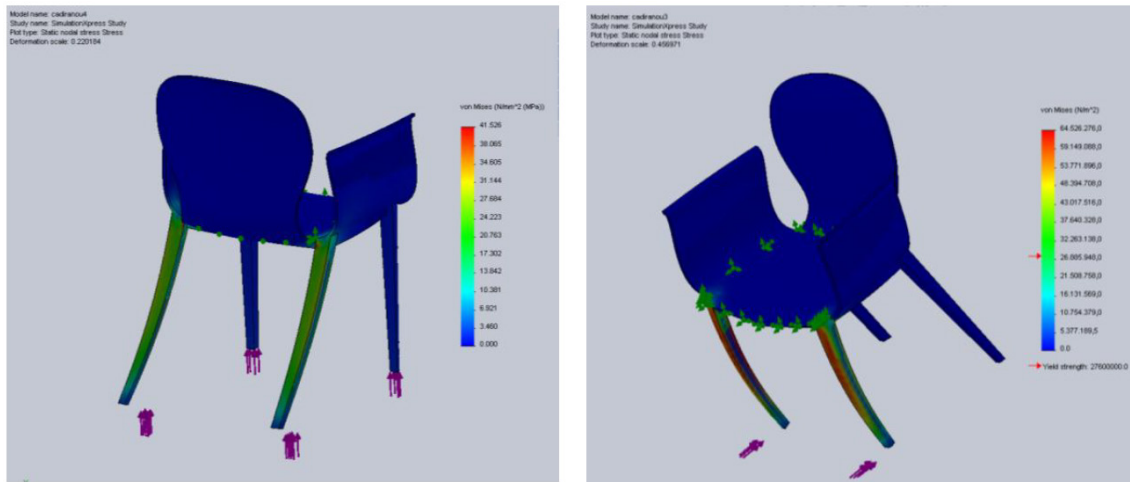


Figura 20. Ejemplo de cálculos estáticos realizados en una silla modelada en 3D [186]

Para analizar varios diseños realizados para un mismo producto, se puede usar VIKOR (ViseKriterijumska Optimizacija I Kompromisno Resenje) para determinar que producto escoger, basándose en una clasificación de las diferentes alternativas fundamentado en el valor de arrepentimiento [191].

LCA (análisis del ciclo de vida)

Mediante el uso del software de modelado en 3D se realiza el análisis del ciclo de vida (LCA) del producto. Teniendo en cuenta la naturaleza de los materiales que conforman el material compuesto, y también donde se produce, fabrica, recicla o vierte el producto final [192].

Con toda esta información se puede determinar el impacto medioambiental del producto. Pudiéndolo comparar con otros materiales y así poder evaluar la idoneidad del material compuesto escogido [189].

2. OBJETIVOS

Actualmente existe la necesidad de encontrar nuevos materiales que sean sostenibles para sustituir los usados actualmente, que producen un alto grado de contaminación debido a su bajo coeficiente de biodegradación y su huella de carbono.

Con la emergencia climática declarada por parte de la comunidad científica, es más necesaria que nunca la investigación acerca de nuevos materiales, que además de tener la característica de ser biodegradables deben tener un bajo coste productivo para que su implementación en el mercado tecnológico e industrial tenga cabida.

Desde hace unos años se vienen desarrollando materiales compuestos que sustituyen los materiales basados en petróleo, aportando una mejora de sus propiedades y un menor grado de contaminación.

Dentro de esta corriente investigadora se encuentran los materiales compuestos de fibras naturales. Estos materiales suelen estar compuestos por una matriz plástica y un refuerzo de fibras naturales. Estas fibras, además de aportar sus buenas propiedades mejorando la matriz plástica, también tienen el objetivo de reducir el nivel contaminante que generan estas matrices usadas de forma individual.

Dentro de los materiales compuestos de fibras natural, recientemente han aparecido varios artículos [163], [193], [194] sobre un nuevo material compuesto de abacá más matriz plástica.

El abacá es una fibra natural que mayoritariamente se extrae de la agricultura, con una buena resistencia a la tracción, buena flexibilidad, buena resistencia al agua marina y de bajo coste. Por sus características se lleva usando desde hace siglos en la confección de cuerdas, hilos, papeles y bolsas. En ser una fibra de origen vegetal procedente de recursos agrícolas naturales tiene un carácter biodegradable.

La posibilidad de crear un material compuesto a base de abacá y matriz plástica biobasada, para sustituir ciertos componentes creados a base de polímeros no reciclables, es un paso para reducir la fuente de contaminación que son hoy en día los materiales en base de petróleo (ya sean compuestos o microplásticos).

El abacá más matriz plástica es un prometedor nuevo material con una gran área de aplicación en la automoción, la construcción, industria del material deportivo, etc. Al tratarse de un material nueva combinación de dos materiales como son el abacá y la matriz plástica, que tienen un rango tan grande de familias/variedades, es necesario realizar la caracterización del máximo de combinaciones para encontrar el mejor tipo de material compuesto para cada aplicación.

La tesis presentada tiene como finalidad aportar la caracterización de los materiales compuesto de abacá con matriz BioPE y matriz HDPE. Esta caracterización se fundamenta en la gran variedad de estudios sobre la elaboración de materiales compuestos de matriz plástica reforzada con fibras naturales, y también de forma más específica, aunque menos extendida, sobre la elaboración de materiales compuestos de matriz plástica reforzada con abacá. Todos estos estudios exponen unas buenas propiedades mecánicas de estos materiales.

El planteamiento de esta tesis está basado en cuatro artículos que componen el análisis de las propiedades mecánicas y micromecánicas de los materiales compuestos de BioPE y HDPE reforzados con abacá. Y de los cinco futuros artículos que están en proceso, que analizan la resistencia al impacto, las propiedades de absorción de agua, las propiedades térmicas, las propiedades acústicas y una aplicación industrial del compuesto de BioPE reforzado con abacá.

En el primer artículo "Evaluation of the Strength of the Interface for Abaca Fiber reinforced Hdpe and Biope Composite Materials, and Its Influence over Tensile Properties", se realizó la investigación de las propiedades a tracción del compuesto de HDPE y BioPE reforzados con abacá. Se determinó que con el contenido de abacá del 30 wt% en el compuesto de BioPE se alcanzaban valores nominales de resistencia a tracción más altos que con el compuesto de HDPE. Las tensiones a rotura de los especímenes de BioPE también eran más altas que las de HDPE. Los valores de la resistencia a la tracción aumentaban en añadir un agente de acoplamiento. En adicionar el MAPE se mejoró la unión entre la matriz y la fibra. Un contenido del 8 wt% de MAPE en el compuesto de BioPE obtuvo el valor de resistencia a tracción más alto. En realizarse el análisis micromecánico mediante la regla modificada de mezclas para la resistencia a tracción y el módulo de Young, se observó que los materiales compuestos basados en HDPE tenían una interfase más fuerte que las de BioPE. Los factores de acoplamiento obtenidos eran más bajos de lo esperado, lo que significa aún tenían capacidad para reforzarse. Y se advirtió el mismo efecto con los valores del factor de eficiencia del módulo de Young. Lo que podría ser provocado por el efecto de desgaste durante la mezcla.

En haber obtenido resultados similares de resistencia a tracción para los materiales compuestos basados en BioPE y HDPE, se concluye que estas matrices biobasadas pueden sustituir las de base petróleo.

En el segundo artículo "Comparative Evaluation of the Stiffness of Abaca-Fiber-Reinforced Bio-Polyethylene and High Density Polyethylene Composites" se relacionó los valores de resistencia a tracción de los materiales compuestos basados en BioPE y HDPE con el porcentaje de refuerzo de abacá. Los compuestos basados en BioPE mostraron valores un poco más altos pero similares a los basados en HDPE cuando el contenido de abacá alcanzaba el 40 wt%. A nivel de resistencia a tracción los compuestos de BioPE podrían sustituir los basados en petróleo. El módulo de Young también se correlacionó con el contenido de abacá, donde los materiales compuestos basados en BioPE mostraron valores más altos que los de HDPE. La resistencia a rotura fue correlacionada negativamente con el contenido de fibra de abacá, y se mostró como los compuestos de BioPE tenían valores más altos que los HDPE.

Comparando el factor del módulo de tracción de la fibra entre el BioPE y HDPE con el de la fibra de vidrio, se observa como para alcanzar la misma rigidez se necesita un 37.7% y un 46.5% más de contenido de fibra BioPE y HDPE respectivamente. Se obtuvo un rango de valores para el módulo de Young intrínseco de la fibra de abacá mediante la ecuación de Hirsch que situó entre 21,8 GPa y 38,1 GPa. El análisis realizado mostraba un ángulo de orientación medio que variaba entre un 40,3° y 40,5°, y apuntaba que la distribución más probable era triangular.

En el tercer artículo "Evaluation of the Interface Strength in the Abaca Fiber-Reinforced Bio-Polyethylene Composites" se analizaron materiales compuestos, fabricados mediante molde de inyección, en base BioPE y con refuerzo de abacá del 50 wt%, ocupando un volumen del 39,6 % del compuesto, y alcanzando valores más altos de

propiedades mecánicas que materiales compuestos de fibra de vidrio con contenido del 30 wt%. Obteniendo materiales biobasados con posibles aplicaciones en la industria del automóvil y del diseño del producto.

Se usaron modelos micromecánicos para determinar la contribución de las fases en las propiedades del material compuesto. La resistencia de la interfase y la resistencia a tracción intrínseca de las fibras de abacá se modelaron mediante cuatro métodos: la regla modificada de las mezclas, el factor de longitud e interfase, la ecuación Kelly y Tyson, y la solución Bowyer y Bader. Los tres primeros métodos dieron resultados razonables, pero el cuarto dio resultados en contradicción con los estudios previos realizados por otros autores. Con estos modelos se estableció que la interfase entre las fibras de abacá y el BioPE era fuerte con la adición del 8 wt% de agente de acoplamiento. Se mostró la habilidad que un compuesto totalmente biobasado pueda sustituir exitosamente a los basados en petróleo. Y que la adición de fibras naturales de refuerzo ayuda a mejorar las propiedades mecánicas hasta alcanzar valores de la Poliolefina reforzada con fibras de vidrio.

En el cuarto artículo "Evaluation of micromechanics strategies to obtain the intrinsic flexural strength of abaca fibers as Bio polyethylene reinforcement from the flexural and tensile strength of the composites" se analizó las propiedades a flexión y deformación del material compuesto basado en BioPE y refuerzo de fibras de abacá. Estos compuestos mostraron valores de propiedades a flexión superiores que el BioPE y el HDPE solo. Incluso sin añadir el agente de acoplamiento la resistencia a flexión se incrementa en un 35-40 %. Se observó como la adición del 8 wt% de MAPE alcanzaba el valor máximo de resistencia a flexión, siendo dos veces y media mayor que el BioPE y el HDPE solo.

El incrementar el contenido de abacá del material compuesto suponía la mejora de las propiedades a flexión. Siendo el límite de adición el 50 wt%, punto en el que las propiedades decrecen. También se observó una reducción del alargamiento máximo del 68%.

Se usó un procedimiento de tres métodos para determinar la resistencia a flexión intrínseca de las fibras, consistente en el modelo de Hashemi, la contribución de las fibras y la ecuación de Hirsch. El modelo demostró ser fiable y arrojó resultados razonables. Aunque presentó la necesidad de investigar en profundidad el factor de eficiencia para los casos a flexión.

Se realizaron los ensayos y se obtuvieron los resultados para analizar y determinar las propiedades del módulo a flexión, de la resistencia al impacto, la absorción de agua, propiedades térmicas y acústicas, y de la simulación 3D de una aplicación del material.

2.1. Objetivo principal

El objetivo principal de esta tesis doctoral es la elaboración de materiales compuestos con base de abacá y matriz plástica biobasada.

2.2. Objetivos secundarios

A partir de la generación del material compuesto de fibra de abacá y matriz plástica biobasada se precisan los siguientes objetivos específicos:

1. Caracterización mecánica de la fibra de abacá.

2. Caracterización de las propiedades a tracción del material compuesto en base HDPE y BioPE en relación con el porcentaje del agente de acoplamiento MAPE del 2 al 10 % en peso.
3. Evaluación del efecto del agente de adhesión en las propiedades a tracción del material compuesto en base HDPE y BioPE.
4. Análisis de la contribución de la fibra de abacá a las propiedades a tracción del material compuesto en base HDPE y BioPE.
5. Análisis micromecánico mediante la regla modificada de mezclas para obtener el módulo de Young intrínseco de las fibras, el factor de eficiencia y el factor de acoplamiento en relación con el contenido de MAPE
6. Caracterización de las propiedades a tracción del material compuesto en base HDPE y BioPE en relación con el contenido de refuerzo de fibra de abacá del 20 al 50 % en peso.
7. Evaluación de la contribución de las fases al módulo de Young de los materiales compuestos en base HDPE y BioPE.
8. Análisis micromecánico mediante la regla modificada de mezclas para obtener el módulo de Young intrínseco de las fibras, el factor de eficiencia, el factor de longitud y el factor de orientación en relación con el contenido de abacá
9. Caracterización de las propiedades a tracción del material compuesto en base HDPE con refuerzo de fibra de vidrio.
10. Comparación de la resistencia a tracción de un material compuesto en base HDPE con refuerzo de fibra de vidrio y un material compuesto en base BioPE con refuerzo de fibra de abacá, en relación con el contenido del refuerzo.
11. Análisis micromecánico del material compuesto en base BioPE con refuerzo de fibra de abacá para evaluar la contribución de las fibras y la matriz a la resistencia a tracción del material compuesto.
12. Caracterización de las propiedades a flexión del material compuesto en base BioPE en relación con el porcentaje del agente de acoplamiento MAPE del 2 al 10 % en peso respecto al contenido de refuerzo.
13. Evaluación del efecto del agente de adhesión en las propiedades a flexión del material compuesto en base BioPE.
14. Caracterización de las propiedades a flexión del material compuesto en base BioPE en relación con el contenido de refuerzo de fibra de abacá del 20 al 50 % en peso.
15. Análisis micromecánico de la resistencia a flexión intrínseca de las fibras en relación con el contenido de MAPE y de fibra de abacá.
16. Análisis del módulo a flexión del compuesto de BioPE con refuerzo de fibras de abacá y la determinación del módulo a flexión intrínseco de los refuerzos.
17. Caracterización de las propiedades de la resistencia al impacto y comportamiento de la absorción de agua del compuesto de BioPE con refuerzo de fibras de abacá.
18. Caracterización de las propiedades térmicas y termodinámicas, y del aislamiento térmico de los materiales compuestos reforzados con fibras de abacá.
19. Evaluación del aislamiento acústico de los materiales compuestos reforzados con fibras de abacá.
20. Estudio de la aplicación de los materiales compuestos reforzados con fibras de abacá. Evaluación preliminar de ingeniería, economía y del impacto medioambiental.

3. METODOLOGIA

3.1. Materiales

3.1.1. Abacá

El abacá usado en la elaboración de los materiales compuestos de fibras naturales ha sido suministrado por CELESA (Tortosa, España), específicamente hebras de abacá filipina, tal y como se muestra en la figura 21. La densidad del abacá es de $1,45 \text{ g/cm}^3$.



Figura 21. Imagen de abacá suministrada por CELESA

3.1.2. Fibra de Vidrio

Para la elaboración del material compuesto en base de HDPE con refuerzo de fibra de vidrio con el objetivo de comparar las propiedades del material compuesto biobasado se usan fibras de vidrio E de Vetrotex (Chamberly Cedex, Francia) y suministradas por Maben S.L. (Banyoles, España). Estas fibras tienen una longitud media de 3,3mm y una densidad de $2,45 \text{ g/cm}^3$.

3.1.3. Matriz polimérica

Se han usado dos matrices poliméricas para la suportación de la fibra natural:

- Polietileno de alta densidad (HDPE) con referencia HDI0661U1, derivado del petróleo, con densidad $0,953 \text{ g/cm}^3$ y un índice de flujo de fusión de 26 g / 10 min ($190 \text{ }^\circ\text{C}$; 2,16 kg).
- Polietileno de alta densidad bio-basado (BioPE) con referencia SHA7260, con una densidad de $0,955 \text{ g/cm}^3$ y un índice de flujo de fusión de 26 g / 10 min ($190 \text{ }^\circ\text{C}$; 2,16 kg).

Ambos productos suministrados por Braskem (Sao Paulo, Brasil).

Para la suportación de la fibra de vidrio se usa una matriz de HDPE con referencia 5226EA INEOS, proporcionada por Suministros Plásticos Europeos (Barcelona, España), con una densidad de $0,95 \text{ g/cm}^3$.

3.1.4. Agente de acoplamiento

El agente de acoplamiento usado para mejorar y hacer más fuerte la compatibilidad entre las matrices y los refuerzos (fibras) ha sido polietileno funcionalizado con ácido maleico (MAPE), adquirido a DuPont (Wilmington, DE, USA) y con referencia comercial Fusabond® MB100D, al 0,9 %. Este agente tiene una densidad de 0,96 g/cm³, un índice de flujo de fusión de 2,0 / 10 min (190°C; 2,16 kg), y una concentración de 0,55 wt% de ácido maleico.

3.2. Metodología

3.2.1. Caracterización del abacá

Modificación y tratamiento de la fibra de abacá

El manojo de abacá recibido por parte del proveedor fue primeramente cortado a 700mm, y después a trozos de 100 mm de forma manual. Posteriormente se trocearon en medidas de 5mm en un molinillo.

La superficie de las hebras de abacá se ha tratado con hexadeciltrimetoxisilano, con referencia Dynasilan® 9116 de la empresa Degussa Iberia (Barcelona, España). Este agente químico fue usado para bloquear los grupos hidroxilos en la superficie de la fibra.

El silano fue hidrolizado a 40 °C, pH 4 durante 2 horas en una solución a 2 wt% en 1-metoxi-2-propanol.

Las hebras de abacá fueron añadidas a la solución y se agitó durante 2 horas. Luego fueron filtradas y secadas a 80 °C durante 24 h.

Caracterización química de las fibras

Para que las fibras de abacá tengan un peso constante se secan en un horno a 105 °C. Una vez secas, se muelen y se examinan tal y como determina la norma T257 en TAPPI. La determinación de los extractivos solventes se realiza de acuerdo a la norma T204 del TAPPI. A posteriori, 5 g de este material es sometido al procedimiento una extracción de Soxhlet durante 5 horas, en presencia de 150 mL de etanol-tolueno. Después de este proceso, el extracto es secado hasta que alcanza un peso constante.

El contenido de lignina Klason se ha determinado de acuerdo a la norma T222 del TAPPI. En este caso, 80 mL de ácido sulfúrico frío al 72 % de concentración se ha ido añadiendo gradualmente a 4g de la muestra. Posteriormente se realiza un baño del vaso de precipitación a 20 °C durante 2 horas y agitado, para luego ser transferido a un matraz que contiene 1 L de agua desionizada hirviendo durante 4 horas. Después de esto, el matraz se deja inclinada durante una noche para causar la precipitación de la lignina.

El contenido de celulosa fue obtenido mediante el procedimiento cromatográfico de intercambio aniónico de alto rendimiento (HPAEC). Donde las muestras fueron hidrolizadas en ácido sulfúrico i diluidas con agua desionizada. Las muestras y las soluciones normalizadas fueron almacenadas en una autoclave durante 60 minutos a 125 °C, filtradas y lavadas. Las muestras filtradas fueron usadas para la determinación cromatográfica. La hemicelulosa fue cuantificada por la diferencia hasta 100 %.

Caracterización mecánica de las fibras

Ensayo de tracción de fibra única

Se realiza un ensayo a tracción de una única fibra individual de acuerdo con la norma ASTM D3822-01. Este ensayo se lleva a cabo en un aparato INSTRON 5500 R, suministrado por la empresa INSTRON de Cerdanyola del Vallès, España. Está equipado con una célula de fuerza de 5 kN.

El experimento se realiza con 4 calibres de diferente longitud: ¼", ½", ¾" y 1", con una velocidad cruzada de 2,54, 1,91, 1,27 y 0,65 mm/min respectivamente. Al menos 100 fibras fueron medidas por cada longitud de calibre.

Evaluación de la probabilidad de fallo bajo tensión

La probabilidad de fallo bajo tensión de los resultados experimentales obtenidos con el ensayo de tracción de fibra única se evalúa mediante el análisis de Weibull. Este fallo está relacionado con los defectos en la superficie de la fibra que facilitan la propagación de una fisura. La probabilidad se describe de acuerdo a una distribución Weibull:

$$P_f = 1 - e \left[- \left(\frac{\sigma}{\eta} \right)^\beta \right]$$

Siendo: β = módulo de Weibull

σ = resistencia a tracción intrínseca (MPa)

η = resistencia característica de la fibra (MPa)

Se analiza esta probabilidad por cada uno de los 4 calibres.

Determinación de la longitud y diámetro de las fibras

Para la caracterización de las longitudes y diámetros de las fibras de abacá se usó un analizador Kajaani (FS-300). El método de análisis se realiza mediante una solución acuosa de fibras diluida al 1% de consistencia durante un lapso de tiempo entre dos y cinco minutos, para a continuación evaluar su longitud teniendo en cuenta una cantidad de fibras individuales en el rango de 2500 y 3000 unidades. Acorde con la norma ISO 16065:2014 se procesan las imágenes y las medidas de longitud de fibras provistas por el analizador Kajaani. Con este aparato obtenemos los siguientes parámetros: longitud promedio de las fibras; distribución de longitudes; diámetro promedio de fibra; masa lineal (coarseness) y contenido de finos.

Además, por medio de un microscopio Lecia DMR-XA con una resolución óptica de 2 μm se analizaron las fibras mediante microscopía óptica.

Análisis microscópico

Antes de realizar cualquier ensayo mecánico sobre la fibra, se realizan mediciones microscópicas, mediante un microscopio óptico, para realizar un análisis óptico de imagen y determinar el diámetro en micras de las hebras de fibra de abacá, a través del análisis de las imágenes producidas de la superficie de la muestra en alta resolución.

Se ha usado un microscopio óptico Zeiss AXIO modelo Scope.A1 suministrado por Zeiss (Madrid, España).

3.2.2. Elaboración del material compuesto

Fabricación del material compuesto

Todos los materiales compuestos reforzados con fibra de abacá han sido elaborados en un mezclador cinético intensivo G5S Gelimat de la marca Draiswerke (Mahaw, NJ, EE. UU.) como se muestra en la figura 22. El proceso se lleva a cabo a 190 °C durante 2 minutos y a 3000 rpm.

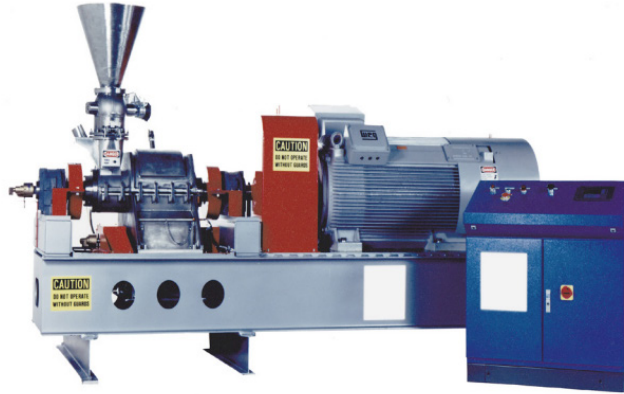


Figura 22. Mezclador cinético intensivo G5S Gelimat de Draiswerke

Una vez el compuesto se extrae del mezclador y se enfría, se transforma en un molino de martillo en partículas en forma de pellets con un diámetro medio de 5 mm.

Compuestos no acoplados, con un 30 wt% de agregado de fibras de abacá como refuerzo del HDPE y del BioPE, son preparados y testados a tracción.

A continuación, se han testado a tracción los materiales compuestos con un agregado de MAPE del 2 % hasta el 10 %. Los resultados fueron usados para establecer el porcentaje de MAPE que aportaba una mayor resistencia a la tracción. El porcentaje de MAPE fue calculado en relación al contenido de fibras de abacá.

Los materiales compuestos en base HDPE y refuerzo de fibra de vidrio han sido elaborados en un mezclador de fusión intensivo Brabender® Plastograph como el que se muestra en la figura 23. El proceso se lleva a cabo a 180 °C durante 10 minutos y a 80 rpm. Estos parámetros del proceso se han usado por investigadores en varios artículos científicos asegurando una buena dispersión de la fibra mientras se minimiza la rotura del refuerzo y la consiguiente reducción de la relación de aspecto de este.



Figura 23. Mezclador de fusión intensivo Brabender Plastograph

Obtención estándar de la muestra

Antes de que los pellets sean inyectados en el molde son almacenados a 80 °C durante 24 h para eliminar la humedad. Una vez hecho esto, se usa una máquina inyectora de Meteor® 40, como la de la figura 24, de la empresa Mateu i Solé de Barcelona, España, para realizar probetas estándar en forma de hueso de perro de acuerdo con la norma ASTM D3683.



Figura 24. Inyectora de Meteor 40

La máquina contiene tres áreas de calentamiento que fueron programadas a 175 °C las dos primeras y a 190 °C la tercera, la de la boquilla. Los materiales compuestos fueron inyectados en un molde de acero a 120 kg/cm² y a una presión mantenida de 25 kg/cm².

3.2.3. Caracterización del material compuesto

Extracción de la fibra de abacá del material compuesto y su caracterización morfológica

Para realizar la extracción de las fibras se usó el dispositivo Soxhlet. El análisis se realiza después de que el material compuesto se ha procesado. Para realizar la extracción se usa decalina como disolvente mediante el proceso de solubilización, en un período de 24 horas de extracción.

El primer paso es triturar 3 gramos de material compuesto y posteriormente introducirlos en un cartucho de celulosa. Las fibras de abacá recuperadas de la extracción se lavaron en dos fases, primera fase con acetona y segunda fase con agua destilada para eliminar cualquier. Esta limpieza se realiza con el fin de suprimir de las muestras los residuos de disolventes. El paso final es secar las fibras en una estufa durante 24 horas a 105 °C.

Para la caracterización morfológica de las fibras extraídas se usa un analizador morfológico de fibras MorFi Compact de la marca Techpap SAS (Gières, Francia). Se introducen las fibras en el equipo, de las cuales se analizan entre 25.000 y 30.000 unidades, y se determina la distribución de diámetro y longitud, sus valores medios, i sus valores de pesaje. Esta caracterización se repite cuatro veces para los refuerzos extraídos del material compuesto, añadiendo un contenido del 20 al 50 wt% de fibras de abacá.

Valoración de la fracción volumétrica de los materiales

La fracción volumétrica se estima:

$$V^F = \frac{w^F \cdot \rho^m}{w^m \cdot \rho^f + w^F \cdot \rho^m} \quad (1)$$

Siendo: ρ^F = densidad de la fibra ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
 ρ^m = densidad de la matriz ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
 w^F = fracción másica de la fibra
 w^m = fracción másica de la matriz

Dónde podemos obtener la densidad de la fibra:

$$\rho^F = \frac{w^F \cdot \rho^m \cdot \rho^c}{(w^F + w^m) \cdot \rho^m - w^m \cdot \rho^c} \quad (2)$$

Siendo: ρ^c = densidad del material compuesto de fracción másica w^F

La norma ISO 118-3 dispone como establecer las densidades ρ^c y ρ^m .

Ensayo a tracción del material compuesto

De acuerdo con la norma ASTM D638, las muestras son almacenadas en una cámara acondicionada a 23 °C y una humedad relativa del 50 % durante 48 horas antes de realizar el ensayo a tracción.

Las muestras son introducidas en una máquina de ensayos universal InstronC 1122, adquirida a la empresa Metrotec S.A. (Barcelona, España). La máquina está equipada con una célula de carga de 5 kN operando a 2 mm/min y admite el ensayo a tracción de muestras según la norma ISO 527-1:2000. Al menos 5 muestras fueran testadas, como se muestra en la figura 25, por cada compuesto planteado, y los resultados experimentales son el valor medio de cada test. Para la evaluación de la deformación y poder calcular el Módulo de Young, se usa un extensómetro.

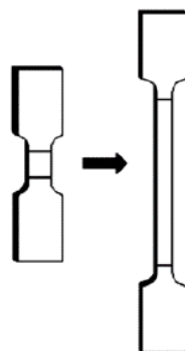


Figura 25. Representación del ensayo a tracción [195]

La resistencia a tracción se determina en MPa como esfuerzo nominal. Esto es debido a que la tensión que se precisa para deformar un material depende de sus dimensiones, entre otros aspectos. De aquí se establece, sin la necesidad de contemplar la medida de la probeta, la resistencia a tracción del material.

Para determinar el Módulo de Young en la zona elástica se usó la ley de Hook en unidades de fuerza/superficie (GPa):

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (3)$$

Siendo: σ = esfuerzo (MPa)
 E = Módulo de Young (GPa)
 ε = deformación

Dónde:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_i} \quad (4)$$

Siendo: Δl = incremento de longitud (mm)

l_i = longitud inicial (mm)

Se realiza un método similar para determinar el punto de rotura en el ensayo a tracción. Pero no se usó el extensómetro y se llevó la probeta a una elongación máxima superior a la que se presupone.

Con los dos ensayos descritos se determina la deformación en el punto de máxima fuerza, el esfuerzo máximo alcanzado y la rigidez del material.

Los resultados experimentales, los ensayos a tracción, el módulo de Young y la deformación por tracción son analizados mediante ANOVA R® y RCommander en un intervalo de confianza del 95 %.

Ensayo a flexión del material compuesto

Se requiere una máquina de ensayos universal TM 1122 (Instron, Estados Unidos) para realizar el ensayo a flexión, como se representa en la figura 26, para determinar la resistencia a flexión, módulo elástico (en la zona elástica) y deformación máxima a flexión. La velocidad del ensayo se realiza a 2 mm/min, de forma constante, acorde con la norma ASTM D790.

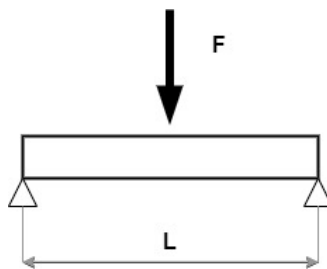


Figura 26. Representación del ensayo a flexión

La fórmula para calcular la resistencia máxima a flexión:

$$\sigma_F = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot w \cdot h^2} \quad (5)$$

Siendo: σ_F = resistencia máxima a flexión (MPa)

F = fuerza máxima del ensayo (N)

{ Materiales compuestos a partir de filamentos naturales y matriz plástica biobasada, y sus posibles aplicaciones tecnológicas }

L = distancia entre los puntos de apoyo (mm)

w = ancho de la probeta (mm)

h = espesor de la probeta (mm)

La fórmula para calcular el módulo elástico:

$$E_F = \frac{L^3 \cdot F}{4 \cdot w \cdot h^3 \cdot \delta} \quad (6)$$

Siendo: E_F = Módulo elástico (N/mm²)

δ = deflexión de la probeta (mm)

La fórmula para calcular la deformación máxima a flexión:

$$\varepsilon_f^c = \frac{6 \cdot D \cdot d}{L^2} \quad (7)$$

Siendo: ε_f^c = la deformación máxima a flexión

D = deformación (mm)

d = espesor de la probeta (mm)

L = distancia entre soportes de la probeta (mm)

Ensayo de impacto del material compuesto

Los métodos utilizados para la valoración de la resistencia al impacto del material compuesto son: el ensayo Charpy y el ensayo Izod. En el caso del ensayo Charpy, que se representa en la figura 27, se rige por las normativas ISO 179 e ISO 180 con probetas entalladas y sin entallar. La metodología en ambos ensayos es parecida.

Las fases del ensayo son: el martillo (Ceast, Pianezza) sube a una altura definida; se suelta el martillo; éste golpea la probeta; a causa de la absorción de energía potencial alcanza una altura inferior. La diferencia de energías potenciales queda definida por la energía absorbida por la probeta durante el impacto. El equipo efectúa el cálculo y presenta la cantidad de energía absorbida (kJ/m²).

La energía absorbida por el compuesto se puede calcular en valor de la suma de energías que conforman las diferentes fases del material. Se representa con la siguiente fórmula:

$$w \approx w_f + w_m + \sum w_{fm} \quad (8)$$

Siendo: w = energía absorbida por el material compuesto

w_f = energía absorbida por el refuerzo (J)

w_m = energía absorbida por la matriz (J)

$\sum w_{fm}$ = energía disipada debido a diferentes interacciones entre fibra y matriz (deslizamiento, desprendimiento de fibra, etc.) (J)

Para probetas que no muestren muescas se necesita añadir un término más (w_i) que representa la energía consumida al inicio de la fisura. Este término (w_i) depende de las propiedades de todos los materiales que conforman el compuesto y sus interacciones.

$$w \approx w_i + w_f + w_m + \sum w_{fm} \quad (9)$$

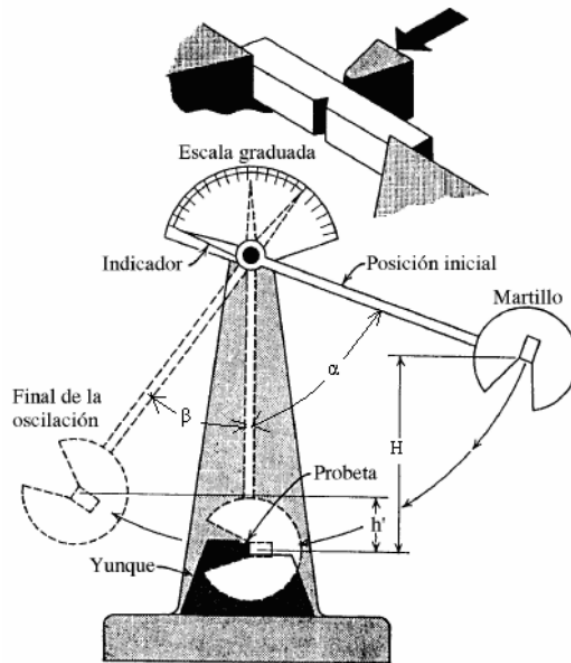


Figura 27. Representación del ensayo a impacto [196]

Ensayo absorción de agua del material compuesto

La absorción de agua por parte de los materiales compuestos es una circunstancia muy nociva que puede afectar a su finalidad o funcionalidad. Este factor conlleva el hinchamiento del material a causa de la absorción de humedad por parte del refuerzo.

Disponiendo de la norma UNE-EN ISO 62:1999 se hace uso de los métodos descritos para establecer la cantidad de agua absorbida por las probetas con unas dimensiones específicas. Este análisis se realiza hasta tres veces por material compuesto realizado.

Esta técnica consta de las siguientes fases: secado de las probetas durante 24 horas a 100 °C; enfriamiento en un desecador; pesaje de las probetas; se introducen las probetas en una cámara climática en unas condiciones de 50 % de humedad a 23 °C de temperatura; pesaje de las probetas según norma hasta que el peso es estable.

Se ha calculado el porcentaje de cambio de masa (% humedad absorbida), relativa a la masa inicial, de cada probeta [197], [198]:

$$M_t = \frac{m_t - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad (10)$$

Siendo: M_t = porcentaje de absorción de agua

m_t = masa de la probeta en un tiempo t del ensayo (g)

m_0 = masa de la probeta en seco (tiempo inicial del ensayo) (g)

{ Materiales compuestos a partir de filamentos naturales y matriz plástica biobasada, y sus posibles aplicaciones tecnológicas }

Otro concepto importante a tener en cuenta es la rapidez de permeación del agua dentro de un material compuesto, definido por el coeficiente de difusión (D) determinado en m²/s. Para su determinación se emplea la ley de Fick:

$$\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = k \cdot t^n \quad (11)$$

Siendo: k = constante

n = constante

M_∞ = masa de agua porcentual en estado de equilibrio de absorción

Se debe transformar la ecuación anterior para determinar las constantes k y n:

$$\log\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = \log(k) + n \cdot \log(t) \quad (12)$$

Usando esta ecuación y los datos obtenidos de los ensayos, se obtiene la regresión lineal de los puntos definidos por log (M_t/M_∞) y log (t). En función de la recta definida se obtienen los valores de n y k, en el que el log (k) es la ordenada origen y n es la pendiente de la recta ajustada.

Con la condición de que los valores de (M_t/M_∞) sean inferiores a 0,5 se formula el coeficiente de difusión (D):

$$\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = \frac{4}{L} \sqrt{\frac{4 \cdot D}{\pi}} \quad (13)$$

Siendo: L = espesor de la probeta (mm)

t = tiempo de exposición (s)

Ley de Fick

Para justificar matemáticamente los resultados experimentales obtenidos sobre la absorción de agua se emplea la Ley de Fick, dónde se determina el coeficiente de difusión de la humedad (D). Se usa la siguiente fórmula:

$$\left(\frac{M_t}{M_0}\right) = \frac{4}{L} \cdot \left(\frac{D}{\pi}\right)^{0.5} \cdot t^{0.5} \quad (14)$$

Siendo: M_t = porcentaje de absorción de agua

M₀ = masa de la probeta en seco (tiempo inicial del ensayo)

L = espesor de la probeta (mm)

t = tiempo de exposición (s)

El coeficiente de difusión (D) representa la habilidad del agua de penetrar en el interior de la estructura del material compuesto, viene expresado en m²/s.

Ensayo térmico del material compuesto

Calorimetría diferencial de barrido

Se ha usado un calorímetro diferencial de barrido DSC 820-Mettler Toledo acoplado a un sistema de refrigeración bajo atmósfera de nitrógeno para analizar la temperatura de fusión y el comportamiento de cristalización de los materiales compuestos y de la matriz sola.

Los análisis se realizaron con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min para pasar de 40 a 250 °C. Mediante un proceso de prensado las probetas se sellaron en ollas de aluminio, y las muestras preparadas se colocaron en el horno del DSC con una olla de referencia vacía. Se registró automáticamente la tasa de flujo de calor en función de la temperatura. La temperatura de fusión se identificó como el punto máximo de las curvas DSC

Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico se realizó utilizando el equipo TGA/851 Mettler Toledo con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Las muestras se calentaron de 40 a 600 °C para determinar la degradación térmica de los compuestos. Todas las pruebas se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno con un flujo de 60 mL/min.

Análisis cristalinidad

Con motivo de analizar correctamente las propiedades térmicas del material compuesto es necesario determinar el grado de cristalinidad (X_c) [199], [200]. Para determinar este grado de cristalinidad de un polímero semicristalino como el polietileno (PE) se requiere la siguiente ecuación:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^{100\%}} \quad (15)$$

Siendo: ΔH_m = entalpía de fusión del polímero (J)

$\Delta H_m^{100\%}$ = calor de fusión del polímero 100% cristalino (J)

Puesto que en este cálculo sólo se aplica la fracción polimérica del compuesto, se requiere un factor de corrección para tomar en consideración el contenido del polímero en el material compuesto. Se añade en la siguiente fórmula:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^{100\%}} \cdot \frac{100}{(100 - w^F)} \quad (16)$$

Siendo: w^F = porcentaje de peso de la fibra en el material compuesto

Ensayo caracterización acústico del material compuesto

Aislamiento acústico

La caracterización acústica se ha realizado mediante la evaluación del aislamiento acústico basado en los tubos de impedancia [201], [202]. La Escuela Politécnica Superior de Gandía se basa en el ensayo de tubos de impedancia para medir la pérdida de transmisión (TL), de acuerdo con la norma ASTM E2611-19 ("Standard Test Method for Normal Incidence Determination of Porous Material Acoustical Properties Based on the Transfer Matrix Method").

La probeta se mantiene entre dos tubos de impedancia. Estos tubos tienen 40 mm de diámetro interior, y tienen alojados dos micrófonos en 3 distancias diferentes para asegurar la propagación de las ondas dentro del tubo. Un altavoz está emplazado al final del primer tubo de impedancia para generar ondas planas. Dos micrófonos están emplazados entre el altavoz y la probeta, y dos están entre la probeta y la terminación anecoica.

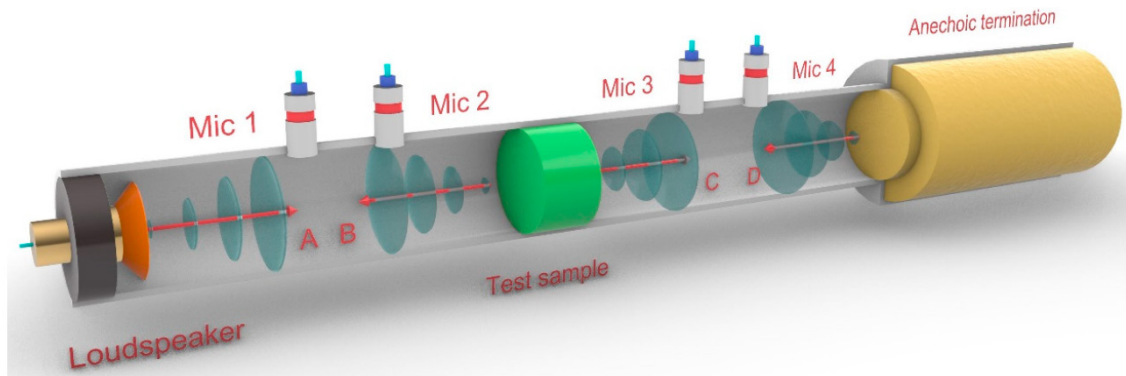


Figura 28. Representación del ensayo de caracterización acústica mediante tubos de impedancia [203]

Este aparato, representado en la figura 28, simboliza una matriz de transferencia de la incidencia y refleja las ondas por ambos tubos de impedancia. Siendo la matriz conocida, se puede determinar TL con la siguiente fórmula:

$$TL = 20 \cdot \log_{10} \left| \frac{e^{jks} - H_{12}}{e^{jks} - H_{34}} \right| - 20 \cdot \log_{10} |H_t| \quad (17)$$

Siendo: H_{12} = función de transferencia entre el micrófono 1 y 2 (delante de la probeta)

H_{34} = función de transferencia entre el micrófono 3 y 4 (detrás de la probeta)

s = distancia entre los micrófonos (mm)

Dónde:

$$H_{i,i+1} = \frac{P_{i+1}}{P_i} \quad (18)$$

Valiendo: P_i = presión compleja acústica en el punto i

$$H_t = \sqrt{\left| \frac{S_d}{S_u} \right|} \quad (19)$$

Valiendo: S_u = espectro automático del primer tubo de impedancia

S_d = espectro automático del segundo tubo de impedancia

$$S_d = P_3 \cdot P_4^* \quad (20)$$

$$S_u = P_1 \cdot P_2^* \quad (21)$$

Valiendo: P_2 y P_4 = conjugados complejos de la presión acústica compleja medida por los micrófonos 2º y 4º

Absorción de sonido

Para obtener el coeficiente de absorción de sonido se usan dos métodos de ensayo. Uno de ellos es la medida experimental de acuerdo con la norma UNE EN ISO 10534-2 para obtener el coeficiente de absorción en incidencia normal, y el otro es el método experimental de la resistencia específica al flujo mediante el método de Ingard y Dear [204], [205]. Con estas dos medidas podemos caracterizar un material absorbente acústico a ruido aéreo cuando este se encuentra entre dos particiones.

3.3. Modelos de Micromecánica

Con estos modelos se considera que los materiales son homogéneos, ya sean materiales únicos o compuestos, y estudian sus comportamientos bajo unas condiciones de contorno conocidas.

Se usan para prever el comportamiento de los productos fabricados con los materiales estudiados con estos métodos.

Hay que tener en cuenta que el material compuesto de fibras naturales es un material heterogéneo con distintas fases. En este caso lo que se estudia es la relación entre las fases del material compuesto y como las propiedades de las fases afecta las propiedades de éste.

La Micromecánica usa valores experimentales para prever las propiedades mecánicas de un material compuesto.

Es necesario conocer los parámetros que afectan a las propiedades de los materiales compuestos. En el caso de los materiales compuestos de fibras cortas semi alineadas reforzadas con polímero estos parámetros son.

- Naturaleza de las fases
- Contenido de las fases
- Propiedades de las fases
- Compatibilidad entre las fases
- Grado de homogeneidad del material
- Grado de dispersión de los refuerzos en la matriz
- Orientación de las fibras en relación a las fuerzas aplicadas
- La morfología de los refuerzos
- La relación de aspecto (longitud fibra / diámetro fibra)
- Naturaleza y fuerza del enlace entre los refuerzos y la matriz

Valoración de las longitudes ponderadas

Las longitudes ponderadas se han usada para el modelado del Módulo de Young y de la resistencia máxima [206]. Estas longitudes se han calculado con la siguiente fórmula aritmética:

$$l_a^F = \frac{\sum_i n_i \cdot l_i}{\sum_i n_i} \quad (22)$$

Siendo: l_i = longitud de cada fibra

n_i = porcentaje de fibras que presentan la longitud l_i

Y con la siguiente fórmula ponderada:

$$l_a^F = \frac{\sum_i n_i \cdot l_i^2}{\sum_i n_i \cdot l_i} \quad (23)$$

3.3.1. Modelos para la resistencia a tracción

Regla de las mezclas modificada para la resistencia a tracción

Se usa el modelo lineal de la regla de las mezclas modificadas para la estimación de la resistencia mecánica, debido a que ésta se desarrolla de forma lineal en función de la cantidad de refuerzo utilizado en su creación.

$$\sigma_t^C = f_c \cdot \sigma_t^F \cdot V^F + (1 - V^F) \cdot \sigma_t^{m*} \quad (24)$$

Siendo: σ_t^C = resistencia máxima del material compuesto

σ_t^F = resistencia máxima de la fibra

σ_t^{m*} = resistencia de la matriz en el punto de deformación máxima del material compuesto

f_c = factor de eficacia (para compuestos reforzados con fibras cortas semi-alineadas con valores de 0,18 a 0,20 [207], [208])

Dónde [209]:

$$f_c = \chi_1 \cdot \chi_2 \quad (25)$$

Siendo: χ_1 = factor que tiene en cuenta la pérdida de propiedades debido a la orientación de las fibras en el compuesto

χ_2 = factor que tiene en cuenta la interfase entre fibra y matriz y la longitud de las fibras

Valiendo:

$$\chi_2 = \frac{L^F}{2 \cdot L_C^F} \quad \text{si } L^F < L_C^F \quad (26)$$

$$\chi_2 = 1 - \frac{L_C^F}{2 \cdot L^F} \quad \text{si } L^F \geq L_C^F \quad (27)$$

Siendo: L_C^F = longitud de fibra mínima para cargar completamente una fibra según el modelo de de arrastre por cortante [210]
 L^F = longitud de fibra

Provieniendo [211]:

$$L_C = \frac{D_F \cdot \sigma_t^F}{2 \cdot \tau} \quad (28)$$

Siendo: D_F = diámetro de la fibra (μm)
 τ = tensión interfacial

Contribución neta de las fibras a la resistencia a tracción

Recuperando la primera de las ecuaciones y recomponiéndola obtenemos el Factor de Resistencia Tracción de la Fibra (FTSF), determinando la resistencia efectiva que proporciona un refuerzo.

$$FTSF = \frac{\sigma_t^c - (1 - V^F) \cdot \sigma_t^{m*}}{V^F} = f_c \cdot \sigma_t^F \quad (29)$$

Este valor permite contrastar como afectan diferentes refuerzos en los materiales compuestos de una misma matriz polimérica.

Modelo de Kelly y Tyson

Usando la regla de las mezclas [212] Kelly y Tyson conformaron la conducta de la resistencia a tracción de materiales compuestos reforzados con fibras alineadas:

$$\sigma_t^c = \sum_{i=0}^{i=l_C} \left[\frac{\tau \cdot l_i^F \cdot V_i^F}{d^F} \right] + \sum_{j=l_C}^{j=\infty} \left[\sigma_t^F \cdot V_j^F \left(1 - \frac{\sigma_t^F \cdot d^F}{4 \cdot \tau \cdot l_j^F} \right) \right] + (1 - V^F) \cdot \sigma_t^{m*} \quad (30)$$

En el caso que las fibras no estén orientadas en la misma dirección se necesita añadir este factor de orientación en la ecuación:

$$\sigma_t^c = \chi_1 \cdot \left(\sum_{l=0}^{l=l_C} \left[\frac{\tau \cdot l \cdot V_l^F}{D_F} \right] + \sum_{l=l_C}^{\infty} \left[\sigma_t^F \cdot V_l^F \left(1 - \frac{\sigma_t^F \cdot D_F}{4 \cdot \tau \cdot l} \right) \right] \right) + (1 - V^F) \cdot \sigma_t^{m*} \quad (31)$$

Para la resolución de esta ecuación se requiere el uso de la solución Bowyer y Bader para determinar los valores desconocidos: χ_1 , τ , σ_t^F y L_C^F .

Para seleccionar la distribución de la fibra que mejor indica el comportamiento del material compuesto, se usa la ecuación modificada de Kelly y Tyson para la relación del factor de orientación (χ_1) y el ángulo medio de orientación (α). Se define por la siguiente fórmula:

$$\chi_1 = \cos^4(\alpha) \quad (32)$$

Según la literatura deben tener un valor que va del 0,25 al 0,35 [213].

Solución de Bowyer y Bader

La resistencia intrínseca de las fibras a tracción se determina de forma aproximativa [201]:

$$\sigma_t^F = E_t^F \cdot \varepsilon_t^C \quad (33)$$

Siendo: E_t^F = Módulo de Young intrínseco de la fibra (determinado según el modelo de Hirsch (Ecuación 43))

ε_t^C = Alargamiento a rotura del material compuesto

Usando los coeficientes X, Y y Z reescribimos la ecuación de la resistencia a tracción con fibras no orientadas [211]:

$$\sigma_t^C = \chi_1(X + Y) + Z \quad (34)$$

Siendo: X = contribuciones de las fibras subcríticas

Y = contribuciones de las fibras supercríticas

Z = contribuciones de la matriz

El compuesto de máxima fuerza se debe comparar entre dos grados de fuerza diferentes, expresados en:

$$R = \frac{\sigma_{t1}^C - Z_1}{\sigma_{t2}^C - Z_2} \quad (35)$$

$$R^* = \frac{(X_1 + Y_1)}{(X_2 + Y_2)} \quad (36)$$

De aquí se puede eliminar χ_1 de la fórmula. Quedando pendiente determinar los coeficientes de τ i L_C . En haber resuelto estos dos coeficientes se logrará conseguir el valor de χ_1 y σ_t^F .

Modelo de arrastre por cortante (*Shear lag*) de Cox

Con motivo de determinar el factor de longitud de fibra (χ_2), el modelo de arrastre por cortante de Cox [210] usa la siguiente fórmula:

$$\chi_2 = 1 - \frac{\tanh\left(\frac{\beta \cdot L_F}{2}\right)}{\frac{\beta \cdot L_F}{2}} \quad (37)$$

Siendo: L_F = la longitud media de las fibras (μm)

β = factor adimensional

Dónde:

$$\beta = \frac{2}{D_F} \sqrt{\frac{2G_M}{E_t^F \cdot \ln\left(\frac{P_F}{V_F}\right)}} \quad (38)$$

Valiendo P_F = factor de empaquetamiento de la fibra
 D_F = diámetro medio de la fibra (μm)

Dónde:

$$G_M = \frac{E_t^M}{2(\nu + 1)} \quad (39)$$

Siendo: G_M = módulo de cizalla de la matriz (GPa)

ν = coeficiente de Poisson (con un valor de 0,45 para el HDPE [211])

Criterio de von Mises

Se puede determinar la resistencia al cizallamiento interfacial (τ), que sirve para evaluar la capacidad de la interfaz para transmitir cargas de la matriz a la superficie de la fibra con la siguiente fórmula:

$$\tau = \frac{\sigma_t^M}{\sqrt{3}} \quad (40)$$

Regla de las mezclas modificada para el módulo de Young

Para materiales compuestos semiorientados reforzados con fibras se usa la regla modificada de las mezclas [214], [215]. Puesto que el Módulo de Young tiene una valoración lineal en incrementar la porción de fibra.

$$E_t^C = \eta_e \cdot E_t^F \cdot V^F + (1 - V^F) \cdot E_t^M \quad (41)$$

Siendo: E_t^C = módulo del material compuesto (obtenido experimentalmente)

E_t^M = módulo de la matriz (obtenido experimentalmente)

E_t^F = módulo intrínseco de la fibra

η_e = factor de eficiencia (producto entre el factor de eficiencia de orientación η_o y el factor de eficiencia de longitud η_l).

Se obtiene el factor de eficiencia y el módulo de Young de la fibra con el modelo de Hirsch.

Contribución neta de las fibras al Módulo de Young

Para medir la capacidad de refuerzo de una fibra, y contraponer varios materiales compuestos con idéntica matriz, se usa el factor de módulo de tracción de la fibra (FTMT) [216], [217]. Se obtiene gráficamente del pendiente de la línea de regresión representado entre la contribución neta y la fracción de volumen del refuerzo. Dónde la contribución neta de los refuerzos al módulo de Young se estima mediante $\eta_e \cdot E_t^F$ en la RoM.

$$FTMF = \eta_e \cdot E_t^F = \frac{E_t^C - (1 - V^F) \cdot E_t^M}{V^F} \quad (42)$$

Modelo de Hirsch

Se define el Módulo de Young con la siguiente ecuación según el modelo de Hirsch [218]:

$$E_t^C = \beta \cdot (E_t^F \cdot V^F + E_t^M \cdot (1 - V^F)) + (1 - \beta) \cdot \frac{E_t^F \cdot E_t^M}{E_t^M \cdot V^F + E_t^F \cdot (1 - V^F)} \quad (43)$$

Siendo: E_t^C = módulo del material compuesto (obtenido experimentalmente)

E_t^M = módulo de la matriz (obtenido experimentalmente)

E_t^F = módulo del refuerzo

β = factor de la eficiencia de transmisión de esfuerzos entre fibra y matriz (con valor 0,4 [219] asimilado a materiales compuestos con fibras cortas semialineadas)

Modelo de Cox y Krenchel

Para poder definir el factor de eficiencia de orientación η_o y el factor de eficiencia de longitud η_l , se requiere el uso del modelo Cox Krenchel [209] con las consiguientes fórmulas:

$$\eta_l = 1 - \frac{\tan\left(\frac{\gamma \cdot L^F}{2}\right)}{\frac{\gamma \cdot L^F}{2}} \quad (44)$$

$$\gamma = \frac{1}{R^F} \cdot \sqrt{\frac{E_t^M}{E_t^F \cdot (1 - \nu) \cdot \ln \sqrt{\frac{\pi}{4 \cdot V^F}}}} \quad (45)$$

Siendo: L^F = longitud media de las fibras (μm)

γ = concentración de tensión en el extremo de las fibras (Pa)

R^F = radio medio de las fibras (μm)

ν = coeficiente de poisson de la matriz (con un valor de 0'39 para el PE)

Dónde por último se puede obtener el factor de eficiencia:

$$\eta_e = \eta_l \cdot \eta_o \quad (46)$$

Los valores esperados de η_e según la literatura existente son entre 0,4 y 0,7 [220], [221], [222].

Cálculo del ángulo límite (α_o) de acuerdo con el modelo Fukuda y Kawata

Para determinar el ángulo límite de orientación dependiendo de la distribución de la fibra dentro de la matriz Fukuda y Kawata [223] proporcionan tres ecuaciones según su distribución.

Para una distribución rectangular de las fibras se proporciona la siguiente ecuación:

$$\eta_o = \frac{\sin(\alpha_o)}{\alpha_o} \cdot \left(\frac{3-v}{4} \cdot \frac{\sin(\alpha_o)}{\alpha_o} + \frac{1-v}{4} \cdot \frac{\sin(3\alpha_o)}{3\alpha_o} \right) \quad (47)$$

Siendo: α_o = ángulo límite

Para una distribución sinusoidal:

$$\eta_o = \frac{\pi^2}{16} \cdot \left(\frac{1}{\frac{\pi}{2} + \alpha_o} + \frac{1}{\frac{\pi}{2} - \alpha_o} \right) \cdot \cos(\alpha_o) \cdot \left[\frac{3-v}{4} \cdot \left(\frac{1}{\frac{\pi}{2} + \alpha_o} + \frac{1}{\frac{\pi}{2} - \alpha_o} \right) \cdot \cos(\alpha_o) + \frac{1+v}{4} \cdot \left(\frac{1}{\frac{\pi}{2} + 3\alpha_o} + \frac{1}{\frac{\pi}{2} - 3\alpha_o} \right) \cdot \cos(3\alpha_o) \right] \quad (48)$$

Para una distribución triangular:

$$\eta_o = 4 \frac{1 - \cos(\alpha_o)}{\alpha_o^2} \cdot \left(\frac{3-v}{4} \cdot \frac{1 - \cos(\alpha_o)}{\alpha_o^2} + \frac{1+v}{4} \cdot \frac{1 - \cos(3\alpha_o)}{9\alpha_o^2} \right) \quad (49)$$

Cálculo del ángulo medio de orientación (α) de acuerdo con el modelo Sanomura y Kawamura

Para determinar el ángulo medio de orientación se proporciona la siguiente ecuación [224]:

$$f_p = \frac{\sin(2\alpha_o)}{2\alpha_o} = 2\cos^2(\alpha) - 1 \quad (50)$$

Siendo: f_p = parámetro de orientación (relación entre ángulo límite y ángulo medio de orientación)

α = ángulo medio de orientación

Modelo de Tsai y Pagano

Se define por la siguiente fórmula [225]:

$$E_t^C = \frac{3}{8} \cdot E^{11} + \frac{5}{8} \cdot E^{22} \quad (51)$$

Siendo: E^{11} = módulo longitudinal (Pa)

E^{22} = módulo transversal (Pa)

Ecuaciones de Halpin y Tsai

Para solucionar el modelo Tsai y Pagano se hace uso de las siguientes ecuaciones donde se consideran las propiedades morfológicas de las fibras, la longitud media de la fibra (L^F) y el diámetro (D^F):

$$E^{11} = \frac{1 + 2 \cdot \left(\frac{L^F}{D^F} \right) \cdot \xi_l \cdot V^F}{1 - \xi_l \cdot V^F} \cdot E_t^M \quad (52)$$

Valiendo:

$$\xi_1 = \frac{\left(\frac{E_t^F}{E_t^M}\right) - 1}{\left(\frac{E_t^F}{E_t^M}\right) + 2 \cdot \left(\frac{L^F}{D^F}\right)} \quad (53)$$

Dónde:

$$E^{22} = \frac{1 + 2 \cdot \xi_t \cdot V^F}{1 - \xi_t \cdot V^F} \cdot E_t^M \quad (54)$$

Valiendo:

$$\xi_t = t \frac{\left(\frac{E_t^F}{E_t^M}\right) - 1}{\left(\frac{E_t^F}{E_t^M}\right) + 2} \quad (55)$$

3.3.2. Modelos para la resistencia a flexión

Regla de las mezclas modificada para la resistencia a flexión

Se parte de la regla de las mezclas para materiales compuestos poliméricos reforzados con fibras cortas alineadas. Originalmente desarrollada para el módulo de Young, pero se adapta para la resistencia a flexión como se muestra [226].

Se usa el modelo lineal de la regla de las mezclas modificadas para la estimación de la resistencia a flexión, debido a que ésta se desarrolla de forma lineal en función de la cantidad de refuerzo utilizado en su creación.

$$\sigma_f^C = f_f^F \cdot \sigma_f^F \cdot V^F + (1 - V^F) \cdot \sigma_f^{m*} \quad (56)$$

Siendo: σ_f^C = resistencia máxima del material compuesto

σ_f^F = resistencia máxima de la fibra

σ_f^{m*} = resistencia de la matriz en el punto de deformación máxima del material compuesto

f_c^F = factor de acoplamiento

Recuperando la primera de las ecuaciones y recomponiéndola obtenemos el Factor de Resistencia Flexión de la Fibra (FFSF), determinando la resistencia efectiva que proporciona un refuerzo [227].

$$FFSF = \frac{\sigma_f^C - (1 - V^F) \cdot \sigma_f^{m*}}{V^F} = \overline{f_c^F \cdot \sigma_f^F} \quad (57)$$

Este valor permite contrastar como afectan diferentes refuerzos en los materiales compuestos de una misma matriz polimérica.

Modelo de Hirsch

Así mismo se define la resistencia a flexión con la siguiente ecuación según el modelo de Hirsch:

$$\sigma_f^C = \beta \cdot (\sigma_f^F \cdot V^F + \sigma_f^{m*} \cdot (1 - V^F)) + (1 - \beta) \cdot \frac{\sigma_f^F \cdot \sigma_f^{m*}}{\sigma_f^M \cdot V^F + \sigma_f^F \cdot (1 - V^F)} \quad (58)$$

Siendo: σ_f^C = resistencia del material compuesto (obtenido experimentalmente)

σ_f^{m*} = resistencia de la matriz (obtenido experimentalmente)

σ_f^F = resistencia del refuerzo

β = factor de la eficiencia de transmisión de esfuerzos entre fibra y matriz

Modelo de Hashemi

Con la correlación de Hashemi [228], [229] se determina la resistencia a flexión intrínseca de las fibras (σ_f^F) mediante la siguiente fórmula:

$$\sigma_f^F = \frac{\sigma_f^C}{\sigma_t^C} \cdot \sigma_t^F \quad (59)$$

Modelo de contribución de fibras

Mediante la regla modificada de las mezclas se puede desarrollar una fórmula de contribución de las fibras [229], [230] para determinar la resistencia a flexión intrínseca de las fibras (σ_f^F):

$$\sigma_f^F = \frac{FFST}{FTSF} \cdot \sigma_t^F \quad (60)$$

De esta forma se consigue determinar la resistencia a flexión intrínseca de las fibras (σ_f^F) por medio de tres métodos distintos. Y comparando los valores entre sí, se evalúa si este método analítico es fiable,

Modelado del módulo de Flexión

Se usa una regla de mezclas modificada para valorar la aportación de las fibras y la matriz al módulo de flexión del material compuesto. Esto es debido a la conducta compleja que tienen bajo tensión los compuestos reforzados con fibras naturales. Por este motivo se emplean modelos de micromecánica.

En adecuar la regla de mezclas modificada al módulo de flexión para [231] se consigue la fórmula:

$$E_f^C = \eta_e \cdot E_f^F \cdot V^F + (1 - V^F) \cdot E_f^M \quad (61)$$

Siendo: E_f^C = módulo del material compuesto (obtenido experimentalmente)

E_f^M = módulo de la matriz (obtenido experimentalmente)

{ Materiales compuestos a partir de filamentos naturales y matriz plástica biobasada, y sus posibles aplicaciones tecnológicas }

E_f^F = módulo del refuerzo

V^F = fracción de volumen de la fibra

η_e = factor de eficiencia

Contribución neta de las fibras al módulo de flexión

Mediante la siguiente ecuación se valora la contribución de las fibras al módulo de flexión al material compuesto [232]:

$$FFMF = \eta_e \cdot E_f^F = \frac{E_f^C - (1 - V^F) \cdot E_f^M}{V^F} \quad (62)$$

Este valor se extrae de la pendiente de la línea de regresión entre las aportaciones en diferentes fracciones de volumen de refuerzo. Este pendiente está representado en una gráfica en función de la fracción de volumen de fibra respecto el contenido de fibra.

Modelo de Hirsch

Se define el Módulo de flexión con la siguiente ecuación según el modelo de Hirsch [233], [234]:

$$E_f^C = \beta \cdot (E_f^F \cdot V^F + E_f^M \cdot (1 - V^F)) + (1 - \beta) \cdot \frac{E_f^F \cdot E_f^M}{E_f^M \cdot V^F + E_f^F \cdot (1 - V^F)} \quad (63)$$

Siendo: E_f^C = módulo del material compuesto (obtenido experimentalmente)

E_f^M = módulo de la matriz (obtenido experimentalmente)

E_f^F = módulo del refuerzo

β = factor de la eficiencia de transmisión de esfuerzos entre fibra y matriz

Modelo de Tsai y Pagano

Se define por la siguiente fórmula:

$$E_f^C = \frac{3}{8} \cdot E^{11} + \frac{5}{8} \cdot E^{22} \quad (64)$$

Siendo: E^{11} = módulo longitudinal

E^{22} = módulo transversal

Ecuaciones de Halpin y Tsai

Para solucionar el modelo Tsai y Pagano se hace uso de las siguientes ecuaciones donde se consideran las propiedades morfológicas de las fibras, la longitud media de la fibra (L^F) y el diámetro (D^F):

$$E^{11} = \frac{1 + 2 \cdot \left(\frac{l^F}{d^F}\right) \cdot \eta_l \cdot V^F}{1 - \eta_l \cdot V^F} \cdot E_f^M \quad (65)$$

Valiendo:

$$\eta_l = \frac{\left(\frac{E_f^F}{E_f^M}\right) - 1}{\left(\frac{E_f^F}{E_f^M}\right) + 2 \cdot \left(\frac{l^F}{d^F}\right)} \quad (66)$$

$$E^{22} = \frac{1 + 2 \cdot \eta_t \cdot V^F}{1 - \eta_t \cdot V^F} \cdot E_f^M \quad (67)$$

Valiendo:

$$\eta_t = \frac{\left(\frac{E_f^F}{E_f^M}\right) - 1}{\left(\frac{E_f^F}{E_f^M}\right) + 2} \quad (68)$$

Cálculo de η_e , η_l y η_o de acuerdo con el modelo Cox y Krenchel

Para determinar el factor de eficiencia de orientación η_o y el factor de eficiencia de longitud η_l se usa el modelo de Cox y Krenchel, en este caso referenciado a la tasa de concentración de tensión en los extremos de las fibras.

$$\eta_l = 1 - \frac{\tan\left(\xi \cdot \frac{l^F}{2}\right)}{\xi \cdot \frac{l^F}{2}} \eta_t = \frac{\left(\frac{E_f^F}{E_f^M}\right) - 1}{\left(\frac{E_f^F}{E_f^M}\right) + 2} \quad (69)$$

Valiendo:

$$\xi = \frac{1}{\left(\frac{d^F}{2}\right)} \cdot \sqrt{\frac{E_f^M}{E_f^F \cdot (1 - \nu) \cdot \sqrt{\ln\left(\frac{\pi}{4 \cdot V^F}\right)}}} \quad (70)$$

Siendo: ν = coeficiente de Poisson de la matriz (para HDPE el valor es 0,45)

3.4. Simulaciones

Mediante el software CAD SolidWorks® de la empresa Dassault Systemes (Aachen, Alemania) se realiza un modelo 3D de la probeta. Este modelo ha sido parametrizado usando las disposiciones definidas por la norma ASTM D638.

Se ha simulado la inyección del modelo de la probeta con el simulador complemento de Solidworks® Plastics, que simula el flujo del material compuesto dentro del molde y la velocidad del frente de inyección. El punto de inyección se situó en la base de la probeta,

{ Materiales compuestos a partir de filamentos naturales y matriz plástica biobasada, y sus posibles aplicaciones tecnológicas }

y el resto de los parámetros que se usaron para la simulación fueron los mismos usados para la obtención física de la probeta.

3.5. Diseño del producto

Una vez analizadas las características y propiedades del material compuesto en base BioPE reforzado con fibras de abacá, se pasa a la fase de determinar una aplicación idónea. Para ello, se debe hacer uso de los métodos y técnicas que se aplican en el diseño y desarrollo de un producto.

Para el desarrollo de un nuevo producto se tienen en cuenta dos fases preliminares [186]:

- La generación de la idea, diseño del producto e ingeniería
- Investigación de mercado y marketing análisis

Teniendo en cuenta la caracterización del material compuesto estudiado, se escoge buscar una aplicación que sustituya al polímero base de la matriz. En este caso, en tratarse de BioPE, se decide sustituir una aplicación que esté fabricada en polietileno (PE).

Al tratarse de un primer estudio de posible aplicación, se elige un elemento sencillo que soporte pequeños esfuerzos y que tenga una aplicación industrial. Con estos motivos se decide por una gaveta apilable de plástico (Figura 29).



Figura 29. Gaveta apilable de PE

3.5.1. Características del material

Con las propiedades mecánicas del material compuesto ya establecidas en los artículos publicados [235]–[237], el proceso de determinación y caracterización del material se encuentra definido.

3.5.2. Diseño industrial

En determinar los requerimientos que fijan el mercado de las gavetas aplicables, se definen los objetivos y tendencias que se deben cumplir. Todo ello basado en una gaveta industrial ya existente.

Se establecen los parámetros de funcionalidad, uso y ergonomía, todo ello limitado por los requerimientos técnicos, y se concretan las bases de los detalles y forma general.

Para la forma se toman las medidas de las gavetas que ya se encuentran en el mercado y se definen en base a ello. Se determina una medida de 300x200 mm y una altura de 450 mm. Para los requerimientos técnicos se fijan unos valores carga necesarios que

debe soportar la gaveta, basados en los elementos que generalmente se introducirán en ella. Se determina una carga máxima a soportar de 2 kg.

Una vez definidos los objetivos, las ideas se conceptualizan en esbozos. Se realizan varios de ellos hasta decidir uno en concreto. A partir de aquí se esbozan los detalles del diseño escogido, tal y como se muestra en la figura 30, dando forma final a la idea previa.

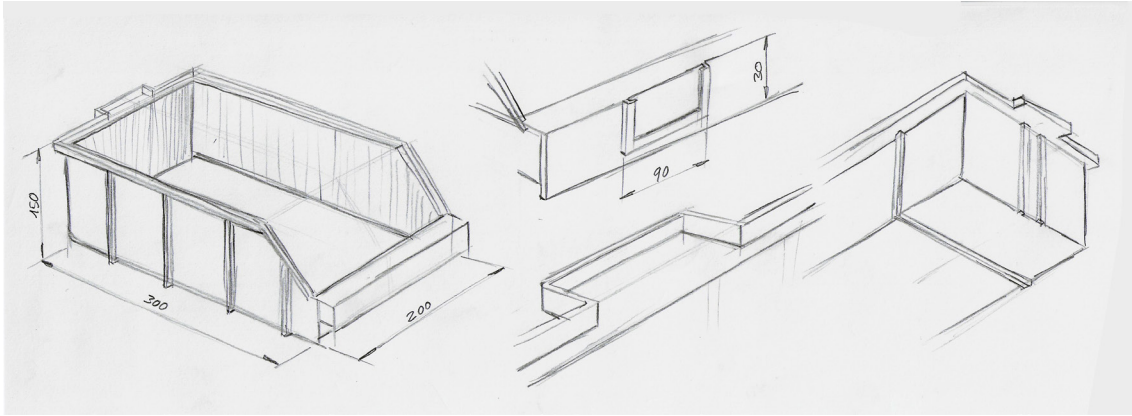


Figura 30. Esbozos de diferentes detalles de la gaveta

El diseño escogido se modela a través de un programa de CAD, realizando un modelo 3D, mostrado en la figura 31, dónde las dimensiones finales de la gaveta son propuestas.

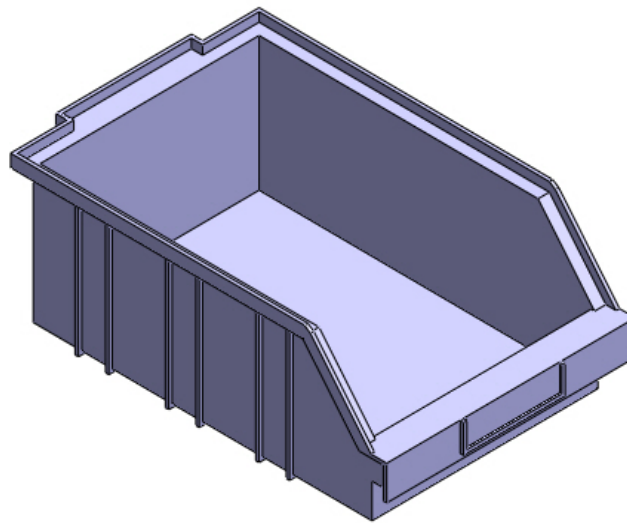


Figura 31. Propuesta final de gaveta en modelado 3D

3.5.3. Ingeniería del producto

En esta fase del desarrollo se introducen los datos de geometría, tecnología de fabricación y especificaciones legales. La geometría se define con un modelo 3D vía CAD (Solidworks), la tecnología de fabricación se determina en molde por inyección y la normativa a aplicar es ninguna, puesto que este producto no tiene una legislación específica.

Para definir las propiedades mecánicas a tracción del material compuesto se hace uso de los resultados experimentales obtenidos de los ensayos realizados.

Pre-procesado

Los requerimientos más restrictivos los define el resultado del análisis por elementos finitos realizado con el software de diseño 3D Solidworks.

Se introducen en el programa las hipótesis de carga (2 kg) y las restricciones que se aplican al modelo (apoyado por las alas laterales).

Se estima que el caso más desfavorable se produce estar apoyada la gaveta encima de otra, y conteniendo piezas en su interior con una carga de 2kg.

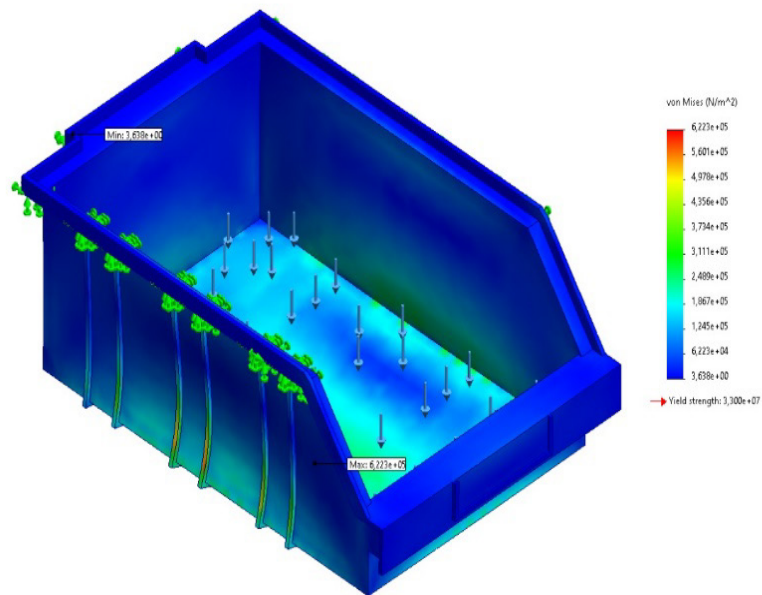
La consideración respecto a las restricciones es que se trata de un elemento análogo a una viga bi-apoyada por las alas laterales de la gaveta.

La geometría del mallado se realiza mediante elemento tetraedro sólido, con tamaño uniforme a lo largo de toda la geometría, sin necesidad de ajustarla.

Con toda esta información introducida, se obtienen los resultados de las tensiones (figura 32), deformaciones (figura 33) y factores de seguridad (figura 34) del estudio mecánico estático.

En el caso particular que estamos estudiando se realiza la comparación entre el PE, el BioPE y los compuestos de BioPE con refuerzo de abacá con diferentes porcentajes de carga.

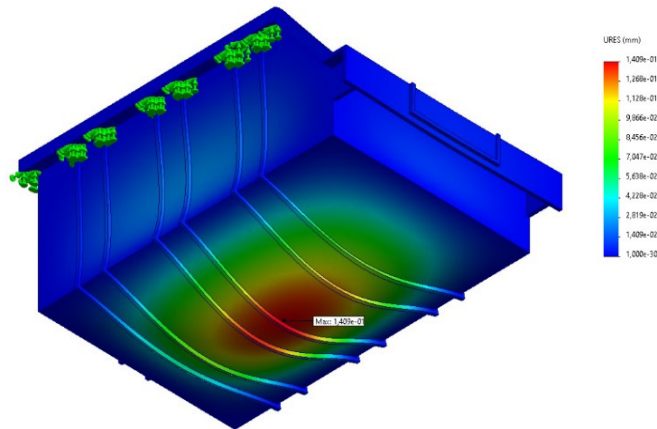
Model name: Caja industrial
Study name: Static 1 (Default)
Plot type: Static model stress (Stress1)
Deformation scale: 204.021



SOLIDWORKS Educational Product. For Instructional Use Only.

Figura 32. Resultado del análisis de von Mises a la carga aplicada

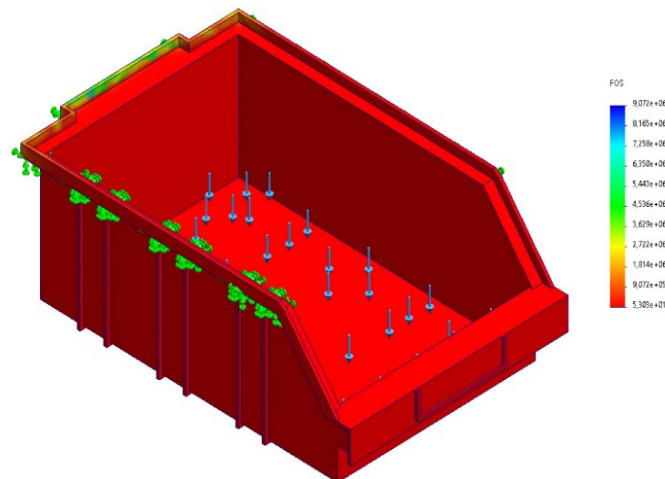
Model name: Caja industrial
Study name: Static 1 (Default)
Plot type: Static displacement Displacement
Deformation scale: 243,497



SOLIDWORKS Educational Product. For Instructional Use Only.

Figura 33. Resultado de la deformación provocada por la carga aplicada

Model name: Caja industrial
Study name: Static 1 (Default)
Plot type: Factor of Safety Factor of Safety1
Criterion: Automatic
Factor of safety distribution: Min FOS = 53



SOLIDWORKS Educational Product. For Instructional Use Only.

Figura 34. Resultado del factor de seguridad a la carga aplicada

Una vez obtenidos estos resultados, se deben analizar y determinar si el modelo es correcto o se deben modificar algunas geometrías para resolver posibles deficiencias mecánicas que se hayan observado.

3.5.4. LCA

Se realiza el análisis del ciclo de vida mediante el programa de modelado 3D Solidworks, con su módulo de Sostenibilidad, que usa la base de datos GaBi, mediante la introducción los datos del continente donde se fabrica, Europa, la demarcación geográfica de donde se produce el material y dónde se usa, también Europa.

En no tener los datos para el BioPE, se introducen de bibliografía reciente [100].

Se obtienen dos resultados basados en la emisión de carbono (g/CO_2) y de energía consumida (MJ).

4. RESULTADOS

4.1. Artículo I

Evaluation of the Strength of the Interface for Abaca Fiber Reinforced Hdpe and Biope Composite Materials, and Its Influence over Tensile Properties

By: Seculi, F (Seculi, Faust); Espinach, FX (Espinach, Francesc X.); Julian, F (Julian, Fernando); Delgado-Aguilar, M (Delgado-Aguilar, Marc); Mutje, P (Mutje, Pere); Tarres, Q (Tarres, Quim)

Volume: 14 Issue: 24

Article Number: 5412

DOI: 10.3390/polym14245412

Published: DEC 2022

Document Type: Article

Abstract:

In this study, tensile properties of abaca-reinforced HDPE and BioPE composites have been researched. The strength of the interface between the matrix and the reinforcement of a composite material noticeably impacts its mechanical properties. Thus, the strength of the interface between the reinforcements and the matrices has been studied using micromechanics models. Natural fibers are hydrophilic and the matrices are hydrophobic, resulting in weak interfaces. In the study, a coupling agent based on polyethylene functionalised with maleic acid was used, to increase the strength of the interface. The results show that 8 wt% coupling agent contents noticeably increased the tensile strength of the composites and the interface. Tensile properties obtained for HDPE and BioPE-based coupled composites were statistically similar or better for BioPE-based materials. The use of bio-based matrices increases the possibility of decreasing the environmental impact of the materials, obtaining fully bio-based composites. The article shows the ability of fully bio-based composites to replace others using oil-based matrices.

Keywords

Author Keywords: biopolymers; natural fibers; micromechanics; interface; green composites

Author Information

Corresponding Address: Espinach, Francesc X. (corresponding author)

Univ Girona, LEPAMAP PRODIS Res Grp, Girona 17003, Spain

{ Materiales compuestos a partir de filamentos naturales y matriz plástica biobasada, y sus posibles aplicaciones tecnológicas }

Addresses

Univ Girona, LEPAMAP PRODIS Res Grp, Girona 17003, Spain

E-mail Addresses: francisco.espinach@udg.edu

Categories/ Classification

Research Areas: Polymer Science

Citation Topics: 3 Agriculture, Environment & Ecology > 3.87 Paper & Wood Materials Science > 3.87.269 Cellulose

Web of Science Categories: Polymer Science

Article

Evaluation of the Strength of the Interface for Abaca Fiber Reinforced Hdpe and Biope Composite Materials, and Its Influence over Tensile Properties

Faust Seculi, Francesc X. Espinach *, Fernando Julián , Marc Delgado-Aguilar, Pere Mutjé and Quim Tarrés 

LEPAMAP-PRODIS Research Group, University of Girona, 17003 Girona, Spain

* Correspondence: francisco.espinach@udg.edu

Abstract: In this study, tensile properties of abaca-reinforced HDPE and BioPE composites have been researched. The strength of the interface between the matrix and the reinforcement of a composite material noticeably impacts its mechanical properties. Thus, the strength of the interface between the reinforcements and the matrices has been studied using micromechanics models. Natural fibers are hydrophilic and the matrices are hydrophobic, resulting in weak interfaces. In the study, a coupling agent based on polyethylene functionalised with maleic acid was used, to increase the strength of the interface. The results show that 8 wt% coupling agent contents noticeably increased the tensile strength of the composites and the interface. Tensile properties obtained for HDPE and BioPE-based coupled composites were statistically similar or better for BioPE-based materials. The use of bio-based matrices increases the possibility of decreasing the environmental impact of the materials, obtaining fully bio-based composites. The article shows the ability of fully bio-based composites to replace others using oil-based matrices.



Citation: Seculi, F.; Espinach, F.X.; Julián, F.; Delgado-Aguilar, M.; Mutjé, P.; Tarrés, Q. Evaluation of the Strength of the Interface for Abaca Fiber Reinforced Hdpe and Biope Composite Materials, and Its Influence over Tensile Properties. *Polymers* **2022**, *14*, 5412. <https://doi.org/10.3390/polym14245412>

Academic Editor: Wei Zhang

Received: 11 November 2022

Accepted: 7 December 2022

Published: 10 December 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Keywords: biopolymers; natural fibers; micromechanics; interface; green composites

1. Introduction

Composite materials have the advantage of combining the properties of their phases to obtain new materials with enhanced properties. These properties can be related to increasing mechanical performance or decreasing costs and environmental impacts, among other factors. Ideally, any material that shows positive performances in all the mentioned aspects or acquires novel applications will acquire sound competitive advantages [1–4]. The literature shows different approaches to obtaining composite materials with these desired advantages [5–8]. The industry point of view is based on obtaining greener materials with mechanical properties equal to commercial products, which allow for adaptation to present and future regulatory frameworks as well as maintaining or reducing costs [5]. To increase the mechanical properties of bio-based matrices, the use of plasticisers, reinforcements, or Nano reinforcements has been explored [7]. Another approach is the modification of the fiber surfaces to increase their compatibility with the matrices, by fiber treatment with the use of coupling agents [7,8].

In the case of composite materials where the matrix is a polymer, increasing the mechanical performance usually involves the use of reinforcements in the shape of long or short fibers. Short fibers are used for materials to be transformed by injection or extrusion molding, processes commonly used by the industry [9]. Mould-injected or extruded materials, reinforced with short fibers, increase their stiffness measured using Young's moduli, as a consequence of adding a stiffer phase to the composite. When the interface between the fiber and the reinforcement is strong, they also increase the tensile strength of the matrix [10–13]. Moreover, due to the rigidity of the reinforcements, composite materials tend to show more fragile breaking mechanisms and a lower ability to sustain deformations without breaking than the matrix. Composite materials usually show a

lower impact strength than ductile matrices [14–16]. Glass fiber (GF) is the reinforcement most used by the industry, and its composites can be considered commodities. GF, as a man-made reinforcement, offers high reliability and regularity in its properties, is a cheap reinforcement, and has shown high strengthening and stiffening abilities when used with polyolefins such as polypropylene (PP) or high-density polyethylene (HDPE) [16–19]. Nonetheless, GF show some drawbacks. GF-reinforced composites are difficult to recycle as the fibers are fragile and tend to shorten from one cycle to the other, decreasing their strengthening and stiffening abilities [20,21]. Moreover, GF is harmful to the operators and has been related to dermatitis and breathing problems [22–24]. Moreover, GF is abrasive and reduces the useful cycles of machinery and accessories. Hence, the use of mineral fibers as reinforcement is a good means to obtain composite materials with increased mechanical properties but cannot be seen as the way to obtain cheaper or more environmentally friendly materials.

Some efforts in the direction of obtaining materials more environmentally friendly than GF-reinforced composites have been made by using natural fibers instead of mineral ones [25,26]. Natural fibers come from a renewable source and in some cases can be obtained from agroforestry waste in the shape of straws, stalks, or stems. Thus, their use allows for the enlargement of the value chain of agroforestry and at the same time reduces possible incinerations of such byproducts in the fields. Moreover, natural fibers are less abrasive than GF and prevent machinery wear. At the same time, natural fibers are less harmful to users than GF. Notwithstanding, natural fibers tend to show less regularity in their mechanical properties and morphology than GF. Another drawback of natural fibers as polyolefin reinforcement is their polarity. Polyolefins are hydrophobic, and the surface of natural fibers is hydrophilic, complicating the possibility of obtaining strong interfaces. To solve the incompatibilities between the phases of the matrix, the literature shows the benefits of using some natural fiber treatments such as silane treatment or the use of coupling agents [27–29]. Some authors emphasise that the use of natural fibers serves the three goals at the same time. On the one hand, the literature shows that obtaining composite materials with competitive mechanical properties by using natural fibers as reinforcement is possible [25,26,29–31]. On the other hand, when one of the phases of the composite has a cost noticeably lower than the other phase, the resulting material is cheaper than the original matrix. Thus, even when natural fibers act as fillers and do not increase the mechanical properties of the composite, they can reduce the final cost of the material. In addition, taking into account that natural fibers come from renewable sources, a priori, their composites seem to be more sustainable. There is some literature in this direction [32–35]. Nonetheless, some researchers argue that to establish the sustainability of a material it is mandatory to make a life cycle analysis (LCA) [36–38]. Thus, if a strong interface between the phases is obtained, natural fibers can be used to obtain competitive materials with increased mechanical properties which are cheaper than GF-reinforced composites. Theoretically, natural fiber-reinforced materials seem more sustainable than materials reinforced with mineral fibers, but to sustain this an LCA must be performed.

Bio-based plastics were developed to obtain polymers from renewable sources and avoid dependence on oil. These materials are obtained from the selective transformation of plants and other non-fossil sources [39]. Thus, it is possible to obtain fully bio-based composite materials by reinforcing a bio-based plastic with natural fibers. These green composites have the potential to reach the same mechanical properties as oil-based polymers reinforced with natural fibers, and the literature shows that such materials are competitive [33,40–42]. Moreover, both being phases of the composite bio-based, it can be expected, a priori, that these materials will be more environmentally friendly than oil-based ones. Last but no less important is the cost of these bio-based materials. Nowadays, bio-based plastics are more expensive than oil-based ones. The literature points out that there are some scale economy issues there, and if the production of bio-based plastics increases, costs will decrease. In any case, a strategy of incorporating cheap natural fiber reinforcements into bio-based plastics can be used to equalise the costs of such matrices [43].

Abaca is a bast fiber extracted from the stalk of the plant. The abaca is also known as Manila hemp. It is a Musaceae family plant native to Asia and is planted in humid areas including in the Philippines and the east of Indonesia. Abaca fibers are used extensively to produce ropes, woven fabrics, tea bags, etc. It is also called a biodegradable and sustainable fiber. Abaca is considered the strongest of natural fibers, is more resistant to saltwater decomposition than most vegetable fibers, and possesses higher tensile strength and lower elongation in both wet and dry states in comparison to rayon and nylon fiber [44]. The Philippines is the world's largest producer and supplier of abaca fiber for cordage and pulp for specialist paper. It supplies 85% of the needed abaca fiber around the globe.

The authors' research is based on the replacement of oil-based matrices and man-made reinforcements with bio-based materials to obtain sustainable materials with properties similar to commercial materials based on nonrenewable sources. To the best knowledge of the authors, the literature shows multiple papers on the usage of natural fibers as polyolefin reinforcement, but few explore the use of natural fiber as a reinforcement of bio-based matrices. In the case of abaca fibers and BioPE, the authors have not found any reference. In this paper, composite materials based on HDPE and BioPE matrices with similar tensile properties were used to obtain composite materials reinforced with 30 wt% of abaca fibers. A coupling agent was added to the materials and was used to evaluate its effect on the tensile properties of the composites. Abaca fibers were chemically characterised to understand their potential for bonds created with the coupling agent. Furthermore, a single fiber test analysis was used to discover the intrinsic tensile strength of the fibers. To ensure strong interfaces, abaca fibers were silane treated and percentages ranging from 0 to 10 wt% of polyethylene functionalised with maleic acid (MAPE) were added to composites containing 30 wt% of AF. The composites showing the highest tensile strengths were identified as the ones with the strongest interfaces. The materials were tensile tested to obtain their tensile strength, Young's modulus, and strain at rupture. The differences and similarities between oil-based and bio-based composites were discussed and compared with commodity materials used by automotive, construction, and product design industries, such as glass fiber reinforced polyolefin. To evaluate the contribution of the phases and the strength of the interface, micromechanics analyses of the tensile strength and Young's modulus were performed. These analyses allowed the evaluations of the potential of the composite materials and also the potential of the fiber-matrix interface to be performed. The paper shows the ability of BioPE to replace HDPE for natural fiber-reinforced composites. BioPE-based composites show properties in line with or better than their HDPE-based counterparts. The strength of the interphase between BioPE-based composites and natural fibers increases when MAPE is added to the formulation of the materials, and is in line with their HDPE counterparts. The research shows that, while the strength of the interfaces can be cataloged as strong, micromechanics models such as a modified rule of mixtures predict that such interface strength can be increased. BioPE-based materials showed higher strains at break than HDPE-based materials.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

A high-density polyethylene (HDPE) and a bio-based high-density polyethylene (BioPE) with references HDI0661U1by and SHA7260, respectively, were used as matrices. Both polymers were kindly supplied by Braskem (Sao Paulo, Brazil). To improve the compatibility between the matrices and the reinforcements, a coupling agent consisting of polyethylene functionalised with maleic acid (MAPE) was added to the formulations of the composite materials. This coupling agent was acquired from DuPont (Wilmington, DE, USA) with commercial reference Fusabond[®] MB100D.

Filipino abaca strands, provided by CELESA (Tortosa, Spain), were used as natural fiber reinforcement.

2.2. Abaca Fiber Modification and Treatment

The surface of the abaca strands was treated with hexadecyltrimethoxysilane. This reactant, with reference Dynasilan[®] 9116 from Degussa Iberia SA (Barcelona, Spain), was used to block the hydroxyl groups on the fiber surface. The silane was hydrolysed at 40 °C, PH4 for 2 h at 2 wt% solution in 1-methoxy-2-propanol. Abaca strands were added to the solution and continuously stirred for 2 h, and then filtered and dried at 80 °C for 24 h.

2.3. Chemical Characterisation of the Fibers

Raw abaca fibers were dried in an oven at 105 °C until they reached constant weight. Then, the dried fibers were milled and screened as described in TAPPI standard T257. The solvent extractives determination was made according to TAPPI standard T204. Then, 5 g of material was submitted to Soxhlet extraction for 5 h in the presence of 150 mL of ethanol-toluene. Afterwards, the extract was dried until it reached constant weight.

Klason lignin was determined according to TAPPI standard T222. In this case, 80 mL of cold sulfuric acid at 72% was gradually added to 4 g of the sample. Then, the beaker was kept in a bath at 20 °C for two hours with stirring, and then transferred to a flask containing 1000 mL of deionised water which was boiled for 4 h. After this, the flask was left inclined overnight to cause lignin precipitation.

Cellulose contents were obtained by high-performance anion exchange chromatography (HPAEC). Therefore, samples were hydrolysed in sulfuric acid and diluted with deionised water. Samples and standard solutions were stored in an autoclave for 60 min at 125 °C, filtered, and washed. The filtered sample was used for chromatographic determination. Hemicellulose was quantified by the difference from 100%.

2.4. Single Fiber Tensile Test

Individualised fibers of abaca were tensile tested following ASTM D3822-01. The tensile tests were carried out in an INSTRON 5500R testing device (supplied by INSTRON, Cerdanyola del Vallès, Spain) equipped with a 5 kN force cell. The experiments were repeated for 4 different gauge lengths: 1/4", 1/2", 3/4", and 1", with 2.54, 1.91, 1.27, and 0.65 mm/min cross speeds, respectively. At least 100 fibers were measured for every gauge length.

2.5. Composites Fabrication

All the composites were compounded in an intensive melt mixer Brabender[®] Plastograph. The process was carried out at 180 °C for 10 min and at 80 rpm. These process parameters have been used by researchers in the past and ensure good fiber dispersion while minimising reinforcement shortening [30]. Once the composites were extracted from the mixer and cooled down, they were pelletised into particles with a mean diameter of 5 mm in a hammer mill. Uncoupled composites, adding 30 wt% of Abaca fibers (AF) as reinforcement of HDPE and BioPE, were prepared and tensile tested. Then, composite materials, adding from 2 to 10 wt% of MAPE, were prepared and tensile tested. The results were used to establish the percentage of MAPE that rendered the highest tensile strength. The percentage of MAPE was calculated against AF content.

2.6. Standard Specimen Obtention

Before their mould injection, the pellets were stored at 80 °C for 24 h to eliminate the humidity. Then, a mould injection machine Meteor[®] 40 by Mateu and Solé (Barcelona, Spain) was used to obtain dog bone standard specimens in agreement with ASTM D638. The machine has three heating areas that were programmed at 175 °C for the first and the second and 190 °C for the nozzle. Composites were mould injected in a steel mould at 120 kg/cm² and a maintenance pressure of 25 kg/cm².

2.7. Testing the Tensile Properties of the Composites

According to the ASTM D638, the specimens were stored in a conditioning chamber at 23 °C and 50% relative humidity for the 48 hours before their tensile testing. Specimens were placed in an Instron® 1122 Universal testing machine, acquired from Metrotec, S.A (Barcelona, Spain). The machine is equipped with a 5 kN load cell and allows tensile testing of the specimens in agreement with ISO 527-1:2000. At least 5 specimens for any of the composite formulations were tensile tested, and the experimental results are the mean values of such tests. An extensometer was used to evaluate the deformations used to compute Young’s moduli.

ANOVA analyses of the results were made with R® and RCommander at a 95% confidence interval.

3. Models Used for Tensile Strength and Young’s Modulus Micromechanics

Macro mechanics considers materials homogeneous whether they are a single material or a composite, and studies their behavior under known contour conditions. The results are of interest to researchers and practitioners as they will be used to preview the behavior of any product manufactured using the materials. On the other hand, micromechanics is interested in the behavior of composite materials under described contour conditions. In this case, the material is considered heterogeneous with distinct phases. The main concern of micromechanics is the relationship between the phases of a composite and how the properties of the phases affect the properties of the composite. The results are interesting when formulating composite materials with target properties.

Micromechanics uses experimental values to preview the mechanical properties of a composite. Thus, it is of interest to know the parameters that impact the properties of a composite. In the case of semi-aligned short fiber reinforced polymer composites, such parameters are the nature, content, and properties of the phases, the compatibility between such phases, the grade of homogeneity of the material, or the degree of dispersion of the reinforcements in the matrix, the mean orientation of the reinforcing fibers concerning the applied loads, the morphology of the reinforcements, mainly its aspect ratio (fiber length/fiber diameter), and finally, the nature and strength of the interface between the matrix and the reinforcements. Thus, any micromechanics model will take in account these parameters as the minimum. Nevertheless, the literature agrees that the strength of the interface has less impact in the case of Young’s modulus of the composites than in their tensile strength [45].

Multiple micromechanics models can be used to preview the properties of composite materials, but a high amount of such models come from a rule of mixtures. In the case of Young’s modulus of semi-aligned short fiber reinforced polymer composites, a formulation of a modified rule of mixtures is as follows.

$$E_t^C = \eta_c \cdot E_t^F \cdot V^F + (1 - V^F) \cdot E_t^M \tag{1}$$

where Young’s modulus of the composite, reinforcement, and matrix are represented by E_t^C , E_t^F , and E_t^M , respectively, and V^F is the volume fraction of the reinforcement. η_c is a modulus efficiency factor used to correct the stiffening efficiency of the fibers. Such a factor depends on the orientation and morphological features of the fibers.

The modified rule of mixtures was originally developed for Young’s modulus of short fiber reinforced composites (cites). Nonetheless, such an equation can be easily adapted for the tensile strength of such composites, as follows:

$$\sigma_t^C = f_c \cdot \sigma_t^F \cdot V^F + (1 - V^F) \cdot \sigma_t^{m*}, \tag{2}$$

where σ_t^C and σ_t^F are the tensile strength of the composite and the intrinsic tensile strength of the reinforcement, respectively, and σ_t^{m*} is the contribution of the matrix at the ultimate strain of the composite. To account for the strength of the interface, the mean orientation of the reinforcements and its morphology, the contribution of the fibers is multiplied by

a coupling factor (f_c). It is accepted that well-bonded composites show coupling factors ranging from 0.18 to 0.2 [46,47].

Both modified rules of mixtures present two unknowns, and as such cannot be solved. In the case of Young's modulus, these are the intrinsic Young's modulus of the reinforcements and the modulus efficiency factor. In the case of the tensile strength, the unknowns are the intrinsic tensile strength of the fibers and the coupling factor. These mechanical properties are unknown and difficult to measure experimentally because natural fibers show a high scatter in their mechanical properties and morphology when measured individually. Moreover, some authors prefer using micromechanical methods to evaluate such properties [48].

In any case, $\eta_e \cdot E_i^F$ in Equation (1) and $f_c \cdot \sigma_i^F$ in Equation (2) account for the net contribution of the reinforcements to Young's modulus and the tensile strength of the composite, respectively. Consequently, Equations (1) and (2) can be rewritten by isolating the above-mentioned contributions. Then, a Fiber Tensile Modulus Factor (FTMF) and a Fiber Tensile Strength Factor (FTSF) can be defined. These factors, which are the slope of the regression curves of the contributions of the fibers at different contents, are a measure of the potential stiffening and strengthening capabilities of any reinforcement and have been used previously in the literature [30,31,45].

The FTMF will be computed from the following Equation:

$$\eta_e \cdot E_i^F = \frac{E_i^C - E_i^M \cdot (1 - V^F)}{V^F} \quad (3)$$

The FTMF is obtained from the slope of the line by representing $E_i^C - E_i^M \cdot (1 - V^F)$ against V^F at each fiber content.

Likewise, the FTSF can be obtained using:

$$f_c \cdot \sigma_i^F = \frac{\sigma_i^C - (1 - V^F) \cdot \sigma_i^{m*}}{V^F} \quad (4)$$

As mentioned, the intrinsic Young's modulus and strength of the fibers can be obtained experimentally by single fiber tests or by nanoindentation [48–50]. However, natural fibers tend to show high scatter due to their nature, and some researchers prefer using additional micromechanics models to obtain some of the intrinsic values. In the case of the intrinsic Young's modulus, Hirsch equations can be used for this purpose.

The Hirsch equation is a linear combination of Reuss and Voigt models [51]:

$$E_i^C = \beta \cdot (E_i^F \cdot V^F + E_i^M (1 - V^F)) + (1 - \beta) \frac{E_i^F \cdot E_i^M}{E_i^F \cdot V^F + E_i^M (1 - V^F)} \quad (5)$$

where β is a parameter that equalised the contributions of fibers theoretically aligned or perpendicular to the loads. In the case of semi-aligned short fibers, reinforced composites' β has a value of 0.4 [52].

4. Results

4.1. Chemical Composition of Abaca Fibers

Table 1 shows the obtained chemical composition of Abaca fibers used to obtain the composite materials, as well as the chemical composition of other fibers obtained from the literature [44,53].

The fibers represented in the table are the ones with higher cellulose and hemicellulose contents. Cellulose is considered a natural polymer and is the main structural constituent of natural fibers. Its content is positively correlated with the intrinsic mechanical properties of the fibers [53]. Thus, fibers with high cellulose contents are expected to be stronger and stiffer than those with lower cellulose contents. Abaca fibers used in the research showed a high content of cellulose, comparable to the other fibers. Fibers presented in Table 1 are non-

wood plants that present lesser contents of lignin and higher cellulose contents than wood fibers [45]. On the other hand, cellulose has a negative correlation with the strain at failure. This is a consequence of the lower percentages of lignin, responsible for the structural maintenance of the cell wall. Thus, these natural fibers with high cellulose contents are expected to show a brittle behavior, with high tensile strengths and Young’s moduli, but, compared with wood fibers, lower strains at the break. The fiber with higher cellulose contents is cotton, but this means a very low lignin content that hinders its dispersion during mixing operations [54]. Cellulose contents are also needed to ensure the proper exploitation of the coupling agent’s ability to create bonds between the maleic acid and the hydroxyl groups of the cellulose.

Table 1. Chemical composition of Abaca fibers and other natural fibers used as reinforcement.

Fiber	Cellulose	Hemicellulose	Lignin	Extractives	Ashes
Abaca	72.7	14.6	8.9	2.9	0.9
Sisal	60–78	10–22	8–14	2	-
Hemp	68–74	15–22	4–10	0.8	-
Cotton	89	4	1	0.6	-
Jute	61–71	12–20	12–13	-	-

Hemicelluloses create short branching chains that embed cellulose in a matrix. Their presence is positively correlated with the intrinsic Young’s modulus and tensile strength of the fibers. Abaca fibers show percentages of hemicellulose similar to the other natural fibers listed in Table 1, except for cotton, which shows noticeably lesser amounts.

Lignin is the chemical adhesive between fibers. Lignin, as commented above, has a positive correlation with the strain at failure and a negative correlation with the tensile and Young’s modulus of the fibers. Thus, low percentages of lignin, such as the ones shown by abaca fibers, grant strong and stiff fibers.

Due to the chemical composition of the abaca fibers used in the research, if a strong interface is obtained, the composites must show noticeable increases in their tensile properties. On the other hand, a noticeable decrease in the ability of the materials to deform without breaking is also expected.

4.2. Mechanical Characterisation of Abaca Fibers

Table 2 shows the mean experimental intrinsic tensile strengths (σ_t^F) obtained from the single fiber tensile tests. The gauge lengths of the equipment used to tensile test the fibers were established at four different positions; 1, 3/4, 1/2, and 1/4 inches. A minimum of 100 fibers were tested for each gauge length. The strength of a fiber is negatively correlated to its length because the probability of finding a defect increases with the length of the fiber. Moreover, due to their nature, natural fibers show high standard deviations in their mechanical properties. The experimental values showed the expected correlation between fiber length and intrinsic strength.

Table 2. Experimental mean intrinsic tensile strengths of the abaca fibers, and the Weibull analysis outputs.

Gauge Length (mm)	Experimental σ_t^F (MPa)	Weibull Shape Factor β	Characteristic Strength η (MPa)
6.35 (1/4")	488.5 ± 112.6	5.87	530.9
12.70 (1/2")	434.6 ± 101.9	6.01	472.5
19.05 (3/4")	371.3 ± 107.4	6.16	409.9
25.40 (1")	316.5 ± 108.7	6.27	356.8

The experimental results obtained from the single fiber tests of abaca fibers were used to evaluate the probability of their failure under stress, using a Weibull analysis. This probability under given stress is related to the presence of critical defects in the fiber surface

that allow crack propagation [55]. The failure stress probability can be described according to a Weibull distribution:

$$P_f(\sigma) = 1 - e^{-\left(\frac{\sigma}{\eta}\right)^\beta} \quad (6)$$

In the equation, β is the Weibull modulus and evaluates the scatter of the strength values. The higher the Weibull modulus is, the shorter the dispersion of the strength values. In the equation, σ and η are the experimental intrinsic tensile strengths and the characteristic strength of the fiber, respectively.

Figure 1 shows the linearised cumulative representation of the failure probability versus the natural logarithm of the obtained intrinsic fiber tensile strengths. The figure shows the results obtained for four gauge lengths.

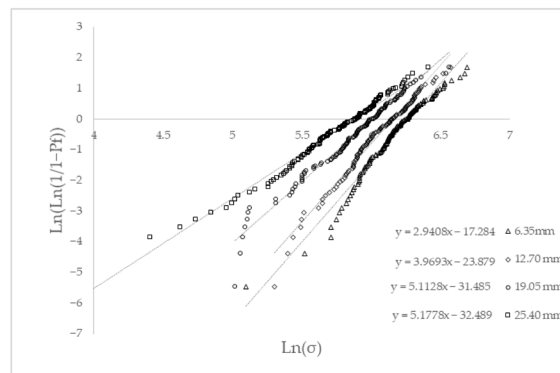


Figure 1. Linearised cumulative probability of failure against the natural logarithm of the measured abaca fiber tensile strengths for each gauge length.

Weibull shape factors showed low values, below 10, denoting the obtained wide scatter of the single fiber intrinsic tensile strengths. The mean intrinsic tensile strengths are similar but lower than the respective characteristic strengths. The characteristic strengths show an increasing probability of failure when the length of the fibers increases. The characteristic strength of the fibers evolved linearly with the fiber length (L^F) between 1/4 " and 1", accordingly to the following equation:

$$\sigma_t^F = 589 - 9.2126 \cdot L^F \quad (7)$$

If the fibers are extracted from a composite, they show a fiber length distribution with lengths mainly below 1 mm. Equation (7) can be used to obtain an upper bound for a theoretical maximum intrinsic tensile strength of the fibers: 589 MPa when its length is 0. This intrinsic tensile strength can be used to model the properties of the composites and obtain upper bounds for their tensile strength, or to characterise a lower bound for the strength of the interface. The literature reports the intrinsic tensile strength of abaca fiber ranging from 400 to 1135 MPa [45,56–58]. The measured values are inside this range.

4.3. Tensile Strength of the Composites

Modified rules of mixtures (Equations (1) and (2)) show the effect of different parameters over the contributions of the phases to the mechanical properties of the composites. In the case of the tensile strength, this property is impacted by the contents of the phases, a proper dispersion of the reinforcement on the matrix, the morphology of the fibers, the mean orientation angle of such fibers, and the strength of the interface between the fibers

and the matrix. In the case of Young’s modulus, the parameters are the same except for the strength of the interface [59].

Untreated or non-modified natural fiber reinforced polyolefin composites show weak interfaces [32,60]. This is due to the different polarities of the phases. On the one hand, natural fibers are hydrophilic, and on the other hand, the polyolefin is hydrophobic, thus, the interface is limited to the mechanical anchorage between the phases. Moreover, interfaces of untreated composites tend to show separations and voids in the interface region. To reinforce the interface, the literature shows different strategies [30,61]. The interface is the contact zone between the phases of the composite. There, the phases can be combined mechanically, chemically, or physically, resulting in strong or weak interfaces depending on the amount or strength of the cited combinations. To increase chemical bonds between the fiber surface and the matrix, this surface can be modified to reduce its hydrophobicity. The treatment includes solvent extraction, plasma treatments, heat treatments, γ -ray, UV bombardment, and chemical modifications. A common solution is the use of maleic acid maleated polymers [10]. This coupling agent avoids using other expensive and toxic reagents to obtain similar results. The coupling agent interacts, on the one hand, entangling with the polymer chains of the matrix through interdiffusion phenomena. On the other hand, it creates covalent bonds with the hydroxyl groups in the fiber surfaces.

Table 3 shows the effect of 0 to 10 wt% MAPE contents on the tensile properties of composites reinforced with 30 wt% of AF.

Table 3. Experimental results for the tensile strength, Young’s modulus, and strain at break for HDPE and BioPE-based composite material reinforced with 30 wt% of AF, and the impact of coupling agent dosage.

Composite	σ_t^C (MPa)	E_t^C (GPa)	ε_t^C (%)
HDPE	18.41 ± 0.07 ^a	1.13 ± 0.05 ^a	8.61 ± 0.15 ^f
HDPE30AF0MAPE	21.51 ± 0.31 ^b	3.53 ± 0.10 ^{cd}	2.26 ± 0.25 ^a
HDPE30AF2MAPE	25.02 ± 0.54 ^c	3.58 ± 0.04 ^{de}	2.22 ± 0.30 ^a
HDPE30AF4MAPE	29.31 ± 0.55 ^d	3.60 ± 0.02 ^{de}	2.53 ± 0.20 ^{ab}
HDPE30AF6MAPE	30.68 ± 1.35 ^e	3.32 ± 0.05 ^b	3.14 ± 0.75 ^{bc}
HDPE30AF8MAPE	33.08 ± 0.31 ^{gh}	3.44 ± 0.07 ^c	3.40 ± 0.41 ^c
HDPE30AF10MAPE	33.13 ± 0.38 ^{gh}	3.33 ± 0.02 ^b	3.52 ± 0.30 ^c
BioPE	18.05 ± 0.17 ^a	1.06 ± 0.01 ^a	9.67 ± 0.27 ^g
BioPE30AF0MAPE	22.46 ± 0.54 ^b	3.47 ± 0.02 ^c	3.18 ± 0.25 ^{bc}
BioPE30AF2MAPE	24.97 ± 0.26 ^c	3.50 ± 0.06 ^{cd}	3.24 ± 0.26 ^{bc}
BioPE30AF4MAPE	28.56 ± 0.70 ^d	3.58 ± 0.02 ^{de}	3.72 ± 0.27 ^{cd}
BioPE30AF6MAPE	31.52 ± 0.23 ^{ef}	3.74 ± 0.01 ^{fg}	4.53 ± 0.30 ^{de}
BioPE30AF8MAPE	33.85 ± 0.77 ^h	3.76 ± 0.04 ^g	4.86 ± 0.20 ^e
BioPE30AF10MAPE	32.56 ± 0.36 ^{fg}	3.64 ± 0.04 ^{ef}	4.96 ± 0.21 ^e

Different letters a, b, c, d, e, f, g and h represent the statistical difference (ANOVA, $p < 0.05$) between the properties of the materials.

Adding coupling agents to composite materials noticeably increased their tensile strength and their Young’s modulus, despite the matrix. It was found that the tensile strength increased with the amount of coupling agent, but Young’s modulus returned more regular values at any coupling agent content. Figure 2 shows the different behaviors of tensile strength and Young’s modulus against coupling agent contents.

Table 3 shows that the tensile strength, Young’s modulus, and strain at break of all the composite materials can be considered statistically different from the values of the matrix. This was expected, especially in the case of Young’s modulus, because adding a more stiff and fragile phase to a composite will increase its stiffness, but will also affect its ability to deform without breaking, thus decreasing its strain at break. The tensile strength of

composite materials is heavily impacted by the strength of the interface, and if the interface is weak, its tensile strength can be lower than the matrix [24].

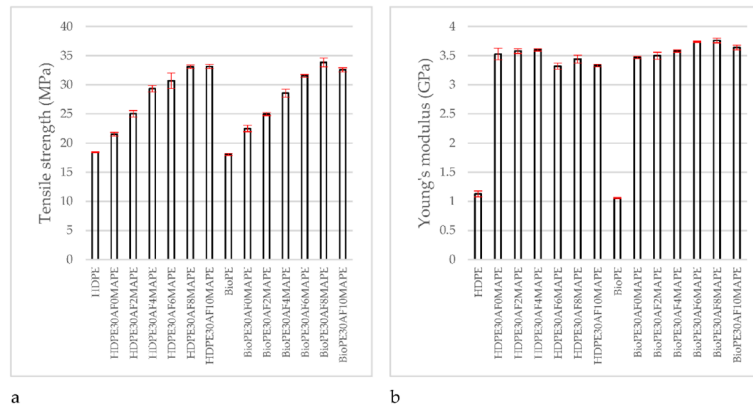


Figure 2. Evolution of the tensile properties of Abaca fiber reinforced HDPE composites against MAPE content: (a) Tensile strength; (b) Young's modulus.

Tensile strength increased noticeably for MAPE contents in the range from 2 to 8 wt%. Then, in the case of HDPE, composites with a 10% coupling agent content showed a slight but not statistically significant increase. In the case of BioPE, tensile strength decreased slightly. On the other hand, the differences between the tensile strength of the composites adding 6 or 8 wt% of MAPE were statistically significant. Thus, the experiment showed that an 8 wt% MAPE content delivered the highest tensile strengths for the composite materials reinforced with 30% of abaca fibers. Moreover, the tensile strengths obtained for the HDPE and the BioPE-based composites did not show statistically significant differences. This MAPE content did not deliver the highest Young's modulus in the case of HDPE-based composites, which were achieved with a 4 wt% of MAPE. Table 3 shows that Young's moduli obtained with 4 and 8 wt% of MAPE were statistically different. Nonetheless, in the case of HDPE, the tensile strength of the composite at 8 wt% of MAPE was 12% higher than the 4 wt% of MAPE, and Young's modulus was 4.4% lower. In the case of BioPE, and for the same MAPE contents, tensile strength was 18.5% higher and Young's modulus 5% higher.

Strain at break increased with MAPE content. This is a consequence of the values of tensile strengths and Young's moduli of the composites. Young's moduli remained almost the same, thus, the slope of the stress–strain curves of the composites was similar. At the same time, composites with higher tensile strength showed longer segments for the stress–strain curve, and consequently higher strain at break. This shows the interest in researching the effects of coupling agent content on the mechanical properties of the composites. Adding reinforcement to a properly coupled composite delivers a material with enhanced strength and stiffness but noticeably decreases its ability to deform without breaking. Table 3 shows that tensile strength and stress at break of the HDPE-based composite with 8 and 4 wt% MAPE were 12.8% and 34.4% higher than uncoupled composites. BioPE-based composites returned higher strains at break than HDPE-based ones, enabling a higher contribution of the matrix to the tensile strength of the composite.

The behavior of tensile strength and Young's modulus of the HDPE and BioPE-based composites was similar (Figure 2). Moreover, the tensile strengths of the composites with 8 wt% of MAPE showed no statistically significant differences (Table 3). On the other hand, Young's moduli and strains at break showed such differences, and BioPE-based composites delivered the highest values. BioPE-based composites showed strains at break of 42.9%

higher than HDPE-based composites. While the composition of the BioPE composite was not provided, authors think that may include a plasticiser.

Based on the results, BioPE-based composites showed competition in front of HDPE-based materials in terms of tensile properties. Thus, it is possible to find a bio-based alternative to partially bio-based materials. Another question is finding the competitiveness of the material compared with glass fiber-reinforced polyolefin. HDPE-based composites reinforced with 20 and 30 wt% of glass fiber showed tensile strengths of 37.86 and 45.19 MPa, and Young’s moduli of 4.6 and 6 GPa, respectively [62]. BioPE-based composite materials with 30 wt% AF exhibited lower tensile properties than glass fiber reinforced materials. Nonetheless, if the evolution of the tensile strength and Young’s modulus is linear, as predicted by modified rules of mixtures (Equations (1) and (2)), 40 and 50 wt% AF contents can reach tensile strengths and Young’s moduli higher than those exhibited by glass-fiber-reinforced composites. Thus, BioPe-based composites can theoretically be competitive against non-renewable-based composites.

4.4. Contribution of the Reinforcements to the Tensile Properties of the Composites

Once the competitiveness of BioPE-based materials, in terms of tensile properties, is established, it is of interest to know if the obtained properties can be enhanced. The properties of a composite depend on the contributions of the phases to such properties, and the ability to contribute is impacted by the compatibility between the phases, the morphology of the reinforcements, its dispersion, and its mean orientation. As was commented, the linear evolution of Young’s modulus is a hint of a good reinforcement dispersion in the composite material [63]. Thus, the contribution of the reinforcement to Young’s modulus of the composite can be computed by using Equation (3). Figure 3 shows the results obtained for composites reinforced with a 30 wt% of AF and MAPE contents ranging from 0 to 10 wt%.

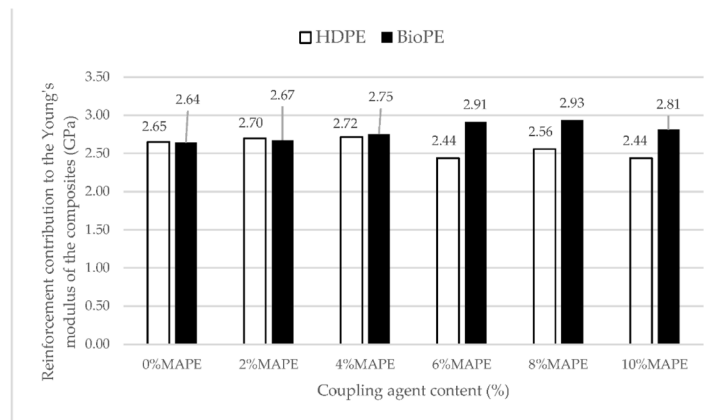


Figure 3. Abaca fiber contribution to Young’s moduli of HDPE and BioPE-based composites against MAPE content.

As expected, from the data in Table 3, and due to little variation in Young’s moduli of the composites, the contributions of AF fibers remained very regular. The contribution of the matrix is expected to be $(1 - V^F) E_c^F$, according to Equation (1), and thus constant, being 0.88 and 0.83 for the HDPE and BioPE, respectively. Thus, the variations in the contributions of the fibers follow the variations of Young’s modulus of the composite. The variations can be due to the variations in the properties of AF. Being a natural fiber, a

wide scatter of its properties is expected. Nonetheless, more research is needed to discard self-entanglements of MAPE, porosity in the interface, or other causes.

Figure 4 shows the contribution of AF to Young's moduli of HDPE and BioPE coupled composites.

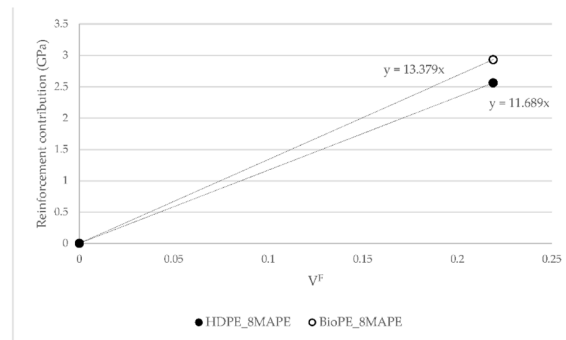


Figure 4. Fiber Tensile Modulus Factor (FTMF) for HDPE and BioPE AF reinforced composites.

Figure 4 was used to obtain the FTMF of AF for HDPE and BioPE. The figure shows a linear contribution of AF to Young's moduli of the composites. The FTMF is obtained as the slope of the regression line of the contributions of the reinforcements against their content. The higher the slope of the line, the higher the contribution of the fibers and, thus, the higher the stiffening abilities of such reinforcement. FTMFs of 11.68 and 13.40 were obtained for HDPE and BioPE, respectively. The literature shows that glass fiber as PP reinforcement has a 30.13 FTMF, and thus a stiffening potential more than double AF's [45]. Therefore, it will be necessary to more than double the content of AF to obtain composites with the same Young's moduli as glass fiber reinforced ones. Abaca fibers as PP reinforcement showed an FTMF of 14.53, in line with the value obtained for BioPE. Other natural fibers such as spruce and barley as PP reinforcement returned 10.41 and 7.81 FTMF, respectively. Thus, abaca fibers show higher stiffening potential.

As has been mentioned above, the aspects impacting such contribution are the mean orientation of the fibers, the length and length distribution of the fibers, and the intrinsic Young's modulus of the reinforcements. A micromechanics analysis is needed to evaluate whether or not these micromechanics parameters show low variations. Before such analysis, the contribution of AF to the tensile strengths of the composites was explored. Figure 5 shows the contribution of AF to the tensile strength of HDPE and BioPE-based materials, adding different amounts of coupling agent.

The reinforcement contribution of AF to HDPE-based composites was found to be higher than the contribution to BioPE-based materials (Figure 5a). This can be due to the highest strain at break showed by BioPE-based composites, enabling a higher contribution of the matrix (Figure 5b). The contributions are obtained from Equation (2), and the contribution of the matrix is directly defined by the strain at the break of the composite. Thus, HDPE-based composites make better use of the strengthening potential of AF. Table 3 shows that there are no statistical differences between the values for HDPE and BioPE-based composites. While the contributions to Young's modulus remained similar despite the percentage of MAPE (Figure 3), the contributions to the tensile strength changed noticeably with the amount of MAPE. This is an indication of the role of the coupling agent as an interface enabler. The fiber tensile strength factor (FTSF), defined by Equation (4), explores the potential of the fibers as reinforcement for a polymer. Figure 6 shows the obtained values.

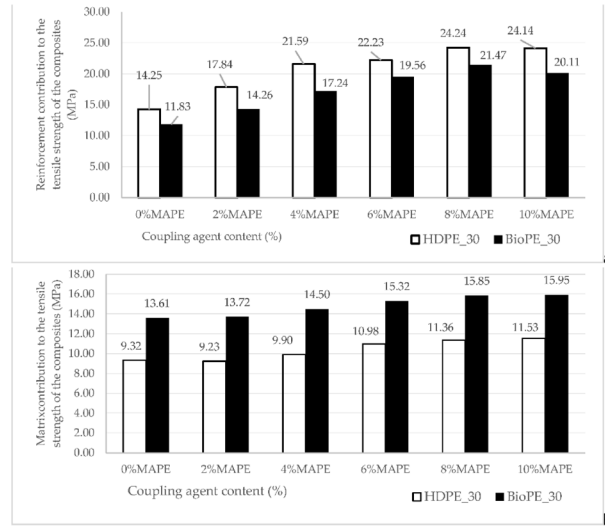


Figure 5. Contribution of the phases to the tensile strength of HDPE and BioPE-based composites, reinforced with 30 wt% of AF against MAPE contents; (a) contribution of the reinforcement; (b) contribution of the matrix.

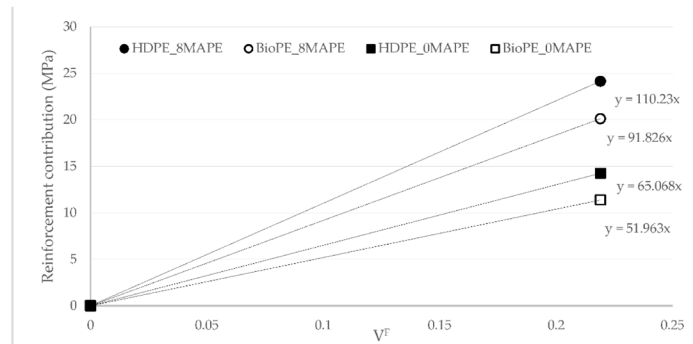


Figure 6. Fiber Tensile Strength Factor (FTSF) for coupled and uncoupled HDPE and BioPE AF reinforced composites.

FTSF shows a clear difference between coupled and uncoupled materials. As long as the intrinsic tensile strength of the reinforcement is the same, the differences have to be attributed to the coupling factor and, more specifically, to the strength of the interface. Furthermore, AF showed a higher strengthening potential for HDPE-based materials than for BioPE-based ones. Glass fiber as PP reinforcement returned a 249.51 FTSF, showing the superior strengthening abilities of this reinforcement. Hence, the amount of AF has to be 2.2 or 2.7 times higher than glass fiber to obtain composite materials with similar tensile strengths. Other natural fibers, such as cotton, delivered 122.96 and 86.99 FTSF for coupled and uncoupled PP-based materials [64]. Cotton is a fiber with high cellulose content that allows for obtaining strong interfaces, thus high FTSF is expected for coupled

composites. Other fibers, such as orange tree pruning, showed 98.07 FTSF in the case of coupled composites with strong interfaces [65,66]. Thus, the FTSF shown by AF is in line with those found for other natural reinforcements, as an indication of the presence of strong interfaces for the coupled composites. A micromechanics analysis was used to characterise the interface.

4.5. Micromechanics Analysis

As mentioned in the presentation of the micromechanics models, the modified rule of mixtures for Young's modulus has two unknowns that cannot be obtained directly from the tensile tests of the composites, the intrinsic Young's modulus of the fiber (E_f^F) and the modulus efficiency factor (η_e). The authors used the Hirsh equation (Equation (5)) to obtain the intrinsic Young's moduli of the fibers. Table 4 shows the obtained values.

Table 4. Influence of coupling agent contents over the tensile properties of 30 wt% AF reinforced composites.

Composite	E_f^F (GPa)	η_e	f_c
HDPE30AF0MAPE	26.46 ± 1.10 ^{bc}	0.48 ± 0.017 ^h	0.11 ± 0.006 ^b
HDPE30AF2MAPE	26.99 ± 0.44 ^{cd}	0.49 ± 0.006 ^{cd}	0.14 ± 0.005 ^c
HDPE30AF4MAPE	27.22 ± 0.20 ^{cd}	0.49 ± 0.003 ^{ab}	0.17 ± 0.005 ^f
HDPE30AF6MAPE	24.06 ± 0.58 ^a	0.44 ± 0.009 ^{def}	0.17 ± 0.010 ^f
HDPE30AF8MAPE	25.42 ± 0.24 ^b	0.46 ± 0.012 ^{ef}	0.19 ± 0.004 ^g
HDPE30AF10MAPE	24.08 ± 0.07 ^a	0.44 ± 0.004 ^a	0.19 ± 0.004 ^g
BioPE30AF0MAPE	26.58 ± 0.22 ^{bc}	0.42 ± 0.003 ^h	0.09 ± 0.003 ^a
BioPE30AF2MAPE	26.95 ± 0.70 ^{cd}	0.43 ± 0.010 ^{fg}	0.11 ± 0.003 ^b
BioPE30AF4MAPE	27.86 ± 0.16 ^{de}	0.44 ± 0.002 ^g	0.13 ± 0.006 ^c
BioPE30AF6MAPE	29.63 ± 0.13 ^{fe}	0.47 ± 0.001 ^{ac}	0.15 ± 0.001 ^d
BioPE30AF8MAPE	29.90 ± 0.43 ^g	0.47 ± 0.006 ^{de}	0.17 ± 0.006 ^{ef}
BioPE30AF10MAPE	28.52 ± 0.47 ^{ef}	0.45 ± 0.004 ^{ac}	0.16 ± 0.003 ^{de}

Different letters a, b, c, d, e, f, g and h represent the statistical difference (ANOVA, $p < 0.05$) between the properties of the materials.

The values show that the intrinsic Young's modulus of the reinforcements changes slightly with the coupling agent dosage and noticeably between the matrices. The mean value for the HDPE and BioPE-based composites was 25.7 and 28.24 GPa, respectively. This can be confusing because the fibers are the same but, on the one hand, the Hirsch model does not use the morphology of the fibers, and such morphology, especially the mean length, can change due to the viscosity of the matrix and the attrition phenomena during mixing operations. On the other hand, the intrinsic Young's modulus obtained using micromechanics models refers to the composite and the exploitation of the reinforcing and stiffening capabilities of the fibers. Thus, BioPE-based composites seem to better exploit these capabilities, as expected from the FTMF results (Figure 4).

Table 4 shows that, for percentages of MAPE ranging from 0 to 4 wt%, the intrinsic Young's modulus of HDPE and BioPE composites are not statistically different. Higher percentages of MAPE returned intrinsic Young's moduli that show differences between the matrices. HDPE-based composites decreased their exploitation of the stiffening capabilities of AF, and BioPE-based composites increased such exploitation. It is also worth noting that the composites with 8 wt% of MAPE returned intrinsic Young's moduli statistically different from the rest of the composite materials using the same matrix. It is also noticeable that 6 and 10 wt% MAPE composites returned intrinsic Young's moduli with statistically similar values.

The micromechanics model reveals that it is theoretically possible to increase Young's modulus of HDPE-based composites, as they do not fully exploit the stiffening capabilities of AF. This can be due to differences in the mean orientation of the fibers or their mean length. These aspects are revealed by the value of the modulus efficiency factor (η_e) that it is possible to obtain from Equation (1) once the intrinsic Young's moduli are known.

The literature shows that semi-aligned short fiber reinforced composites obtain a modulus efficiency factor of around 0.5 [45,63]. Table 4 shows the obtained results. HDPE-based materials with MAPE contents from 0 to 6 wt% returned higher modulus efficiency factors than the materials adding higher MAPE contents. This indicates a change in the orientation or the mean length of the reinforcements inside the composite, causing a decrease in the potential contribution of AF to Young's modulus of the composites. More research is needed to reveal changes in the viscosity of the composites with MAPE contents higher than 6 wt%, which can cause fiber shortenings or dispersion difficulties.

The BioPE-based composite showed a behaviour symmetrical to HDPE-based materials. The value of the modulus efficiency factor increased with the presence of MAPE up to 8 wt% contents. While the majority modulus efficiency factor obtained for the composites is in the expected range of values [0.45, 0.5], the values for the composites adding 8 wt% of MAPE are lower than 0.5, revealing that increasing Young's modulus of the composites is theoretically possible. Using Equation (1) with a 29.9 GPa intrinsic Young's modulus and 0.5 modulus efficiency factor for HDPE and BioPE composites returns 4.16 and 4.10 GPa Young's moduli, respectively.

Regarding the contribution of the fibers to the tensile strength of the composite, Equation (4) can be used to evaluate the contribution of the phases. Unlike Young's modulus, there is no direct micromechanics model to obtain the intrinsic tensile strength of AF from the tensile test data. Thus, the intrinsic tensile strength of abaca fibers was evaluated by single fiber tests and Weibull analysis. The experiments returned a theoretical limit intrinsic tensile strength of 589 MPa. This value was used to obtain a theoretical coupling factor (f_c). The obtained values are shown in Table 4.

As expected, the coupling factor increased with the amount of coupling agent. The coupling factor equalises the contribution of the reinforcement by accounting for the effect of the strength of the interface, the mean orientation of the fibers, and its mean length. The increase in the strength of the interface is reflected by the tensile strength of the composites, which increases in parallel with the coupling factor. The value of the coupling factor increases for MAPE content up to 8 wt%, obtaining 0.19 and 0.17 coupling factors. These values coincide with an 8 wt% MAPE content, evaluated as the local optimum to obtain the strongest interfaces.

The literature shows that composites with strong and optimised interfaces return a coupling factor from 0.18 to 0.2. Therefore, HDPE-based composites showed strong interfaces, and BioPE-based materials showed coupling factors with the possibility to improve. Nevertheless, these results were obtained using literature values for the intrinsic tensile strength of the reinforcements.

Equation (4) was used to evaluate the effect of the intrinsic tensile strength of AF over the coupling factor. Figure 7 shows such evolution for HDPE and BioPE composites with 8 wt% of MAPE.

In the case of HDPE-based composites, strong interfaces with coupling factor values between 0.18 and 0.20 imply fibers with 550 to 610 MPa intrinsic tensile strengths. In the case of BioPE-based composites, the intrinsic strengths can be between 500 and 550 MPa. These strengths are inside the 430 to 1135 MPa values reported in the literature [1]. Nevertheless, BioPE-based composites returned a coupling factor below the expected for strong interfaces, indicating the possibility of improving the tensile strength of such composites. Using Equation (4) with an intrinsic tensile strength of 589 MPa, and a coupling factor of 0.2, we obtained a theoretical tensile strength of the composite of 38.17 MPa. In any case, this value has to be seen as an upper bound. More research is needed to find the causes of the decrease in the strength of the interface.

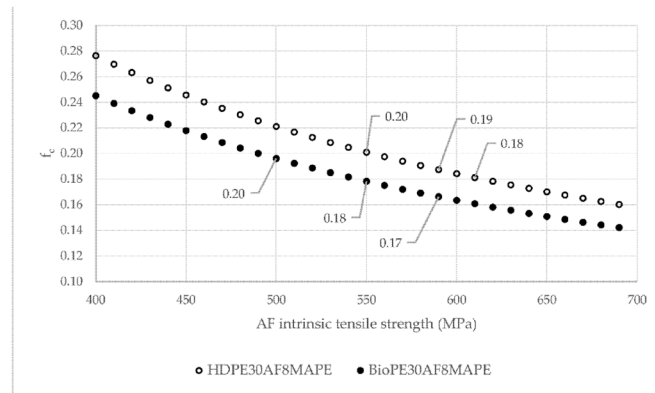


Figure 7. Evolution of the coupling factor of HDPE- and BioPE-based composites against Fiber Tensile Strength Factor.

5. Conclusions

The determination of the tensile properties of abaca fiber-reinforced HDPE and BioPE-based composites showed that these properties were slightly impacted by the nature of the matrix. Tensile strengths obtained for composites reinforced with 30 wt% of abaca fibers were nominally higher for BioPE-based composites, but the differences were not statistically relevant at a 95% confidence rate. The strain at break of BioPE-based composites was higher than their HDPE counterparts. On the one hand, BioPE showed higher strain at break than HDPE, and on the other hand, the researchers suspect that BioPE can contain plasticisers, but this is not clear in the data provided by BioPE producers. These higher strains at break enabled higher contributions of BioPE to the tensile strength of its composites than HDPE. The contribution of the matrix is obtained as the stress–strain curve of the matrix. Thus, the higher the strain, the higher the stress and the contribution of the matrix. Tensile strength of the composites increased noticeably when a coupling agent was added. This confirms the poor adhesion between abaca fibers and the matrices, and the impact of MAPE in increasing the interactions between the phases. In the case of abaca fibers-reinforced BioPE and HDPE-based composites, the use of a coupling agent based on maleic acid showed a good strategy to increase the tensile properties. In the case of the composites studied in this paper, the highest tensile strength was obtained with 8 wt% MAPE contents.

Micromechanics analysis results obtained from modified rules of mixtures for the tensile strength and Young’s modulus showed that the interface of HDPE-based composites was stronger than their BioPE counterparts. In the case of the composites, adding 8 wt% of MAPE, HDPE, and BioPE composites returned 0.19 and 0.17 coupling factors, respectively. Having taken into account that coupling factors ranging from 0.18 to 0.20 are optimum for this kind of composite, the interface of the BioPE-based composite can be theoretically strengthened. Similarly, Young’s modulus of BioPE-based composites showed modulus efficiency factors below the expected level, denoting possible decreases in the mean length of the fibers due to attrition phenomena during mixing, having taken into account that the coupling factor is impacted by the strength of the interface, the mean length of the reinforcements, and the mean orientation of such reinforcements. Possibly, the decrease in the interface strength can be due to the same reasons as Young’s modulus.

The results showed that BioPE-based composites returned tensile properties similar to their HDPE counterparts. This can allow the use of biobased matrices instead of oil-based ones to obtain competitive composite materials.

More research is needed to evaluate the intrinsic tensile strength of AF fibers when used as HDPE and BioPE-based composites to evaluate the strength of the interface. The evaluation of the stiffness of the composites, their impact, and thermal properties, as well as their behavior when exposed to humidity, are future areas for research to fully describe and document the behavior of abaca-reinforced BioPE composites. Furthermore, the flexural and thermal properties of the materials have to be researched and documented. Finally, to establish the environmental advantages of the materials, a life cycle analysis is of interest.

Author Contributions: Conceptualisation, F.S., P.M., and Q.T.; methodology, F.X.E.; formal analysis, F.S.; investigation, F.S.; writing—original draft preparation, F.S.; writing—review and editing, F.X.E.; visualisation, F.J.; supervision, M.D.-A. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: The authors wish to acknowledge the financial support of the Spanish Ministry of Science and Innovation to the projects CICEP (TED2021-1310398-C33). Marc Delgado-Aguilar and Quim Tarrés are Serra Huter fellows.

Data Availability Statement: Not applicable.

Acknowledgments: The authors want to acknowledge the University of Girona for its support with research.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

- Dixit, S.; Goel, R.; Dubey, A.; Shivhare, P.R.; Bhalavi, T. Natural Fibre Reinforced Polymer Composite Materials—A Review. *Polym. Renew. Resour.* **2017**, *8*, 71–78. [CrossRef]
- Lester, C.; Nutt, S. Composite Materials: Advantages and Cost Factors. Available online: <http://www.elevatedmaterials.com/wp-content/uploads/2018/04/White-Paper-1-CFRP-Advantages-Cost-Factors.pdf> (accessed on 10 November 2022).
- Elsheikh, A. Bistable Morphing Composites for Energy-Harvesting Applications. *Polymers* **2022**, *14*, 1893. [CrossRef] [PubMed]
- Elsheikh, A.H.; Elaziz, M.A.; Ramesh, B.; Egiza, M.; Al-Qaness, M.A. Modeling of drilling process of GFRP composite using a hybrid random vector functional link network/parasitism-predation algorithm. *J. Mater. Res. Technol.* **2021**, *14*, 298–311. [CrossRef]
- Siengchin, S. Potential use of ‘green’ composites in automotive applications. *Express Polym. Lett.* **2017**, *11*, 600. [CrossRef]
- Nofar, M.; Salehiyan, R.; Ciftci, U.; Jalali, A.; Durmus, A. Ductility improvements of PLA-based binary and ternary blends with controlled morphology using PBAT, PBSA, and nanoclay. *Compos. Part B Eng.* **2019**, *182*, 107661. [CrossRef]
- Oliver-Ortega, H.; Méndez, J.A.; Espinach, F.X.; Tarrés, Q.; Ardanuy, M.; Mutjé, P. Impact Strength and Water Uptake Behaviors of Fully Bio-Based PA11-SGW Composites. *Polymers* **2018**, *10*, 717. [CrossRef]
- Risén, J.; Hultén, A.H.; Paulsson, M. Influence of Fiber Properties on the Network Strength of Softwood and Hardwood Kraft Pulp Fibers from Different Stages of a Bleaching Sequence. *J. Wood Chem. Technol.* **2004**, *24*, 289–306. [CrossRef]
- Nagavally, R.R. Composite materials-history, types, fabrication techniques, advantages, and applications. *Int. J. Mech. Prod. Eng.* **2017**, *5*, 82–87.
- Serrano, A.; Espinach, F.; Tresserras, J.; del Rey, R.; Pellicer, N.; Mutje, P. Macro and micromechanics analysis of short fiber composites stiffness: The case of old newspaper fibers–polypropylene composites. *Mater. Des.* **2013**, *55*, 319–324. [CrossRef]
- Kerni, L.; Singh, S.; Patnaik, A.; Kumar, N. A review on natural fiber reinforced composites. *Mater. Today Proc.* **2020**, *28*, 1616–1621. [CrossRef]
- Piggott, M.R. The effect of the interface/interphase on fiber composite properties. *Polym. Compos.* **1987**, *8*, 291–297. [CrossRef]
- Mehan, M.; Schadler, L. Micromechanical behavior of short-fiber polymer composites. *Compos. Sci. Technol.* **2000**, *60*, 1013–1026. [CrossRef]
- Hernández-Díaz, D.; Villar-Ribera, R.; Espinach, F.X.; Julián, F.; Hernández-Abad, V.; Delgado-Aguilar, M. Impact Properties and Water Uptake Behavior of Old Newspaper Recycled Fibers-Reinforced Polypropylene Composites. *Materials* **2020**, *13*, 1079. [CrossRef]
- Thomason, J.L.; Rudeiros-Fernández, J.L. A Review of the Impact Performance of Natural Fiber Thermoplastic Composites. *Front. Mater.* **2018**, *5*, 60. [CrossRef]
- Gu, F.; Hall, P.; Miles, N.J. Performance evaluation for composites based on recycled polypropylene using principal component analysis and cluster analysis. *J. Clean. Prod.* **2016**, *115*, 343–353. [CrossRef]
- Kallel, T.K.; Taktak, R.; Guermazi, N.; Mnif, N. Mechanical and structural properties of glass fiber-reinforced polypropylene (PPGF) composites. *Polym. Compos.* **2017**, *39*, 3497–3508. [CrossRef]
- Thomason, J.; Jenkins, P.; Yang, L. Glass Fibre Strength—A Review with Relation to Composite Recycling. *Fibers* **2016**, *4*, 18. [CrossRef]

19. Scarponi, C.; Messano, M. Comparative evaluation between E-Glass and hemp fiber composites application in rotorcraft interiors. *Compos. Part B Eng.* **2015**, *69*, 542–549. [[CrossRef](#)]
20. Ayadi, A.; Kraiem, D.; Bradai, C.; Pimbert, S. Recycling effect on mechanical behavior of HDPE/glass fibers at low concentrations. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **2011**, *25*, 523–536. [[CrossRef](#)]
21. Job, S. Recycling glass fibre reinforced composites—History and progress. *Reinf. Plast.* **2013**, *57*, 19–23. [[CrossRef](#)]
22. Donaldson, K.; Tran, C. An introduction to the short-term toxicology of respirable industrial fibres. *Mutat. Res. Mol. Mech. Mutagen.* **2004**, *553*, 5–9. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
23. Carpenter, R.L.; Wilson, C.L.; Racine, C.; Lichvar, R.; Duffy, M. The Inhalation Toxicity of Glass Fibers—A Review of the Scientific Literature. Available online: <http://apps.dtic.mil/sti/pdfs/ADA38658.pdf> (accessed on 10 November 2022).
24. Granda, L.; Espinach, F.; López, F.; García, J.; Delgado-Aguilar, M.; Mutjé, P. Semichemical fibres of *Leucaena collinsii* reinforced polypropylene: Macromechanical and micromechanical analysis. *Compos. Part B Eng.* **2016**, *91*, 384–391. [[CrossRef](#)]
25. Kumar, S.; Manna, A.; Dang, R. A review on applications of natural Fiber-Reinforced composites (NFRCS). *Mater. Today Proc.* **2021**, *50*, 1632–1636. [[CrossRef](#)]
26. Islam, M.Z.; Sarker, M.E.; Rahman, M.M.; Islam, M.R.; Ahmed, A.F.; Mahmud, M.S.; Syduzzaman, M. Green composites from natural fibers and biopolymers: A review on processing, properties, and applications. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2022**, *41*, 526–557. [[CrossRef](#)]
27. Asumani, O.; Reid, R.; Paskaramoorthy, R. The effects of alkali-silane treatment on the tensile and flexural properties of short fibre non-woven kenaf reinforced polypropylene composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2012**, *43*, 1431–1440. [[CrossRef](#)]
28. Santos, E.F.; Mauler, R.S.; Nachtigall, S. Effectiveness of Maleated- and Silanized-PP for Coir Fiber-Filled Composites. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2008**, *28*, 2119–2129. [[CrossRef](#)]
29. Tarrés, Q.; Oliver-Ortega, H.; Espinach, F.X.; Mutjé, P.; Delgado-Aguilar, M.; Méndez, J.A. Determination of Mean Intrinsic Flexural Strength and Coupling Factor of Natural Fiber Reinforcement in Polylactic Acid Biocomposites. *Polymers* **2019**, *11*, 1736. [[CrossRef](#)]
30. Tarrés, Q.; Vilaseca, F.; Herrera-Franco, P.J.; Espinach, F.X.; Delgado-Aguilar, M.; Mutjé, P. Interface and micromechanical characterization of tensile strength of bio-based composites from polypropylene and henequen strands. *Ind. Crops Prod.* **2019**, *132*, 319–326. [[CrossRef](#)]
31. Salem, S.; Oliver-Ortega, H.; Espinach, F.X.; Hamed, K.B.; Nasri, N.; Alcalà, M.; Mutjé, P. Study on the tensile strength and micromechanical analysis of alfa fibers reinforced high density polyethylene composites. *Fibers Polym.* **2019**, *20*, 602–610. [[CrossRef](#)]
32. Serra-Parareda, F.; Tarrés, Q.; Delgado-Aguilar, M.; Espinach, F.X.; Mutjé, P.; Vilaseca, F. Biobased Composites from Biobased-Polyethylene and Barley Thermomechanical Fibers: Micromechanics of Composites. *Materials* **2019**, *12*, 4182. [[CrossRef](#)]
33. Kumar, R.; Haq, M.I.U.; Raina, A.; Anand, A. Industrial applications of natural fibre-reinforced polymer composites—Challenges and opportunities. *Int. J. Sustain. Eng.* **2019**, *12*, 212–220. [[CrossRef](#)]
34. Oliver-Ortega, H.; Méndez, J.A.; Reixach, R.; Espinach, F.X.; Ardanuy, M.; Mutjé, P. Towards More Sustainable Material Formulations: A Comparative Assessment of PA11-SGW Flexural Performance versus Oil-Based Composites. *Polymers* **2018**, *10*, 440. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
35. Schögl, J.-P.; Baumgartner, R.J.; Hofer, D. Improving sustainability performance in early phases of product design: A checklist for sustainable product development tested in the automotive industry. *J. Clean. Prod.* **2017**, *140*, 1602–1617. [[CrossRef](#)]
36. Hottle, T.; Caffrey, C.; McDonald, J.; Dodder, R. Critical factors affecting life cycle assessments of material choice for vehicle mass reduction. *Transp. Res. Part D Transp. Environ.* **2017**, *56*, 241–257. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
37. Galan-Marin, C.; Rivera-Gomez, C.; Garcia-Martinez, A. Use of Natural-Fiber Bio-Composites in Construction versus Traditional Solutions: Operational and Embodied Energy Assessment. *Materials* **2016**, *9*, 465. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
38. Silva, D.A.L.; Lahr, F.A.R.; Pavan, A.L.R.; Saavedra, Y.M.B.; Crespo-Mendes, N.; Sousa, S.R.; Sanches, R.; Ometto, A.R. Do wood-based panels made with agro-industrial residues provide environmentally benign alternatives? An LCA case study of sugarcane bagasse addition to particle board manufacturing. *Int. J. Life Cycle Assess.* **2014**, *19*, 1767–1778. [[CrossRef](#)]
39. Cywar, R.M.; Rorrer, N.A.; Hoyt, C.B.; Beckham, G.T.; Chen, E.Y.-X. Bio-based polymers with performance-advantaged properties. *Nat. Rev. Mater.* **2021**, *7*, 83–103. [[CrossRef](#)]
40. Oliver-Ortega, H.; Julian, F.; Espinach, F.X.; Tarrés, Q.; Ardanuy, M.; Mutjé, P. Research on the use of lignocellulosic fibers reinforced bio-polyamide 11 with composites for automotive parts: Car door handle case study. *J. Clean. Prod.* **2019**, *226*, 64–73. [[CrossRef](#)]
41. Annandarajah, C.; Langhorst, A.; Kiziltas, A.; Grewell, D.; Mielewski, D.; Montazami, R. Hybrid Cellulose-Glass Fiber Composites for Automotive Applications. *Materials* **2019**, *12*, 3189. [[CrossRef](#)]
42. Yuryev, Y.; Mohanty, A.K.; Misra, M. Novel biocomposites from biobased PC/PLA blend matrix system for durable applications. *Compos. Part B Eng.* **2017**, *130*, 158–166. [[CrossRef](#)]
43. Oliver-Ortega, H.; Julian, F.; Espinach, F.X.; Tarrés, Q.; Delgado-Aguilar, M.; Mutjé, P. Biobased polyamide reinforced with natural fiber composites. In *Fiber Reinforced Composites*; Kuruville, J., Oksman, C., George, G., Wilson, R., Appukuttan, S., Eds.; Woodhead Publishing: Sawston, UK, 2021; Volume 1, pp. 141–165. ISBN 9780128210901. [[CrossRef](#)]
44. Chauhan, V.; Kärki, T.; Varis, J. Review of natural fiber-reinforced engineering plastic composites, their applications in the transportation sector and processing techniques. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **2022**, *35*, 1169–1209. [[CrossRef](#)]

45. Serra-Parareda, F.; Vilaseca, F.; Espinach, F.; Mutjé, P.; Delgado-Aguilar, M.; Tarrés, Q. Stiffening Potential of Lignocellulosic Fibers in Fully Biobased Composites: The Case of Abaca Strands, Spruce TMP Fibers, Recycled Fibers from ONP and Barley TMP Fibers. *Polymers* **2021**, *13*, 619. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
46. López, J.P.; Méndez, J.A.; El Mansouri, N.E.; Mutjé, P.; Vilaseca, F. Mean intrinsic tensile properties of stone groundwood fibers from softwood. *BioResources* **2011**, *6*, 5037–5049. [[CrossRef](#)]
47. Lopez, J.P.; Mendez, J.A.; Espinach, F.X.; Julian, F.; Mutje, P.; Vilaseca, F. Tensile Strength characteristics of Polypropylene composites reinforced with Stone Groundwood fibers from Softwood. *BioResources* **2012**, *7*, 3188–3200. [[CrossRef](#)]
48. Shah, D.U.; Nag, R.K.; Clifford, M.J. Why do we observe significant differences between measured and ‘back-calculated’ properties of natural fibres? *Cellulose* **2016**, *23*, 1481–1490. [[CrossRef](#)]
49. Rodríguez, M.; Rodríguez, A.; Bayer, R.J.; Vilaseca, F.; Girones, J.; Mutje, P. Determination of corn stalk fibers’ strength through modeling of the mechanical properties of its composites. *BioResources* **2010**, *5*, 2535–2546. [[CrossRef](#)]
50. Bourmaud, A.; Baley, C. Effects of thermo mechanical processing on the mechanical properties of biocomposite flax fibers evaluated by nanoindentation. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 1488–1494. [[CrossRef](#)]
51. Hirsch, T.J. Modulus of Elasticity of Concrete Affected by Elastic Moduli of Cement Paste Matrix and Aggregate. *ACI J. Proc.* **1962**, *59*, 427–452. [[CrossRef](#)]
52. Lopez, J.P.; Mutje, P.; Pelach, M.A.; El Mansouri, N.E.; Boufi, S.; Vilaseca, F. Analysis of the tensile modulus of PP composites reinforced with Stone groundwood fibers from softwood. *BioResources* **2012**, *7*, 1310–1323. [[CrossRef](#)]
53. Komuriah, A.; Kumar, N.S.; Prasad, B.D. Chemical Composition of Natural Fibers and its Influence on their Mechanical Properties. *Polym. Mech.* **2014**, *50*, 359–376. [[CrossRef](#)]
54. Serra, A.; Tarrés, Q.; Llop, M.; Reixach, R.; Mutjé, P.; Espinach, F.X. Recycling dyed cotton textile byproduct fibers as polypropylene reinforcement. *Text. Res. J.* **2018**, *89*, 2113–2125. [[CrossRef](#)]
55. Rösler, J.; Harders, H.; Baeker, M. *Mechanical Behaviour of Engineering Materials: Metals, Ceramics, Polymers, and Composites*; Springer Science & Business Media: Berlin/Heidelberg, Germany, 2007.
56. Bledzki, A.; Franciszczak, P.; Osman, Z.; Elbadawi, M. Polypropylene biocomposites reinforced with softwood, abaca, jute, and kenaf fibers. *Ind. Crops Prod.* **2015**, *70*, 91–99. [[CrossRef](#)]
57. Bledzki, A.K.; Mamun, A.A.; Faruk, O. Abaca fibre reinforced PP composites and comparison with jute and flax fibre PP composites. *Express Polym. Lett.* **2007**, *1*, 755–762. [[CrossRef](#)]
58. Sinha, A.K.; Bhattacharya, S.; Narang, H.K. Abaca fibre reinforced polymer composites: A review. *J. Mater. Sci.* **2021**, *56*, 4569–4587. [[CrossRef](#)]
59. Oliver-Ortega, H.; Granda, L.; Espinach, F.; Delgado-Aguilar, M.; Duran, J.; Mutjé, P. Stiffness of bio-based polyamide 11 reinforced with softwood stone ground-wood fibres as an alternative to polypropylene-glass fibre composites. *Eur. Polym. J.* **2016**, *84*, 481–489. [[CrossRef](#)]
60. Bayer, R.J. Valoración de Materiales Compuestos de HDPE Reforzados con Fibras de Agave sisalana. Aproximación a un Paradigma de Geometría Fractal para las Fibras. Ph.D. Thesis, Universitat de Girona, Girona, Spain, 12 June 2013.
61. Zhou, Y.; Fan, M.; Chen, L. Interface and bonding mechanisms of plant fibre composites: An overview. *Compos. Part B Eng.* **2016**, *101*, 31–45. [[CrossRef](#)]
62. Espinach, F.; Espinosa, E.; Reixach, R.; Rodríguez, A.; Mutjé, P.; Tarrés, Q. Study on the Macro and Micromechanics Tensile Strength Properties of Orange Tree Pruning Fiber as Sustainable Reinforcement on Bio-Polyethylene Compared to Oil-Derived Polymers and its Composites. *Polymers* **2020**, *12*, 2206. [[CrossRef](#)]
63. Granda, L.; Espinach, F.; Méndez, J.A.; Tresserras, J.; Delgado-Aguilar, M.; Mutjé, P. Semichemical fibres of *Leucaena collinsii* reinforced polypropylene composites: Young’s modulus analysis and fibre diameter effect on the stiffness. *Compos. Part B Eng.* **2016**, *92*, 332–337. [[CrossRef](#)]
64. Serra, A.; Tarrés, Q.; Claramunt, J.; Mutjé, P.; Ardanuy, M.; Espinach, F. Behavior of the interphase of dyed cotton residue flocks reinforced polypropylene composites. *Compos. Part B Eng.* **2017**, *128*, 200–207. [[CrossRef](#)]
65. Reixach, R.; Espinach, F.X.; Arbat, G.; Julian, F.; Delgado-Aguilar, M.; Puig, J.; Mutjé, P. Tensile Properties of Polypropylene Composites Reinforced with Mechanical, Thermomechanical, and Chemi-Thermomechanical Pulps from Orange Pruning. *Bioresources* **2015**, *10*, 4544–4556. [[CrossRef](#)]
66. Reixach, R.; Franco-Marquès, E.; El Mansouri, N.-E.; de Cartagena, F.R.; Arbat, G.; Espinach, F.; Mutjé, P. Micromechanics of Mechanical, Thermomechanical, and Chemi-Thermomechanical Pulp from Orange Tree Pruning as Polypropylene Reinforcement: A Comparative Study. *BioResources* **2013**, *8*, 3231–3246. [[CrossRef](#)]

4.2. Artículo II

Comparative Evaluation of the Stiffness of Abaca-Fiber-Reinforced Bio-Polyethylene and High Density Polyethylene Composites

By: Seculi, F (Seculi, Faust); Espinach, FX (Espinach, Francesc X. X.); Julian, F (Julian, Fernando); Delgado-Aguilar, M (Delgado-Aguilar, Marc); Mutje, P (Mutje, Pere); Tarres, Q (Tarres, Quim)

Volume: 15 Issue: 5

Article Number: 1096

DOI: 10.3390/polym15051096

Published: MAR 2023

Document Type: Article

Abstract

The use of bio-based matrices together with natural fibers as reinforcement is a strategy for obtaining materials with competitive mechanical properties, costs, and environmental impacts. However, bio-based matrices, unknown by the industry, can be a market entry barrier. The use of bio-polyethylene, which has properties similar to polyethylene, can overcome that barrier. In this study, composites reinforced with abaca fibers used as reinforcement for bio-polyethylene and high density polyethylene are prepared and tensile tested. A micromechanics analysis is deployed to measure the contributions of the matrices and reinforcements and to measure the evolution of these contributions regarding AF content and matrix nature. The results show that the mechanical properties of the composites with bio-polyethylene as a matrix were slightly higher than those of the composites with polyethylene as a matrix. It was also found that the contribution of the fibers to the Young's moduli of the composites was susceptible to the percentage of reinforcement and the nature of the matrices. The results show that it is possible to obtain fully bio-based composites with mechanical properties similar to those of partially bio-based polyolefin or even some forms of glass fiber-reinforced polyolefin.

Keywords

Author Keywords: biopolymers; natural fibers; micromechanics; stiffness; intrinsic properties

Author Information

Corresponding Address: Espinach, Francesc X. X. (corresponding author)

Univ Girona, LEPAMAP PRODIS Res Grp, Girona 17003, Spain

Addresses

1 Univ Girona, LEPAMAP PRODIS Res Grp, Girona 17003, Spain

E-mail Addresses: francisco.espinach@udg.edu

Categories/ Classification

Research Areas: Polymer Science

{ Materiales compuestos a partir de filamentos naturales y matriz plástica biobasada, y sus posibles aplicaciones tecnológicas }

Citation Topics: 3 Agriculture, Environment & Ecology > 3.87 Paper & Wood Materials Science > 3.87.269 Cellulose

Web of Science Categories: Polymer Science

Article

Comparative Evaluation of the Stiffness of Abaca-Fiber-Reinforced Bio-Polyethylene and High Density Polyethylene Composites

Faust Seculi, Francesc X. Espinach * , Fernando Julián , Marc Delgado-Aguilar , Pere Mutjé and Quim Tarrés 

LEPAMAP-PRODIS Research Group, University of Girona, 17003 Girona, Spain

* Correspondence: francisco.espinach@udg.edu

Abstract: The use of bio-based matrices together with natural fibers as reinforcement is a strategy for obtaining materials with competitive mechanical properties, costs, and environmental impacts. However, bio-based matrices, unknown by the industry, can be a market entry barrier. The use of bio-polyethylene, which has properties similar to polyethylene, can overcome that barrier. In this study, composites reinforced with abaca fibers used as reinforcement for bio-polyethylene and high density polyethylene are prepared and tensile tested. A micromechanics analysis is deployed to measure the contributions of the matrices and reinforcements and to measure the evolution of these contributions regarding AF content and matrix nature. The results show that the mechanical properties of the composites with bio-polyethylene as a matrix were slightly higher than those of the composites with polyethylene as a matrix. It was also found that the contribution of the fibers to the Young's moduli of the composites was susceptible to the percentage of reinforcement and the nature of the matrices. The results show that it is possible to obtain fully bio-based composites with mechanical properties similar to those of partially bio-based polyolefin or even some forms of glass fiber-reinforced polyolefin.



Citation: Seculi, F.; Espinach, F.X.; Julián, F.; Delgado-Aguilar, M.; Mutjé, P.; Tarrés, Q. Comparative Evaluation of the Stiffness of Abaca-Fiber-Reinforced Bio-Polyethylene and High Density Polyethylene Composites. *Polymers* **2023**, *15*, 1096. <https://doi.org/10.3390/polym15051096>

Academic Editor: Victor Tcherdyntsev

Received: 31 January 2023

Revised: 14 February 2023

Accepted: 16 February 2023

Published: 22 February 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Keywords: biopolymers; natural fibers; micromechanics; stiffness; intrinsic properties

1. Introduction

Composite materials are expected to have enhanced properties with respect to their matrices, and such properties are a combination of the properties of their phases [1,2]. These properties will contribute to the competitiveness of new composite materials compared to known or commercial materials, and can be measured in terms of mechanical or chemical properties, costs, or environmental impacts, among others [3–5]. In the case of natural fiber-reinforced composites, the mechanical properties of the matrix are enhanced by adding a more rigid phase in the form of adding more or less individualized fibers. By adding such fibers, the composites are expected to have higher tensile and flexural properties than the matrix has [6–9]. Cost competitiveness can be realized when the cost of the composites is cheaper than the materials used to replace them or when the ratio between the properties and the cost of the composite facilitate its adoption [10,11]. An example of a property that could allow the replacement of a more expensive material with a cheaper one is lightness, which can reduce energy expenditure when it is present in vehicles [12]. The environmental impact of a material has to be measured using scientific methods like life cycle analysis to assess its footprint on the environment [13]. In the case of composite materials, the main efforts have been devoted to replacing mineral reinforcements with natural fibers, and more recently, to replacing oil-based matrices with matrices based on renewable sources [14–16]. To do so, a complete knowledge of a polymer's structure and processes is needed for its obtention, but this is not always available [17–20]. To facilitate property, cost, and environmental competitiveness, some researchers suggest the use of natural fibers with

high intrinsic properties, the enhancement of the interface between these fibers and the continuous phase, and the use of bio-based matrices [21,22].

Polymer properties are widely characterized in the literature as having a large presence of polyolefin, but the characterization of biopolymers is less notable. The most present biopolymer is poly (lactic acid), and there is some research devoted to biobased polyamides (BioPA), polybutylene adipate terephthalate (PBAT), polycaprolactone, and starch polymers [23–26]. Polyethylene (PE) is a commonly used plastic, and high density polyethylene (HDPE) is the most present type of PE [27–29]. BioPE is a non-biodegradable plastic from biobased monomers [30]. BioPE made up 10.5% of the biopolymers market in 2019, which is only lower than PLA (18.7%), starch blends (18.7%), PBAT (13.5%), and, BioPAs (11.9%). BioPE is, along with BioPAs, one of the major players in the non-biodegradable bio-based plastic market [31]. One of the major advantages of BioPE is its similarities with HDPE [32,33]. These similarities include the fact that both allow the replacement of one polymer with the other with almost no changes to the equipment. In terms of costs, BioPE is more expensive than petrochemical PE. Moreover, the environmental footprint of BioPE is significantly lower than that of oil-based PE [32].

Regarding reinforcements, commercial composite materials are mainly reinforced with glass fibers (GF) [34,35]. These fibers, as manmade materials, have the morphological and property advantage of low scatter. Moreover, their intrinsic properties have high values and ensure noticeable increases in the tensile strengths and moduli of their composites [36]. Nonetheless, GF has some drawbacks: it is fragile, which limits the recyclability of its composites; it causes attrition to equipment, which decreases its durability; it is harmful when inhaled or when it comes into contact with the skin [37]. Natural fibers have been successfully used as a replacement for GF, obtaining competitive materials that tend to be used for automotive, aeronautical, or construction purposes [21,38–41]. The most well-known natural fibers with highly notable intrinsic properties are abaca, hemp, jute, sisal cotton, and linen [39,42,43]. Among them, abaca stands out due to its mechanical properties, including intrinsic tensile strengths ranging from 430 to 1135 MPa and intrinsic Young's moduli ranging from 9.8 to 41 GPa [42,44,45]. The literature characterizes abaca fibers as difficult to decompose and as similar to GF in terms of their flexural properties [42,45]. However, abaca fibers are hydrophilic, and chemical treatments are needed to obtain composites with strong interfaces. In a recent article, the authors established that adding 8 wt.% of a coupling agent based on PE functionalized with maleic acid (MAPE) noticeably increased the tensile strengths of HDPE and BioPE-based composites reinforced with abaca fibers (AF) [46,47]. While it is possible to find relevant studies on the use of abaca fibers as reinforcement for oil-based composites, to the best of the authors' knowledge, there are no studies on the stiffness of BioPE-based composites reinforced with such fibers [48–50].

Stiffness is the ability of a material to resist deformation when a load is applied. While Young's modulus does not evaluate the stiffness of a material, both are proportional to each other. Therefore, stiff materials have high Young's moduli, and flexible materials have low ones. Thus, Young's modulus can be a good metric to use to comparatively evaluate the stiffness of materials. Regardless of the value of their Young's moduli, materials cannot deform infinitely without breaking or sustaining plastic deformations. In the case of brittle materials—and this is also the case for natural fiber-reinforced composites—the plastic region is small compared to the elastic region, and a break occurs near the elastic limit. The comparison made between HDPE and BioPE composites will be based on these properties.

Natural fibers are more flexible than GF, and it is possible to add higher percentages of natural fibers to a composite than is possible with GF [51]. It is difficult to find GF-based materials that add more than 30 wt.% of reinforcement. This is an advantage of natural fibers in terms of the costs of the composites. Natural fibers are cheap compared to their matrices, and thus, the higher the amount of reinforcement, the cheaper the resulting composite [52,53]. The percentage of reinforcement is limited by a fiber's viscosity, which makes its transformation difficult. Regardless, it is possible to find in the literature composite materials with 60 wt.% of natural fibers that can be mold injected or extruded [54,55].

In this study, composite materials with abaca fiber used as HDPE and BioPE reinforcements were formulated, mixed, and tensile tested. AF ranging from 20 to 50 wt.% was added to the composites. Concerning reinforcement content, 8 wt.% of MAPE was added to all composites. The evolution of the tensile properties of the composites (strength, Young's modulus, and strain at the break) was presented and discussed. Micromechanical analysis, based on a modified rule of mixtures and Hirsch's equation, was used to evaluate the contribution of the phases to the Young's moduli of the composites, revealing that the factors contributing to the dispersed phase went from being oil-based composites to bio-based ones. The intrinsic Young's modulus of AF was back-calculated, and its dependence on the fiber percentage and the nature of the matrix was exposed and discussed. The mean orientation of the fibers against the load direction and the packing distribution of the fibers was proposed. A second micromechanics model based on the Halpin, Tsai, and Pagano models was used to support the obtained results. The properties of bio-based composites were found to be better than those based on HDPE, indicating the possibility of replacing partially bio-based composites with fully bio-based ones. Moreover, BioPE-based composites could possibly replace polypropylene, HDPE, and some of its GF-based composites at 10 to 20 wt.% of AF content. Adding high amounts of AF could be a way to obtain materials with competitive properties and cost and also with reduced environmental impact.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Two different matrices were tested in a continuous phase for the composite materials. On the one hand, an oil-based HDPE (HDI0661U1) with a density of 0.953 and a melt flow index of 26 g/10 min (190 °C; 2.16 kg) was tested. On the other hand, a bio-based polyethylene (SHA7260) and a density of 0.955 g/cm³ and a melt flow index of 26 g/10 min (190 °C; 2.16 kg) was tested. Both matrices are commercially available from Braskem (Sao Paulo, Brasil) and have a density of 0.95 g/cm³. Following the findings of a recent article using these matrices, polyethylene functionalized with maleic acid (from here on MAPE) was used as a coupling agent to increase the strength of the interface between the matrix and the reinforcements [46]. This coupling agent commercially available from Dupont (Wilmington, DE, USA) and is referred to as Fusabond[®] MB100D, 0.9%. The coupling agent has a density of 0.96 g/cm³, a melt flow index of 2.0 g/10 min (190 °C; 2.16 kg), and 0.55 wt.% of maleic acid [56].

The dispersed phase of the composites was made of abaca fibers from the Philippines kindly provided by CELESA (Tortosa, Spain). The composition of these fibers was analyzed in a previous publication [46].

The composites will from hereon be referred to with the following nomenclature: MATRIX_nAF_mMAPE, where MATRIX is HDPE or BioPE, n is the wt.% of AF content, and m is the MAPE's wt.% content.

2.2. Composites Mixing and Tensile Test Specimen Mold Injection

A Brabender[®] Plastograph mixer was used to compound the phases. The weight percentages were added to the equipment and the mixing was executed at 180 °C and 80 rpm for 10 min. These process parameters ensured the proper mixing of the phases and the homogeneous dispersion of the fibers in the matrix while avoiding excessive fiber shortening due to attrition phenomena [57,58]. The resulting composites were pelletized, after cooling down, in a hammer mill. This equipment produced pellets with a 5 mm mean diameter that were able to be used in the mold injection equipment. These pellets were dehumidified at 80 °C for 24 h before being mold injected. The equipment used for the mold injection was Meteor[®] 40 (Mateu and Solé, Barcelona, Spain). The machine was operated at an injection pressure of 120 kg/cm² and a maintenance pressure of 25 kg/cm². The temperatures of the three heating areas of the equipment were 175 °C, 175 °C, and 190 °C.

2.3. Tensile Testing of the Composites

Before the tensile test, and in accordance with ASTM D638, specimens were stored for 48 h in a conditioning chamber. This chamber was operated at a relative humidity of 50% and at 23 °C. Tensile test facilities use a universal testing machine by Instron®, the product reference of which is 1122. The equipment was provided by Metrotec, S.A (Barcelona, Spain), and had a 5 kN load cell operating at 2 mm/min. Tensile tests were carried out in accordance with ISO 527-1:2000. All specimen widths and thicknesses were measured at three different points, and these measurements were used to compute the area perpendicular to the tensile load. The tensile properties were determined by the mean values of at least five experiments. An extensometer was used to measure specimen deformations.

The experimental results, tensile strengths, Young's moduli, and tensile strains were analyzed under ANOVA with R® (R Foundation, Vienna, Austria). The tests were performed with a 95% confidence rate.

2.4. Abaca Fiber Extraction from the Composite and Its Morphologic Characterization

AF was extracted from the HDPE by solubilizing the matrix with bicyclo [4.4.0]decanol (decalin) in a Soxhlet apparatus. The specimens were cut into small pieces, and the pieces were put inside the Soxhlet equipment in a cellulose filter. Extraction was carried out for 24 h. Then, the extracted fibers were treated with acetone and distilled water to eliminate any solvent residue. Following this, the recovered fibers were stored in an oven at 105 °C for 24 h to eliminate humidity.

The morphology of the fibers was characterized in MorFi Compact (a morphological fiber analyzer), from Techpap SAS, (Gières, France). The fibers were introduced to the equipment, which analyzed 25,000 to 30,000 fibers and returned their length and diameter distribution, mean values, and also weighted values. The characterization was repeated four times for the reinforcements extracted from the composites, adding 20 to 50 wt.% AF content.

3. Results and Discussion

3.1. Evaluation of the Tensile Properties of the Composites

Table 1 shows the experimental values obtained from the tensile test on the AF-reinforced HDPE and BioPE composites.

Table 1. Influence of AF contents over the tensile strength (σ_t^C), the Young's Modulus (E_t^C) and the strain at breaking (ϵ_t^C) of 8wt.% coupled composites.

Composite	σ_t^C (MPa)	E_t^C (GPa)	ϵ_t^C (%)
HDPE	18.41 ± 0.07 ^{a b}	1.13 ± 0.05 ^a	8.61 ± 0.15 ^f
HDPE20AF8MAPE	19.74 ± 0.12 ^b	2.40 ± 0.08 ⁱ	5.10 ± 0.32 ^d
HDPE30AF8MAPE	33.08 ± 0.31 ^c	3.44 ± 0.07 ^{d c}	3.40 ± 0.41 ^c
HDPE40AF8MAPE	36.84 ± 0.68 ^d	4.62 ± 0.06 ^e	2.75 ± 0.39 ^b
HDPE50AF8MAPE	45.83 ± 1.20 ^f	5.66 ± 0.09 ^g	1.56 ± 0.19 ^a
BioPE	18.05 ± 0.17 ^a	1.06 ± 0.01 ^a	9.67 ± 0.27 ^g
BioPE20AF8MAPE	26.64 ± 0.24 ^e	3.25 ± 0.03 ^b	6.10 ± 0.29 ^e
BioPE30AF8MAPE	33.85 ± 0.77 ^c	3.76 ± 0.04 ^d	4.86 ± 0.20 ^d
BioPE40AF8MAPE	42.51 ± 0.45 ^g	5.06 ± 0.01 ^f	3.82 ± 0.26 ^c
BioPE50AF8MAPE	47.73 ± 0.27 ^h	6.44 ± 0.11 ^h	2.7 ± 0.13 ^b

Different letters, a, b, c, d, e, f, g, h and i, represent the statistical difference (ANOVA, $p < 0.05$) between the properties of the materials.

The tensile properties increased with AF content for the HDPE and BioPE-based composites. The main difference was found for the materials with 20 wt.% AF content.

While the HDPE-based materials showed a poor increase in their tensile strength concerning the matrix, the BioPE-based composites showed noticeable increases. It was found that the tensile strength of the HDPE20AF8MAPE composite was not statistically different from that of the matrix. Higher AF content returned materials with noticeably increased tensile strengths. Materials with 30 wt.% AF content showed similar tensile strengths, despite the matrix. BioPE-based composites with 40 and 50 wt.% AF content showed higher tensile strengths than the HDPE-based composites (Figure 1a). Thus, concerning tensile strength, the BioPE-based composites showed slightly higher tensile strengths than HDPE-based materials did. Taking into account that the tensile strengths of the matrices are statistically similar, the differences in those of BioPE-based materials may be due to the fact that the latter have a stronger interface than HDPE has.

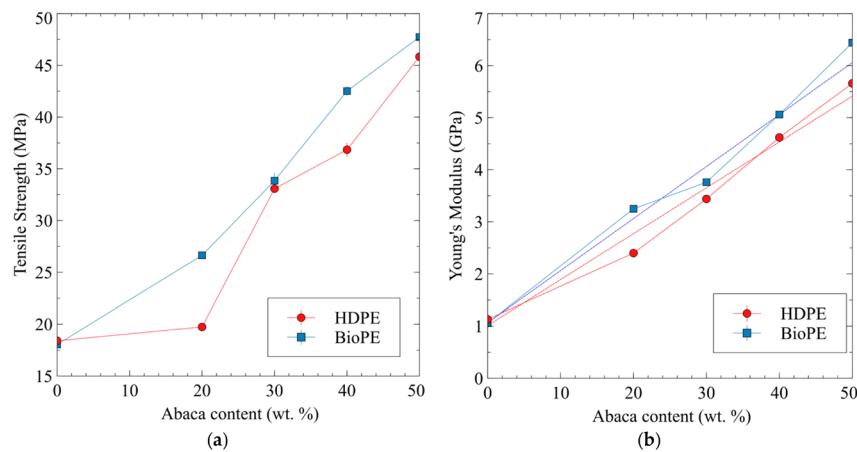


Figure 1. Evolution of the tensile properties of AF-reinforced HDPE and BioPE composites against abaca fiber contents; (a) tensile strength; (b) Young's modulus.

The case of Young's modulus is similar. Both matrices showed statistically similar Young's moduli. Young's modulus increased noticeably with AF content, despite the matrix. Figure 1b shows that the Young's moduli of the BioPE-based composites were higher than those of the HDPE composites. The ANOVA analysis found that the values of only the composites with 30 wt.% of AF were statistically similar. The values for the composites with 20, 40, and 50 wt.% AF content were statistically different. Thus, in the case of stiffness, the BioPE had a greater competitive advantage over the HDPE-based materials. Moreover, for BioPE- and HDPE-based composites, the evolution of Young's moduli against AF content was favorably linear, and this can be related to the fact that the reinforcements were well-dispersed in the composite materials [59].

HDPE and BioPE-based composites showed noticeable decreases in their strains at the break in relation to the amount of AF. The BioPE-based composites returned higher strains than HDPE did for with the same AF content. The strain at the break of any BioPE-based composite is statistically similar to the strain at the break of HDPE-based composites with 10% less AF content. Thus, the BioPE-based composites showed a higher ability to deform without breaking. This is another indicator of that a plasticizer can be used in the formulation of BioPE.

The results show that BioPE-based composites have similar tensile properties to HDPE-based materials. Thus, BioPE-based composites can be used to replace HDPE-based material under tensile loads. The ability of BioPE-based composites to replace other

materials like glass fiber-reinforced polyolefin in terms of tensile properties can be evaluated by comparing the properties of such materials. The literature shows that HDPE-based composites reinforced with 20 and 30 wt.% of glass fiber achieved tensile strengths of 37.86 and 45.19 MPa, and Young's moduli of 4.6 and 6 GPa, respectively. BioPE-based composite materials with 40 and 50 wt.% AF have tensile properties in this range (Table 1) [60–63]. Thus, BioPE-based composites can theoretically replace nonrenewable-based composites.

3.2. Contribution of the Phases to Young's Modulus of the Composites

To evaluate the contribution of the phases to the Young's modulus of the composites, the authors used the Fiber Tensile Modulus Factor (FTMF). This factor is based on a modified rule of mixtures for the Young's modulus of short-fiber-reinforced composites (Equation (1)).

$$E_t^C = \eta_e \times E_t^F \times V^F + (1 - V^F) \times E_t^M \quad (1)$$

In the equation, E_t^C , E_t^F , and E_t^M are Young's moduli of the composite, reinforcement, and matrix, respectively. The volume fraction of the reinforcement is V^F . A modulus efficiency factor, " η_e ", equalizes the stiffening efficiency of the fibers, taking into account the orientation and morphological properties of the reinforcement. This equation is a linear model, and can be used if the evolution of the property goes against that of the variable, in this case the reinforcement volume fraction. Figure 1b shows the behavior of the Young's moduli of HDPE and BioPE composites, which can be fitted to a regression line, allowing the use of linear models. Most of the variables were obtained experimentally from the tensile test, except for the intrinsic Young's modulus of the fibers and the modulus efficiency factor. Thus, Equation (1) has two unknown values and cannot be solved. Regardless, the contribution of the fibers is expected to be linear against its volume fraction and equal to $\eta_e \times E_t^F$. Thus, the authors evaluated the evolution of such contributions and computed the slope of the regression curve to obtain the FTMF. The contribution of the reinforcements was obtained by rearranging Equation (1) to Equation (2).

$$\eta_e \times E_t^F = \frac{E_t^C - E_t^M \times (1 - V^F)}{V^F} \quad (2)$$

Figure 2 shows the evolution of the contributions of the fibers to the Young's modulus of the composites against the AF content.

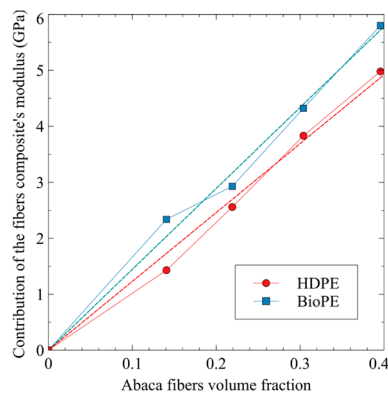


Figure 2. Contribution of the reinforcement phase to Young's moduli of AF-reinforced HDPE and BioPE composites.

The slopes of the regression curves were found to be 12.3 and 14.5 for HDPE and BioPE-based composites, respectively. Taking into account that the fibers are the same, BioPE-based composites exploit the stiffening abilities of abaca fibers 15.2% more than HDPE-based composites do. Glass fibers used as polypropylene reinforcement returned a 32.7 FTMF [64]. Thus, abaca fibers as HDPE and BioPE reinforcement showed stiffening potentials that were 37.6% and 46.5% of GF's, respectively. Hence, it will be necessary to use 62.4% and 53.5% of additional AF content for HDPE and BioPE composites, respectively, to obtain composites with the same Young's moduli as GF-based ones. Adding higher amounts of natural fibers to a composite can positively impact its costs and its environmental impact. On the one hand, natural fibers have a noticeably lower cost than matrices do, and on the other hand, presumably, the environmental impact of natural fibers is expected to be lower than that of a matrix [11,65–67].

Using other natural fibers, namely alfa fibers, stone groundwood, old recycled newspaper fibers, and orange tree pruning fibers, returned 17.09, 10.33, 11.32, and 10.28 GPa FTMF's, respectively [62,64,68,69]. The stiffening potential of AF is lower than that of alfa fibers and superior to that of wood fibers, such as orange tree pruning fibers, recycled fibers from old newspapers, and stone groundwood fibers.

3.3. Micromechanics

Although the proposed modified rule of mixtures (Equation (1)) has two unknown values, the intrinsic Young's moduli of the reinforcements can be obtained from micromechanical models like the Hirsh equation (Equation (3)) [70]:

$$E_t^C = \beta \times (E_t^F \times V^F + E_t^M(1 - V^F)) + (1 - \beta) \frac{E_t^F \times E_t^M}{E_t^F \times V^F + E_t^M(1 - V^F)} \quad (3)$$

The Hirsch equation models Young's modulus of a composite as the balance of the contributions of fibers aligned and perpendicular to the tensile loads. Aligned fibers (Voigt model) are impacted by a β parameter and perpendicular fibers (Reuss model) are impacted by $1 - \beta$ [71]. The literature indicates that a value of 0.4 β is appropriate for short fiber semi-aligned mold-injected composites [72]. Figure 1b shows that the evolution of the Young's modulus of the composites depends on the volume fraction of the reinforcements, and while it is not completely linear, it can be approximated as a regression. This behavior allows using Hirsch equation.

Table 2 shows the obtained theoretical intrinsic moduli.

Table 2. Influence of AF content on the intrinsic Young's modulus (E_t^F) and efficiency (η_e), length (η_l) and orientation (η_o) factors of 8wt.% coupled composites.

Composite	E_t^F (GPa)	η_e	η_l	η_o
HDPE20AF8MAPE	21.80 ± 1.55 ^a	0.465 ± 0.004 ^e	0.810 ± 0.007 ^b	0.574 ± 0.001 ^e
HDPE30AF8MAPE	25.42 ± 0.80 ^b	0.459 ± 0.002 ^d	0.832 ± 0.003 ^c	0.551 ± 0.001 ^d
HDPE40AF8MAPE	31.12 ± 0.08 ^{de}	0.451 ± 0.001 ^c	0.873 ± 0.002 ^d	0.517 ± 0.001 ^c
HDPE50AF8MAPE	32.01 ± 0.66 ^e	0.454 ± 0.001 ^c	0.902 ± 0.0019 ^e	0.503 ± 0.002 ^a
BioPE20AF8MAPE	38.13 ± 0.52 ^f	0.435 ± 0.001 ^a	0.741 ± 0.002 ^a	0.588 ± 0.001 ^f
BioPE30AF8MAPE	29.90 ± 0.43 ^d	0.447 ± 0.001 ^b	0.812 ± 0.001 ^{8b}	0.551 ± 0.001 ^d
BioPE40AF8MAPE	28.17 ± 0.51 ^c	0.453 ± 0.001 ^c	0.876 ± 0.001 ^{bd}	0.518 ± 0.001 ^c
BioPE50AF8MAPE	27.64 ± 0.54 ^c	0.459 ± 0.001 ^d	0.906 ± 0.001 ^e	0.506 ± 0.001 ^b

Different letters, a, b, c, d, e, and f, represent the statistical differences (ANOVA, $p < 0.05$) between the properties of the materials.

The values obtained for the intrinsic modulus of abaca fibers varied noticeably with the percentage of reinforcement and also with the nature of the matrix. This can be seen as anomalous as Young's modulus of a material is a fundamental property and does not change unless the structure of the material changes. This is expected when such a property is obtained from a single fiber tensile test. Nonetheless, the values obtained from micromechanical models can vary from those of the intrinsic properties of the materials

because micromechanical values are linked to the composite and to the exploitation of its potential for reinforcement [73]. In the case of the HDPE-based composite, the values showed the increasing exploitation of the stiffening potential of AF. On the other hand, the BioPE-based materials showed a descent in the exploitation of such potential. The mean values for the intrinsic Young's moduli obtained for HDPE and BioPE-based composites are 26.57 ± 3.23 GPa and 29.26 ± 3.36 GPa, respectively. These values are statistically different with a 95% confidence rate and a *p*-value of 0.00021. Thus, this shows that the nature of the matrix impacted the exploitation of the stiffening potential of the fibers. This can be explained by the more homogeneous dispersion of the fibers inside BioPE than inside HDPE. This homogeneous dispersion prevents the presence of fiber bundles and allows the full exploitation of single fibers. The obtained values are consistent with the literature that provide values in a range from 9.8 GPa to 41 GPa [42,45]. Moreover, the model is based on the linear evolution of the Young's moduli of the composites against the reinforcement volume fractions. While the evolution is quasi linear (Figure 1b), the deviations from linear behavior further facilitate the prediction of the intrinsic properties.

Once the intrinsic Young's modulus of a fiber is known, Equation (1) can be used to obtain the value of the efficiency factor (Table 2). This factor indicates the exploitation of the stiffening potential of the fibers and is impacted mainly by the morphology of the fibers and their mean orientation angle. The literature shows that the expected values are between 0.4 and 0.7 [60,64,74]. The obtained values (Table 2) are in the low range, indicating that it can be possible to increase the exploitation of the fiber's stiffening capabilities. The maximum value for the intrinsic Young's modulus (38.13 GPa) can be used in Equation (1) for the composites with 50 wt.% AF. Then, HDPE and BioPE-based composites can reach the theoretical GPAs of 7.47 and 7.43, respectively. A low efficiency factor of 0.45 was used to make the calculation. As commented above, the efficiency factor is impacted by the morphology of the fibers and their mean orientation, and can be expressed as the multiplication of the length efficiency factor (η_l) and the orientation factor (η_o), expressed as $\eta_e = \eta_l \times \eta_o$.

The length efficiency factor can be obtained from the Cox and Krenchel models (Equations (4) and (5)) [75]:

$$\eta_l = 1 - \frac{\tanh\left(\frac{\gamma \times L^f}{2}\right)}{\left(\frac{\gamma \times L^f}{2}\right)} \quad (4)$$

where

$$\gamma = \frac{1}{R^f} \sqrt{\frac{E_t^M}{E_t^f \times (1 - \nu) \times \ln \sqrt{\frac{\pi}{4 \times V^f}}}} \quad (5)$$

In the equations, the parameter γ reflects the stress concentrations at the end of the fibers, R^f is the mean radius of the reinforcements, L^f is their mean length, and ν is the Poisson's ratio of the matrix (0.39). Mean lengths and diameters were extracted from the morphological analyses of the fibers extracted from the HDPE-based composites. The mean weighted lengths for composites with 20, 30, 40, and 50 wt.% AF were 1920, 1340, 1230, and 940 μm , respectively. The mean diameters for the same composites were 20.5, 19.5, 22.6, and 22.4 μm . Table 2 shows the obtained length efficiency factors.

For both HDPE and BioPE-based composites, the length efficiency factor is positively correlated with the percentage of fibers. This is linked to the effect of the viscosity of the composites on the mean length of the reinforcements [76]. As the percentage of fibers increases, the viscosity of the composites does the same, increasing the amount of attrition phenomena during mixing and decreasing the mean length of the reinforcements [76–78]. Length efficiency factors seem to be matrix-dependent because the values obtained for the HDPE and BioPE-based composites were mostly different with a 95% rate of confidence. Once the length efficiency and the length efficiency factors were known, the orientation efficiency factor could be obtained by the division of the known factors. Table 2 shows the computed values. The orientation efficiency factors were negatively correlated with

the number of fibers. Thus, this implies that as the percentage of the fibers increases, the fibers tend to align with the load directions. This can be related to some phenomena. On the one hand, the decrease in the mean length of the fibers facilitates their alignment and decreases fiber bending. On the other hand, it is known that fibers in the skin region of the specimens tend to be aligned with the injection molding flow direction, while the fibers in the core region tend to show a random alignment [79]. Changes in the viscosity of the matrix can affect the dimensions of such regions, increasing the thickness of the skin region. The values for the orientation efficiency factors did not change noticeably with the nature of the matrices, and the composites with 30 and 40 wt.% AF content returned statistically equivalent orientation efficiency factors (Table 2).

These efficiency factors can be converted into limit angles and mean orientation angles thanks to the works of Fukuda and Kawata [80], and Sanomura and Kawamura [81]. Fukuda and Kawata provided three equations to compute a limit orientation angle depending on the fiber distribution inside the matrix. For a rectangular distribution, the authors provided Equation (6):

$$\eta_o = \frac{\sin(\alpha_0)}{\alpha_0} \left(\frac{3 - \nu \sin(\alpha_0)}{4} \frac{1}{\alpha_0} + \frac{1 - \nu \sin(3\alpha_0)}{4} \frac{1}{3\alpha_0} \right) \quad (6)$$

For a sinusoidal distribution, they provided Equation (7):

$$\begin{aligned} \eta_o &= \frac{\pi^2}{16} \left(\frac{1}{\pi/2+\alpha_0} + \frac{1}{\pi/2-\alpha_0} \right) \cos(\alpha_0) \\ &\times \left[\frac{3-\nu}{4} \left(\frac{1}{\pi/2+\alpha_0} + \frac{1}{\pi/2-\alpha_0} \right) \times \cos(\alpha_0) \right. \\ &\left. + \frac{1+\nu}{4} \left(\frac{1}{\pi/2+3\alpha_0} + \frac{1}{\pi/2-3\alpha_0} \right) \times \cos(3\alpha_0) \right] \end{aligned} \quad (7)$$

For a triangular distribution, they provided Equation (8):

$$\eta_o = 4 \frac{1 - \cos(\alpha_0)}{\alpha_0^2} \left(\frac{3 - \nu}{4} \frac{1 - \cos(\alpha_0)}{\alpha_0^2} + \frac{1 + \nu}{4} \frac{1 - \cos(3\alpha_0)}{9\alpha_0^2} \right) \quad (8)$$

The limit angles of the rectangular, sinusoidal, and triangular distributions were obtained from these equations. In the equations, α_0 is the limit angle.

Then, Sanomura and Kawamura provided the equation used to compute a mean orientation angle (Equation (9)):

$$f_p = \frac{\sin(2\alpha_0)}{2\alpha_0} = 2\cos^2(\alpha) - 1 \quad (9)$$

In the equation, f_p is an orientation parameter that relates the limit angle to the mean orientation angle (α).

Table 3 shows the mean orientation angles obtained for the rectangular (α_r), sinusoidal (α_s), and triangular (α_t) distributions.

Mean orientation angles indicate the deviation of the fibers from an aligned orientation corresponding to 0° . As expected, the mean orientation angles positively correlated with the orientation efficiency factor and the change in value depending on the fiber distribution. To select the fiber distribution that would better indicate the behavior of the composite, the authors considered the relation of the orientation factor (χ_1), defined for its use in a modified Kelly and Tyson equation, to the mean orientation angle [82]. The literature shows that the orientation factors for semi-aligned short-fiber-reinforced mold-injected composites are usually in the range from 0.25 to 0.35 [83], and relates such factors with a mean orientation angle through:

$$\chi_1 = \cos^4(\alpha) \quad (10)$$

Table 3. Influence of AF content over the tensile properties of 8wt.% coupled composites.

Composite	E_t^f (GPa)	α_r (°)	α_s (°)	α_t (°)
HDPE20AF8MAPE	21.60 ± 0.12 ^a	27.3°	36.1°	38.4°
HDPE30AF8MAPE	26.24 ± 0.31 ^b	28.3°	37.3°	39.7°
HDPE40AF8MAPE	33.40 ± 0.68 ^d	29.7°	39.1°	41.6°
HDPE50AF8MAPE	34.88 ± 0.78 ^d	30.3°	39.9°	42.4°
HDPE mean		28.9° ± 1.4	38.1° ± 1.7	40.5° ± 1.8
BioPE20AF8MAPE	43.54 ± 1.94 ^c	26.7°	35.3°	37.6°
BioPE30AF8MAPE	33.02 ± 1.06 ^d	28.3°	37.3°	39.7°
BioPE40AF8MAPE	29.87 ± 0.09 ^c	29.7°	39.1°	41.6°
BioPE50AF8MAPE	29.15 ± 0.97 ^c	30.2°	39.7°	42.2°
BioPE mean		28.7° ± 1.6	37.9° ± 2.0	40.25° ± 2.1

Different letters, a, b, c, d, and e, represent the statistical difference (ANOVA, $p < 0.05$) between the properties of the materials.

Then, the expected mean orientation angles are between 39.7° and 45.0°. The distribution that shows mean orientation angles inside the proposed range is triangular. Thus, to simulate the behavior of the composite materials by finite elements, the authors suggest using this form of fiber distribution. These mean orientation angles correspond to 45.0% and 44.7% of the oriented fibers in the case of HDPE and BioPE-based composites, respectively. This is not far from the figure of 37.5% proposed by Tsai and Pagano [84] in their model to predict Young’s modulus of a composite (Equation (11)):

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

E^{11} and E^{22} are the longitudinal and transversal moduli of the composite computed through the Halpin and Tsai equations:

$$E^{11} = \frac{1 + 2(L^F/2R^F)\zeta_t V^F}{1 - \zeta_t V^F} E_t^M \quad (12)$$

with

$$\zeta_t = \frac{(E_t^f/E_t^M) - 1}{(E_t^f/E_t^M) + 2(L^F/2R^F)} \quad (13)$$

and

$$E^{22} = \frac{1 + 2\zeta_t V^F}{1 - \zeta_t V^F} E_t^M \quad (14)$$

with

$$\zeta_t = t \frac{(E_t^f/E_t^M) - 1}{(E_t^f/E_t^M) + 2} \quad (15)$$

All the parameters present in the equation have been already defined.

Table 3 shows the obtained results. Differing from the Hirsch equation (Equation (3)), the Tsai and Pagano model and the Halpin and Tsai equations (HTP) implicitly include the morphology of the fibers. The obtained results, like those obtained with Hirsch’s equation, show differences in the matrix and the fiber contents. Values obtained by using HTP returned higher intrinsic Young’s moduli than those obtained with Hirsch’s equation (Figure 3).

The values obtained from both methods showed the same tendencies. The intrinsic Young’s modulus was positively correlated with the fiber content in the case of the HDPE-based composites, and was negatively correlated with the content in the BioPE-based ones. In the case of the BioPE20AF8MAPE composite, the value returned by HTP was from the intrinsic Young’s moduli found in the literature and can be considered an overestimation. In any case, values obtained from HTP can be used to establish a range of theoretical

values for the intrinsic Young's modulus of AF. The results corroborate the differences between experimental intrinsic Young's moduli and back-calculated ones [73,85]. These differences can be attributed to the assumptions of the models based on the rules of mixtures. Micromechanical models assume that the properties of the fibers are homogeneous all along the composite, and this is not true for natural fibers [86]. Moreover, the intrinsic properties of the fibers can be affected by the processes used during the manufacture of the composites, which shorten or damage these fibers [87].

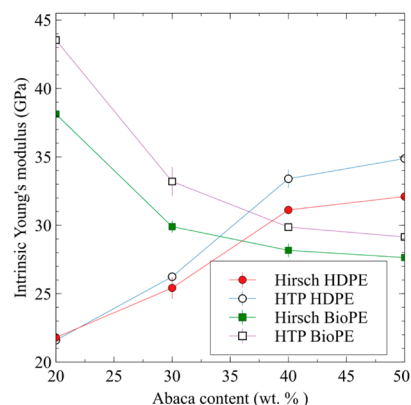


Figure 3. Abaca fiber's intrinsic tensile Young's modulus obtained from micromechanical models against fiber contents.

4. Conclusions

Composites based on HDPE and BioPE reinforced with abaca fibers were mixed and tensile tested. The tensile strengths of the composites were positively correlated with the percentages of reinforcement. Composites based on the BioPE matrix showed slightly higher but similar tensile strengths to those based on HDPE when the AF content was equal or to higher than 40 wt.%. In terms of tensile strength, the BioPE-based composites showed the ability to replace oil-based materials. BioPE50AF8MAPE had a tensile strength that was 4% higher than that of HDPE50AF8MAPE.

The Young's moduli of the composites were positively correlated with their AF content. The BioPE-based composites showed statistically significant higher values than the HDPE-based materials did. The BioPE50AF8MAPE had a Young's modulus that was 14% higher than that of the HDPE50AF8MAPE and five times higher than that of the BioPE matrix.

The strains at the break were negatively correlated with AF content. The BioPE-based composites had a higher ability to deform without breaking. The BioPE composites showed strains at the break that were statistically similar to those of HDPE-based composites with 10 wt.% less AF.

Based on the values obtained for the fiber tensile modulus factor, to obtain a material with the same Young's modulus as a GF-reinforced composite, the percentages of AF have to be theoretically 37.7% and 46.5% higher than that of GF for BioPE and HDPE-based materials. This can positively impact the cost and environmental impact of such materials. More research is needed to fully support this conclusion.

The intrinsic Young's moduli for AF, obtained using the Hirsch equation, ranged from 21.8 GPa to 38.1 GPa.

The analyses of the mean orientation angle and the packing distribution showed that the most probable distribution was a triangular distribution with a mean orientation angle between 40.3° and 40.5°.

Future work should include the characterization of the composites by using a scanning electron microscope to assess the mechanics of the fractures. Thermal analyses are also needed to explore the impact of the fibers on thermal properties and on possible changes in the crystallinity of the polymers due to the presence of nucleating agents.

Author Contributions: Conceptualization, F.S., P.M. and Q.T.; methodology, F.X.E.; formal analysis, F.S.; investigation, F.S.; writing—original draft preparation, F.S.; writing—review and editing, F.X.E.; visualization, F.J.; supervision, M.D.-A. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: The authors wish to acknowledge the financial support of the Spanish Ministry of Science and Innovation to the projects, CICEP with reference TED2021-1310398-C33. Marc Delgado-Aguilar and Quim Tarrés are Serra Huter fellows.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Data is available from the corresponding author on reasonable request.

Acknowledgments: The authors want to acknowledge the University of Girona for its support of the research.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

- Hu, W.; Huang, Z.; Wang, Y.; Li, X.; Zhai, H.; Zhou, Y.; Chen, L. Layered ternary MAX phases and their MX particulate derivative reinforced metal matrix composite: A review. *J. Alloys Compd.* **2021**, *856*, 157313. [\[CrossRef\]](#)
- Nurazzi, N.M.; Asyraf, M.R.M.; Rayung, M.; Norraahim, M.N.F.; Shazleen, S.S.; Rani, M.S.A.; Shafi, A.R.; Aisyah, H.A.; Radzi, M.H.M.; Sabaruddin, F.A.; et al. Thermogravimetric Analysis Properties of Cellulosic Natural Fiber Polymer Composites: A Review on Influence of Chemical Treatments. *Polymers* **2021**, *13*, 2710. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Pandey, J.; Nagarajan, V.; Mohanty, A.K.; Misra, M. Commercial potential and competitiveness of natural fiber composites. In *Biocomposites*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2015; pp. 1–15.
- Bykov, E.A.; Degtyarev, V.V. Modern Fillers—An Important Factor in Improving the Competitiveness of Composites. *Int. Polym. Sci. Technol.* **2006**, *33*, 63–69. [\[CrossRef\]](#)
- Alsubari, S.; Zuhri, M.Y.M.; Sapuan, S.M.; Ishak, M.R.; Ilyas, R.A.; Asyraf, M.R.M. Potential of Natural Fiber Reinforced Polymer Composites in Sandwich Structures: A Review on Its Mechanical Properties. *Polymers* **2021**, *13*, 423. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Espinach, F.; Espinosa, E.; Reixach, R.; Rodríguez, A.; Mutjé, P.; Tarrés, Q. Study on the Macro and Micromechanics Tensile Strength Properties of Orange Tree Pruning Fiber as Sustainable Reinforcement on Bio-Polyethylene Compared to Oil-Derived Polymers and its Composites. *Polymers* **2020**, *12*, 2206. [\[CrossRef\]](#)
- Guo, J.; Chen, X.; Wang, J.; He, Y.; Xie, H.; Zheng, Q. The Influence of Compatibility on the Structure and Properties of PLA/Lignin Biocomposites by Chemical Modification. *Polymers* **2019**, *12*, 56. [\[CrossRef\]](#)
- Birnin-Yauri, A.U.; Ibrahim, N.A.; Zainuddin, N.; Abdan, K.; Then, Y.Y.; Chieng, B.W. Effect of Maleic Anhydride-Modified Poly(lactic acid) on the Properties of Its Hybrid Fiber Biocomposites. *Polymers* **2017**, *9*, 165. [\[CrossRef\]](#)
- Zhang, Q.; Cai, H.; Yi, W.; Lei, H.; Liu, H.; Wang, W.; Ruan, R. Biocomposites from Organic Solid Wastes Derived Biochars: A Review. *Materials* **2020**, *13*, 3923. [\[CrossRef\]](#)
- Karthi, N.; Kumaresan, K.; Sathish, S.; Gokulkumar, S.; Prabhu, L.; Vigneshkumar, N. An overview: Natural fiber reinforced hybrid composites, chemical treatments and application areas. *Mater. Today Proc.* **2020**, *27*, 2828–2834. [\[CrossRef\]](#)
- Suriani, M.J.; Ilyas, R.A.; Zuhri, M.Y.M.; Khalina, A.; Sultan, M.T.H.; Sapuan, S.M.; Ruzaidi, C.M.; Wan, F.N.; Zulkifli, F.; Harussani, M.M.; et al. Critical Review of Natural Fiber Reinforced Hybrid Composites: Processing, Properties, Applications and Cost. *Polymers* **2021**, *13*, 3514. [\[CrossRef\]](#)
- Ahmad, F.; Choi, H.S.; Park, M.K. A Review: Natural Fiber Composites Selection in View of Mechanical, Light Weight, and Economic Properties. *Macromol. Mater. Eng.* **2015**, *300*, 10–24. [\[CrossRef\]](#)
- Suárez, L.; Castellano, J.; Diaz, S.; Tcharhtchi, A.; Ortega, Z. Are Natural-Based Composites Sustainable? *Polymers* **2021**, *13*, 2326. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Corbière-Nicollier, T.; Laban, B.G.; Lundquist, L.; Leterrier, Y.; Manson, J.-A.; Jolliet, O. Life cycle assessment of biofibres replacing glass fibres as reinforcement in plastics. *Resour. Conserv. Recycl.* **2001**, *33*, 267–287. [\[CrossRef\]](#)
- La Rosa, A.D.; Recca, G.; Summerscales, J.; Latteri, A.; Cozzo, G.; Cicala, G. Bio-based versus traditional polymer composites. A life cycle assessment perspective. *J. Clean. Prod.* **2014**, *74*, 135–144. [\[CrossRef\]](#)
- Walker, S.; Rothman, R. Life cycle assessment of bio-based and fossil-based plastic: A review. *J. Clean. Prod.* **2020**, *261*, 121158. [\[CrossRef\]](#)
- Xie, K.; Xu, S.; Hao, W.; Wang, J.; Huang, A.; Zhang, Y. Surface effect of the MgCl₂ support in Ziegler–Natta catalyst for ethylene polymerization: A computational study. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *589*, 153002. [\[CrossRef\]](#)

18. Xie, K.; Wang, W.; Li, Y.; Xu, M.; Han, Z.; Zhang, Y.; Gao, W. Study on structure-performance relationship of RGO enhanced polypropylene composites with improved atomic oxygen resistance. *Compos. Part B Eng.* **2022**, *239*, 109970. [[CrossRef](#)]
19. Chen, L.; Wei, F.; Liu, L.; Cheng, W.; Hu, Z.; Wu, G.; Du, Y.; Zhang, C.; Huang, Y. Grafting of silane and graphene oxide onto PBO fibers: Multifunctional interphase for fiber/polymer matrix composites with simultaneously improved interfacial and atomic oxygen resistant properties. *Compos. Sci. Technol.* **2015**, *106*, 32–38. [[CrossRef](#)]
20. Feng, C.; Cui, B.; Huang, Y.; Guo, H.; Zhang, W.; Zhu, J. Enhancement technologies of recycled aggregate—Enhancement mechanism, influencing factors, improvement effects, technical difficulties, life cycle assessment. *Constr. Build. Mater.* **2022**, *317*, 126168. [[CrossRef](#)]
21. Oliver-Ortega, H.; Julian, F.; Espinach, F.X.; Tarrés, Q.; Ardanuy, M.; Mutjé, P. Research on the use of lignocellulosic fibers reinforced bio-polyamide 11 with composites for automotive parts: Car door handle case study. *J. Clean. Prod.* **2019**, *226*, 64–73. [[CrossRef](#)]
22. Oliver-Ortega, H.; Llop, M.; Espinach, F.; Tarrés, Q.; Ardanuy, M.; Mutjé, P. Study of the flexural modulus of lignocellulosic fibers reinforced bio-based polyamide11 green composites. *Compos. Part B Eng.* **2018**, *152*, 126–132. [[CrossRef](#)]
23. Islam, M.Z.; Sarker, M.E.; Rahman, M.M.; Islam, M.R.; Ahmed, A.F.; Mahmud, M.S.; Syduzzaman, M. Green composites from natural fibers and biopolymers: A review on processing, properties, and applications. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2022**, *41*, 526–557. [[CrossRef](#)]
24. Oliver-Ortega, H.; Granda, L.; Espinach, F.; Delgado-Aguilar, M.; Duran, J.; Mutjé, P. Stiffness of bio-based polyamide 11 reinforced with softwood stone ground-wood fibres as an alternative to polypropylene-glass fibre composites. *Eur. Polym. J.* **2016**, *84*, 481–489. [[CrossRef](#)]
25. Jiménez, A.M.; Espinach, F.X.; Delgado-Aguilar, M.; Reixach, R.; Quintana, G.; Fullana-I-Palmer, P.; Mutjé, P. Starch-Based Biopolymer Reinforced with High Yield Fibers from Sugarcane Bagasse as a Technical and Environmentally Friendly Alternative to High Density Polyethylene. *Bioresources* **2016**, *11*, 9856–9868. [[CrossRef](#)]
26. Flores-Hernández, C.G.; Colín-Cruz, A.; Velasco-Santos, C.; Castaño, V.M.; Rivera-Armenta, J.L.; Almdarez-Camarillo, A.; García-Casillas, P.E.; Martínez-Hernández, A.L. All Green Composites from Fully Renewable Biopolymers: Chitosan-Starch Reinforced with Keratin from Feathers. *Polymers* **2014**, *6*, 686–705. [[CrossRef](#)]
27. Benham, E.; McDaniel, M. Ethylene polymers, HDPE. *Encycl. Polym. Sci. Technol.* **2002**, *2*, 382–412. [[CrossRef](#)]
28. Nguyen, K.Q.; Mwiseneza, C.; Mohamed, K.; Cousin, P.; Robert, M.; Benmokrane, B. Long-term testing methods for HDPE pipe-advantages and disadvantages: A review. *Eng. Fract. Mech.* **2021**, *246*, 107629. [[CrossRef](#)]
29. Ferreira, T.; Mendes, G.A.; de Oliveira, A.M.; Dias, C.G.B.T. Manufacture and Characterization of Polypropylene (PP) and High-Density Polyethylene (HDPE) Blocks for Potential Use as Masonry Component in Civil Construction. *Polymers* **2022**, *14*, 2463. [[CrossRef](#)]
30. Fredi, G.; Dorigato, A. Recycling of bioplastic waste: A review. *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* **2021**, *4*, 159–177. [[CrossRef](#)]
31. Letcher, T.M. *Plastic Waste and Recycling: Environmental Impact, Societal Issues, Prevention, and Solutions*; Academic Press: Cambridge, MA, USA, 2020.
32. Siracusa, V.; Blanco, I. Bio-Polyethylene (Bio-PE), Bio-Polypropylene (Bio-PP) and Bio-Poly(ethylene terephthalate) (Bio-PET): Recent Developments in Bio-Based Polymers Analogous to Petroleum-Derived Ones for Packaging and Engineering Applications. *Polymers* **2020**, *12*, 1641. [[CrossRef](#)]
33. Ferreira, E.d.S.B.; Luna, C.B.B.; Siqueira, D.D.; dos Santos Filho, E.A.; Araújo, E.M.; Wellen, R.M.R. Production of eco-sustainable materials: Compatibilizing action in poly (lactic acid)/high-density biopolyethylene bioblends. *Sustainability* **2021**, *13*, 12157. [[CrossRef](#)]
34. Krauklis, A.E.; Karl, C.W.; Gagani, A.I.; Jørgensen, J.K. Composite Material Recycling Technology—State-of-the-Art and Sustainable Development for the 2020s. *J. Compos. Sci.* **2021**, *5*, 28. [[CrossRef](#)]
35. Morampudi, P.; Namala, K.K.; Gajjala, Y.K.; Barath, M.; Prudhvi, G. Review on glass fiber reinforced polymer composites. *Mater. Today Proc.* **2021**, *43*, 314–319. [[CrossRef](#)]
36. Sherwani, S.; Zainudin, E.; Sapuan, S.; Leman, Z.; Abdan, K. Mechanical properties of sugar palm (Arenga pinnata Wurmb. Merr)/glass fiber-reinforced poly (lactic acid) hybrid composites for potential use in motorcycle components. *Polymers* **2021**, *13*, 3061. [[CrossRef](#)]
37. Granda, L.; Espinach, F.; López, F.; García, J.; Delgado-Aguilar, M.; Mutjé, P. Semichemical fibres of *Leucaena collinsii* reinforced polypropylene: Macromechanical and micromechanical analysis. *Compos. Part B Eng.* **2016**, *91*, 384–391. [[CrossRef](#)]
38. Leon, A.R.; Guzmán-Ortiz, F.; Bolarín-Miró, A.; Otaño-Sánchez, E.; Prieto-García, F.; Talavera, F.J.F.; Roman-Gutierrez, A. Eco-Innovation of Barley And Hdpe Wastes: A Proposal of Sustainable Particleboards. *Rev. Mex. De Ing. Quim.* **2018**, *18*, 57–68. [[CrossRef](#)]
39. Kumar, R.; Haq, M.I.U.; Raina, A.; Anand, A. Industrial applications of natural fibre-reinforced polymer composites—challenges and opportunities. *Int. J. Sustain. Eng.* **2019**, *12*, 212–220. [[CrossRef](#)]
40. Delgado-Aguilar, M.; Tarrés, Q.; Marques, M.D.F.V.; Espinach, F.X.; Julián, F.; Mutjé, P.; Vilaseca, F. Explorative Study on the Use of Curauá Reinforced Polypropylene Composites for the Automotive Industry. *Materials* **2019**, *12*, 4185. [[CrossRef](#)]
41. Yuryev, Y.; Mohanty, A.K.; Misra, M. Novel biocomposites from biobased PC/PLA blend matrix system for durable applications. *Compos. Part B Eng.* **2017**, *130*, 158–166. [[CrossRef](#)]
42. Delicano, J.A. A review on abaca fiber reinforced composites. *Compos. Interfaces* **2018**, *25*, 1039–1066. [[CrossRef](#)]

43. Chan, C.M.; Vandi, L.-J.; Pratt, S.; Halley, P.; Richardson, D.; Werker, A.; Laycock, B. Composites of Wood and Biodegradable Thermoplastics: A Review. *Polym. Rev.* **2018**, *58*, 444–494. [CrossRef]
44. Bledzki, A.K.; Mamun, A.A.; Faruk, O. Abaca fibre reinforced PP composites and comparison with jute and flax fibre PP composites. *Express Polym. Lett.* **2007**, *1*, 755–762. [CrossRef]
45. Sinha, A.K.; Bhattacharya, S.; Narang, H.K. Abaca fibre reinforced polymer composites: A review. *J. Mater. Sci.* **2021**, *56*, 4569–4587. [CrossRef]
46. Seculi, F.; Espinach, F.X.; Julián, F.; Delgado-Aguilar, M.; Mutjé, P.; Tarrés, Q. Evaluation of the Strength of the Interface for Abaca Fiber Reinforced Hdpe and Biope Composite Materials, and Its Influence over Tensile Properties. *Polymers* **2022**, *14*, 5412. [CrossRef]
47. Glogowska, K.; Paçzkowski, P.; Samujło, B. Study on the Properties and Structure of Rotationally Moulded Linear Low-Density Polyethylene Filled with Quartz Flour. *Materials* **2022**, *15*, 2154. [CrossRef]
48. Paglicawan, M.A.; Emolaga, C.S.; Sudayon, J.M.B.; Tria, K.B. Mechanical Properties of Abaca–Glass Fiber Composites Fabricated by Vacuum-Assisted Resin Transfer Method. *Polymers* **2021**, *13*, 2719. [CrossRef]
49. Milosevic, M.; Dzunic, D.; Valasek, P.; Mitrovic, S.; Ruggiero, A. Effect of Fiber Orientation on the Tribological Performance of Abaca-Reinforced Epoxy Composite under Dry Contact Conditions. *J. Compos. Sci.* **2022**, *6*, 204. [CrossRef]
50. Raj, M.K.A.; Muthusamy, S.; Panchal, H.; Ibrahim, A.M.M.; Alsoufi, M.S.; Elsheikh, A.H. Investigation of mechanical properties of dual-fiber reinforcement in polymer composite. *J. Mater. Res. Technol.* **2022**, *18*, 3908–3915. [CrossRef]
51. Sanjay, M.R.; Arpitha, G.R.; Yogesha, B. Study on Mechanical Properties of Natural-Glass Fibre Reinforced Polymer Hybrid Composites: A Review. *Mater. Today Proc.* **2015**, *2*, 2959–2967. [CrossRef]
52. Lester, C.; Nutt, S.J. Composite Materials: Advantages and Cost Factors. Available online: <https://www.semanticscholar.org/paper/Composite-Materials%3A-Advantages-and-Cost-Factors-Lester-Nutt/5215db8142f705cf87cd760774177c98c4809948#paper-header> (accessed on 14 January 2023).
53. Kengkhetkit, N.; Amornsakchai, T. A new approach to “Greening” plastic composites using pineapple leaf waste for performance and cost effectiveness. *Mater. Des.* **2014**, *55*, 292–299. [CrossRef]
54. Dammak, M.; Fourati, Y.; Tarrés, Q.; Delgado-Aguilar, M.; Mutjé, P.; Boufi, S. Blends of PBAT with plasticized starch for packaging applications: Mechanical properties, rheological behaviour and biodegradability. *Ind. Crop. Prod.* **2020**, *144*, 112061. [CrossRef]
55. Naghmouchi, I.; Mutjé, P.; Boufi, S. Olive stones flour as reinforcement in polypropylene composites: A step forward in the valorization of the solid waste from the olive oil industry. *Ind. Crop. Prod.* **2015**, *72*, 183–191. [CrossRef]
56. Arunvisut, S.; Phummanee, S.; Somwangthanaroj, A. Effect of clay on mechanical and gas barrier properties of blown film LDPE/clay nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106*, 2210–2217. [CrossRef]
57. Tarrés, Q.; Vilaseca, F.; Herrera-Franco, P.J.; Espinach, F.X.; Delgado-Aguilar, M.; Mutjé, P. Interface and micromechanical characterization of tensile strength of bio-based composites from polypropylene and henequen strands. *Ind. Crop. Prod.* **2019**, *132*, 319–326. [CrossRef]
58. Tarrés, Q.; Melbø, J.K.; Delgado-Aguilar, M.; Espinach, F.; Mutjé, P.; Chinga-Carrasco, G. Micromechanics of Tensile Strength of Thermo-mechanical Pulp Reinforced Poly(lactic) Acid Biodegradable Composites. *J. Nat. Fibers* **2022**, *19*, 9931–9944. [CrossRef]
59. Granda, L.; Espinach, F.; Méndez, J.A.; Tresserras, J.; Delgado-Aguilar, M.; Mutjé, P. Semichemical fibres of *Leucaena collinsii* reinforced polypropylene composites: Young’s modulus analysis and fibre diameter effect on the stiffness. *Compos. Part B Eng.* **2016**, *92*, 332–337. [CrossRef]
60. Tarrés, Q.; Hernández-Díaz, D.; Ardanuy, M. Interface Strength and Fiber Content Influence on Corn Stover Fibers Reinforced Bio-Polyethylene Composites Stiffness. *Polymers* **2021**, *13*, 768. [CrossRef]
61. Serra-Parareda, F.; Tarrés, Q.; Delgado-Aguilar, M.; Espinach, F.X.; Mutjé, P.; Vilaseca, F. Biobased Composites from Biobased-Polyethylene and Barley Thermomechanical Fibers: Micromechanics of Composites. *Materials* **2019**, *12*, 4182. [CrossRef]
62. Serrano, A.; Espinach, F.; Tresserras, J.; DEL Rey, R.; Pellicer, N.; Mutje, P. Macro and micromechanics analysis of short fiber composites stiffness: The case of old newspaper fibers–polypropylene composites. *Mater. Des.* **2013**, *55*, 319–324. [CrossRef]
63. Méndez, J.A.; Vilaseca, F.; Pèlach, M.A.; López, J.P.; Barberà, L.; Turon, X.; Gironès, J.; Mutjé, P. Evaluation of the reinforcing effect of ground wood pulp in the preparation of polypropylene-based composites coupled with maleic anhydride grafted polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *105*, 3588–3596. [CrossRef]
64. Reixach, R.; Espinach, F.X.; Franco-Marquès, E.; Ramirez de Cartagena, F.; Pellicer, N.; Tresserras, J.; Mutjé, P. Modeling of the tensile moduli of mechanical, thermomechanical, and chemi-thermomechanical pulps from orange tree pruning. *Polym. Compos.* **2013**, *34*, 1840–1846. [CrossRef]
65. Joshi, S.V.; Drzal, L.T.; Mohanty, A.K.; Arora, S. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2004**, *35*, 371–376. [CrossRef]
66. Das, S.C.; La Rosa, A.D.; Grammatikos, S.A. Life cycle assessment of plant fibers and their composites. In *Plant Fibers, Their Composites, and Applications*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2022; pp. 457–484. [CrossRef]
67. Chauhan, V.; Kärki, T.; Varis, J. Review of natural fiber-reinforced engineering plastic composites, their applications in the transportation sector and processing techniques. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **2022**, *35*, 1169–1209. [CrossRef]
68. Espinach, F.X.; Julian, F.; Alcalá, M.; Tresserras, J.; Mutje, P. Stiffness high performance alpha-grass pulp fibers reinforced thermoplastic starch-based fully biodegradable composites. *Bioresources* **2014**, *9*, 738–755.

69. Lopez, J.P.; Mutje, P.; Pelach, M.A.; El Mansouri, N.E.; Boufi, S.; Vilaseca, F. Analysis of the tensile modulus of PP composites reinforced with Stone groudwood fibers from softwood. *Bioresources* **2012**, *7*, 1310–1323. [[CrossRef](#)]
70. Hirsch, T. Modulus of Elasticity of Concrete Affected by Elastic Moduli of Cement Paste Matrix and Aggregate. *ACI J. Proc.* **1962**, *59*, 427–451. [[CrossRef](#)]
71. Luo, Y. Improved Voigt and Reuss Formulas with the Poisson Effect. *Materials* **2022**, *15*, 5656. [[CrossRef](#)]
72. Serra-Parareda, F.; Vilaseca, F.; Aguado, R.; Espinach, F.X.; Tarrés, Q.; Delgado-Aguilar, M. Effective Young's Modulus Estimation of Natural Fibers through Micromechanical Models: The Case of Henequen Fibers Reinforced-PP Composites. *Polymers* **2021**, *13*, 3947. [[CrossRef](#)]
73. Shah, D.U.; Nag, R.K.; Clifford, M.J. Why do we observe significant differences between measured and 'back-calculated' properties of natural fibres? *Cellulose* **2016**, *23*, 1481–1490. [[CrossRef](#)]
74. Tham, M.W.; Fazita, N.; Khalil, H.A.; Zuhudi, N.Z.M.; Jaafar, M.; Rizal, S.; Haafiz, M.M. Tensile properties prediction of natural fibre composites using rule of mixtures: A review. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2019**, *38*, 211–248. [[CrossRef](#)]
75. Yan, J.; Demirci, E.; Gleadall, A. Are classical fibre composite models appropriate for material extrusion additive manufacturing? A thorough evaluation of analytical models. *Addit. Manuf.* **2023**, *62*, 103371. [[CrossRef](#)]
76. Serra-Parareda, F.; Delgado-Aguilar, M.; Espinach, F.X.; Mutje, P.; Boufi, S.; Tarrés, Q. Sustainable plastic composites by poly(lactic acid)-starch blends and bleached kraft hardwood fibers. *Compos. Part B Eng.* **2022**, *238*, 109901. [[CrossRef](#)]
77. Jiang, L.; Zhou, Y.; Jin, F. Design of short fiber-reinforced thermoplastic composites: A review. *Polym. Compos.* **2022**, *43*, 4835–4847. [[CrossRef](#)]
78. Ozen, E.; Kiziltas, A.; Kiziltas, E.E.; Gardner, D.J. Natural fiber blend-nylon 6 composites. *Polym. Compos.* **2013**, *34*, 544–553. [[CrossRef](#)]
79. Zhao, J.; Guo, C.; Zuo, X.; Román, A.J.; Nie, Y.; Su, D.-X.; Turng, L.-S.; Osswald, T.A.; Cheng, G.; Chen, W.; et al. Effective mechanical properties of injection-molded short fiber reinforced PEEK composites using periodic homogenization. *Adv. Compos. Hybrid Mater.* **2022**, *5*, 2964–2976. [[CrossRef](#)]
80. Fukuda, H.; Kawata, K. On Young's modulus of short fibre composites. *Fibre Sci. Technol.* **1974**, *7*, 207–222. [[CrossRef](#)]
81. Sanomura, Y.; Kawamura, M. Fiber orientation control of short-fiber reinforced thermoplastics by ram extrusion. *Polym. Compos.* **2003**, *24*, 587–596. [[CrossRef](#)]
82. Kelly, A.; Tyson, W.R. Tensile properties of fibre-reinforced metals: Copper/tungsten and copper/molybdenum. *J. Mech. Phys. Solids* **1965**, *13*, 329–350. [[CrossRef](#)]
83. Li, Y.; Pickering, K.; Farrell, R. Determination of interfacial shear strength of white rot fungi treated hemp fibre reinforced polypropylene. *Compos. Sci. Technol.* **2009**, *69*, 1165–1171. [[CrossRef](#)]
84. Tsai, S.W.; Halpin, J.C.; Pagano, N.J. *Composite Materials Workshop*; Conn., Technomic Pub. Co.: St. Louis, MO, USA, 1968.
85. Julian, F.; Espinach, F.; Verdaguer, N.; Pelach, M.; Vilaseca, F. Design and Development of Fully Biodegradable Products from Starch Biopolymer and Corn Stalk Fibres. *J. Biobased Mater. Bioenergy* **2012**, *6*, 410–417. [[CrossRef](#)]
86. Placet, V.; Cissé, O.; Boubakar, M.L. Nonlinear tensile behaviour of elementary hemp fibres. Part I: Investigation of the possible origins using repeated progressive loading with in situ microscopic observations. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2014**, *56*, 319–327. [[CrossRef](#)]
87. Charlet, K.; Béakou, A. Mechanical properties of interfaces within a flax bundle—Part I: Experimental analysis. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2011**, *31*, 875–881. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

4.3. Artículo III

Evaluation of the Interface Strength in the Abaca-Fiber-Reinforced Bio-Polyethylene Composites

By: Seculi, F (Seculi, Faust); Espinach, FX (Espinach, Francesc X. X.); Julian, F (Julian, Fernando); Delgado-Aguilar, M (Delgado-Aguilar, Marc); Mutje, P (Mutje, Pere); Tarres, Q (Tarres, Quim)

Volume: 15 Issue: 5

Article Number: 2686

DOI: 10.3390/polym15122686

Published: JUN 2023

Document Type: Article

Abstract

Bio-based polymers, with any of their constituents based on nonrenewable sources, can answer the demands of society and regulations regarding minimizing the environmental impact. The more similar such biocomposites are to oil-based composites, the easier the transition, especially for companies that do not like the uncertainty. A BioPE matrix, with a structure similar to that of a high-density polyethylene (HDPE), was used to obtain abaca-fiber-reinforced composites. The tensile properties of these composites are displayed and compared with commercial glass-fiber-reinforced HDPE. Since the strength of the interface between the reinforcements and the matrix is responsible for the exploitation of the strengthening abilities of the reinforcements, several micromechanical models were used to obtain an estimation of the strength of the interface and the intrinsic tensile strength of the reinforcements. Biocomposites require the use of a coupling agent to strengthen their interface, and once an 8 wt.% of such coupling agent was added to the composites, these materials returned tensile properties in line with commercial glass-fiber-reinforced HDPE composites.

Keywords

Author Keywords: biocomposites; BioPE; abaca fibers; interface strength; intrinsic tensile strength; micromechanics

Author Information

Corresponding Address: Espinach, Francesc X. X. (corresponding author)

Univ Girona, LEPAMAP PRODIS Res Grp, Girona 17003, Spain

Addresses

1 Univ Girona, LEPAMAP PRODIS Res Grp, Girona 17003, Spain

E-mail Addresses: francisco.espinach@udg.edu

Categories/ Classification

Research Areas: Polymer Science

{ Materiales compuestos a partir de filamentos naturales y matriz plástica biobasada, y sus posibles aplicaciones tecnológicas }

Citation Topics: 3 Agriculture, Environment & Ecology > 3.87 Paper & Wood Materials Science > 3.87.269 Cellulose

Web of Science Categories: Polymer Science

Article

Comparative Evaluation of the Stiffness of Abaca-Fiber-Reinforced Bio-Polyethylene and High Density Polyethylene Composites

Faust Seculi, Francesc X. Espinach * , Fernando Julián , Marc Delgado-Aguilar , Pere Mutjé and Quim Tarrés 

LEPAMAP-PRODIS Research Group, University of Girona, 17003 Girona, Spain

* Correspondence: francisco.espinach@udg.edu

Abstract: The use of bio-based matrices together with natural fibers as reinforcement is a strategy for obtaining materials with competitive mechanical properties, costs, and environmental impacts. However, bio-based matrices, unknown by the industry, can be a market entry barrier. The use of bio-polyethylene, which has properties similar to polyethylene, can overcome that barrier. In this study, composites reinforced with abaca fibers used as reinforcement for bio-polyethylene and high density polyethylene are prepared and tensile tested. A micromechanics analysis is deployed to measure the contributions of the matrices and reinforcements and to measure the evolution of these contributions regarding AF content and matrix nature. The results show that the mechanical properties of the composites with bio-polyethylene as a matrix were slightly higher than those of the composites with polyethylene as a matrix. It was also found that the contribution of the fibers to the Young's moduli of the composites was susceptible to the percentage of reinforcement and the nature of the matrices. The results show that it is possible to obtain fully bio-based composites with mechanical properties similar to those of partially bio-based polyolefin or even some forms of glass fiber-reinforced polyolefin.



Citation: Seculi, F.; Espinach, F.X.; Julián, F.; Delgado-Aguilar, M.; Mutjé, P.; Tarrés, Q. Comparative Evaluation of the Stiffness of Abaca-Fiber-Reinforced Bio-Polyethylene and High Density Polyethylene Composites. *Polymers* **2023**, *15*, 1096. <https://doi.org/10.3390/polym15051096>

Academic Editor: Victor Tcherdyntsev

Received: 31 January 2023

Revised: 14 February 2023

Accepted: 16 February 2023

Published: 22 February 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Keywords: biopolymers; natural fibers; micromechanics; stiffness; intrinsic properties

1. Introduction

Composite materials are expected to have enhanced properties with respect to their matrices, and such properties are a combination of the properties of their phases [1,2]. These properties will contribute to the competitiveness of new composite materials compared to known or commercial materials, and can be measured in terms of mechanical or chemical properties, costs, or environmental impacts, among others [3–5]. In the case of natural fiber-reinforced composites, the mechanical properties of the matrix are enhanced by adding a more rigid phase in the form of adding more or less individualized fibers. By adding such fibers, the composites are expected to have higher tensile and flexural properties than the matrix has [6–9]. Cost competitiveness can be realized when the cost of the composites is cheaper than the materials used to replace them or when the ratio between the properties and the cost of the composite facilitate its adoption [10,11]. An example of a property that could allow the replacement of a more expensive material with a cheaper one is lightness, which can reduce energy expenditure when it is present in vehicles [12]. The environmental impact of a material has to be measured using scientific methods like life cycle analysis to assess its footprint on the environment [13]. In the case of composite materials, the main efforts have been devoted to replacing mineral reinforcements with natural fibers, and more recently, to replacing oil-based matrices with matrices based on renewable sources [14–16]. To do so, a complete knowledge of a polymer's structure and processes is needed for its obtention, but this is not always available [17–20]. To facilitate property, cost, and environmental competitiveness, some researchers suggest the use of natural fibers with

high intrinsic properties, the enhancement of the interface between these fibers and the continuous phase, and the use of bio-based matrices [21,22].

Polymer properties are widely characterized in the literature as having a large presence of polyolefin, but the characterization of biopolymers is less notable. The most present biopolymer is poly (lactic acid), and there is some research devoted to biobased polyamides (BioPA), polybutylene adipate terephthalate (PBAT), polycaprolactone, and starch polymers [23–26]. Polyethylene (PE) is a commonly used plastic, and high density polyethylene (HDPE) is the most present type of PE [27–29]. BioPE is a non-biodegradable plastic from biobased monomers [30]. BioPE made up 10.5% of the biopolymers market in 2019, which is only lower than PLA (18.7%), starch blends (18.7%), PBAT (13.5%), and BioPAs (11.9%). BioPE is, along with BioPAs, one of the major players in the non-biodegradable bio-based plastic market [31]. One of the major advantages of BioPE is its similarities with HDPE [32,33]. These similarities include the fact that both allow the replacement of one polymer with the other with almost no changes to the equipment. In terms of costs, BioPE is more expensive than petrochemical PE. Moreover, the environmental footprint of BioPE is significantly lower than that of oil-based PE [32].

Regarding reinforcements, commercial composite materials are mainly reinforced with glass fibers (GF) [34,35]. These fibers, as manmade materials, have the morphological and property advantage of low scatter. Moreover, their intrinsic properties have high values and ensure noticeable increases in the tensile strengths and moduli of their composites [36]. Nonetheless, GF has some drawbacks: it is fragile, which limits the recyclability of its composites; it causes attrition to equipment, which decreases its durability; it is harmful when inhaled or when it comes into contact with the skin [37]. Natural fibers have been successfully used as a replacement for GF, obtaining competitive materials that tend to be used for automotive, aeronautical, or construction purposes [21,38–41]. The most well-known natural fibers with highly notable intrinsic properties are abaca, hemp, jute, sisal cotton, and linen [39,42,43]. Among them, abaca stands out due to its mechanical properties, including intrinsic tensile strengths ranging from 430 to 1135 MPa and intrinsic Young's moduli ranging from 9.8 to 41 GPa [42,44,45]. The literature characterizes abaca fibers as difficult to decompose and as similar to GF in terms of their flexural properties [42,45]. However, abaca fibers are hydrophilic, and chemical treatments are needed to obtain composites with strong interfaces. In a recent article, the authors established that adding 8 wt.% of a coupling agent based on PE functionalized with maleic acid (MAPE) noticeably increased the tensile strengths of HDPE and BioPE-based composites reinforced with abaca fibers (AF) [46,47]. While it is possible to find relevant studies on the use of abaca fibers as reinforcement for oil-based composites, to the best of the authors' knowledge, there are no studies on the stiffness of BioPE-based composites reinforced with such fibers [48–50].

Stiffness is the ability of a material to resist deformation when a load is applied. While Young's modulus does not evaluate the stiffness of a material, both are proportional to each other. Therefore, stiff materials have high Young's moduli, and flexible materials have low ones. Thus, Young's modulus can be a good metric to use to comparatively evaluate the stiffness of materials. Regardless of the value of their Young's moduli, materials cannot deform infinitely without breaking or sustaining plastic deformations. In the case of brittle materials—and this is also the case for natural fiber-reinforced composites—the plastic region is small compared to the elastic region, and a break occurs near the elastic limit. The comparison made between HDPE and BioPE composites will be based on these properties.

Natural fibers are more flexible than GF, and it is possible to add higher percentages of natural fibers to a composite than is possible with GF [51]. It is difficult to find GF-based materials that add more than 30 wt.% of reinforcement. This is an advantage of natural fibers in terms of the costs of the composites. Natural fibers are cheap compared to their matrices, and thus, the higher the amount of reinforcement, the cheaper the resulting composite [52,53]. The percentage of reinforcement is limited by a fiber's viscosity, which makes its transformation difficult. Regardless, it is possible to find in the literature composite materials with 60 wt.% of natural fibers that can be mold injected or extruded [54,55].

In this study, composite materials with abaca fiber used as HDPE and BioPE reinforcements were formulated, mixed, and tensile tested. AF ranging from 20 to 50 wt.% was added to the composites. Concerning reinforcement content, 8 wt.% of MAPE was added to all composites. The evolution of the tensile properties of the composites (strength, Young's modulus, and strain at the break) was presented and discussed. Micromechanical analysis, based on a modified rule of mixtures and Hirsch's equation, was used to evaluate the contribution of the phases to the Young's moduli of the composites, revealing that the factors contributing to the dispersed phase went from being oil-based composites to bio-based ones. The intrinsic Young's modulus of AF was back-calculated, and its dependence on the fiber percentage and the nature of the matrix was exposed and discussed. The mean orientation of the fibers against the load direction and the packing distribution of the fibers was proposed. A second micromechanics model based on the Halpin, Tsai, and Pagano models was used to support the obtained results. The properties of bio-based composites were found to be better than those based on HDPE, indicating the possibility of replacing partially bio-based composites with fully bio-based ones. Moreover, BioPE-based composites could possibly replace polypropylene, HDPE, and some of its GF-based composites at 10 to 20 wt.% of AF content. Adding high amounts of AF could be a way to obtain materials with competitive properties and cost and also with reduced environmental impact.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Two different matrices were tested in a continuous phase for the composite materials. On the one hand, an oil-based HDPE (HDI0661U1) with a density of 0.953 and a melt flow index of 26 g/10 min (190 °C; 2.16 kg) was tested. On the other hand, a bio-based polyethylene (SHA7260) and a density of 0.955 g/cm³ and a melt flow index of 26 g/10 min (190 °C; 2.16 kg) was tested. Both matrices are commercially available from Braskem (Sao Paulo, Brasil) and have a density of 0.95 g/cm³. Following the findings of a recent article using these matrices, polyethylene functionalized with maleic acid (from here on MAPE) was used as a coupling agent to increase the strength of the interface between the matrix and the reinforcements [46]. This coupling agent commercially available from Dupont (Wilmington, DE, USA) and is referred to as Fusabond[®] MB100D, 0.9%. The coupling agent has a density of 0.96 g/cm³, a melt flow index of 2.0 g/10 min (190 °C; 2.16 kg), and 0.55 wt.% of maleic acid [56].

The dispersed phase of the composites was made of abaca fibers from the Philippines kindly provided by CELESA (Tortosa, Spain). The composition of these fibers was analyzed in a previous publication [46].

The composites will from hereon be referred to with the following nomenclature: MATRIX_nAF_mMAPE, where MATRIX is HDPE or BioPE, n is the wt.% of AF content, and m is the MAPE's wt.% content.

2.2. Composites Mixing and Tensile Test Specimen Mold Injection

A Brabender[®] Plastograph mixer was used to compound the phases. The weight percentages were added to the equipment and the mixing was executed at 180 °C and 80 rpm for 10 min. These process parameters ensured the proper mixing of the phases and the homogeneous dispersion of the fibers in the matrix while avoiding excessive fiber shortening due to attrition phenomena [57,58]. The resulting composites were pelletized, after cooling down, in a hammer mill. This equipment produced pellets with a 5 mm mean diameter that were able to be used in the mold injection equipment. These pellets were dehumidified at 80 °C for 24 h before being mold injected. The equipment used for the mold injection was Meteor[®] 40 (Mateu and Solé, Barcelona, Spain). The machine was operated at an injection pressure of 120 kg/cm² and a maintenance pressure of 25 kg/cm². The temperatures of the three heating areas of the equipment were 175 °C, 175 °C, and 190 °C.

2.3. Tensile Testing of the Composites

Before the tensile test, and in accordance with ASTM D638, specimens were stored for 48 h in a conditioning chamber. This chamber was operated at a relative humidity of 50% and at 23 °C. Tensile test facilities use a universal testing machine by Instron®, the product reference of which is 1122. The equipment was provided by Metrotec, S.A (Barcelona, Spain), and had a 5 kN load cell operating at 2 mm/min. Tensile tests were carried out in accordance with ISO 527-1:2000. All specimen widths and thicknesses were measured at three different points, and these measurements were used to compute the area perpendicular to the tensile load. The tensile properties were determined by the mean values of at least five experiments. An extensometer was used to measure specimen deformations.

The experimental results, tensile strengths, Young’s moduli, and tensile strains were analyzed under ANOVA with R® (R Foundation, Vienna, Austria). The tests were performed with a 95% confidence rate.

2.4. Abaca Fiber Extraction from the Composite and Its Morphologic Characterization

AF was extracted from the HDPE by solubilizing the matrix with bicyclo [4.4.0]decanol (decalin) in a Soxhlet apparatus. The specimens were cut into small pieces, and the pieces were put inside the Soxhlet equipment in a cellulose filter. Extraction was carried out for 24 h. Then, the extracted fibers were treated with acetone and distilled water to eliminate any solvent residue. Following this, the recovered fibers were stored in an oven at 105 °C for 24 h to eliminate humidity.

The morphology of the fibers was characterized in MorFi Compact (a morphological fiber analyzer), from Techpap SAS, (Gières, France). The fibers were introduced to the equipment, which analyzed 25,000 to 30,000 fibers and returned their length and diameter distribution, mean values, and also weighted values. The characterization was repeated four times for the reinforcements extracted from the composites, adding 20 to 50 wt.% AF content.

3. Results and Discussion

3.1. Evaluation of the Tensile Properties of the Composites

Table 1 shows the experimental values obtained from the tensile test on the AF-reinforced HDPE and BioPE composites.

Table 1. Influence of AF contents over the tensile strength (σ_t^C), the Young’s Modulus (E_t^C) and the strain at breaking (ϵ_t^C) of 8wt.% coupled composites.

Composite	σ_t^C (MPa)	E_t^C (GPa)	ϵ_t^C (%)
HDPE	18.41 ± 0.07 ^{a b}	1.13 ± 0.05 ^a	8.61 ± 0.15 ^f
HDPE20AF8MAPE	19.74 ± 0.12 ^b	2.40 ± 0.08 ⁱ	5.10 ± 0.32 ^d
HDPE30AF8MAPE	33.08 ± 0.31 ^c	3.44 ± 0.07 ^{d c}	3.40 ± 0.41 ^c
HDPE40AF8MAPE	36.84 ± 0.68 ^d	4.62 ± 0.06 ^e	2.75 ± 0.39 ^b
HDPE50AF8MAPE	45.83 ± 1.20 ^f	5.66 ± 0.09 ^g	1.56 ± 0.19 ^a
BioPE	18.05 ± 0.17 ^a	1.06 ± 0.01 ^a	9.67 ± 0.27 ^g
BioPE20AF8MAPE	26.64 ± 0.24 ^e	3.25 ± 0.03 ^b	6.10 ± 0.29 ^e
BioPE30AF8MAPE	33.85 ± 0.77 ^c	3.76 ± 0.04 ^d	4.86 ± 0.20 ^d
BioPE40AF8MAPE	42.51 ± 0.45 ^g	5.06 ± 0.01 ^f	3.82 ± 0.26 ^c
BioPE50AF8MAPE	47.73 ± 0.27 ^h	6.44 ± 0.11 ^h	2.7 ± 0.13 ^b

Different letters, a, b, c, d, e, f, g, h and i, represent the statistical difference (ANOVA, $p < 0.05$) between the properties of the materials.

The tensile properties increased with AF content for the HDPE and BioPE-based composites. The main difference was found for the materials with 20 wt.% AF content.

While the HDPE-based materials showed a poor increase in their tensile strength concerning the matrix, the BioPE-based composites showed noticeable increases. It was found that the tensile strength of the HDPE20AF8MAPE composite was not statistically different from that of the matrix. Higher AF content returned materials with noticeably increased tensile strengths. Materials with 30 wt.% AF content showed similar tensile strengths, despite the matrix. BioPE-based composites with 40 and 50 wt.% AF content showed higher tensile strengths than the HDPE-based composites (Figure 1a). Thus, concerning tensile strength, the BioPE-based composites showed slightly higher tensile strengths than HDPE-based materials did. Taking into account that the tensile strengths of the matrices are statistically similar, the differences in those of BioPE-based materials may be due to the fact that the latter have a stronger interface than HDPE has.

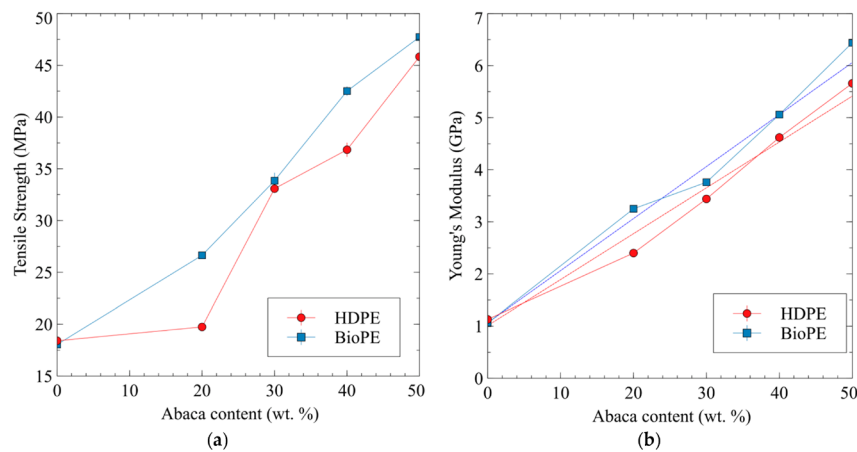


Figure 1. Evolution of the tensile properties of AF-reinforced HDPE and BioPE composites against abaca fiber contents; (a) tensile strength; (b) Young's modulus.

The case of Young's modulus is similar. Both matrices showed statistically similar Young's moduli. Young's modulus increased noticeably with AF content, despite the matrix. Figure 1b shows that the Young's moduli of the BioPE-based composites were higher than those of the HDPE composites. The ANOVA analysis found that the values of only the composites with 30 wt.% of AF were statistically similar. The values for the composites with 20, 40, and 50 wt.% AF content were statistically different. Thus, in the case of stiffness, the BioPE had a greater competitive advantage over the HDPE-based materials. Moreover, for BioPE- and HDPE-based composites, the evolution of Young's moduli against AF content was favorably linear, and this can be related to the fact that the reinforcements were well-dispersed in the composite materials [59].

HDPE and BioPE-based composites showed noticeable decreases in their strains at the break in relation to the amount of AF. The BioPE-based composites returned higher strains than HDPE did for with the same AF content. The strain at the break of any BioPE-based composite is statistically similar to the strain at the break of HDPE-based composites with 10% less AF content. Thus, the BioPE-based composites showed a higher ability to deform without breaking. This is another indicator of that a plasticizer can be used in the formulation of BioPE.

The results show that BioPE-based composites have similar tensile properties to HDPE-based materials. Thus, BioPE-based composites can be used to replace HDPE-based material under tensile loads. The ability of BioPE-based composites to replace other

materials like glass fiber-reinforced polyolefin in terms of tensile properties can be evaluated by comparing the properties of such materials. The literature shows that HDPE-based composites reinforced with 20 and 30 wt.% of glass fiber achieved tensile strengths of 37.86 and 45.19 MPa, and Young's moduli of 4.6 and 6 GPa, respectively. BioPE-based composite materials with 40 and 50 wt.% AF have tensile properties in this range (Table 1) [60–63]. Thus, BioPE-based composites can theoretically replace nonrenewable-based composites.

3.2. Contribution of the Phases to Young's Modulus of the Composites

To evaluate the contribution of the phases to the Young's modulus of the composites, the authors used the Fiber Tensile Modulus Factor (FTMF). This factor is based on a modified rule of mixtures for the Young's modulus of short-fiber-reinforced composites (Equation (1)).

$$E_t^C = \eta_e \times E_t^F \times V^F + (1 - V^F) \times E_t^M \quad (1)$$

In the equation, E_t^C , E_t^F , and E_t^M are Young's moduli of the composite, reinforcement, and matrix, respectively. The volume fraction of the reinforcement is V^F . A modulus efficiency factor, " η_e ", equalizes the stiffening efficiency of the fibers, taking into account the orientation and morphological properties of the reinforcement. This equation is a linear model, and can be used if the evolution of the property goes against that of the variable, in this case the reinforcement volume fraction. Figure 1b shows the behavior of the Young's moduli of HDPE and BioPE composites, which can be fitted to a regression line, allowing the use of linear models. Most of the variables were obtained experimentally from the tensile test, except for the intrinsic Young's modulus of the fibers and the modulus efficiency factor. Thus, Equation (1) has two unknown values and cannot be solved. Regardless, the contribution of the fibers is expected to be linear against its volume fraction and equal to $\eta_e \times E_t^F$. Thus, the authors evaluated the evolution of such contributions and computed the slope of the regression curve to obtain the FTMF. The contribution of the reinforcements was obtained by rearranging Equation (1) to Equation (2).

$$\eta_e \times E_t^F = \frac{E_t^C - E_t^M \times (1 - V^F)}{V^F} \quad (2)$$

Figure 2 shows the evolution of the contributions of the fibers to the Young's modulus of the composites against the AF content.

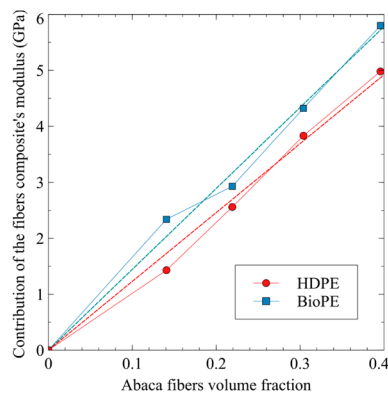


Figure 2. Contribution of the reinforcement phase to Young's moduli of AF-reinforced HDPE and BioPE composites.

The slopes of the regression curves were found to be 12.3 and 14.5 for HDPE and BioPE-based composites, respectively. Taking into account that the fibers are the same, BioPE-based composites exploit the stiffening abilities of abaca fibers 15.2% more than HDPE-based composites do. Glass fibers used as polypropylene reinforcement returned a 32.7 FTMF [64]. Thus, abaca fibers as HDPE and BioPE reinforcement showed stiffening potentials that were 37.6% and 46.5% of GF's, respectively. Hence, it will be necessary to use 62.4% and 53.5% of additional AF content for HDPE and BioPE composites, respectively, to obtain composites with the same Young's moduli as GF-based ones. Adding higher amounts of natural fibers to a composite can positively impact its costs and its environmental impact. On the one hand, natural fibers have a noticeably lower cost than matrices do, and on the other hand, presumably, the environmental impact of natural fibers is expected to be lower than that of a matrix [11,65–67].

Using other natural fibers, namely alfa fibers, stone groundwood, old recycled newspaper fibers, and orange tree pruning fibers, returned 17.09, 10.33, 11.32, and 10.28 GPa FTMF's, respectively [62,64,68,69]. The stiffening potential of AF is lower than that of alfa fibers and superior to that of wood fibers, such as orange tree pruning fibers, recycled fibers from old newspapers, and stone groundwood fibers.

3.3. Micromechanics

Although the proposed modified rule of mixtures (Equation (1)) has two unknown values, the intrinsic Young's moduli of the reinforcements can be obtained from micromechanical models like the Hirsh equation (Equation (3)) [70]:

$$E_t^C = \beta \times (E_t^F \times V^F + E_t^M(1 - V^F)) + (1 - \beta) \frac{E_t^F \times E_t^M}{E_t^F \times V^F + E_t^M(1 - V^F)} \quad (3)$$

The Hirsch equation models Young's modulus of a composite as the balance of the contributions of fibers aligned and perpendicular to the tensile loads. Aligned fibers (Voigt model) are impacted by a β parameter and perpendicular fibers (Reuss model) are impacted by $1 - \beta$ [71]. The literature indicates that a value of 0.4 β is appropriate for short fiber semi-aligned mold-injected composites [72]. Figure 1b shows that the evolution of the Young's modulus of the composites depends on the volume fraction of the reinforcements, and while it is not completely linear, it can be approximated as a regression. This behavior allows using Hirsch equation.

Table 2 shows the obtained theoretical intrinsic moduli.

Table 2. Influence of AF content on the intrinsic Young's modulus (E_t^F) and efficiency (η_e), length (η_l) and orientation (η_o) factors of 8wt.% coupled composites.

Composite	E_t^F (GPa)	η_e	η_l	η_o
HDPE20AF8MAPE	21.80 ± 1.55 ^a	0.465 ± 0.004 ^e	0.810 ± 0.007 ^b	0.574 ± 0.001 ^e
HDPE30AF8MAPE	25.42 ± 0.80 ^b	0.459 ± 0.002 ^d	0.832 ± 0.003 ^c	0.551 ± 0.001 ^d
HDPE40AF8MAPE	31.12 ± 0.08 ^{de}	0.451 ± 0.001 ^c	0.873 ± 0.002 ^d	0.517 ± 0.001 ^c
HDPE50AF8MAPE	32.01 ± 0.66 ^e	0.454 ± 0.001 ^c	0.902 ± 0.0019 ^e	0.503 ± 0.002 ^a
BioPE20AF8MAPE	38.13 ± 0.52 ^f	0.435 ± 0.001 ^a	0.741 ± 0.002 ^a	0.588 ± 0.001 ^f
BioPE30AF8MAPE	29.90 ± 0.43 ^d	0.447 ± 0.001 ^b	0.812 ± 0.001 ^{ab}	0.551 ± 0.001 ^d
BioPE40AF8MAPE	28.17 ± 0.51 ^c	0.453 ± 0.001 ^c	0.876 ± 0.001 ^{bd}	0.518 ± 0.001 ^c
BioPE50AF8MAPE	27.64 ± 0.54 ^c	0.459 ± 0.001 ^d	0.906 ± 0.001 ^e	0.506 ± 0.001 ^b

Different letters, a, b, c, d, e, and f, represent the statistical differences (ANOVA, $p < 0.05$) between the properties of the materials.

The values obtained for the intrinsic modulus of abaca fibers varied noticeably with the percentage of reinforcement and also with the nature of the matrix. This can be seen as anomalous as Young's modulus of a material is a fundamental property and does not change unless the structure of the material changes. This is expected when such a property is obtained from a single fiber tensile test. Nonetheless, the values obtained from micromechanical models can vary from those of the intrinsic properties of the materials

because micromechanical values are linked to the composite and to the exploitation of its potential for reinforcement [73]. In the case of the HDPE-based composite, the values showed the increasing exploitation of the stiffening potential of AF. On the other hand, the BioPE-based materials showed a descent in the exploitation of such potential. The mean values for the intrinsic Young's moduli obtained for HDPE and BioPE-based composites are 26.57 ± 3.23 GPa and 29.26 ± 3.36 GPa, respectively. These values are statistically different with a 95% confidence rate and a *p*-value of 0.00021. Thus, this shows that the nature of the matrix impacted the exploitation of the stiffening potential of the fibers. This can be explained by the more homogeneous dispersion of the fibers inside BioPE than inside HDPE. This homogeneous dispersion prevents the presence of fiber bundles and allows the full exploitation of single fibers. The obtained values are consistent with the literature that provide values in a range from 9.8 GPa to 41 GPa [42,45]. Moreover, the model is based on the linear evolution of the Young's moduli of the composites against the reinforcement volume fractions. While the evolution is quasi linear (Figure 1b), the deviations from linear behavior further facilitate the prediction of the intrinsic properties.

Once the intrinsic Young's modulus of a fiber is known, Equation (1) can be used to obtain the value of the efficiency factor (Table 2). This factor indicates the exploitation of the stiffening potential of the fibers and is impacted mainly by the morphology of the fibers and their mean orientation angle. The literature shows that the expected values are between 0.4 and 0.7 [60,64,74]. The obtained values (Table 2) are in the low range, indicating that it can be possible to increase the exploitation of the fiber's stiffening capabilities. The maximum value for the intrinsic Young's modulus (38.13 GPa) can be used in Equation (1) for the composites with 50 wt.% AF. Then, HDPE and BioPE-based composites can reach the theoretical GPa's of 7.47 and 7.43, respectively. A low efficiency factor of 0.45 was used to make the calculation. As commented above, the efficiency factor is impacted by the morphology of the fibers and their mean orientation, and can be expressed as the multiplication of the length efficiency factor (η_l) and the orientation factor (η_o), expressed as $\eta_e = \eta_l \times \eta_o$.

The length efficiency factor can be obtained from the Cox and Krenchel models (Equations (4) and (5)) [75]:

$$\eta_l = 1 - \frac{\tanh\left(\frac{\gamma \times L^f}{2}\right)}{\left(\frac{\gamma \times L^f}{2}\right)} \quad (4)$$

where

$$\gamma = \frac{1}{R^f} \sqrt{\frac{E_t^M}{E_t^f \times (1 - \nu) \times \ln \sqrt{\frac{\pi}{4 \times V^f}}}} \quad (5)$$

In the equations, the parameter γ reflects the stress concentrations at the end of the fibers, R^f is the mean radius of the reinforcements, L^f is their mean length, and ν is the Poisson's ratio of the matrix (0.39). Mean lengths and diameters were extracted from the morphological analyses of the fibers extracted from the HDPE-based composites. The mean weighted lengths for composites with 20, 30, 40, and 50 wt.% AF were 1920, 1340, 1230, and 940 μm , respectively. The mean diameters for the same composites were 20.5, 19.5, 22.6, and 22.4 μm . Table 2 shows the obtained length efficiency factors.

For both HDPE and BioPE-based composites, the length efficiency factor is positively correlated with the percentage of fibers. This is linked to the effect of the viscosity of the composites on the mean length of the reinforcements [76]. As the percentage of fibers increases, the viscosity of the composites does the same, increasing the amount of attrition phenomena during mixing and decreasing the mean length of the reinforcements [76–78]. Length efficiency factors seem to be matrix-dependent because the values obtained for the HDPE and BioPE-based composites were mostly different with a 95% rate of confidence. Once the length efficiency and the length efficiency factors were known, the orientation efficiency factor could be obtained by the division of the known factors. Table 2 shows the computed values. The orientation efficiency factors were negatively correlated with

the number of fibers. Thus, this implies that as the percentage of the fibers increases, the fibers tend to align with the load directions. This can be related to some phenomena. On the one hand, the decrease in the mean length of the fibers facilitates their alignment and decreases fiber bending. On the other hand, it is known that fibers in the skin region of the specimens tend to be aligned with the injection molding flow direction, while the fibers in the core region tend to show a random alignment [79]. Changes in the viscosity of the matrix can affect the dimensions of such regions, increasing the thickness of the skin region. The values for the orientation efficiency factors did not change noticeably with the nature of the matrices, and the composites with 30 and 40 wt.% AF content returned statistically equivalent orientation efficiency factors (Table 2).

These efficiency factors can be converted into limit angles and mean orientation angles thanks to the works of Fukuda and Kawata [80], and Sanomura and Kawamura [81]. Fukuda and Kawata provided three equations to compute a limit orientation angle depending on the fiber distribution inside the matrix. For a rectangular distribution, the authors provided Equation (6):

$$\eta_o = \frac{\sin(\alpha_0)}{\alpha_0} \left(\frac{3 - \nu \sin(\alpha_0)}{4} \frac{1}{\alpha_0} + \frac{1 - \nu \sin(3\alpha_0)}{4} \frac{1}{3\alpha_0} \right) \quad (6)$$

For a sinusoidal distribution, they provided Equation (7):

$$\begin{aligned} \eta_o &= \frac{\pi^2}{16} \left(\frac{1}{\pi/2+\alpha_0} + \frac{1}{\pi/2-\alpha_0} \right) \cos(\alpha_0) \\ &\times \left[\frac{3-\nu}{4} \left(\frac{1}{\pi/2+\alpha_0} + \frac{1}{\pi/2-\alpha_0} \right) \times \cos(\alpha_0) \right. \\ &\left. + \frac{1+\nu}{4} \left(\frac{1}{\pi/2+3\alpha_0} + \frac{1}{\pi/2-3\alpha_0} \right) \times \cos(3\alpha_0) \right] \end{aligned} \quad (7)$$

For a triangular distribution, they provided Equation (8):

$$\eta_o = 4 \frac{1 - \cos(\alpha_0)}{\alpha_0^2} \left(\frac{3 - \nu}{4} \frac{1 - \cos(\alpha_0)}{\alpha_0^2} + \frac{1 + \nu}{4} \frac{1 - \cos(3\alpha_0)}{9\alpha_0^2} \right) \quad (8)$$

The limit angles of the rectangular, sinusoidal, and triangular distributions were obtained from these equations. In the equations, α_0 is the limit angle.

Then, Sanomura and Kawamura provided the equation used to compute a mean orientation angle (Equation (9)):

$$f_p = \frac{\sin(2\alpha_0)}{2\alpha_0} = 2\cos^2(\alpha) - 1 \quad (9)$$

In the equation, f_p is an orientation parameter that relates the limit angle to the mean orientation angle (α).

Table 3 shows the mean orientation angles obtained for the rectangular (α_r), sinusoidal (α_s), and triangular (α_t) distributions.

Mean orientation angles indicate the deviation of the fibers from an aligned orientation corresponding to 0° . As expected, the mean orientation angles positively correlated with the orientation efficiency factor and the change in value depending on the fiber distribution. To select the fiber distribution that would better indicate the behavior of the composite, the authors considered the relation of the orientation factor (χ_1), defined for its use in a modified Kelly and Tyson equation, to the mean orientation angle [82]. The literature shows that the orientation factors for semi-aligned short-fiber-reinforced mold-injected composites are usually in the range from 0.25 to 0.35 [83], and relates such factors with a mean orientation angle through:

$$\chi_1 = \cos^4(\alpha) \quad (10)$$

Table 3. Influence of AF content over the tensile properties of 8wt.% coupled composites.

Composite	E_t^f (GPa)	α_r (°)	α_s (°)	α_t (°)
HDPE20AF8MAPE	21.60 ± 0.12 ^a	27.3°	36.1°	38.4°
HDPE30AF8MAPE	26.24 ± 0.31 ^b	28.3°	37.3°	39.7°
HDPE40AF8MAPE	33.40 ± 0.68 ^d	29.7°	39.1°	41.6°
HDPE50AF8MAPE	34.88 ± 0.78 ^d	30.3°	39.9°	42.4°
HDPE mean		28.9° ± 1.4	38.1° ± 1.7	40.5° ± 1.8
BioPE20AF8MAPE	43.54 ± 1.94 ^c	26.7°	35.3°	37.6°
BioPE30AF8MAPE	33.02 ± 1.06 ^d	28.3°	37.3°	39.7°
BioPE40AF8MAPE	29.87 ± 0.09 ^c	29.7°	39.1°	41.6°
BioPE50AF8MAPE	29.15 ± 0.97 ^c	30.2°	39.7°	42.2°
BioPE mean		28.7° ± 1.6	37.9° ± 2.0	40.25° ± 2.1

Different letters, a, b, c, d, and e, represent the statistical difference (ANOVA, $p < 0.05$) between the properties of the materials.

Then, the expected mean orientation angles are between 39.7° and 45.0°. The distribution that shows mean orientation angles inside the proposed range is triangular. Thus, to simulate the behavior of the composite materials by finite elements, the authors suggest using this form of fiber distribution. These mean orientation angles correspond to 45.0% and 44.7% of the oriented fibers in the case of HDPE and BioPE-based composites, respectively. This is not far from the figure of 37.5% proposed by Tsai and Pagano [84] in their model to predict Young’s modulus of a composite (Equation (11)):

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

E^{11} and E^{22} are the longitudinal and transversal moduli of the composite computed through the Halpin and Tsai equations:

$$E^{11} = \frac{1 + 2(L^F/2R^F)\zeta_t V^F}{1 - \zeta_t V^F} E_t^M \quad (12)$$

with

$$\zeta_t = \frac{(E_t^f/E_t^M) - 1}{(E_t^f/E_t^M) + 2(L^F/2R^F)} \quad (13)$$

and

$$E^{22} = \frac{1 + 2\zeta_t V^F}{1 - \zeta_t V^F} E_t^M \quad (14)$$

with

$$\zeta_t = t \frac{(E_t^f/E_t^M) - 1}{(E_t^f/E_t^M) + 2} \quad (15)$$

All the parameters present in the equation have been already defined.

Table 3 shows the obtained results. Differing from the Hirsh equation (Equation (3)), the Tsai and Pagano model and the Halpin and Tsai equations (HTP) implicitly include the morphology of the fibers. The obtained results, like those obtained with Hirsch’s equation, show differences in the matrix and the fiber contents. Values obtained by using HTP returned higher intrinsic Young’s moduli than those obtained with Hirsch’s equation (Figure 3).

The values obtained from both methods showed the same tendencies. The intrinsic Young’s modulus was positively correlated with the fiber content in the case of the HDPE-based composites, and was negatively correlated with the content in the BioPE-based ones. In the case of the BioPE20AF8MAPE composite, the value returned by HTP was from the intrinsic Young’s moduli found in the literature and can be considered an overestimation. In any case, values obtained from HTP can be used to establish a range of theoretical

values for the intrinsic Young’s modulus of AF. The results corroborate the differences between experimental intrinsic Young’s moduli and back-calculated ones [73,85]. These differences can be attributed to the assumptions of the models based on the rules of mixtures. Micromechanical models assume that the properties of the fibers are homogeneous all along the composite, and this is not true for natural fibers [86]. Moreover, the intrinsic properties of the fibers can be affected by the processes used during the manufacture of the composites, which shorten or damage these fibers [87].

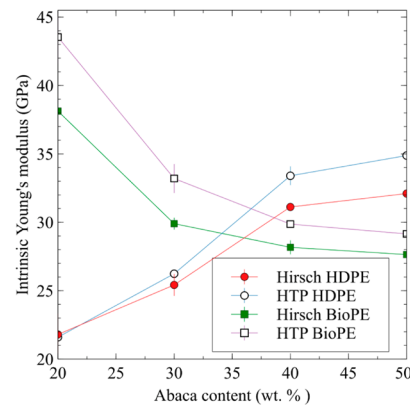


Figure 3. Abaca fiber’s intrinsic tensile Young’s modulus obtained from micromechanical models against fiber contents.

4. Conclusions

Composites based on HDPE and BioPE reinforced with abaca fibers were mixed and tensile tested. The tensile strengths of the composites were positively correlated with the percentages of reinforcement. Composites based on the BioPE matrix showed slightly higher but similar tensile strengths to those based on HDPE when the AF content was equal or to higher than 40 wt.%. In terms of tensile strength, the BioPE-based composites showed the ability to replace oil-based materials. BioPE50AF8MAPE had a tensile strength that was 4% higher than that of HDPE50AF8MAPE.

The Young’s moduli of the composites were positively correlated with their AF content. The BioPE-based composites showed statistically significant higher values than the HDPE-based materials did. The BioPE50AF8MAPE had a Young’s modulus that was 14% higher than that of the HDPE50AF8MAPE and five times higher than that of the BioPE matrix.

The strains at the break were negatively correlated with AF content. The BioPE-based composites had a higher ability to deform without breaking. The BioPE composites showed strains at the break that were statistically similar to those of HDPE-based composites with 10 wt.% less AF.

Based on the values obtained for the fiber tensile modulus factor, to obtain a material with the same Young’s modulus as a GF-reinforced composite, the percentages of AF have to be theoretically 37.7% and 46.5% higher than that of GF for BioPE and HDPE-based materials. This can positively impact the cost and environmental impact of such materials. More research is needed to fully support this conclusion.

The intrinsic Young’s moduli for AF, obtained using the Hirsch equation, ranged from 21.8 GPa to 38.1 GPa.

The analyses of the mean orientation angle and the packing distribution showed that the most probable distribution was a triangular distribution with a mean orientation angle between 40.3° and 40.5°.

Future work should include the characterization of the composites by using a scanning electron microscope to assess the mechanics of the fractures. Thermal analyses are also needed to explore the impact of the fibers on thermal properties and on possible changes in the crystallinity of the polymers due to the presence of nucleating agents.

Author Contributions: Conceptualization, F.S., P.M. and Q.T.; methodology, F.X.E.; formal analysis, F.S.; investigation, F.S.; writing—original draft preparation, F.S.; writing—review and editing, F.X.E.; visualization, F.J.; supervision, M.D.-A. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: The authors wish to acknowledge the financial support of the Spanish Ministry of Science and Innovation to the projects, CICEP with reference TED2021-1310398-C33. Marc Delgado-Aguilar and Quim Tarrés are Serra Huter fellows.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Data is available from the corresponding author on reasonable request.

Acknowledgments: The authors want to acknowledge the University of Girona for its support of the research.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

- Hu, W.; Huang, Z.; Wang, Y.; Li, X.; Zhai, H.; Zhou, Y.; Chen, L. Layered ternary MAX phases and their MX particulate derivative reinforced metal matrix composite: A review. *J. Alloys Compd.* **2021**, *856*, 157313. [\[CrossRef\]](#)
- Nurazzi, N.M.; Asyraf, M.R.M.; Rayung, M.; Norraahim, M.N.F.; Shazleen, S.S.; Rani, M.S.A.; Shafi, A.R.; Aisyah, H.A.; Radzi, M.H.M.; Sabaruddin, F.A.; et al. Thermogravimetric Analysis Properties of Cellulosic Natural Fiber Polymer Composites: A Review on Influence of Chemical Treatments. *Polymers* **2021**, *13*, 2710. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Pandey, J.; Nagarajan, V.; Mohanty, A.K.; Misra, M. Commercial potential and competitiveness of natural fiber composites. In *Biocomposites*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2015; pp. 1–15.
- Bykov, E.A.; Degtyarev, V.V. Modern Fillers—An Important Factor in Improving the Competitiveness of Composites. *Int. Polym. Sci. Technol.* **2006**, *33*, 63–69. [\[CrossRef\]](#)
- Alsubari, S.; Zuhri, M.Y.M.; Sapuan, S.M.; Ishak, M.R.; Ilyas, R.A.; Asyraf, M.R.M. Potential of Natural Fiber Reinforced Polymer Composites in Sandwich Structures: A Review on Its Mechanical Properties. *Polymers* **2021**, *13*, 423. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Espinach, F.; Espinosa, E.; Reixach, R.; Rodríguez, A.; Mutjé, P.; Tarrés, Q. Study on the Macro and Micromechanics Tensile Strength Properties of Orange Tree Pruning Fiber as Sustainable Reinforcement on Bio-Polyethylene Compared to Oil-Derived Polymers and its Composites. *Polymers* **2020**, *12*, 2206. [\[CrossRef\]](#)
- Guo, J.; Chen, X.; Wang, J.; He, Y.; Xie, H.; Zheng, Q. The Influence of Compatibility on the Structure and Properties of PLA/Lignin Biocomposites by Chemical Modification. *Polymers* **2019**, *12*, 56. [\[CrossRef\]](#)
- Birnin-Yauri, A.U.; Ibrahim, N.A.; Zainuddin, N.; Abdan, K.; Then, Y.Y.; Chieng, B.W. Effect of Maleic Anhydride-Modified Poly(lactic acid) on the Properties of Its Hybrid Fiber Biocomposites. *Polymers* **2017**, *9*, 165. [\[CrossRef\]](#)
- Zhang, Q.; Cai, H.; Yi, W.; Lei, H.; Liu, H.; Wang, W.; Ruan, R. Biocomposites from Organic Solid Wastes Derived Biochars: A Review. *Materials* **2020**, *13*, 3923. [\[CrossRef\]](#)
- Karthi, N.; Kumaresan, K.; Sathish, S.; Gokulkumar, S.; Prabhu, L.; Vigneshkumar, N. An overview: Natural fiber reinforced hybrid composites, chemical treatments and application areas. *Mater. Today Proc.* **2020**, *27*, 2828–2834. [\[CrossRef\]](#)
- Suriani, M.J.; Ilyas, R.A.; Zuhri, M.Y.M.; Khalina, A.; Sultan, M.T.H.; Sapuan, S.M.; Ruzaidi, C.M.; Wan, F.N.; Zulkifli, F.; Harussani, M.M.; et al. Critical Review of Natural Fiber Reinforced Hybrid Composites: Processing, Properties, Applications and Cost. *Polymers* **2021**, *13*, 3514. [\[CrossRef\]](#)
- Ahmad, F.; Choi, H.S.; Park, M.K. A Review: Natural Fiber Composites Selection in View of Mechanical, Light Weight, and Economic Properties. *Macromol. Mater. Eng.* **2015**, *300*, 10–24. [\[CrossRef\]](#)
- Suárez, L.; Castellano, J.; Diaz, S.; Tcharhtchi, A.; Ortega, Z. Are Natural-Based Composites Sustainable? *Polymers* **2021**, *13*, 2326. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Corbière-Nicollier, T.; Laban, B.G.; Lundquist, L.; Leterrier, Y.; Manson, J.-A.; Jolliet, O. Life cycle assessment of biofibres replacing glass fibres as reinforcement in plastics. *Resour. Conserv. Recycl.* **2001**, *33*, 267–287. [\[CrossRef\]](#)
- La Rosa, A.D.; Recca, G.; Summerscales, J.; Latteri, A.; Cozzo, G.; Cicala, G. Bio-based versus traditional polymer composites. A life cycle assessment perspective. *J. Clean. Prod.* **2014**, *74*, 135–144. [\[CrossRef\]](#)
- Walker, S.; Rothman, R. Life cycle assessment of bio-based and fossil-based plastic: A review. *J. Clean. Prod.* **2020**, *261*, 121158. [\[CrossRef\]](#)
- Xie, K.; Xu, S.; Hao, W.; Wang, J.; Huang, A.; Zhang, Y. Surface effect of the MgCl₂ support in Ziegler–Natta catalyst for ethylene polymerization: A computational study. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *589*, 153002. [\[CrossRef\]](#)

18. Xie, K.; Wang, W.; Li, Y.; Xu, M.; Han, Z.; Zhang, Y.; Gao, W. Study on structure-performance relationship of RGO enhanced polypropylene composites with improved atomic oxygen resistance. *Compos. Part B Eng.* **2022**, *239*, 109970. [[CrossRef](#)]
19. Chen, L.; Wei, F.; Liu, L.; Cheng, W.; Hu, Z.; Wu, G.; Du, Y.; Zhang, C.; Huang, Y. Grafting of silane and graphene oxide onto PBO fibers: Multifunctional interphase for fiber/polymer matrix composites with simultaneously improved interfacial and atomic oxygen resistant properties. *Compos. Sci. Technol.* **2015**, *106*, 32–38. [[CrossRef](#)]
20. Feng, C.; Cui, B.; Huang, Y.; Guo, H.; Zhang, W.; Zhu, J. Enhancement technologies of recycled aggregate—Enhancement mechanism, influencing factors, improvement effects, technical difficulties, life cycle assessment. *Constr. Build. Mater.* **2022**, *317*, 126168. [[CrossRef](#)]
21. Oliver-Ortega, H.; Julian, F.; Espinach, F.X.; Tarrés, Q.; Ardanuy, M.; Mutjé, P. Research on the use of lignocellulosic fibers reinforced bio-polyamide 11 with composites for automotive parts: Car door handle case study. *J. Clean. Prod.* **2019**, *226*, 64–73. [[CrossRef](#)]
22. Oliver-Ortega, H.; Llop, M.; Espinach, F.; Tarrés, Q.; Ardanuy, M.; Mutjé, P. Study of the flexural modulus of lignocellulosic fibers reinforced bio-based polyamide11 green composites. *Compos. Part B Eng.* **2018**, *152*, 126–132. [[CrossRef](#)]
23. Islam, M.Z.; Sarker, M.E.; Rahman, M.M.; Islam, M.R.; Ahmed, A.F.; Mahmud, M.S.; Syduzzaman, M. Green composites from natural fibers and biopolymers: A review on processing, properties, and applications. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2022**, *41*, 526–557. [[CrossRef](#)]
24. Oliver-Ortega, H.; Granda, L.; Espinach, F.; Delgado-Aguilar, M.; Duran, J.; Mutjé, P. Stiffness of bio-based polyamide 11 reinforced with softwood stone ground-wood fibres as an alternative to polypropylene-glass fibre composites. *Eur. Polym. J.* **2016**, *84*, 481–489. [[CrossRef](#)]
25. Jiménez, A.M.; Espinach, F.X.; Delgado-Aguilar, M.; Reixach, R.; Quintana, G.; Fullana-I-Palmer, P.; Mutjé, P. Starch-Based Biopolymer Reinforced with High Yield Fibers from Sugarcane Bagasse as a Technical and Environmentally Friendly Alternative to High Density Polyethylene. *Bioresources* **2016**, *11*, 9856–9868. [[CrossRef](#)]
26. Flores-Hernández, C.G.; Colín-Cruz, A.; Velasco-Santos, C.; Castaño, V.M.; Rivera-Armenta, J.L.; Almendarez-Camarillo, A.; García-Casillas, P.E.; Martínez-Hernández, A.L. All Green Composites from Fully Renewable Biopolymers: Chitosan-Starch Reinforced with Keratin from Feathers. *Polymers* **2014**, *6*, 686–705. [[CrossRef](#)]
27. Benham, E.; McDaniel, M. Ethylene polymers, HDPE. *Encycl. Polym. Sci. Technol.* **2002**, *2*, 382–412. [[CrossRef](#)]
28. Nguyen, K.Q.; Mwiseneza, C.; Mohamed, K.; Cousin, P.; Robert, M.; Benmokrane, B. Long-term testing methods for HDPE pipe-advantages and disadvantages: A review. *Eng. Fract. Mech.* **2021**, *246*, 107629. [[CrossRef](#)]
29. Ferreira, T.; Mendes, G.A.; de Oliveira, A.M.; Dias, C.G.B.T. Manufacture and Characterization of Polypropylene (PP) and High-Density Polyethylene (HDPE) Blocks for Potential Use as Masonry Component in Civil Construction. *Polymers* **2022**, *14*, 2463. [[CrossRef](#)]
30. Fredi, G.; Dorigato, A. Recycling of bioplastic waste: A review. *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* **2021**, *4*, 159–177. [[CrossRef](#)]
31. Letcher, T.M. *Plastic Waste and Recycling: Environmental Impact, Societal Issues, Prevention, and Solutions*; Academic Press: Cambridge, MA, USA, 2020.
32. Siracusa, V.; Blanco, I. Bio-Polyethylene (Bio-PE), Bio-Polypropylene (Bio-PP) and Bio-Poly(ethylene terephthalate) (Bio-PET): Recent Developments in Bio-Based Polymers Analogous to Petroleum-Derived Ones for Packaging and Engineering Applications. *Polymers* **2020**, *12*, 1641. [[CrossRef](#)]
33. Ferreira, E.d.S.B.; Luna, C.B.B.; Siqueira, D.D.; dos Santos Filho, E.A.; Araújo, E.M.; Wellen, R.M.R. Production of eco-sustainable materials: Compatibilizing action in poly (lactic acid)/high-density biopolyethylene bioblends. *Sustainability* **2021**, *13*, 12157. [[CrossRef](#)]
34. Krauklis, A.E.; Karl, C.W.; Gagani, A.I.; Jørgensen, J.K. Composite Material Recycling Technology—State-of-the-Art and Sustainable Development for the 2020s. *J. Compos. Sci.* **2021**, *5*, 28. [[CrossRef](#)]
35. Morampudi, P.; Namala, K.K.; Gajjala, Y.K.; Barath, M.; Prudhvi, G. Review on glass fiber reinforced polymer composites. *Mater. Today Proc.* **2021**, *43*, 314–319. [[CrossRef](#)]
36. Sherwani, S.; Zainudin, E.; Sapuan, S.; Leman, Z.; Abdan, K. Mechanical properties of sugar palm (Arenga pinnata Wurmb. Merr)/glass fiber-reinforced poly (lactic acid) hybrid composites for potential use in motorcycle components. *Polymers* **2021**, *13*, 3061. [[CrossRef](#)]
37. Granda, L.; Espinach, F.; López, F.; García, J.; Delgado-Aguilar, M.; Mutjé, P. Semichemical fibres of *Leucaena collinsii* reinforced polypropylene: Macromechanical and micromechanical analysis. *Compos. Part B Eng.* **2016**, *91*, 384–391. [[CrossRef](#)]
38. Leon, A.R.; Guzmán-Ortiz, F.; Bolarín-Miró, A.; Otaño-Sánchez, E.; Prieto-García, F.; Talavera, F.J.F.; Roman-Gutierrez, A. Eco-Innovation of Barley And Hdpe Wastes: A Proposal of Sustainable Particleboards. *Rev. Mex. De Ing. Quim.* **2018**, *18*, 57–68. [[CrossRef](#)]
39. Kumar, R.; Haq, M.I.U.; Raina, A.; Anand, A. Industrial applications of natural fibre-reinforced polymer composites—challenges and opportunities. *Int. J. Sustain. Eng.* **2019**, *12*, 212–220. [[CrossRef](#)]
40. Delgado-Aguilar, M.; Tarrés, Q.; Marques, M.D.F.V.; Espinach, F.X.; Julián, F.; Mutjé, P.; Vilaseca, F. Explorative Study on the Use of Curauá Reinforced Polypropylene Composites for the Automotive Industry. *Materials* **2019**, *12*, 4185. [[CrossRef](#)]
41. Yuryev, Y.; Mohanty, A.K.; Misra, M. Novel biocomposites from biobased PC/PLA blend matrix system for durable applications. *Compos. Part B Eng.* **2017**, *130*, 158–166. [[CrossRef](#)]
42. Delicano, J.A. A review on abaca fiber reinforced composites. *Compos. Interfaces* **2018**, *25*, 1039–1066. [[CrossRef](#)]

43. Chan, C.M.; Vandi, L.-J.; Pratt, S.; Halley, P.; Richardson, D.; Werker, A.; Laycock, B. Composites of Wood and Biodegradable Thermoplastics: A Review. *Polym. Rev.* **2018**, *58*, 444–494. [CrossRef]
44. Bledzki, A.K.; Mamun, A.A.; Faruk, O. Abaca fibre reinforced PP composites and comparison with jute and flax fibre PP composites. *Express Polym. Lett.* **2007**, *1*, 755–762. [CrossRef]
45. Sinha, A.K.; Bhattacharya, S.; Narang, H.K. Abaca fibre reinforced polymer composites: A review. *J. Mater. Sci.* **2021**, *56*, 4569–4587. [CrossRef]
46. Seculi, F.; Espinach, F.X.; Julián, F.; Delgado-Aguilar, M.; Mutjé, P.; Tarrés, Q. Evaluation of the Strength of the Interface for Abaca Fiber Reinforced Hdpe and Biope Composite Materials, and Its Influence over Tensile Properties. *Polymers* **2022**, *14*, 5412. [CrossRef]
47. Glogowska, K.; Paçzkowski, P.; Samujło, B. Study on the Properties and Structure of Rotationally Moulded Linear Low-Density Polyethylene Filled with Quartz Flour. *Materials* **2022**, *15*, 2154. [CrossRef]
48. Paglicawan, M.A.; Emolaga, C.S.; Sudayon, J.M.B.; Tria, K.B. Mechanical Properties of Abaca–Glass Fiber Composites Fabricated by Vacuum-Assisted Resin Transfer Method. *Polymers* **2021**, *13*, 2719. [CrossRef]
49. Milosevic, M.; Dzunic, D.; Valasek, P.; Mitrovic, S.; Ruggiero, A. Effect of Fiber Orientation on the Tribological Performance of Abaca-Reinforced Epoxy Composite under Dry Contact Conditions. *J. Compos. Sci.* **2022**, *6*, 204. [CrossRef]
50. Raj, M.K.A.; Muthusamy, S.; Panchal, H.; Ibrahim, A.M.M.; Alsoufi, M.S.; Elsheikh, A.H. Investigation of mechanical properties of dual-fiber reinforcement in polymer composite. *J. Mater. Res. Technol.* **2022**, *18*, 3908–3915. [CrossRef]
51. Sanjay, M.R.; Arpitha, G.R.; Yogesha, B. Study on Mechanical Properties of Natural-Glass Fibre Reinforced Polymer Hybrid Composites: A Review. *Mater. Today Proc.* **2015**, *2*, 2959–2967. [CrossRef]
52. Lester, C.; Nutt, S.J. Composite Materials: Advantages and Cost Factors. Available online: <https://www.semanticscholar.org/paper/Composite-Materials%3A-Advantages-and-Cost-Factors-Lester-Nutt/5215db8142f705cf87cd760774177c98c4809948#paper-header> (accessed on 14 January 2023).
53. Kengkhetkit, N.; Amornsakchai, T. A new approach to “Greening” plastic composites using pineapple leaf waste for performance and cost effectiveness. *Mater. Des.* **2014**, *55*, 292–299. [CrossRef]
54. Dammak, M.; Fourati, Y.; Tarrés, Q.; Delgado-Aguilar, M.; Mutjé, P.; Boufi, S. Blends of PBAT with plasticized starch for packaging applications: Mechanical properties, rheological behaviour and biodegradability. *Ind. Crop. Prod.* **2020**, *144*, 112061. [CrossRef]
55. Naghmouchi, I.; Mutjé, P.; Boufi, S. Olive stones flour as reinforcement in polypropylene composites: A step forward in the valorization of the solid waste from the olive oil industry. *Ind. Crop. Prod.* **2015**, *72*, 183–191. [CrossRef]
56. Arunvisut, S.; Phummanee, S.; Somwangthanaroj, A. Effect of clay on mechanical and gas barrier properties of blown film LDPE/clay nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106*, 2210–2217. [CrossRef]
57. Tarrés, Q.; Vilaseca, F.; Herrera-Franco, P.J.; Espinach, F.X.; Delgado-Aguilar, M.; Mutjé, P. Interface and micromechanical characterization of tensile strength of bio-based composites from polypropylene and henequen strands. *Ind. Crop. Prod.* **2019**, *132*, 319–326. [CrossRef]
58. Tarrés, Q.; Melbø, J.K.; Delgado-Aguilar, M.; Espinach, F.; Mutjé, P.; Chinga-Carrasco, G. Micromechanics of Tensile Strength of Thermo-mechanical Pulp Reinforced Poly(lactic) Acid Biodegradable Composites. *J. Nat. Fibers* **2022**, *19*, 9931–9944. [CrossRef]
59. Granda, L.; Espinach, F.; Méndez, J.A.; Tresserras, J.; Delgado-Aguilar, M.; Mutjé, P. Semichemical fibres of *Leucaena collinsii* reinforced polypropylene composites: Young’s modulus analysis and fibre diameter effect on the stiffness. *Compos. Part B Eng.* **2016**, *92*, 332–337. [CrossRef]
60. Tarrés, Q.; Hernández-Díaz, D.; Ardanuy, M. Interface Strength and Fiber Content Influence on Corn Stover Fibers Reinforced Bio-Polyethylene Composites Stiffness. *Polymers* **2021**, *13*, 768. [CrossRef]
61. Serra-Parareda, F.; Tarrés, Q.; Delgado-Aguilar, M.; Espinach, F.X.; Mutjé, P.; Vilaseca, F. Biobased Composites from Biobased-Polyethylene and Barley Thermomechanical Fibers: Micromechanics of Composites. *Materials* **2019**, *12*, 4182. [CrossRef]
62. Serrano, A.; Espinach, F.; Tresserras, J.; DEL Rey, R.; Pellicer, N.; Mutje, P. Macro and micromechanics analysis of short fiber composites stiffness: The case of old newspaper fibers–polypropylene composites. *Mater. Des.* **2013**, *55*, 319–324. [CrossRef]
63. Méndez, J.A.; Vilaseca, F.; Pèlach, M.A.; López, J.P.; Barberà, L.; Turon, X.; Gironès, J.; Mutjé, P. Evaluation of the reinforcing effect of ground wood pulp in the preparation of polypropylene-based composites coupled with maleic anhydride grafted polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *105*, 3588–3596. [CrossRef]
64. Reixach, R.; Espinach, F.X.; Franco-Marquès, E.; Ramirez de Cartagena, F.; Pellicer, N.; Tresserras, J.; Mutjé, P. Modeling of the tensile moduli of mechanical, thermomechanical, and chemi-thermomechanical pulps from orange tree pruning. *Polym. Compos.* **2013**, *34*, 1840–1846. [CrossRef]
65. Joshi, S.V.; Drzal, L.T.; Mohanty, A.K.; Arora, S. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2004**, *35*, 371–376. [CrossRef]
66. Das, S.C.; La Rosa, A.D.; Grammatikos, S.A. Life cycle assessment of plant fibers and their composites. In *Plant Fibers, Their Composites, and Applications*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2022; pp. 457–484. [CrossRef]
67. Chauhan, V.; Kärki, T.; Varis, J. Review of natural fiber-reinforced engineering plastic composites, their applications in the transportation sector and processing techniques. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **2022**, *35*, 1169–1209. [CrossRef]
68. Espinach, F.X.; Julian, F.; Alcalá, M.; Tresserras, J.; Mutje, P. Stiffness high performance alpha-grass pulp fibers reinforced thermoplastic starch-based fully biodegradable composites. *Bioresources* **2014**, *9*, 738–755.

69. Lopez, J.P.; Mutje, P.; Pelach, M.A.; El Mansouri, N.E.; Boufi, S.; Vilaseca, F. Analysis of the tensile modulus of PP composites reinforced with Stone groudwood fibers from softwood. *Bioresources* **2012**, *7*, 1310–1323. [[CrossRef](#)]
70. Hirsch, T. Modulus of Elasticity of Concrete Affected by Elastic Moduli of Cement Paste Matrix and Aggregate. *ACI J. Proc.* **1962**, *59*, 427–451. [[CrossRef](#)]
71. Luo, Y. Improved Voigt and Reuss Formulas with the Poisson Effect. *Materials* **2022**, *15*, 5656. [[CrossRef](#)]
72. Serra-Parareda, F.; Vilaseca, F.; Aguado, R.; Espinach, F.X.; Tarrés, Q.; Delgado-Aguilar, M. Effective Young's Modulus Estimation of Natural Fibers through Micromechanical Models: The Case of Henequen Fibers Reinforced-PP Composites. *Polymers* **2021**, *13*, 3947. [[CrossRef](#)]
73. Shah, D.U.; Nag, R.K.; Clifford, M.J. Why do we observe significant differences between measured and 'back-calculated' properties of natural fibres? *Cellulose* **2016**, *23*, 1481–1490. [[CrossRef](#)]
74. Tham, M.W.; Fazita, N.; Khalil, H.A.; Zuhudi, N.Z.M.; Jaafar, M.; Rizal, S.; Haafiz, M.M. Tensile properties prediction of natural fibre composites using rule of mixtures: A review. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2019**, *38*, 211–248. [[CrossRef](#)]
75. Yan, J.; Demirci, E.; Gleadall, A. Are classical fibre composite models appropriate for material extrusion additive manufacturing? A thorough evaluation of analytical models. *Addit. Manuf.* **2023**, *62*, 103371. [[CrossRef](#)]
76. Serra-Parareda, F.; Delgado-Aguilar, M.; Espinach, F.X.; Mutje, P.; Boufi, S.; Tarrés, Q. Sustainable plastic composites by poly(lactic acid)-starch blends and bleached kraft hardwood fibers. *Compos. Part B Eng.* **2022**, *238*, 109901. [[CrossRef](#)]
77. Jiang, L.; Zhou, Y.; Jin, F. Design of short fiber-reinforced thermoplastic composites: A review. *Polym. Compos.* **2022**, *43*, 4835–4847. [[CrossRef](#)]
78. Ozen, E.; Kiziltas, A.; Kiziltas, E.E.; Gardner, D.J. Natural fiber blend-nylon 6 composites. *Polym. Compos.* **2013**, *34*, 544–553. [[CrossRef](#)]
79. Zhao, J.; Guo, C.; Zuo, X.; Román, A.J.; Nie, Y.; Su, D.-X.; Turng, L.-S.; Osswald, T.A.; Cheng, G.; Chen, W.; et al. Effective mechanical properties of injection-molded short fiber reinforced PEEK composites using periodic homogenization. *Adv. Compos. Hybrid Mater.* **2022**, *5*, 2964–2976. [[CrossRef](#)]
80. Fukuda, H.; Kawata, K. On Young's modulus of short fibre composites. *Fibre Sci. Technol.* **1974**, *7*, 207–222. [[CrossRef](#)]
81. Sanomura, Y.; Kawamura, M. Fiber orientation control of short-fiber reinforced thermoplastics by ram extrusion. *Polym. Compos.* **2003**, *24*, 587–596. [[CrossRef](#)]
82. Kelly, A.; Tyson, W.R. Tensile properties of fibre-reinforced metals: Copper/tungsten and copper/molybdenum. *J. Mech. Phys. Solids* **1965**, *13*, 329–350. [[CrossRef](#)]
83. Li, Y.; Pickering, K.; Farrell, R. Determination of interfacial shear strength of white rot fungi treated hemp fibre reinforced polypropylene. *Compos. Sci. Technol.* **2009**, *69*, 1165–1171. [[CrossRef](#)]
84. Tsai, S.W.; Halpin, J.C.; Pagano, N.J. *Composite Materials Workshop*; Conn., Technomic Pub. Co.: St. Louis, MO, USA, 1968.
85. Julian, F.; Espinach, F.; Verdaguer, N.; Pelach, M.; Vilaseca, F. Design and Development of Fully Biodegradable Products from Starch Biopolymer and Corn Stalk Fibres. *J. Biobased Mater. Bioenergy* **2012**, *6*, 410–417. [[CrossRef](#)]
86. Placet, V.; Cissé, O.; Boubakar, M.L. Nonlinear tensile behaviour of elementary hemp fibres. Part I: Investigation of the possible origins using repeated progressive loading with in situ microscopic observations. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2014**, *56*, 319–327. [[CrossRef](#)]
87. Charlet, K.; Béakou, A. Mechanical properties of interfaces within a flax bundle—Part I: Experimental analysis. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2011**, *31*, 875–881. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

Article

Evaluation of the Interface Strength in the Abaca-Fiber-Reinforced Bio-Polyethylene Composites

Faust Seculi, Francesc X. Espinach * , Fernando Julián , Marc Delgado-Aguilar , Pere Mutjé and Quim Tarrés 

LEPAMAP-PRODIS Research Group, University of Girona, 17003 Girona, Spain; faust.seculi@udg.edu (F.S.); fernando.julian@udg.edu (F.J.); m.delgado@udg.edu (M.D.-A.); pere.mutje@udg.edu (P.M.); joaquimagusti.tarres@udg.edu (Q.T.)

* Correspondence: francisco.espinach@udg.edu

Abstract: Bio-based polymers, with any of their constituents based on nonrenewable sources, can answer the demands of society and regulations regarding minimizing the environmental impact. The more similar such biocomposites are to oil-based composites, the easier the transition, especially for companies that do not like the uncertainty. A BioPE matrix, with a structure similar to that of a high-density polyethylene (HDPE), was used to obtain abaca-fiber-reinforced composites. The tensile properties of these composites are displayed and compared with commercial glass-fiber-reinforced HDPE. Since the strength of the interface between the reinforcements and the matrix is responsible for the exploitation of the strengthening abilities of the reinforcements, several micromechanical models were used to obtain an estimation of the strength of the interface and the intrinsic tensile strength of the reinforcements. Biocomposites require the use of a coupling agent to strengthen their interface, and once an 8 wt.% of such coupling agent was added to the composites, these materials returned tensile properties in line with commercial glass-fiber-reinforced HDPE composites.

Keywords: biocomposites; BioPE; abaca fibers; interface strength; intrinsic tensile strength; micromechanics



Citation: Seculi, F.; Espinach, F.X.; Julián, F.; Delgado-Aguilar, M.; Mutjé, P.; Tarrés, Q. Evaluation of the Interface Strength in the Abaca-Fiber-Reinforced Bio-Polyethylene Composites. *Polymers* **2023**, *15*, 2686. <https://doi.org/10.3390/polym15122686>

Academic Editor: Alexey Iordanskii

Received: 29 April 2023

Revised: 6 June 2023

Accepted: 13 June 2023

Published: 15 June 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Material sciences have a relevant role in the development of new materials that contribute to green design, sustainable design, circular economy, and other design frameworks based on minimizing the impact of artifacts on the environment [1–3]. Life cycle assessment (LCA) is one of the methodologies used to evaluate such impact, accounting for the use of raw materials, manufacturing technique distribution and transport, and use and disposal or recycling of the artifacts. LCA has to be performed on products; the materials and techniques used to obtain the products affect noticeable LCA results [4,5]. Materials such as bio-based polymers or natural fiber reinforcements can show their competitiveness compared to oil-based polymers and manmade mineral fibers that spend huge amounts of energy during their fabrication. In any case, all these advantages cannot be significant if bio-based materials are unable to show mechanical properties similar to those of commercial materials and can be processed under the same or similar conditions [6]. The authors aim to study the strength of the interface between abaca fibers and bio-based polyethylene and evaluate whether it is strong enough to compete with oil-based matrix composites.

Natural fibers as reinforcement for polymers have several advantages over mineral fibers such as glass fiber. Natural fibers are lighter than glass fiber, and this affects the amount of energy needed to transport such materials; in addition, if the materials are used by the transport industry, they lighten the vehicles, and such vehicles can decrease their fuel consumption [7–11]. Ashby diagrams show that natural materials can reach Young's moduli similar to oil-based polymers at lower densities. This is the case of bamboo, with a density of 0.78 to 0.54 g/cm³ and Young's modulus of 35.45 GPa compared with an HDPE with Young's modulus of 0.85 GPa and a density of 0.95 g/cm³ [12]. Thus, the

specific properties (densities: 1.2–1.6 cm³) of natural-fiber-reinforced polymers could be higher than those of materials with the same polymer reinforced with glass fibers (density: 2.48 g/cm³) [13,14]. Moreover, natural fibers are not harmful and can be manipulated easier than glass fiber [15]. In addition, natural fibers are less abrasive than glass fiber and their use increases the lifespan of the equipment [15]. Nonetheless, natural fibers show some drawbacks compared to mineral fibers. Natural fibers are lignocellulosic materials, and the temperature of degradation of cellulose is around 200 °C, limiting the use of the fibers as reinforcement to plastics that can be transformed at this or lower temperature [16]. In any case, polymers such as polyethylene and polypropylene that are widely used by the industry, alone or reinforced with glass fiber, are within these parameters. Another major drawback of natural fibers is their hydrophilicity, which limits their compatibility with hydrophobic matrices such as polyolefins. This problem has been known for a long time since the time the first natural-fiber-reinforced thermoplastic composites were tested [17–19]. Fortunately, there are several fiber treatments or additives that can solve or minimize this problem [20–24]. Moreover, the intrinsic properties of natural fibers show higher scatter than manmade fibers, and such properties are impacted by the origin of the fibers or the climatology of the harvesting season. Nevertheless, natural fibers have proven competitive as reinforcement for oil-derived plastics, reaching mechanical and thermal properties similar to those of glass-fiber-reinforced commodities [25–27].

A new stage in the search for totally bio-based composites is the substitution of oil-based matrices with bio-based ones. There are several options, and the list of bio-based polymers is increasing. Polymers such as poly (lactic acid), polybutylene adipate terephthalate (PBAT), bio-polyamide (BioPA), BioPolyethylene (BioPE), and starch-based polymers are some of the most relevant [28–33]. To promote their use by the industry, the similarity of biopolymers to commercial polymers is important. In this sense, the industry is using huge amounts of high-density polyethylene (HDPE), which is very similar to BioPE. Thus, any artifact made with HDPE can be made with BioPE with no or few changes in the equipment or process parameters [34]. The main drawback of BioPE is its cost, which is higher than that of HDPE. This is related to its processing, and future developments and scale economies can reduce this gap. BioPE has shown a lower environmental impact than HDPE, but some authors stress the social impact [34,35]. BioPE is derived from the dehydration of fuel-ethanol which is based on sugar cane, starch crops, sugar beet, or lignocellulosic materials. Feedstock that can be used to nourish persons or animals indeed has social implications and impact. Thus, it is important to further develop the methodologies that allow the obtention of BioPE from lignocellulosic sources such as agroforestry waste [36].

Natural fibers are more usually used as reinforcement for polymers, including abaca, kenaf, hemp, flax, ramie, jute, and bamboo [7,33,37,38]. These fibers show intrinsic tensile strengths ranging from 220 to 1500 MPa. It must be taken into account that E glass fibers and S glass fibers have 3800 and 45,810 MPa tensile strengths, respectively [13,14]. Thus, the strengthening ability of glass fiber per mass unit is higher than that of natural fibers. In the case of Young's modulus, natural fibers show moduli in the range from 12 to 128 GPa, and the moduli of glass fibers range from 73 to 85 GPa [13,14]. Despite the differences between the intrinsic properties of natural fibers and glass fibers, the former has proven competitiveness compared to the latter. Abaca fibers, with tensile strengths ranging from 400 to 980 MPa, and Young's moduli, tested from 12 to 42 GPa, depending on their precedence and treatments are reinforcements that are widely used and studied in the literature because some authors refer to such fibers as the strongest of natural fibers, exhibiting high resistance to decomposition under salt water and better tensile properties than manmade fibers such as nylon or rayon [37]. The main provider of abaca fibers is the Philippines, which already established commercialization circuits of abaca fibers for paper pulp or cordage. Moreover, abaca-fiber-reinforced composites showed tensile strength ranging from 70 to 365 MPa [13,14]. These values depend noticeably on the percentage of

fiber, the matrix, the morphology of the fibers, especially its aspect ratio (ratio between the length and diameter), and the orientation of the fibers against loads.

Natural-fiber-reinforced biopolymers have grown in importance in the literature in the last few years. The substitution of oil-based matrices for natural-fiber-reinforced composites is the expected evolution towards more sustainable materials. BioPE has called the attention of several researchers. Garcia-Garcia et al. obtained biocomposites from BioPE and peanut shells [39]. They used 3 wt.% of coupling agents to increase the strength of the interface, but their composites showed tensile strengths lower than those of the matrix. On the other hand, Young's and flexural moduli, as well as the flexural strength of the composites, increased regarding the matrix. The authors centered their work around the effect of the coupling agents but did not experiment with variable coupling agent percentages. Bazan et al. evaluated the tensile properties of a BioPE reinforced with wood flour, coconut fibers, or basalt fibers, preparing coupled and uncoupled composites [40]. In this case, the percentages of reinforcement were 6 and 12 wt.%. The authors found little impact of the reinforcements for uncoupled composites but a positive correlation between fiber content and tensile properties for the coupled composites. Coupled composites exhibited tensile strength higher than that of basalt fiber-reinforced composites. The authors used some micromechanical models to preview the properties of the composites, finding that the properties previewed by the models noticeably overrated or underrated experimental values. In another research, Bazan et al. evaluated the mechanical thermal and aging properties of wood fiber, flax, coconut, and basalt fiber-reinforced BioPE [41]. Their conclusions were similar to those of the previous article, adding the decrease in mechanical properties after immersing the specimens in water studying the water uptake and reaching saturation of the samples. Serra-Parareda et al. used BioPE to evaluate barley-reinforced composites [42]. The authors used 6 wt.% of coupling agent and found a relation between coupling agent content and tensile strength. The authors used the Kelly and Tyson equation to evaluate the strength of the interface [43]. The interface was rated as strong, and tensile strength was positively correlated with the percentage of barley fibers. Aguado et al. evaluated the tensile properties of rapeseed-fiber-reinforced BioPE [44]. The authors treated the fibers under different conditions, using a mill, a mechanical treatment, and a thermomechanical treatment. These treatments affected the yield of the raw material and changed slightly the chemical composition of the fibers and their morphology. The authors found that the treatments had a noticeable effect on the mechanical properties of the composites and the morphology of the fibers. While the thermomechanical treatment returned better properties than the mechanical treatment, the slight differences were difficult to justify in comparison to the yield of both processes. The authors evaluated the strength of the interface with the Kelly and Tyson equation, finding that the use of 6 wt.% of coupling agents created a strong interface. Tarres et al. evaluated the evolution of Young's modulus of corn-stover-reinforced BioPE [45]. The researchers found a positive correlation between coupling agent content and reinforcement content over the mechanical properties of the composite. The authors also evaluated the mean orientation angle of the reinforcements, showing that the orientation was not random. Almeida Barbalho et al. evaluated sugar-cane- and curaua-reinforced BioPE composites [46]. The researchers stated the importance of fiber treatment and the use of coupling agents to obtain a strong interface. The authors of the present work studied the intrinsic mechanical properties of abaca fibers by single fiber test, obtaining a maximum intrinsic tensile strength of 589 MPa, well inside the values published in the literature [47]. In another study, the authors evaluated the evolution of Young's modulus of abaca-fiber-reinforced BioPE against reinforcement content [48]. They found a positive correlation between the percentage of reinforcement and the stiffness of the composites. They could not find a correlation between coupling agent content and stiffness.

The literature points out the value of totally bio-based composites and evaluates their costs, environmental impact, and thermal and mechanical properties. To date, the number of publications devoted to totally bio-based composites is lower than that of

natural-fiber-reinforced oil-derived matrices, but it is growing. Revised literature shows the positive correlation between natural fiber contents and mechanical properties, as well as the importance of a strong interface. Nonetheless, authors use only a micromechanical model to evaluate such interface strength. In this paper, the authors evaluate the tensile properties of coupled and uncoupled abaca-fiber-reinforced BioPE composites. The authors compare these mechanical properties with those of glass-fiber-reinforced HDPE materials. Finally, the authors propose four methods to evaluate the strength of the interface based on a modified rule of mixtures [49,50], the evaluation of the length and interface factor [51], the Kelly and Tyson equation [43] with the solution proposed by Bowyer and Bader [52], and the Kelly and Tyson equation. The authors discuss the limitations of the methods and the different interpretations in the cases of contradictory results.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

The main composites were prepared with a bio-based polyethylene (BioPE) matrix SHA7260 kindly supplied by Braskem (Sao Paulo, Brazil). These composites were reinforced with abaca fibers (AF) provided by CELESA (Tortosa, Spain). Abaca strands were received and cut at 700 mm, manually cut to 100 mm and then chopped to 5 mm in a mill. Then, the strands passed through a hammer mill equipped with a 6 mm screen. The fibers were characterized in a previous work and contained 72.7% of cellulose, 14.6% of hemicellulose, 8.9% of lignin, 2.9% of extractives, and 0.9% of ashes [47]. The density of the AF and BioPE was 1.45 g/cm³ and 0.95 g/cm³, respectively.

A Fusabond[®] MB100D 0.9% coupling agent based on polyethylene functionalized with maleic acid (MAPE), commercialized by DuPont (Wilmington, DE, USA), was used to increase the compatibility between the matrix and AF and obtain stronger interfaces.

To compare the mechanical properties of bio-based composites with glass-fiber (GF)-reinforced oil-based composites, a second batch of materials was prepared using an HDPE 5226EA INEOS matrix provided by Suministros Plásticos Europeos (Barcelona, Spain) with a density of 0.95 g/cm³. This matrix was reinforced with E glass fibers by Vetrotex (Chamberly Cedex, France) that was provided by Maben, S. L. (Banyoles, Spain). These fibers showed an average length of 3.3 mm before mixing or mold injection and a density of 2.45 g/cm³. A sizing agent was added to increase its compatibility with the matrix.

2.2. Composite Fabrication

BioPE, abaca fibers, and MAPE were mixed in an intensive G5S Gelimat kinetic mixer by Draiswerke (Mahaw, NJ, USA). The phases were mixed in the equipment for 2 min at 3000 rpm until a 190 °C discharge temperature was obtained. The blends were discharged from the kinetic mixer, cooled down, and pelletized in a hammer mill to 5 mm particles, able to be mold-injected. Composites with a 30 wt.% AF and 0, 2, 4, 6, 8, and 10 wt.% MAPE contents were prepared to evaluate the impact of the coupling agent on the tensile properties of the composites. Previous studies show that the percentage of coupling agent that returns higher tensile strength is similar for different percentages of reinforcement [53,54]. The authors conducted the study for a 30 wt.% AF content because this percentage has been used previously, and because it returns the coupling agent contents applicable to percentages of reinforcement in the range from 10 to 50 wt.% [53]. Once it was established that 8 wt.% of MAPE returned the highest tensile strength, composites with this MAPE content and 20, 40, and 50 wt.% AF were prepared.

HDPE composites, reinforced with 10, 20, and 30 wt.% GF contents were prepared in a Brabender[®] plastograph internal mixing machine. The equipment worked at 20 rpm for 10 min at a temperature of 180 °C. Obtained blends were cooled down and pelletized.

The authors used different equipment to prepare AF- and GF-based composites because the Gelimat Kinetic mixer subjects the reinforcements to attrition that results in fiber shortening. While the shortening is acceptable for natural fibers, it is not so for AF. Brabender[®] plastograf allowed a milder treatment that minimized such fiber shortening.

The evaluation of the fiber volume fraction was obtained from the following equation:

$$V^F = \frac{w^F \cdot \rho^F}{w^m \cdot \rho^F - w^F \cdot \rho^m}, \quad (1)$$

where V^F is the fiber volume fraction, w^F and w^m are the mass fractions of reinforcement and matrix, respectively, and ρ^F and ρ^m are the densities of the reinforcement and the matrix, respectively.

2.3. Dog Bone Specimen Obtention and Tensile Test of the Specimens

All residual humidity was eliminated from the pellets by storing them in a stove at 80 °C 24 h before their mold injection. Dry pellets were mold-injected in a steel mold with cavities corresponding to ASTM D638 tensile (dog bone) specimens. The equipment was a Meteor 40 by Mateu and Sole (Barcelona, Spain). The machine was operated to reach 190 °C in the nozzle and 175 to 180 °C in the barrel. All temperatures were carefully monitored to prevent overheating that can affect the structure of the lignocellulosic reinforcements. The filling pressure was 117.7 bar, and maintaining pressure was 24.5 bar. At least ten specimens of any of the formulated composites were obtained. The mold was maintained at 70 °C. This temperature favors the crystallization of the matrix. Cooling down inside the mold lasted around 30 s.

Specimens were stored in a conditioning chamber at 23 °C and 50% relative humidity for 48 h before their tensile testing. The specimens were tensile tested under STM D638 specifications in an Instron® 1122 Universal testing machine. This equipment was acquired from Metrotec, S.A (Barcelona, Spain). The machine has a 5 kN load cell and is operated at a 2 mm/min speed. The tensile properties are the mean experimental values were obtained from 5 specimens for any of the composite formulations.

2.4. Specimen 3D Model and Injection Molding Simulation

A 3D model of the tensile specimen was obtained with the CAD software SolidWorks® by Dassault Systemes (Aachen, Germany). The model was parametrized using the measures defined by ASTM D638.

The injection molding of the specimen was simulated using the simulation add-on SolidWorks® Plastics which simulated the composite flow inside the mold and the speed of the injection front. The injection molding gate was situated in the base of the specimen, and the rest of the injection parameters used to obtain the physical specimens were used in the simulation.

2.5. Morphological Analysis of the Reinforcements

The morphology of the fibers was analyzed with a MorFI Compact morphological analyzer by Techpap SAS (Gières, France). The fibers are introduced in an aqueous solution in the equipment that tests the length and width of 30,000 fibers. The equipment evaluates the mean and weighted length and the diameter of the fibers. The fibers are extracted from the matrix by solubilization of small pieces of composite in a Soxhlet apparatus. The solvent is decahydronaphthalene. The extraction process is operated for 24 h.

3. Results and Discussion

3.1. Experimental Results

The BioPE matrix used to obtain the composites has a tensile strength of 18.41 ± 0.07 MPa, a Young's Modulus of 1.13 ± 0.05 Gpa, and a strain at the maximum strength of $8.61 \pm 0.15\%$. Tensile strength (σ_t^c) and strain at the break (ϵ_t^c) of abaca-fiber-reinforced BioPE composites were impacted by the percentage of reinforcement and by the strength of the interface between the reinforcement and the matrix (Table 1). In the table, V^F is the reinforcement volume fraction and E_t^c is the Young's modulus of the composites. In the manuscript, the authors use superscript m to refer to the properties of the matrix, F for the reinforcement,

and C for the composite. Mechanical properties show subscript t to signal that they are referring to tensile properties.

Table 1. Tensile strength, Young’s modulus, and strain at the break of abaca-fiber-reinforced BioPE composites against reinforcement content and coupling agent dosage.

AF Content (%)	MAPE Content (%)	v^F	σ_t^C (MPa)	E_t^C (GPa)	ϵ_t^C (%)
20	8	0.141	26.64 ± 0.24 ^a	3.25 ± 0.03 ^a	6.10 ± 0.29 ^a
30	0	0.219	22.46 ± 0.54 ^b	3.47 ± 0.02 ^b	3.18 ± 0.25 ^{bc}
	2		24.97 ± 0.26 ^c	3.50 ± 0.06 ^{bc}	3.24 ± 0.26 ^{bc}
	4		28.56 ± 0.70 ^d	3.28 ± 0.02 ^{cd}	3.72 ± 0.27 ^{cd}
	6		31.52 ± 0.23 ^{ef}	3.74 ± 0.01 ^{ef}	4.53 ± 0.30 ^{de}
	8		33.85 ± 0.77 ^h	3.76 ± 0.04 ^f	4.86 ± 0.20 ^e
	10		32.56 ± 0.36 ^{fg}	3.64 ± 0.04 ^{ce}	4.96 ± 0.21 ^e
40	8	0.304	42.51 ± 0.45 ⁱ	5.06 ± 0.01 ^g	3.82 ± 0.26 ^f
50	8	0.396	47.73 ± 0.27 ^j	6.44 ± 0.11 ^h	2.70 ± 0.13 ^g

Different letters a, b, c, d, e, f, g, h, i, and j represent the statistical difference (ANOVA, $p < 0.05$) between the properties of the materials.

On the one hand, the use of a coupling agent increased noticeably the tensile strength of the composites reinforced with 30 wt.% of AF. Composites without coupling agents increased the tensile strength of the matrix by 18%. This is an indication of the strengthening capabilities of abaca fibers as a BioPE reinforcement. Due to the different nature of polyolefin and natural fibers, the former being hydrophobic and the latter hydrophilic, composite materials mixing these phases usually show poor interfaces that do not provide good transmission of shear forces [55]. As a result, some natural-fiber-reinforced polyolefins show decreases in their tensile strength against fiber contents [56]. To address this issue, the use of compatibilizers that increase the chemical reactivity of the fiber surface can be used to increase the strength of the interface. In the case of abaca-fiber-reinforced BioPE, the effect of the coupling agent is noticeable (Table 1). The tensile strength of the composites increased noticeably with the percentage of coupling agent, showing a local maximum for an 8 wt.% MAPE content. In this case, the composite increased the tensile strength of the matrix by 45.6%. Thus, it might be assumed that the main reason for such an increase is the strengthening of the interface, evolving from a weak to a strong interface. The differences between the strengths of the composites with MAPE contents, from 0 to 8 wt.%, are statistically relevant as found from the ANOVA analysis. Table 1 shows that the effect of the coupling agent is neither constant nor linear, and increasing the percentage of MAPE from 8 to 10 wt.% resulted in a relative decrease in the tensile strength of the composite. The effect of 6 and 10 wt.% of MAPE on tensile strength is statistically similar. This can be caused by self-entanglement of the MAPE, decreasing the relative capacity of MAPE to create chemical bonds with the fiber surface [57]. The experimental data were used to establish an 8 wt.% MAPE content as the percentage of the coupling agent to use to obtain strong interfaces and thus maximize the tensile strength of the obtained composites. The impact of abaca fiber content can be observed in Table 1. The tensile strength of the composites at a 20, 40, and 50 wt.% abaca fiber content with an 8 wt.% MAPE increased with the reinforcement content. Compared with the matrix, these composites increased by 30.8%, 56.7%, and 61.4% of their tensile strength, respectively. The tensile strength of the composites with abaca fiber contents in the range from 20 to 40 wt.% evolved linearly against fiber volume fractions. The composite with a 50 wt.% abaca fiber content deviated from this linear behavior and returned values slightly lower than those previewed by a linear evolution. The percentage of the coupling agent is linked to the abaca fiber content, and thus increases with such content. Then, composites with 50 wt.% abaca contents could require less MAPE to optimize their contribution to obtain a strong interface while preventing self-interactions. The literature shows that the content of the coupling agent can

be decreased when increasing the reinforcement contents to maximize the tensile strength of such materials [54]. Thus, after analyzing the results, it seems that the strength of the interface increased due to the use of the coupling agent, a strong interface was obtained by adding 8 wt.% of MAPE to the composites, and, finally, that the contribution of the reinforcements was not constant and decreased when its content increased.

Young's modulus only changed slightly with MAPE content, and the evolution of such modulus against such content did not follow any pattern. The literature agrees on the residual impact of the strength of the interface over Young's modulus of the composites in some cases [58,59]. On the other hand, Young's modulus changed noticeably with abaca fiber contents and evolved linearly with the volume fraction of reinforcement. Regarding the composites that added an 8 wt.% MAPE, their Young's moduli increased by 2.88, 3.33, 4.48, and 5.70 times compared to that of the matrix. After analyzing the results, in the case of abaca fibers as a BioPE reinforcement, the strength of the interface showed little impact over Young's moduli of the composite materials.

Regarding the strain at the break of the materials, it is impacted by the presence and dosage of the coupling agent and by the percentage of reinforcement. The mechanism affecting both factors is different. Adding a more fragile phase to a composite increases its brittleness and decreases the amount of deformation that the material can sustain without breaking. BioPE breaks under ductile fracture before an extensive deformation and the creation of a neck in the specimen. Therefore, the authors use the strain at maximum strength to characterize the material. As soon as abaca fibers are added to the composites, the breaking mechanism changes to brittle fracture characterized by crack creation and growth [60]. The increase in the strain at the break when the coupling agent percentage increases occurs due to the definition of Young's modulus as the ratio between the tensile strength and the strain. Then, if Young's modulus remains similar and the tensile strength increases, the breaking strain must increase to maintain the ratio. Meanwhile, the addition of reinforcements to a composite has a direct impact on its tensile strength, and Young's modulus negatively impacts its capability to deform without breaking. In this case, the presence of a coupling agent increases the capabilities to deform without breaking and expands the usability of such materials. ANOVA analysis of the results shows that the impact of MAPE over the strain at the break differentiates between MAPE contents from 0 to 4 wt.% and 6 to 10 wt.%. In these MAPE content ranges, the impact of the coupling agent over the strain at the break cannot be considered statistically relevant. Another aspect affected by the maximum deformation of the composite materials is the contribution of the matrix to the strength of the composite. The higher the deformation, the higher the contribution of the matrix and the exploitation of its strengthening capabilities.

The main competitors of natural-fiber-reinforced biopolymers are glass-fiber-reinforced polyolefins. Table 2 shows the tensile properties of HDPE reinforced with glass fiber. The HDPE used for the composites exhibited a tensile strength of 14.1 ± 0.4 MPa, Young's modulus of 0.85 ± 0.11 GPa, and a strain at a maximum strength of $11.1 \pm 0.3\%$.

Table 2. Tensile strength, Young's modulus, and strain at the break of glass-fiber-reinforced HDPE composites against reinforcement content.

GF Content (%)	V _F	σ_t^C (MPa)	E_t^C (GPa)	ϵ_t^C (%)
10	0.041	23.8 ± 0.21	1.63 ± 0.01	5.1 ± 0.14
20	0.088	31.6 ± 0.36	2.78 ± 0.01	4.6 ± 0.08
30	0.143	41.7 ± 0.44	4.10 ± 0.01	4.3 ± 0.12

The results show a high impact of GF contents on the tensile properties of the composites. Only 10 wt.% of GF increased 66.9% the tensile strength of the matrix, and with a 30 wt.% GF content, the increase was 195.7%. In the case of Young's modulus, the increases were 91.8%, 227.1% and 382.3% for the composites adding 10, 20, and 30 wt.%

GF. Thus, GF shows high strengthening and stiffening capabilities, and at a low content can increase noticeably the mechanical properties of the matrix. Nonetheless, it is difficult to prepare GF-based composites with contents superior to 30 wt.%, because due to the attrition phenomena during composite preparation, GF tends to decrease its length, and this phenomenon increases with GF content.

It can be seen that GF is more efficient as a strengthening constituent than abaca fibers. To obtain similar tensile strengths, the wt.% of AF must be 10% superior to that of GF (Figure 1). In any case, this can be seen as an advantage for AF-reinforced composites. On the one hand, AF is much cheaper than BioPE, and increasing the size of this phase allows for cheapening the BioPE-based composites and cutting back the economic advantage of HDPE compared to BioPE. On the other hand, the results show that AF-reinforced BioPE composites can reach mechanical competitiveness compared to GF-reinforced HDPE. In the case of Young’s modulus, the comparative is very similar to tensile strength, and while GF-based composites at the same reinforcement contents show higher Young’s moduli, AF-reinforced BioPE reaches similar Young’s modulus when the reinforcement wt.% is increased by 10%. Tensile properties of semi-oriented short-fiber-reinforced composites are impacted by the percentages of the phases and their intrinsic properties, the nature of these phases and thus their compatibility, the aspect ratio of the reinforcements, the relative orientation of the fibers against the loads, and the strength of the interface. All the composites are made in the same mold and equipment, and thus similar mean orientations are expected. Regarding the length of the fibers, such property is much more prone to change than the diameter due to fiber shortening during composite mixing. Data regarding the variation of such length are added in the next section. One of the main differences between natural fibers and glass fibers is the difficulty to obtain strong interfaces with polyolefin. Thus, to evaluate the weight of the strength of the interface on the final tensile properties of the composite, the authors use several micromechanical models to determine the contribution of the phases.

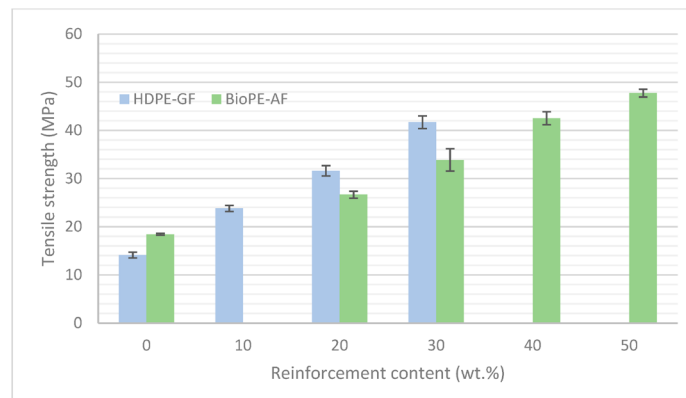


Figure 1. Comparison between the tensile strengths of AF-reinforced BioPE and GF-reinforced HDPE regarding reinforcement contents.

3.2. Micromechanical Modeling

The first model that was used to evaluate the contribution of the phases was a modified rule of mixtures [51]:

$$\sigma_t^C = f_c \sigma_t^F V^F + (1 - V^F) \sigma_t^{m*} \tag{2}$$

In the equation, the composite’s tensile strength, the fiber’s intrinsic tensile strength, and the matrix’s contribution are identified with σ_t^C , σ_t^F , and σ_t^{m*} , respectively. The volume

fraction of reinforcement is annotated as V^F , and the volume fraction of the matrix is supposed to be $(1 - V^F)$, assuming no porosity in the composite. A coupling factor (f_c) is introduced in the equation to take into account the strength of the interface, and the impact of the mean length and orientation of the reinforcements concerning the loads. This coupling factor does not appear in some rules of mixtures but is used in the case of aligned fibers. This can be misinterpreted as the mean orientation of the fibers having the highest impact on the contribution of such fibers on the tensile strength of the composite. While the mean orientation has a huge impact on the tensile properties of a semi-aligned short-fiber-reinforced composite, the role of the morphology of the reinforcements and the strength of the interface cannot be discarded. The coupling factor can be obtained by multiplying an orientation factor (χ_1) by a length and interface factor (χ_2), $f_c = \chi_1\chi_2$ [51]. The use of Equation (2) to preview the tensile strength of a composite has some limitations. On the one hand, the contribution of the matrix (σ_t^{m*}) is linked to the strain at the break of the composite, because it is the strain of the matrix in its stress–strain curve, corresponding to the strain at the break of the composite. Some authors suggest using the tensile strength of the matrix, assuming that the obtained tensile strength of the composite will be overestimated [51]. On the other hand, the contribution of the fibers is $f_c\sigma_t^F$, and this implies knowing two variables. The intrinsic tensile strength of the fibers can be measured by a single fiber tensile test, but the fibers can change their structure when they are mold-injected with the matrix and its tensile properties can change. As an example, some natural fibers have a lumen that collapse during composite preparation and specimen mold injection. Additionally, natural fibers tend to show a large scatter on their mechanical properties. Moreover, some authors accept that there are significant changes between mechanical properties measured from the fibers and the same properties calculated by using micromechanical models [61]. Moreover, the coupling factor allows estimating the strength of the interface, and the literature shows that semi-aligned short-fiber-reinforced composites with strong interfaces exhibit coupling factors ranging from 0.18 to 0.20 [62]. Therefore, the experimental values obtained for the tensile properties (Table 1) can be used to obtain the contribution of the reinforcement understood as $f_c\sigma_t^F$. Afterward, coupling factors ranging from 0.18 to 0.20 can be hypothesized for the coupled composites that show the highest tensile strengths to back-calculate a theoretical intrinsic tensile strength for the abaca fibers. Table 3 shows the contribution of the fibers, the theoretical intrinsic tensile strength of abaca fibers for the composites that added 8 wt.% of MAPE, the contribution of the matrix, and the theoretical coupling factor belonging to all the composite materials.

Table 3. Parameters used to model the micromechanics of BioPE composites reinforced with AF.

AF Content (wt.%)	MAPE Content (wt.%)	σ_t^{m*} (MPa)	$f_c\sigma_t^F$ (MPa)	$\sigma_t^{F(1)}$ (MPa)	f_c
20	8	16.81	86.53	480.7–432.6	0.18–0.20
	0	15.12	48.64		0.09–0.10
30	2	15.21	59.78	541.3–487.2	0.11–0.12
	4	15.87	73.82		0.14–0.15
	6	16.49	85.12		0.16–0.17
	8	16.02	97.44		0.18–0.20
	10	16.11	91.22		0.17–0.19
40	8	14.87	105.79	587.7–528.9	0.18–0.20
50	8	12.91	100.84	560.2–504.2	0.18–0.20

⁽¹⁾ The values were obtained from Equation (1) with coupling factor values between 0.18 and 0.20.

The contribution of the matrix was obtained from its stress–strain curve. To be able to obtain the values, the curve was fitted to the following equation:

$$\sigma_t^{M*} = 0.0007(\epsilon_t^C)^5 - 0.0238(\epsilon_t^C)^4 + 0.3066(\epsilon_t^C)^3 - 2.1009(\epsilon_t^C)^2 + 8.5519\epsilon_t^C + 0.2685. \quad (3)$$

The contribution of the abaca fibers to the tensile strength of the composite was increasing with the percentage of MAPE until 8 wt.% was reached, then decreased. This is an indication of the increase in the strength of the interface and good exploitation of the strengthening capabilities of the fibers. The value also increased when the percentage of reinforcement increased up to 40 wt.%; then, there was a slight decrease in the composite reinforced with 50 wt.% of AF. This can be explained by the increasing difficulty to achieve a good dispersion of the fibers when their percentage increases.

The intrinsic tensile strength of AF obtained with the experimental values, Equation (2), and supposing coupling factors ranging from 0.18 to 0.20 showed a positive correlation with reinforcement contents in the range from 20 to 40 wt.% (Table 3). This increase in the tensile strength of the fibers is to be expected, because when it increases, the energy needed to prepare the composite increases, and the fibers tend to decrease in length. Then, purely by a decreasing the probability of finding a defect in the fiber when this fiber becomes shorter, its strength increases. Moreover, the obtained intrinsic tensile strengths of abaca fibers are inside the values reported in the literature [13,14]. The theoretical intrinsic strength of the fibers decreased for the composite with 50 wt.% of AF, indicating that its coupling factor is lower than that of the other composites.

The theoretical coupling factors for the composites at different MAPE contents were evaluated using the intrinsic tensile strength found for the composite at 8 wt.% MAPE. These coupling factors showed a positive correlation with the percentage of MAPE up to 8 wt.%; then, a slight decrease was observed. Since the constituents of the composite are the same for the 30 wt.% AF-reinforced composites, it can be assumed that the changes can be attributed to the increase in the strength of the interface because the morphology and mean orientation of the fibers are expected to be similar.

Figure 2 shows the evolution of the contribution of the fibers against their volume fraction.

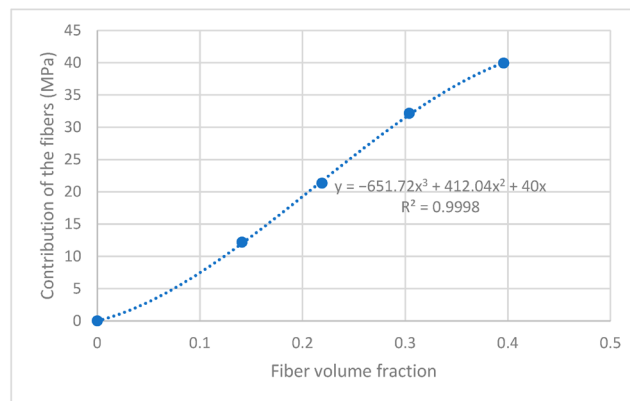


Figure 2. Contribution of the fibers to the tensile strength of the composite against fiber volume fraction.

The contribution of the fibers is obtained from Equation (2) as $\sigma_t^C - (1 - V^F)\sigma_t^{m*} = f_c \sigma_t^F V^F$ to evaluate the contribution as a function of the fiber volume fraction. The contribution increases with fiber volume fraction almost linearly. Nonetheless, the best fit is found with an S-curve. This curve indicates, on the one hand, the possible existence of a critical fiber volume fraction [63]. Below this critical volume fraction, the strength of the composite is expected to decrease concerning the matrix. Then, the curve shows a quasi-linear zone for AF percentages in the range of 20 to 40 wt.%. Higher fiber volume fractions decrease the contribution of the reinforcements to the tensile strength of the matrix. This can be caused by a non-optimal dispersion of the reinforcements, an incorrect dosage of a coupling agent

resulting in self-entanglements of such coupling agent, or the existence of a superior critical fiber volume fraction that limits the functional amount of reinforcement.

The modified rule of mixtures was used to obtain an indication of the strength of the interface and its evolution against coupling agent and reinforcement contents. Nonetheless, the equation showed two unknowns, the coupling factor and the intrinsic tensile strength of abaca fibers. The authors used more refined micromechanical models to validate their findings.

Based on a Cox shear lag model that uses the length and interface factor (χ_2), the literature shows that such a factor can be obtained from the following equation [51]:

$$\chi_2 = 1 - \frac{\tanh\left(\frac{\beta x L_F}{2}\right)}{\frac{\beta x L_F}{2}} \quad (4)$$

In the equation, L_F is the mean length of the fibers (Table 4) and β can be obtained with the following equation:

$$\beta = \frac{2}{D_F} \sqrt{\frac{2G_M}{E_t^F \times \ln\left(\frac{P_F}{V_F}\right)}} \quad (5)$$

where P_F is a fiber packing factor that equals pi for square packing and D_F the mean diameter of the fiber, in this case, 19.5 μm . G_M is the shear modulus of the matrix, approximated using the following equation:

$$G_M = \frac{E_t^M}{2(\nu + 1)} \quad (6)$$

Table 4. Length and interface factors obtained for the composites adding 8 wt.% of coupling agent.

AF Content (wt.%)	χ_2	L_F (μm)	f_c^1	f_c^2	f_c^3
20	0.598	567.6	0.150	0.179	0.209
30	0.603	532.4	0.150	0.181	0.211
40	0.603	498.3	0.151	0.181	0.211
50	0.608	475.5	0.152	0.182	0.212

¹ $\chi_1 = 0.25$, ² $\chi_1 = 0.30$, ³ $\chi_1 = 0.35$.

In the equation, ν is the Poisson's ratio of the matrix with a value of 0.45 [64].

The intrinsic Young's modulus of the matrix was obtained with Hirsch's model in previous research, with a mean value of 33.1 GPa.

After using the mentioned equations, the length and interface factors for the fibers with AF contents are shown in Table 4. In the table, f_c^1 , f_c^2 , and f_c^3 correspond to 0.25, 0.3, and 0.35 values for χ_1 .

The values obtained for the length and interface factor with a mean value of 0.603 are in line with the values that can be found in the literature for other natural-fiber-reinforced polyolefins. Thus, the obtained values are accepted as plausible [62].

Short-fiber-reinforced composites, when mold-injected, show a non-random orientation. These materials show three orientation zones: the skin, the shell, and the core, where the skin is the zone in contact with the mold and the core is the central region [65]. The shell is the transition area between the skin and the shell. When a composite is mold-injected, its velocity at the skin is lower than that in the core due to the friction phenomena that occur in this zone. At the same time, the fibers tend to align in the skin with the direction of the shear loads that coincide with the direction of the advancing composite. In the case of a standard specimen, the fiber is aligned with the tensile loads. In the core region, the fibers tend to show a more random orientation. The shell region shows a semi-orientation as it is the interface between the skin and core regions [66,67]. Figure 3 shows the speed of a BioPE when it is mold-injected in the shape of a dog bone specimen. The direction of

the fluid is marked by the vectors. The color of each vector indicates the forward speed, according to the color code of the same figure.

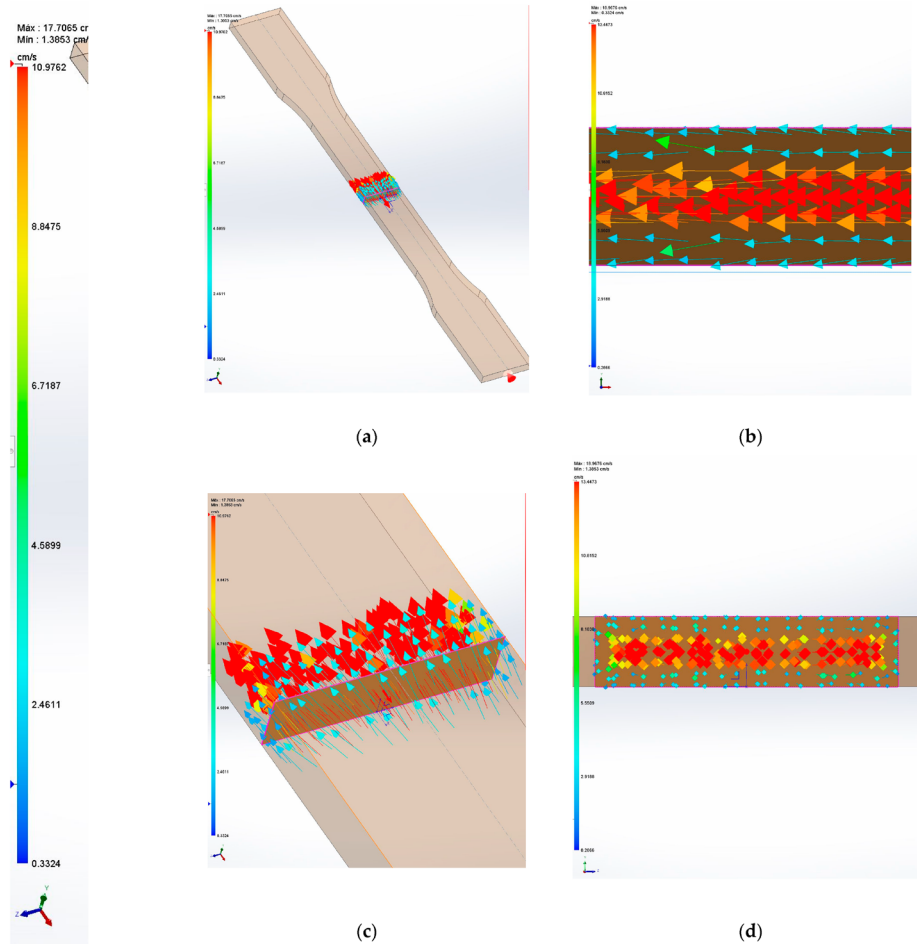


Figure 3. Simulation of the speed of the polymer during mold injection: (a) Isometric view of a dog bone specimen with the position of the injection point; (b) Longitudinal section of the specimen; (c) Isometric detail of a transversal section; (d) Detail of the transversal section.

It can be observed that the velocity of the composite in contact with the mold (blue arrows) is lower than the speed of the core region (red arrows) with a rate of 4.6, which is in line with the literature for highly filled composites with a rate of 4.5 [68]. The resulting semi-orientation of the fibers directly impacts the properties of the composite. The higher the orientation, the higher the contribution of the fibers. Random-oriented composites have orientation angles of around 0.2 [69]. The literature shows that dog bone specimens obtained by mold-injecting short-fiber-reinforced composites show a semi-orientation due to the alignment of the fibers in the skin and shell region and tend to return orientation

factors in the range from 0.25 to 0.35 [53]. The higher the value, the thicker the skin and shell regions. The thickness of these regions is known to be positively correlated with the length of the fiber and negatively correlated with the percentage of fibers [67]. Table 4 shows the coupling factors corresponding to the calculated length and interface factors and orientation factors with values of 0.25, 0.30, and 0.35.

The coupling factors obtained with an orientation factor equal to 0.30 with an average value of 0.18 agree with the values obtained from the modified rule of mixtures and an expected strong interface. The other values returned coupling factors lower or higher than expected. This second approach corroborates the strength of the obtained interface.

Another model that can be used is the Kelly and Tyson equation:

$$\sigma_t^C = \chi_1 \left[\sum_{l=0}^{l=l_c} \left[\frac{\tau \cdot l \cdot V_l^F}{D_F} \right] + \sum_{l=l_c}^{\infty} \left[\sigma_t^F \cdot V_l^F \cdot \left(1 - \frac{\sigma_t^F \cdot D_F}{4 \cdot \tau \cdot l} \right) \right] \right] + (1 - V^F) \cdot \sigma_t^{m*} \quad (7)$$

In the equation, τ in the interfacial shear strength that evaluates the ability of the interface to convey loads from the matrix to the fiber surface. The highest load coincides with the shear strength of the matrix. The length of the fibers is evaluated differently depending on whether such fiber is subcritical or supercritical. For a fiber to be supercritical, its length must be sufficient to accumulate the loads that equal its tensile strength and then break. Thus, the supercritical fiber failure mechanism is breakage. Subcritical fibers do not break as their length does not allow accumulating enough loads, and their failure mechanism is slippage or fiber pull-out [70,71].

The critical length is defined by the following equation:

$$l_C = \frac{\sigma_t^F D_F}{2\tau} \quad (8)$$

The stronger the fiber, the longer the critical length, and the stronger the interface, the shorter the critical length. The diameter increases the area of the section of the fiber as well as the area of the surface of the fiber where the shear loads are transmitted from the matrix to the fiber. Nonetheless, the area of the section is related to the square of the diameter while the area of the fiber surface is determined by the diameter. Thus, the larger the diameter, the higher the critical length. Then, Equation (7) determined the contributions of subcritical fibers (X'), supercritical fibers (Y'), and the matrix (Z); it can be written as $\sigma_t^C = \chi_1(X' + Y') + Z$.

In its original shape, Kelly and Tyson equation shows three unknowns, the orientation factor (χ_1), the interfacial strength (τ), and the intrinsic tensile strength of the reinforcements (σ_t^F). Anyhow, Bowyer and Bader proposed a method to solve the Kelly and Tyson model. This solution is based on assuming that all the phases are exposed to the same deformations, that $\sigma = E\varepsilon$, and thus that the contribution of the fiber at any strain is $\sigma_t^F = E_t^F \varepsilon_t^F = E_t^F \varepsilon_t^C$. Then, the proposed solution uses two strain points between 0 and the strain at the break of the composite and allows computing the orientation factor and the interfacial shear strength using numerical methods such as the bisection method.

Bowyer and Bader's solution assumptions are difficult to accomplish with natural-fiber-reinforced composites because the elastic regions of their stress-strain curves are difficult to identify. Moreover, the solution is highly sensitive to small changes in the experimental values and can return a solution, but this solution can contradict the literature. In this case, the authors obtained the solutions shown in Table 5. Figure 4 shows the stress-strain curves of the composite materials.

While the orientation factors keep inside the 0.25 to 0.35 expected range (mean orientation angles (α) from 45.0° to 39.7°, taking into account that $\chi_1 = \cos^4(\alpha)$), the rest of the micromechanical parameters are not expected. Nonetheless, a more homogeneous orientation factor is to be anticipated, because the variations in length (Table 4) are not so significant. Moreover, the larger the fibers, the more oriented they are expected to be; the orientation factor does not fulfill this condition and increases for the shortest fibers.

On the one hand, the interfacial shear strengths are lower than expected and are far from the previewed 10.42 MPa with von Mises Criteria ($\tau = \sigma_t^M / \sqrt{3}$), except the composite with 40 wt.% of AF [71,72]. Moreover, the intrinsic tensile strengths for AF obtained with the Kelly and Tyson equation from the orientation factors and interfacial tensile strengths computed by Bowyer and Bader's solution are high and out of the range available in the literature. Thus, the solutions provided by Bowyer and Bader were discarded. The authors solved the Kelly and Tyson equation by formulating the following hypothesis: (i) the orientation factor is 0.30 (42.3°), the value found in the literature and in the present research, and (ii) the interface is strong and in the vicinity of an optimal value, and thus the interfacial strength is obtained with von Mises Criteria.

Table 5. Experimental parameters were used to solve Kelly and Tyson equation with the solution proposed by Bowyer and Bader and obtained results.

AF Content (wt.%)	20%	30%	40%	50%
Strain level 1 analyzed (%)	2.01	1.60	1.27	0.89
Strain level 2 analyzed (%)	4.03	3.21	2.55	1.78
Composite stress at strain level 1 (MPa)	20.14	22.10	25.98	27.53
Composite stress at strain level 2 (MPa)	26.31	30.06	35.25	38.25
Matrix stress at strain level 1 (MPa)	11.10	9.69	8.32	6.42
Matrix stress at strain level 2 (MPa)	15.14	13.92	12.56	10.34
Orientation factor	0.29	0.31	0.25	0.35
Interfacial shear strength (MPa)	5.72	6.56	10.39	6.83
Critical length (µm)	1956	1835	1239	1501
Intrinsic tensile strength (MPa)	1148	1235	1321	1051

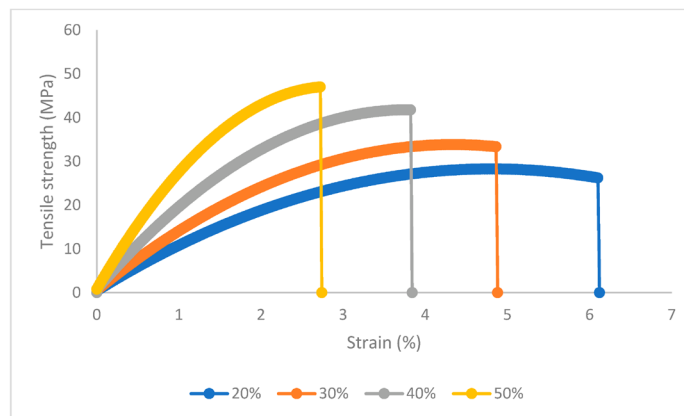


Figure 4. Stress–strain curves of the BioPE-based composite materials adding 20 to 50 wt.% AF and 8 wt.% MAPE.

The obtained intrinsic tensile strength is shown in Table 6.

The values for the intrinsic tensile strengths are inside the experimental values found in the literature, which makes them plausible. The intrinsic tensile strengths obtained with the Kelly and Tyson equation are different from the ones obtained with the modified rule of mixtures. The main difference between the two methods is that the modified rule of mixtures considers that all the fibers are equal and contribute the same to the tensile strength of the composite. The Kelly and Tyson equation distinguishes between subcritical and supercritical fibers since their contributions are distinct. Moreover, the Kelly and Tyson equation can be used from single fiber to single fiber if the data are available, or employing

percentages as performed in the present work. Figure 5 shows the contributions in the percentage of the subcritical and supercritical fibers as well as the matrix to the tensile strength of the composites.

Table 6. Intrinsic tensile strength of AF obtained from Kelly and Tyson equation.

AF Content (wt.%)	20%	30%	40%	50%
Orientation factor	0.30	0.30	0.30	0.30
Interfacial shear strength (MPa)	10.42	10.42	10.42	10.42
Critical length (μm)	425.3	583.7	772.3	736.4
Intrinsic tensile strength (MPa)	454.5	623.8	825.3	787.0
f_c	0.19	0.16	0.13	0.13

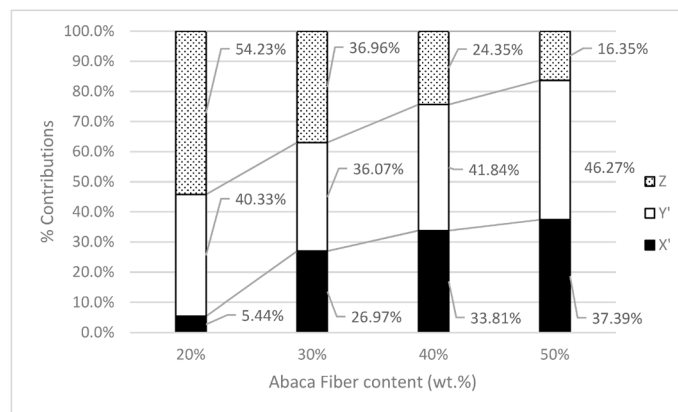


Figure 5. Contribution of the matrix (Z), the subcritical (X') and supercritical (Y') fibers to the tensile strength of the composite against fiber volume fraction.

The contribution of the matrix is negatively correlated with the increase in reinforcement. This is expected because the percentage of the matrix decreases and the strain at the break of the composite does the same. These two circumstances limit the contribution of the matrix.

The contribution of AF fibers increases from 45.8% to 86.7%, as expected due to a larger presence of this reinforcement. Nonetheless, while the contribution of supercritical fibers remains stable, in the range from 36.1% to 41.8%, the contribution of subcritical fibers increases from 5.4% to 37.4%. Thus, the mix of the contribution is not the same for all the composites. This is the main difference between the modified rule of mixtures and the Kelly and Tyson equation when the contribution of the reinforcement is evaluated, and one of the main reasons why the coupling factor computed from the intrinsic tensile strengths in Table 4 tends to decrease. These coupling agents oppose the interfacial shear strength because this parameter indicates a strong interface and the coupling factor indicates a weak one. Thus, when using micromechanical parameters obtained with some model in another model, the assumptions made with both models must be taken into account to prevent misinterpretations of the results.

The assayed models allow us to affirm that the BioPE composites reinforced with AF showed strong interfaces for 20 to 40 wt.% AF contents and a good exploitation of the strengthening capabilities of AF. The composite at a 50 wt.% AF content showed a weaker interface and lower exploitation of the strengthening capabilities of AF. This can be attributed to a MAPE dosage higher than the optimal or to an improvable dispersion of the reinforcing fibers.

4. Conclusions

The growing environmental awareness increases the importance of research on materials with enhanced environmental impact. This includes the use of renewable resources and the design of recyclable and sustainable materials. Thus, it is important to find new industry-friendly materials that exhibit mechanical and transformation properties similar to commodities but with a lower environmental impact.

The present work focuses on the research of biocomposite materials based on a BioPE reinforced with abaca fibers. The use of a BioPE, with chemical and mechanical properties similar or equal to HDPE, can eliminate some market entry barriers for the industry. Nonetheless, its cost, higher than that of HDPE, can be a drawback. Here, the use of abaca fibers has two missions. On the one hand, these fibers acting as reinforcement allows obtaining composite materials with mechanical properties similar to those of glass-fiber-reinforced HDPE. On the other hand, the use of a reinforcement that is cheaper than the matrix reduces the cost of the composites. The authors have successfully mold-injected a composite, adding 50 wt.% of abaca fibers, occupying 39.6% of the volume of the composite and reaching mechanical properties higher than those of glass fiber composites at a 30 wt.% content. These bio-based materials can be of the interest for automotive and product design sectors.

The use of micromechanical models is a way to determine the contribution of the phases to the properties of a composite. All micromechanical models have a set of assumptions and limitations that must be determined to accept their results. In this work, the strength of the interface and the intrinsic tensile strength of abaca fibers were explored with four different approaches. The modified rule of mixtures, the length and interface factor, and the Kelly and Tyson equation returned sensible results. On the other hand, the use of Bowyer and Bader's solution to the Kelly and Tyson equation while providing a solution delivered values in contradiction with the literature. The models stated that the interface between abaca fibers and BioPE was strong when an 8 wt.% of coupling agent was added to the composites.

This paper shows the ability of fully bio-based composites to compete with oil-based composite commodities. Moreover, a bio-based high-density polyethylene with chemical and mechanical properties similar or equal to commercial oil-based HDPE can overcome some industry entry barriers that complicate the application of other, less known bio-based polymers. Moreover, adding a natural-fiber reinforcement helps enhance the mechanical properties to the level of GF-reinforced polyolefin and diminishes the cost of the bio-based polymer.

Author Contributions: Conceptualisation, F.S., P.M. and Q.T.; methodology, F.X.E.; formal analysis, F.S.; investigation, F.S.; writing—original draft preparation, F.S.; writing—review and editing, F.X.E.; visualization, F.J.; supervision, M.D.-A. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: The authors wish to acknowledge the financial support of the Spanish Ministry of Science and Innovation to the projects CICEP (TED2021-1310398-C33). Marc Delgado-Aguilar and Quim Tarrés are Serra Hunter fellows.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Not applicable.

Acknowledgments: The authors want to acknowledge the University of Girona for its support with research.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Das, S.C.; La Rosa, A.D.; Grammatikos, S.A. Life cycle assessment of plant fibers and their composites. In *Plant Fibers, their Composites, and Applications*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2022; pp. 457–484.
2. Walker, S.; Rothman, R. Life cycle assessment of bio-based and fossil-based plastic: A review. *J. Clean. Prod.* **2020**, *261*, 121158. [[CrossRef](#)]
3. Spierling, S.; Röttger, C.; Venkatachalam, V.; Mudersbach, M.; Herrmann, C.; Endres, H.-J. Bio-based Plastics—A Building Block for the Circular Economy? *Procedia CIRP* **2018**, *69*, 573–578. [[CrossRef](#)]
4. Milani, A.S.; Eskicioglu, C.; Robles, K.; Bujun, K.; Hosseini-Nasab, H. Multiple criteria decision making with life cycle assessment for material selection of composites. *Express Polym. Lett.* **2011**, *5*, 1062–1074. [[CrossRef](#)]
5. Rebitzer, G.; Ekvall, T.; Frischknecht, R.; Hunkeler, D.; Norris, G.; Rydberg, T.; Schmidt, W.P.; Suh, S.; Weidema, B.P.; Pennington, D.W. Life cycle assessment Part 1: Framework, goal and scope definition, inventory analysis, and applications. *Environ. Int.* **2004**, *30*, 701–720. [[CrossRef](#)]
6. Pandey, J.; Nagarajan, V.; Mohanty, A.; Misra, M. Commercial potential and competitiveness of natural fiber composites. In *BioComposites*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2015; pp. 1–15.
7. Kumar, S.; Manna, A.; Dang, R.J.M.T.P. A review on applications of natural Fiber-Reinforced composites (NFRCS). *Mater. Today Proc.* **2022**, *50*, 1632–1636. [[CrossRef](#)]
8. Lau, K.-t.; Hoi-yan Cheung, K.; Hui, D. Natural fiber composites. *Compos. Part B Eng.* **2009**, *40*, 591–593. [[CrossRef](#)]
9. Ma, X.F.; Yu, J.G.; Kennedy, J.F. Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastic starch composites. *Carbohydr. Polym.* **2005**, *62*, 19–24. [[CrossRef](#)]
10. Malkapuram, R.; Kumar, V.; Negi, Y.S. Recent Development in Natural Fiber Reinforced Polypropylene Composites. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2009**, *28*, 1169–1189. [[CrossRef](#)]
11. Mohanty, A.K.; Misra, M.; Drzal, L.T. Sustainable bio-composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world. *J. Polym. Environ.* **2002**, *10*, 19–26. [[CrossRef](#)]
12. Ashby, M.F.; Cebon, D. Materials selection in mechanical design. *J. Phys.* **1993**, *3*, C7-1. [[CrossRef](#)]
13. Sinha, A.K.; Bhattacharya, S.; Narang, H.K. Abaca fibre reinforced polymer composites: A review. *J. Mater. Sci.* **2021**, *56*, 4569–4587. [[CrossRef](#)]
14. Delicano, J.A. A review on abaca fiber reinforced composites. *Compos. Interfaces* **2018**, *25*, 1039–1066. [[CrossRef](#)]
15. Grandá, L.A.; Espinach, F.X.; Lopez, F.; García, J.C.; Delgado-Aguilar, M.; Mutje, P. Semichemical fibres of Leucaena collinsii reinforced polypropylene: Macromechanical and micromechanical analysis. *Compos. Pt. B-Eng.* **2016**, *91*, 384–391. [[CrossRef](#)]
16. Výbohová, E.; Kučerová, V.; Andor, T.; Balážová, Ž.; Veľková, V. The effect of heat treatment on the chemical composition of ash wood. *BioResources* **2018**, *13*, 8394–8408. [[CrossRef](#)]
17. Sain, M.; Suhara, P.; Law, S.; Bouilloux, A. Interface modification and mechanical properties of natural fiber-polyolefin composite products. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2005**, *24*, 121–130. [[CrossRef](#)]
18. Piggott, M. The effect of the interface/interphase on fiber composite properties. *Polym. Compos.* **1987**, *8*, 291–297. [[CrossRef](#)]
19. Charlet, K.; Béakou, A. Mechanical properties of interfaces within a flax bundle—Part I: Experimental analysis. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2011**, *31*, 875–881. [[CrossRef](#)]
20. Asumani, O.M.L.; Reid, R.G.; Paskaramoorthy, R. The effects of alkali-silane treatment on the tensile and flexural properties of short fibre non-woven kenaf reinforced polypropylene composites. *Compos. Part A-Appl. Sci. Manuf.* **2012**, *43*, 1431–1440. [[CrossRef](#)]
21. Bledzki, A.K.; Fink, H.P.; Specht, K. Unidirectional hemp and flax EP- and PP-composites: Influence of defined fiber treatments. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *93*, 2150–2156. [[CrossRef](#)]
22. Cao, Y.; Shibata, S.; Fukumoto, I. Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with bagasse fibre before and after alkali treatments. *Compos. Part A-Appl. Sci. Manuf.* **2006**, *37*, 423–429. [[CrossRef](#)]
23. Colom, X.; Carrasco, F.; Pages, P.; Canavate, J. Effects of different treatments on the interface of HDPE/lignocellulosic fiber composites. *Compos. Sci. Technol.* **2003**, *63*, 161–169. [[CrossRef](#)]
24. Karthi, N.; Kumaresan, K.; Sathish, S.; Gokulkumar, S.; Prabhu, L.; Vigneshkumar, N. An overview: Natural fiber reinforced hybrid composites, chemical treatments and application areas. *Mater. Today Proc.* **2020**, *27*, 2828–2834. [[CrossRef](#)]
25. Oliver-Ortega, H.; Julian, F.; Espinach, F.X.; Tarrés, Q.; Ardanuy, M.; Mutje, P. Research on the use of lignocellulosic fibers reinforced bio-polyamide 11 with composites for automotive parts: Car door handle case study. *J. Clean. Prod.* **2019**, *226*, 64–73. [[CrossRef](#)]
26. Kumar, R.; Ul Haq, M.I.; Raina, A.; Anand, A. Industrial applications of natural fibre-reinforced polymer composites—Challenges and opportunities. *Int. J. Sustain. Eng.* **2019**, *12*, 212–220. [[CrossRef](#)]
27. Delgado-Aguilar, M.; Tarres, Q.; Marques, M.d.F.V.; Espinach, F.X.; Julian, F.; Mutje, P.; Vilaseca, F. Explorative Study on the Use of Curaua Reinforced Polypropylene Composites for the Automotive Industry. *Materials* **2019**, *12*, 4185. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
28. Averous, L.; Fringant, C.; Moro, L. Starch-based biodegradable materials suitable for thermoforming packaging. *Starch-Starke* **2001**, *53*, 368–371. [[CrossRef](#)]
29. Ferreira, F.V.; Pinheiro, I.F.; Mariano, M.; Cividanes, L.S.; Costa, J.C.; Nascimento, N.R.; Kimura, S.P.; Neto, J.C.; Lona, L.M. Environmentally friendly polymer composites based on PBAT reinforced with natural fibers from the amazon forest. *Polym. Compos.* **2019**, *40*, 3351–3360. [[CrossRef](#)]

30. Balart, J.F.; Fombuena, V.; Fenollar, O.; Boronat, T.; Sánchez-Nacher, L. Processing and characterization of high environmental efficiency composites based on PLA and hazelnut shell flour (HSF) with biobased plasticizers derived from epoxidized linseed oil (ELO). *Compos. Part B Eng.* **2016**, *86*, 168–177. [[CrossRef](#)]
31. Bodros, E.; Pillin, I.; Montrelay, N.; Baley, C. Could biopolymers reinforced by randomly scattered flax fibre be used in structural applications? *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67*, 462–470. [[CrossRef](#)]
32. Flores-Hernández, C.; Colín-Cruz, A.; Velasco-Santos, C.; Castaño, V.; Rivera-Armenta, J.; Almendarez-Camarillo, A.; García-Casillas, P.; Martínez-Hernández, A. All Green Composites from Fully Renewable Biopolymers: Chitosan-Starch Reinforced with Keratin from Feathers. *Polymers* **2014**, *6*, 686. [[CrossRef](#)]
33. Islam, M.Z.; Sarker, M.E.; Rahman, M.M.; Islam, M.R.; Ahmed, A.F.; Mahmud, M.S.; Syduzzaman, M. Green composites from natural fibers and biopolymers: A review on processing, properties, and applications. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2022**, *41*, 526–557. [[CrossRef](#)]
34. Siracusa, V.; Blanco, I. Bio-polyethylene (Bio-PE), Bio-polypropylene (Bio-PP) and Bio-poly (ethylene terephthalate)(Bio-PET): Recent developments in bio-based polymers analogous to petroleum-derived ones for packaging and engineering applications. *Polymers* **2020**, *12*, 1641. [[CrossRef](#)]
35. Gowthaman, N.; Lim, H.; Sreeraj, T.; Amalraj, A.; Gopi, S. Advantages of biopolymers over synthetic polymers: Social, economic, and environmental aspects. In *Biopolymers and Their Industrial Applications*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2021; pp. 351–372.
36. Mendieta, C.M.; Vallejos, M.E.; Felissia, F.E.; Chinga-Carrasco, G.; Area, M.C. Bio-polyethylene from wood wastes. *J. Polym. Environ.* **2020**, *28*, 1–16. [[CrossRef](#)]
37. Chauhan, V.; Kärki, T.; Varis, J. Review of natural fiber-reinforced engineering plastic composites, their applications in the transportation sector and processing techniques. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **2022**, *35*, 1169–1209. [[CrossRef](#)]
38. Suriani, M.; Ilyas, R.; Zuhri, M.; Khalina, A.; Sultan, M.; Sapuan, S.; Ruzaidi, C.; Wan, F.N.; Zulkifli, F.; Harussani, M. Critical review of natural fiber reinforced hybrid composites: Processing, properties, applications and cost. *Polymers* **2021**, *13*, 3514. [[CrossRef](#)]
39. García-García, D.; Carbonell-Verdu, A.; Jordá-Vilaplana, A.; Balart, R.; García-Sanoguera, D. Development and characterization of green composites from bio-based polyethylene and peanut shell. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 43940. [[CrossRef](#)]
40. Bazan, P.; Nosal, P.; Kozub, B.; Kuciel, S.J.M. Biobased polyethylene hybrid composites with natural fiber: Mechanical, thermal properties, and micromechanics. *Mater. Today Proc.* **2020**, *13*, 2967. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
41. Bazan, P.; Mierzwiński, D.; Bogucki, R.; Kuciel, S.J.M. Bio-based polyethylene composites with natural fiber: Mechanical, thermal, and ageing properties. *Materials* **2020**, *13*, 2595. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
42. Serra-Parareda, F.; Tarrés, Q.; Delgado-Aguilar, M.; Espinach, F.X.; Mutjé, P.; Vilaseca, F.J.M. Biobased composites from biobased-polyethylene and barley thermomechanical fibers: Micromechanics of composites. *Materials* **2019**, *12*, 4182. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
43. Kelly, A.; Tyson, W. Tensile properties of fibre-reinforced metals—Copper/tungsten and copper/molybdenum. *J. Mech. Phys. Solids* **1965**, *13*, 329–338. [[CrossRef](#)]
44. Aguado, R.; Espinach, F.X.; Vilaseca, F.; Tarrés, Q.; Mutjé, P.; Delgado-Aguilar, M. Approaching a Zero-Waste Strategy in Rapeseed (*Brassica napus*) Exploitation: Sustainably Approaching Bio-Based Polyethylene Composites. *Sustainability* **2022**, *14*, 7942. [[CrossRef](#)]
45. Tarrés, Q.; Hernández-Díaz, D.; Ardanuy, M. Interface Strength and Fiber Content Influence on Corn Stover Fibers Reinforced Bio-Polyethylene Composites Stiffness. *Polymers* **2021**, *13*, 768. [[CrossRef](#)]
46. Barbalho, G.H.d.A.; Nascimento, J.J.d.S.; Silva, L.B.d.; Gomez, R.S.; Farias, D.O.d.; Diniz, D.D.S.; Santos, R.S.; Figueiredo, M.J.d.; Lima, A.G.B.d. Bio-Polyethylene Composites Based on Sugar Cane and Curauá Fiber: An Experimental Study. *Polymers* **2023**, *15*, 1369. [[CrossRef](#)]
47. Seculi, F.; Espinach, F.X.; Julián, F.; Delgado-Aguilar, M.; Mutjé, P.; Tarrés, Q. Evaluation of the Strength of the Interface for Abaca Fiber Reinforced Hdpe and Biope Composite Materials, and Its Influence over Tensile Properties. *Polymers* **2022**, *14*, 5412. [[CrossRef](#)]
48. Seculi, F.; Espinach, F.X.; Julián, F.; Delgado-Aguilar, M.; Mutjé, P.; Tarrés, Q. Comparative Evaluation of the Stiffness of Abaca-Fiber-Reinforced Bio-Polyethylene and High Density Polyethylene Composites. *Polymers* **2023**, *15*, 1096. [[CrossRef](#)]
49. Thomason, J.L. Interfacial strength in thermoplastic composites—At last an industry friendly measurement method? *Compos. Part A-Appl. Sci. Manuf.* **2002**, *33*, 1283–1288. [[CrossRef](#)]
50. Tham, M.W.; Fazita, M.N.; Abdul Khalil, H.; Mahmud Zuhudi, N.Z.; Jaafar, M.; Rizal, S.; Haafiz, M.M. Tensile properties prediction of natural fibre composites using rule of mixtures: A review. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2019**, *38*, 211–248. [[CrossRef](#)]
51. Yan, J.; Demirci, E.; Gleadall, A. Are classical fibre composite models appropriate for material extrusion additive manufacturing? A thorough evaluation of analytical models. *Addit. Manuf.* **2023**, *62*, 103371. [[CrossRef](#)]
52. Bowyer, W.H.; Bader, H.G. On the reinforcement of thermoplastics by imperfectly aligned discontinuous fibres. *J. Mater. Sci.* **1972**, *7*, 1315–1321. [[CrossRef](#)]
53. Reixach, R.; Franco-Marquès, E.; El Mansouri, N.-E.; de Cartagena, F.R.; Arbat, G.; Espinach, F.X.; Mutjé, P. Micromechanics of Mechanical, Thermomechanical, and Chemi-Thermomechanical Pulp from Orange Tree Pruning as Polypropylene Reinforcement: A Comparative Study. *Bioresources* **2013**, *8*, 3231–3246. [[CrossRef](#)]

54. Hernández-Díaz, D.; Villar-Ribera, R.; Julián, F.; Tarrés, Q.; Espinach, F.X.; Delgado-Aguilar, M. Topography of the Interfacial Shear Strength and the Mean Intrinsic Tensile Strength of Hemp Fibers as a Reinforcement of Polypropylene. *Materials* **2020**, *13*, 1012. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
55. Zhou, Y.; Fan, M.; Chen, L. Interface and bonding mechanisms of plant fibre composites: An overview. *Compos. Part B Eng.* **2016**, *101*, 31–45. [[CrossRef](#)]
56. Naghmouchi, I.; Mutjé, P.; Boufi, S. Olive stones flour as reinforcement in polypropylene composites: A step forward in the valorization of the solid waste from the olive oil industry. *Ind. Crops Prod.* **2015**, *72*, 183–191. [[CrossRef](#)]
57. Mohanty, S.; Verma, S.K.; Nayak, S.K. Dynamic mechanical and thermal properties of MAPE treated jute/HDPE composites. *Compos. Sci. Technol.* **2006**, *66*, 538–547. [[CrossRef](#)]
58. Fukuda, H.; Kawata, K. On Young's modulus of short fibre composites. *Fibre Sci. Technol.* **1974**, *7*, 207–222. [[CrossRef](#)]
59. Granda, L.A.; Espinach, F.X.; Mendez, J.A.; Tresserras, J.; Delgado-Aguilar, M.; Mutje, P. Semicheical fibres of *Leucaena collinsii* reinforced polypropylene composites: Young's modulus analysis and fibre diameter effect on the stiffness. *Compos. Pt. B-Eng.* **2016**, *92*, 332–337. [[CrossRef](#)]
60. Mouritz, A. Fracture processes of aerospace materials. *Introd. Aerosp. Mater.* **2012**, *428*, 453.
61. Shah, D.U.; Nag, R.K.; Clifford, M.J. Why do we observe significant differences between measured and 'back-calculated' properties of natural fibres? *Cellulose* **2016**, *23*, 1481–1490. [[CrossRef](#)]
62. Reixach, R.; Espinach, F.X.; Franco-Marquès, E.; Ramirez de Cartagena, F.; Pellicer, N.; Tresserras, J.; Mutjé, P. Modeling of the tensile moduli of mechanical, thermomechanical, and chemi-thermomechanical pulps from orange tree pruning. *Polym. Compos.* **2013**, *34*, 1840–1846. [[CrossRef](#)]
63. Maalej, M.; Hashida, T.; Li, V.C. Effect of fiber volume fraction on the off-crack-plane fracture energy in strain-hardening engineered cementitious composites. *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, *78*, 3369–3375. [[CrossRef](#)]
64. Beijer, J.; Spormaker, J. Modelling of creep behaviour in injection-moulded HDPE. *Polymer* **2000**, *41*, 5443–5449. [[CrossRef](#)]
65. Bayer, R.J. Valoración de Materiales Compuestos de HDPE Reforzados con Fibras de Agave Sisalana. Aproximación a un Paradigma de Geometría Fractal para las Fibras. Ph.D. Thesis, Universitat de Girona, Girona, Spain, 2013.
66. SadAbadi, H.; Ghasemi, M. Effects of some injection molding process parameters on fiber orientation tensor of short glass fiber polystyrene composites (SGF/PS). *J. Reinf. Plast. Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2007**, *26*, 1729–1741. [[CrossRef](#)]
67. Balla, V.K.; Kate, K.H.; Satyavolu, J.; Singh, P.; Tadimetri, J.G.D. Additive manufacturing of natural fiber reinforced polymer composites: Processing and prospects. *Compos. Part B Eng.* **2019**, *174*, 106956. [[CrossRef](#)]
68. Faudree, M.C.; Nishi, Y.; Gruskiewicz, M. Characterization of Velocity Profile of Highly-Filled GFRP-BMC through Rectangular Duct-Shaped Specimen during Injection Molding from SEM Fiber Orientation Mapping. *Mater. Trans.* **2013**, *54*, 1877–1883. [[CrossRef](#)]
69. Liu, X.C.; Bathias, C. Mechanical Properties of A1203/Al Composites. In *Metal Matrix Composites, Proceedings of the Ninth International Conference on Composite Materials (ICCM/9), Madrid, Spain, 12–16 July 1993*; Woodhead Publishing: Soston, UK, 1993; p. 141.
70. Pickering, K.L.; Efendy, M.A.; Le, T.M. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2016**, *83*, 98–112. [[CrossRef](#)]
71. Li, Y.; Pickering, K.L.; Farrell, R.L. Determination of interfacial shear strength of white rot fungi treated hemp fibre reinforced polypropylene. *Compos. Sci. Technol.* **2009**, *69*, 1165–1171. [[CrossRef](#)]
72. Vallejos, M.E.; Espinach, F.X.; Julian, F.; Torres, L.; Vilaseca, F.; Mutje, P. Micromechanics of hemp strands in polypropylene composites. *Compos. Sci. Technol.* **2012**, *72*, 1209–1213. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

4.4. Artículo IV

Evaluation of micromechanics strategies to obtain the intrinsic flexural strength of abaca fibers as Bio polyethylene reinforcement from the flexural and tensile strength of the composites

By: Seculi, F (Seculi, Faust); Espinach, FX (Espinach, Francesc X. X.); Julian, F (Julian, Fernando); Llorens, J (Llorens, Joan); Mutje, P (Mutje, Pere); Tarres, Q (Tarres, Quim)

Volume: *Artículo en revisión*

Issue: *Artículo en revisión*

Article Number: *Artículo en revisión*

DOI: *Artículo en revisión*

Published: *Artículo en revisión*

Document Type: Article

Abstract

There is a growing emphasis on developing green composites as a substitute for oil-based materials. In the pursuit of studying and enhancing the mechanical properties of these composites, tensile tests are predominantly employed, often overlooking the flexural properties. This study focuses on researching the flexural properties of abaca fiber-reinforced bio-based high-density polyethylene (BioPE) composites. Specifically, composites containing 30 wt% of abaca fiber (AF) were treated with a coupling agent based on polyethylene functionalized with maleic acid (MAPE). The test results indicate that incorporating 8 wt% of the coupling agent significantly improved the flexural strength of the composites. Thereafter, composites with AF content ranging from 20 to 50 wt% were produced and subjected to flexural testing. It was observed that the flexural strength was positively correlated with AF content. A micromechanics analysis was conducted to evaluate the contributions of the phases. This analysis involved assessing the mechanical properties of both the reinforcement and matrix to facilitate the modeling of flexural strength. The findings of this study demonstrate the feasibility of replacing oil-based matrices, such as high-density polyethylene (HDPE), with fully bio-based composites that exhibit comparable flexural properties to their oil-based counterparts.

Keywords

Author Keywords: flexural strength; bio-based polymers; natural fibers; intrinsic properties.

Author Information

Corresponding Address: Seculi, Faust. (corresponding author)

Univ Girona, LEPAMAP PRODIS Res Grp, Girona 17003, Spain

Addresses

1 Univ Girona, LEPAMAP PRODIS Res Grp, Girona 17003, Spain

E-mail Addresses: faust.seculi@udg.edu

Evaluation of micromechanics strategies to obtain the intrinsic flexural strength of abaca fibers as Bio polyethylene reinforcement from the flexural and tensile strength of the composites

Faust Seculi ^{1,*}, Francesc X. Espinach ¹, Fernando Julián ¹, Joan Llorens ², Pere Mutjé ¹ and Quim Tarrés ¹

¹ LEPAMAP-PRODIS Research Group, University of Girona, 17003 Girona, Spain; faust.seculi@udg.edu (F.S.); fernando.julian@udg.edu (F.J.); pere.mutje@udg.edu (P.M.); joaquimagusti.tarres@udg.edu (Q.T.)

² CATS Research Group, Department of Architecture and Construction Engineering, University of Girona, Avda M^a Aurelia Capmany 61, 17071 Girona, Spain; joan.llorens@udg.edu (J.LL)

* Correspondence: faust.seculi@udg.edu

Abstract: There is a growing emphasis on developing green composites as a substitute for oil-based materials. In the pursuit of studying and enhancing the mechanical properties of these composites, tensile tests are predominantly employed, often overlooking the flexural properties. This study focuses on researching the flexural properties of abaca fiber-reinforced bio-based high-density polyethylene (BioPE) composites. Specifically, composites containing 30 wt% of abaca fiber (AF) were treated with a coupling agent based on polyethylene functionalized with maleic acid (MAPE). The test results indicate that incorporating 8 wt% of the coupling agent significantly improved the flexural strength of the composites. Thereafter, composites with AF content ranging from 20 to 50 wt% were produced and subjected to flexural testing. It was observed that the flexural strength was positively correlated with AF content. A micromechanics analysis was conducted to evaluate the contributions of the phases. This analysis involved assessing the mechanical properties of both the reinforcement and matrix to facilitate the modeling of flexural strength. The findings of this study demonstrate the feasibility of replacing oil-based matrices, such as high-density polyethylene (HDPE), with fully bio-based composites that exhibit comparable flexural properties to their oil-based counterparts.

Keywords: flexural strength; bio-based polymers; natural fibers; intrinsic properties

1. Introduction

Musa textilis, commonly known as abaca, is a natural fiber that has wide application in the paper industry, teabags, and filters [1]. Moreover, due to its high mechanical strength [2] and water resistance, it is a valuable component in the textile industry [3]. Being of natural origin, it is environmentally friendly in terms of sourcing and disposal, and its lightweight nature can contribute to cost savings [4]. These properties position abaca as an excellent candidate for the development of eco-friendly composite materials, which combine natural reinforcements with bio-based plastics as matrices [5, 6].

Previous studies have demonstrated the successful use of abaca as reinforcement in composites, particularly when combined with polypropylene [1]. Comparisons with glass fiber composites have revealed similar values for flexural strength and modulus, highlighting some advantages of abaca over glass fiber, such as ease of recycling [7], improved durability, and operator safety [8, 9]. Earlier investigations reviewed the mechanical performance of thermoplastic reinforced with abaca fibers, with significant improvements in flexural strength observed in composites treated with maleic anhydride polypropylene copolymer (MAPP) [10, 11]. The use of coupling agents in natural fiber-reinforced composites has been extensively studied, demonstrating their ability to enhance tensile

strength and Young's Modulus [12]. Among various chemical treatments and coupling agents, MAPE has been shown to enhance flexural properties of high density polyethylene (HDPE) based composites [13].

Bio-polyethylene (BioPE), is a non-biodegradable bio-based plastic widely utilized in the market [14]. Its mechanical and chemical properties are similar to those of HDPE [15], which is renowned for its excellent mechanical and chemical properties [16].

Previous research has focused on the use of *Musa Textilis* (abaca) as reinforcement in HDPE and BioPE composite materials, evaluating tensile strength, tensile stiffness, and micromechanical characteristics of the composites [17, 18]. These studies confirmed that, as expected, these materials exhibit superior mechanical properties compared to the matrix [19, 20]. Moreover, adding natural reinforcement reduces the cost of the composite due to the cheap cost of the reinforcement compared to the matrix, while enhancing its properties. Consequently, abaca and BioPE composite can be deemed promising alternatives to commercial oil-based materials.

To achieve comprehensive characterization, it is crucial to study the flexural properties of these composites. Understanding flexural behavior is highly significant as bending forces are commonly encountered in practical applications, especially in structural applications [21]. While there exist publications on the flexural properties of natural fiber-reinforced polymer composites [21, 22, 23], the number of publications analyzing the flexural properties of abaca fiber and plastic matrix composites remains limited [1, 24]. This indicates the need for further exploration of the flexural characterization of such composites.

As demonstrated in previous articles [25, 26], the use of coupling agents facilitates the establishment of a strong interface between the hydrophilic reinforcement and the hydrophobic matrix [24, 27]. Maleic acid-based coupling agents are commonly employed for this purpose [29]. In this study, flexural tests were conducted on composites containing 30 wt% of abaca fiber, with varying amounts (0% to 10%) of MAPE.

Even though abaca fibers are overall rich in cellulose, with a relatively low lignin content (roughly from 5 to 13 wt%) [30], the latter is more abundant in the outer layers of the fibers, namely the primary cell wall and the first layer of the secondary cell wall. In the absence of chemical treatments, the outer layers remain mostly intact, and thus most surface interactions involve the primary cell wall. Therefore, covalent bonding (CB in Figure 2) between MAPE and lignin may be as important as that between MAPE and cellulose. MAPE-lignin CBs may take place either by esterification of exposed hydroxyl (-OH) groups, transesterification of methoxy (-OCH₃) groups, or both. In any case, as estimated in a previous work of ours for MAPP and polypropylene [31], the simultaneous bonding of the two reactive oxygen atoms of each anhydride moiety is thermodynamically hindered. Instead, the unreacted end becomes able to establish hydrogen bonds (HBs), which, due to the lower density of hydroxyl groups in lignin, are expected to be more relevant in the case of cellulose (Figure 1).

MAPE-modified fibers can then be dispersed in a BioPE matrix by physical entanglement, the same way polyethylene chains are self-entangled in pure BioPE. Although there are certain kinds of intermolecular forces between chains, these are weak dispersive interactions. Reasons for chemical and/or electrostatic nature are outweighed by simple polymer physics: chains crossing the same plane multiple times restrain the movement of the rest of the chains. Fiber aggregation is then avoided by the fact that the polyethylene chains attached to them (MAPE-fiber), the polyethylene chains of another MAPE-modified fiber in the proximity, and the polyethylene chains in between (BioPE) are mutually entangled. The strength of the reinforcement directly impacts the strength of the composite material [28]. Micromechanics models, such as the rule of mixtures, can be employed to determine the intrinsic strength of the reinforcement or model the strength of a composite [29, 30]. These models assist in quantifying the contribution of the fibers to the composite's strength.

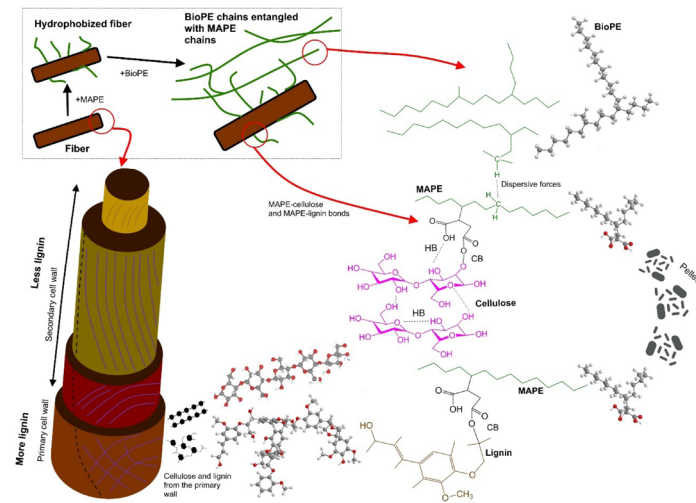


Figure 1. Diagram of the fiber, BioPE, and MAPE interaction

98

99

The objective of this study is to characterize the flexural behavior of abaca and BioPE composites. To achieve this, BioPE composite materials reinforced with 20-50% abaca content were produced. These composites were then shaped into standard samples through injection molding and subjected to flexural stress testing. Furthermore, to assess the efficiency of the reinforcement and the contribution of different phases, a micromechanical analysis employing the rule of mixture and Hirsch's equation was conducted.

100

101

102

103

104

105

The findings of this research highlight how the addition of abaca fibers is a promising approach for developing BioPE-based composites that possess desirable performance properties, cost competitiveness, and a reduced environmental footprint.

106

107

108

2. Materials and Methods

109

2.1. Materials

110

The matrix used to create the composite is a bio-based high-density polyethylene (BioPE) with reference SHA7260, and density of 0.955 g/cm³, and a melt flow index of 26 g/10 min (190 °C; 2.16 kg). It was acquired from Braskem (Sao Paulo, Brazil). The other matrix used to test is an HDPE with reference HDI0661U1 with a density of 0.953 and a melt flow index of 26 g/10 min (190 °C; 2.16 kg). The coupling agent used to improve the strength of the interface between the reinforcement and the matrix is a polyethylene functionalized with maleic acid (MAPE). This material has a density of 0.96 g/cm³, a melt flow index of 2.0 g/10 min (190 °C; 2.16 kg) [17]. The coupling agent was provided by DuPont (Wilmington, DE, USA) with commercial reference Fusabond® MB100D.

111

112

113

114

115

116

117

118

119

The natural fiber used as reinforcement is Filipino abaca strand (*Musa textilis*), supplied by CELESA (Tortosa, Spain) (Figure 2). The composition of these fibers was analyzed in a previous publication [34].

120

121

122

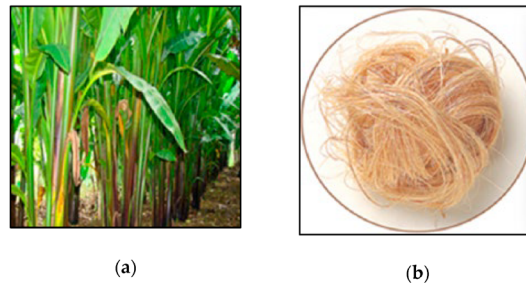


Figure 2. (a) Abaca plant; (b) Fibers extracted by mechanical means.

123

2.2. Composites fabrication

124

There is no previous chemical treatment applied to the abaca fibers. The reinforcement used to produce the composite is untreated virgin abaca bundles. To compound the phases it is used an intensive melt mixer Brabender® Plastograph. The mixing was carried out at 180°C and 80 rpm for 10 min. These process parameters were used in preceding articles [17,18] making sure a good fiber dispersion, the proper mixing of the phases and to avoid the attrition phenomena of the fiber due to reinforcement shortening. After cooling down the produced composites were introduced in a hammer mill, to transform them into pellets. The mean diameter achieved after the process was 5 mm.

125
126
127
128
129
130
131
132

The pellets were saved at 80°C for 24h to remove the humidity before mold injection. The procedure used for obtaining flexural test specimens was injection molding [35], dog bone standard specimens according to ASTM D638 were produced using a mold injection machine Meteor® 40 by Mateu and Solé (Barcelona, Spain).

133
134
135
136

2.3. Flexural testing of the composites

137

The flexural strength was determined through a three-point bending flexural test according to the standard ASTM D790 [36]. The samples used for the test were prepared according to the ASTM D760 standard [37]. It has been used at least 5 samples for any of the composite formulations. The samples were placed in an Instron® 1122 Universal testing machine supplied by Metrotec, S.A. (Barcelona, Spain) and fitted with a 5kN load cell to determine the flexural strength and flexural deformation.

138
139
140
141
142
143

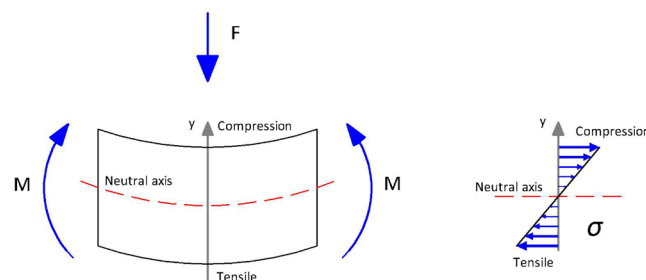


Figure 3. Stress distribution in a flexural test

144

145

A composite material subjected to flexural stress causes some of the fibers to work under tensile stress and some under compression stress, as it is shown in Figure 3. The force (F) is applied to the sample causing the formation of two flexural moments (M) on

146
147
148

both edges. The sum of both moments counteracts the force. The force acts on the axis Y 149 and is perpendicular to the neutral axis. The neutral axis passes through the center of 150 gravity of the axis Y. Axis Y determines what part of the sample is working under 151 compression and what part is under tensile. This phenomenon leads to having a higher value 152 of flexural strength than tensile strength, because fibers are all working under compression 153 or under tensile. 154

To determine the highest flexural strength that MAPE content can provide two-stage 155 tests have been developed. Uncoupled composites with a 30 wt% of abaca fibers and Bi- 156 oPE matrix were prepared and tested. Hereafter composites containing the coupling agent 157 MAPE, with a content from 2 wt% to 10 wt% were prepared and tested. The percentage 158 of MAPE was calculated against AF content. Besides, a virgin BioPE sample has been pre- 159 pared and tensile tested. To compare it with prepared and tensile tested composites con- 160 taining abaca fibers from 20 to 50 wt%, and a permanent MAPE content of 8 wt% for all 161 the samples. 162

All the experimental results were analyzed according to ANOVA with R® and 163 RCommander with a confidence interval of 95%. 164

Figure 4 shows a flowchart of the research. 165

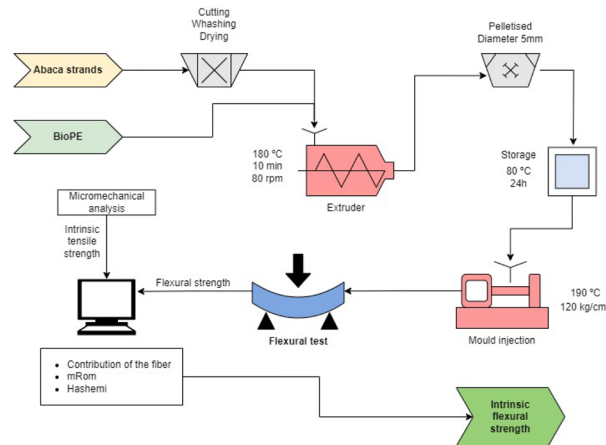


Figure 4. Diagram of the methodology, including mixing, injection, and flexural test (to be combined 166 with the outputs from the tensile tests [17, 18, 38] 167 168

3. Models used for flexural strength 169

The use of a rule of mixtures (mRom) for an aligned short fiber reinforced polymer 170 composite is well extended in previous publications [39]. It was originally developed for 171 Young's modulus but it can be adapted in the case of flexural strength [40] is as follows: 172

$$\sigma_f^C = \sigma_f^F \cdot V^F + (1 - V^F) \cdot \sigma_f^M \quad (1)$$

where the flexural strengths of the composite, reinforcement and matrix are repre- 173 sented by σ_f^C , σ_f^F and σ_f^M respectively, and V^F is the volume fraction of the reinforce- 174 ment. 175

A modified version of the rules of mixture can account the strength of the interface, 176 the morphology of the reinforcements and its mean orientation with the loads is as fol- 177 lows: 178

$$\sigma_f^C = f_f^F \cdot \sigma_f^F \cdot V^F + (1 - V^F) \cdot \sigma_f^{m*} \quad (2)$$

where σ_f^{m*} is the contribution of the matrix at the ultimate flexural of the composite, and the f_f^F is a coupling factor. This efficiency factor includes the effects of the strength of the interface between the matrix and the reinforcement, mean fiber orientation, and fiber length. The values V^F and σ_f^{m*} are determined by experimental methods, and the rest of the values f_f^F and σ_f^F are two unknowns. These two mechanical properties are difficult to measure experimentally due to the difficulty to evaluate the mechanical and morphological properties of fibers individually. The results display high dispersion. The preferred methodology by some authors is micromechanical methods [41]. The coupling factor accounts for the strength of the interface, the fiber's mean orientation, and its morphology. Its value varies from 0.18 to 0.2, according to the literature [42].

Equation 2 has two unknown values, the intrinsic flexural strength of the fiber and the coupling factor. Also, both unknowns are interrelated. Due to the difficulty of measuring these two unknowns on an experimental basis, we used micromechanics methods.

Equation 2 can be reworked as shown in equation 3 [43]:

$$FFSF = \frac{\sigma_f^c - (1 - V^F) \cdot \sigma_f^{m*}}{V^F} = \overline{f_c} \cdot \sigma_f^F \quad (3)$$

Where the FFSF is a Fiber Flexural Strength Factor, and it is the slope of the regression line of the contribution of the fibers at different contents, representing $\sigma_f^c - (1 - V^F) \cdot \sigma_f^{m*}$ against V^F at each fiber content. This is the measure of the potential strengthening capabilities of any reinforcement, as it is been used in previous articles [44]. To find a theoretical value of the intrinsic tensile strength, we used the Hirsch equation [39]:

$$\sigma_f^c = \beta \cdot (\sigma_f^F \cdot V^F + \sigma_f^{m*} \cdot (1 - V^F)) + (1 - \beta) \cdot \frac{\sigma_f^F \cdot \sigma_f^{m*}}{\sigma_f^F \cdot V^F + \sigma_f^{m*} \cdot (1 - V^F)} \quad (4)$$

where β is an efficiency factor that accounts for the mean orientation of the fibers and the load transfer between the fibers and the matrix. On publications where the Young's Modulus of composites reinforced with semi-aligned short fibers is analysed, a value of $\beta = 0.4$ is proposed as the most proper to experimental values [45][39]. In the case of flexural strength an efficiency factor of 0.15 for composite materials with semi-aligned short fibers is the value that better fits, as we will be shown later on in this paper. We determined the value by iteration, and on the basis of spherical particles having a value of 0.1 [46].

The objective of this study is to determine the value of the flexural strength of the composite (σ_f^c) and the strain at the maximum flexural strength (ε_f^c). Both values are determined for two different cases. First, concerning the MAPE content of the composite. The second one is once an optimal percentage of MAPE is designated, against the content of abaca fiber. The way to achieve this objective is through experimental methods and modeling.

The value of deformation (D) is determined during the three-point bending test. The maximum flexural strain (ε_f^c) was obtained using equation 5:

$$\varepsilon_f^c = \frac{6 \cdot D \cdot d}{L^2} \quad (5)$$

where d is the specimen length with a value of 3.1mm and L is the suport span of the sample with a value of 52.6 mm.

The modified rule of mixtures has two unknowns that are not possible to obtain from the experimental test, f_f^F and σ_f^F . Using micromechanics modeling it is possible to find the value of σ_f^c . We have used three different models to obtain theoretical values for the unknowns. The three models are:

The Hashemi correlation: equation defined by [24][33]:

$$\sigma_f^F = \frac{\sigma_f^C}{\sigma_c^C} \cdot \sigma_c^F \tag{6}$$

where the flexural strength of the composite and the reinforcement are represented by σ_c^C and σ_f^F respectively, and the tensile strength of the composite and the reinforcement are represented by σ_c^C and σ_f^F , respectively.

The contribution of the fibers: the modified Rule of Mixtures is applied in order to determine the contribution of the phases to the composite's strength [24], [31]:

$$\sigma_f^F = \frac{FFST}{FTSF} \cdot \sigma_c^F \tag{7}$$

Hirsch equation: the value of σ_c^C is set by using equation 4. Defining factor β takes significant importance. Its value is established for tensile strength cases but not for flexural strength. β cannot be the same value in both kinds of loads, due to samples being subjected to compressive stresses and tensile stresses in flexural load.

With these three models, we have obtained three different values of σ_f^F . Afterward, factor f_f^F is determined for each model using equation (2).

4. Results and discussion

4.1. Characterization of the reinforcing fibers

To determine the diameter of the abaca strands, an optical microscope was utilized in this study. Subsequently, an optical image analysis was conducted, providing a comprehensive assessment of the string's diameter. The inspection revealed a diameter range spanning from 25.17 μm to 31.51 μm , as illustrated in Figure 5.

The strands of abaca have been examined by an optical microscope Zeiss AXIO model Scope.A1. Abaca strands were frayed to select a single string and analyze it. With this procedure, it was determined the width of a string and to observe its rough surface.

Figure 5 shows how the abaca bundles are arranged (a),(b) and the rough surface of an abaca strand (c) by using microscopic images

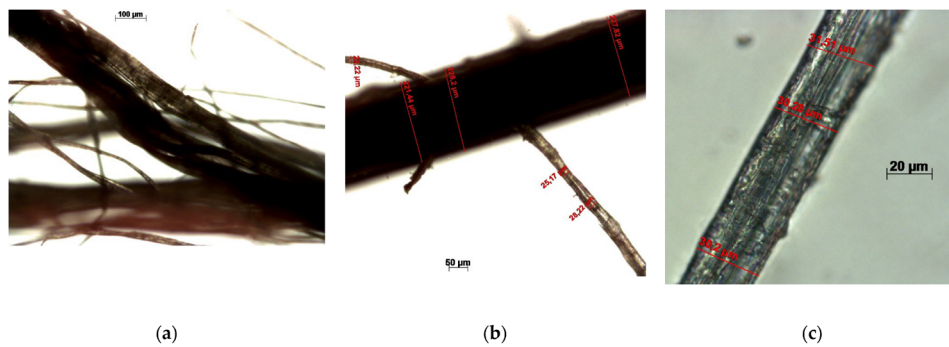


Figure 5. Micrographs of abaca fibers; (a) fiber bundle; (b) comparison between the diameter of a fiber bundle and an individualized fiber; (c) detail of a fiber.

4.2. Effect of MAPE coupling agent on flexural properties

The inherent differences between the matrices and the natural fibers result in an incompatible interface, primarily due to the hydrophilic nature of the fiber and the hydrophobic nature of the matrix. To address this issue and improve the mechanical properties of the composite, a coupling agent is introduced into the mixture [47]. A previous study

extensively discussed the effects of incorporating MAPE into abaca fiber with BioPE and HDPE composites, specifically focusing on the tensile properties.

From previous publications [17, 18], which investigated the mechanical properties of composites with varying percentages of abaca, it was determined that a reinforcement content of 30 wt% AF yields favorable results for conducting general experimentation.

Based on this determination, the present study focused on measuring the flexural properties of the composites, including flexural strength, deformation, and elongation at break. The corresponding results are presented in Table 1.

Table 1. Flexural strength of BioPE composites reinforced with a 30% content of abaca.

Samples	V^F	σ_f^c (MPa)	D (mm)	ϵ_f^c (%)	σ_f^{m*} (MPa)
HDPE	0	22.28 ± 0.39	10.51 ± 0.17	7.1	22.28
BioPE	0	21.25 ± 0.27 ^a	9.8 ± 0.04 ^e	6.6	21.25
BioPE + 30% Abaca + 0%MAPE	0.218	30.11 ± 0.71 ^b	5.04 ± 0.10 ^a	3.4	16.73
BioPE + 30% Abaca + 2%MAPE	0.218	39.01 ± 0.75 ^c	5.19 ± 0.04 ^a	3.5	16.95
BioPE + 30% Abaca + 4%MAPE	0.218	46.55 ± 0.18 ^d	5.48 ± 0.02 ^b	3.7	17.37
BioPE + 30% Abaca + 6%MAPE	0.218	48.31 ± 0.77 ^e	5.94 ± 0.05 ^c	4.0	18.00
BioPE + 30% Abaca + 8%MAPE	0.218	50.28 ± 0.63 ^f	6.34 ± 0.11 ^d	4.3	18.53
BioPE + 30% Abaca + 10%MAPE	0.218	48.56 ± 0.41 ^e	5.99 ± 0.10 ^c	4.0	18.00

Different letters a,b,c,d, and e represent the statistical difference (ANOVA, $p < 0.05$) between the properties of the materials.

σ_f^{m*} can be obtained from the values of the stress-strain curve of the matrix, which yields the next equation: $\sigma_f^{m*} = -0,0107x^4 + 0,2283x^3 - 1,9883x^2 + 9,4707x + 0,0052$, were x is the corresponding ϵ_f^c .

Upon analyzing the measurements of deformation and elongation at break, we have observed a strong correlation between these two parameters, with a coefficient close to 1.

The comparison between the flexural strength value of the BioPE ($\sigma_f^c = 21.25$ MPa) and the value of the sample with no coupling agent ($\sigma_f^c = 30.11$ MPa) gave a higher value than the last one. Meaning the adhesion of the reinforcement and the matrix works. According to us, the coupling occurs using mechanical anchoring between the rough surface of the reinforcement [16] and the matrix. The surface of the fiber is like a hills ridge [48], [49], thus the matrix fills the valleys and surrounds the whole bundle when it is disseminated on the surface of the fiber. Another possibility explaining that union phenomena are the effect of the extractives inside the fiber [34], being hydrophobic in nature as well as the matrix, inducing both materials to bond.

The flexural strength increases with the addition of the coupling agent. The maximum strength achieved by the composite was 50.28 MPa, with a MAPE content of 8 wt%. This value is two and a half times higher than the non-reinforced matrix. Approximately the same case as per the HDPE matrix, with a value of $\sigma_f^c = 22.28$ MPa.

The tensile strength of the composite with 30 wt% of AF and 8 wt% content had a value $\sigma_f^c = 33.08$ MPa from previous work [18]. Comparing it with the value of the flexural strength for the same composite $\sigma_f^c = 50.28$ MPa, the flexural strength is 1.52 times higher than the tensile strength. Confirming the expectations explained before about samples under flexural stress.

Figure 6 shows the effectiveness of MAPE coupling agent addition to the composite. It is shown how the increases in MAPE caused a relevant increase in the composite flexural strength. All MAPE grades result in improvement concerning the AF-reinforced BioPE. For instance, BioPE with 30% wt% AF without MAPE has a flexural strength of 30.11 MPa, whereas with MAPE the flexural strength varies from 39.01 to 50.28 MPa.

It is noteworthy that up to an 8 wt% of MAPE, there is a consistent increase in flexural properties, arriving at its higher value of 50.28 MPa, from this value upwards the properties decrease, meaning that the optimal MAPE content value is the 8 wt% marked as the top properties performance.

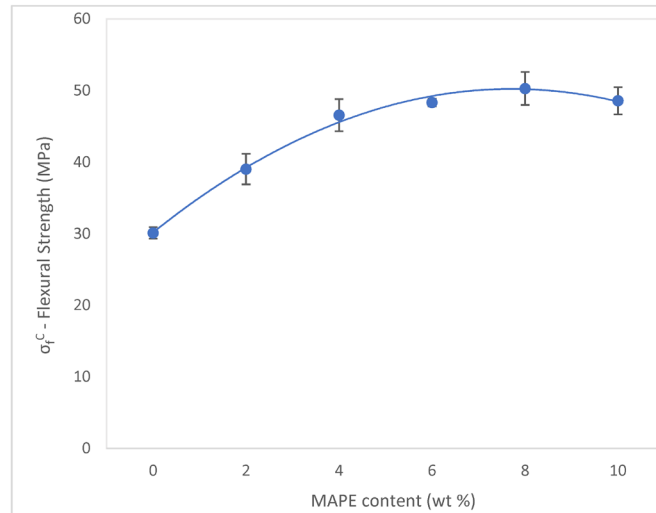


Figure 6. Effect of MAPE content on the flexural strength of abaca-reinforced composites (the error bars indicate three times the standard deviation)

Even with similar values of flexural strength with MAPE content from 4 wt% to 8wt%, the values differences among them are relevant, as the ANOVA analysis has determined. The decrease in flexural strength at MAPE content of 10 wt% is explained by the self-entanglement occurrence of MAPE molecules, caused by the saturation of the hydroxyl groups. The decrease in flexural strength it is usually attributed to the migration of excess MAPE around the fiber surface resulting in slippage [48, 49].

Analyzing the contribution of the matrix to the strength of the composite ($\sigma_f^c / \sigma_f^{m**}$) regarding MAPE content, we observe an initial improvement of the strength up to a MAPE content of 4 wt%, which means the increase of the matrix strength provides to the composite strength. From 4 wt.% to 10wt.% of MAPE content, the contribution of the matrix stabilizes showing almost the same values of strength.

Reviewing the contribution of MAPE on the strength of the composite, we have compared the composite material strength with different contents of MAPE ranging 2 wt% to 10wt% against the strength composite with 0 wt% of MAPE content We have observed the value of the ratio σ_f^c / σ_f^c (0% MAPE) is always superior to 1, meaning that the composite flexural strength is improved with the addition of MAPE. Furthermore from 4 wt% to 10wt. of MAPE content, the contribution of MAPE stabilizes showing almost the same values. Examining the values in Table 1, it is shown how the deformation capacity of the composite (with values from 3.4% to 4.3%) has been reduced compared with a virgin BioPE (6.6%). Every composite sample containing MAPE shows the worst deformation capacity than the BioPE alone. The reason for this behavior is that the reinforcement is a more fragile and rigid element than the matrix, and its contribution to the composite causes an increase in stiffness.

289
290
291
292

293
294
295

296
297
298
299
300
301

302
303
304
305
306

307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318

Figure 7 shows how MAPE content has a slightly significant effect on deformation, once introduced on the composite. The evolution of the values of deformation and elongation at break are quite like one another. Both properties show a little improvement with the increase of MAPE, achieving the maximum value of elongation (4.3%) at 8wt% of MAPE content.

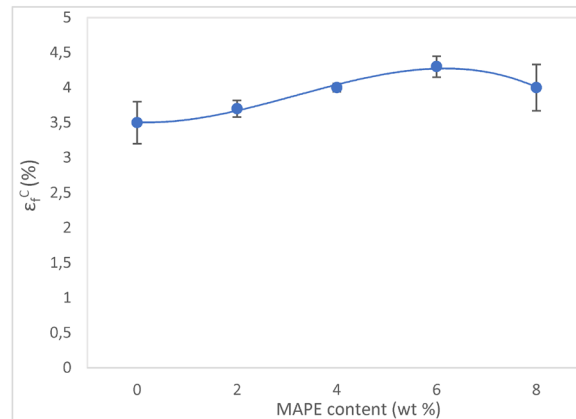


Figure 7. Effect of MAPE content on the elongation at break of abaca-reinforced composites (the error bars indicate three times the standard deviation)

Summarising the effect of MAPE addition, the composite has lost a bit of capacity for deformation before the break. However, it has increased the flexural strength in comparison with the matrix alone of BioPE and HDPE. Once an optimized content of MAPE was established, other composite materials formulations were analyzed.

4.3. Effect of fiber content on flexural properties

After establishing the content of MAPE in the abaca-reinforced BioPE-based composite, we proceeded to test the flexural properties with different percentages of abaca fibers. Setting a constant MAPE content of 8 wt%. BioPE composites were reinforced with different percentages of abaca strands, ranging from 20 wt% to 50 wt%, according to the methodology explained previously. We present the results of the bending test as a function of the fiber loading in Table 2. *D* is the experimental deflection of the studied samples during the bending tests and the ϵ_f^c is the deformation at the maximum flexural strength value.

Table 2. Flexural properties of BioPE composites reinforced with abaca, with an 8% content of MAPE

Samples	v^F	σ_f^c (MPa)	<i>D</i> (mm)	$\sigma_f^{m^*}$ (MPa)	ϵ_f^c (%)
HDPE	0	22.28 ± 0.39	10.51 ± 0.17	22.82	7.1
BioPE	0	21.25 ± 0.33	9.8 ± 0.05	21.25	6.6
BioPE + 20% Abaca + 8%MAPE	0.140	41.74 ± 0.64	7.45 ± 0.08	19.38	5.0
BioPE + 30% Abaca + 8%MAPE	0.218	50.28 ± 0.45	6.34 ± 0.10	18.53	4.3
BioPE + 40% Abaca + 8%MAPE	0.302	59.62 ± 0.32	4.12 ± 0.23	15.14	2.8
BioPE + 50% Abaca + 8%MAPE	0.394	64.23 ± 0.81	3.12 ± 0.06	13.13	2.1

The flexural strength is positively correlated, in a lineal progression, to abaca content. It reaches the maximum value of $\sigma_f^c = 64.23$ MPa at 50wt% content of abaca, which is up

to three times higher than those of plain BioPE samples ($\sigma_f^c = 21.25$ MPa) and HDPE samples ($\sigma_f^c = 22.28$ MPa). This correlation indicates a homogeneous dispersion of the reinforcement in the matrix, meaning a good interface has been achieved. The results were expected according to similar values obtained by other authors [22, 50]. Related to that, the deformation of the composite decreased, as do the elongation to break too, as shown in Figure 9.

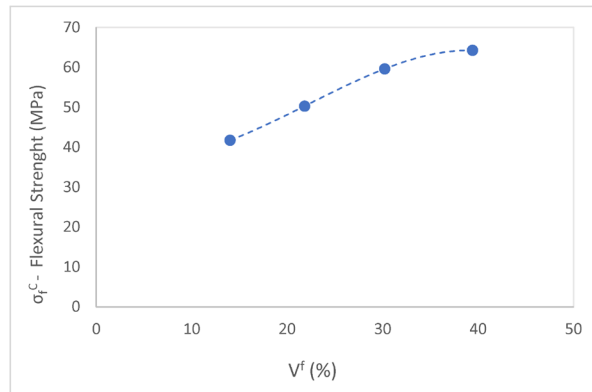


Figure 8. Effect of reinforcement volume fraction on the flexural strength of abaca-reinforced composites

Figure 8 shows how the flexural strength follows a quasi-linear evolution with the fiber volume fraction from 20 to 40 wt%. That evolution indicates a satisfactory stress transfer between phases and proper dispersion of the reinforcement inside the matrix. Flexural strength achieves an inflection point at 40 wt% of AF content. While the slope is quite proportionally ascendant from 20 to 40 wt%, from that point on the curve reduces its tendency to reach the 50 wt% of AF content. From that percentage adding more reinforcement content to the composite is not going to significantly improve the flexural properties.

Figure 9 shows the effect of the fiber volume fraction V^F on the elongation at the break of the abaca-reinforced BioPE-based composite. The figure presents a reversed relation between the deformation and the abaca content. Increasing the addition of rigid and fragile elements entail a decrease in the composite deformation properties.

343
344
345
346
347
348

349
350
351

352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363

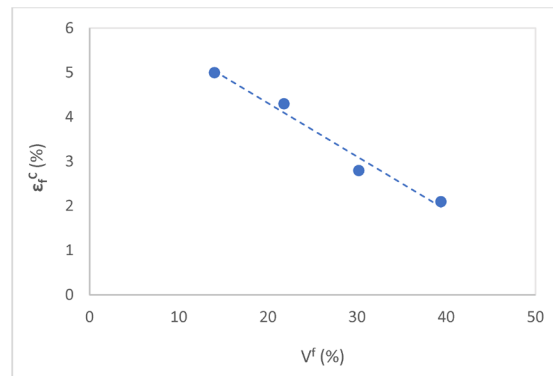


Figure 9. Effect of V^f content on elongation at break of abaca-reinforced composites

364
365

Based on the values obtained in Table 2, figure 10 displays the evaluation of the matrix contribution to the flexural strength of the composite.

366
367

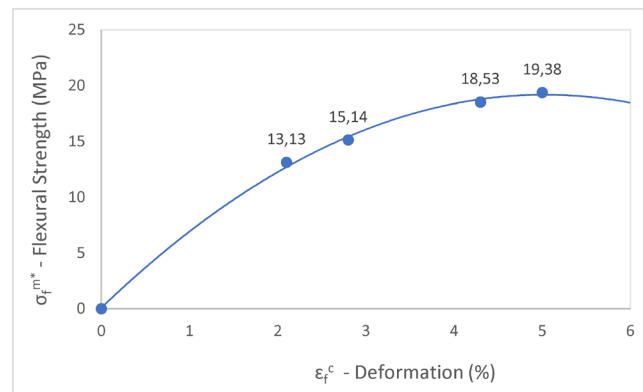


Figure 10. Flexural stress-strain curve. Evaluation of the matrix contribution to the flexural strength of the composite

368
369
370

The stress supported by the matrix is obtained from the stress-strain curve. The difference between this value and the strength of the composite results in the stress transferred to the reinforcement. Consequently, it is possible to evaluate the intrinsic mechanical properties of the fibers inside the composite.

371
372
373
374

Figure 11 illustrates the fiber flexural strength factor (FFSF), represented by the slope of the curve obtained by the graphic $\sigma_f^c / \sigma_f^{m*}$ vs. V^f (Equation 3). This factor has been determined by the characteristics of the material and the characteristics of the injection-molding system.

375
376
377
378

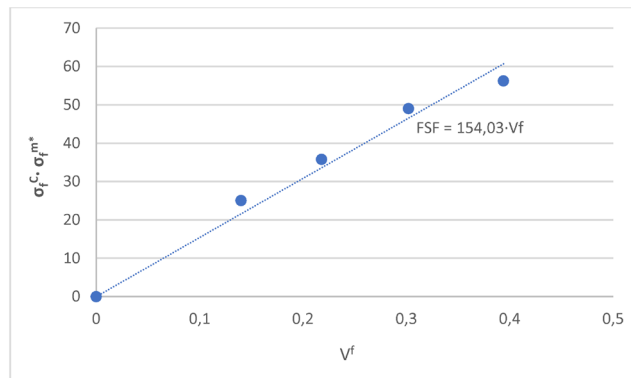


Figure 11. Flexural strength factor of abaca-reinforced composite coupled with 8% MAPE

379
380

The result obtained of the Fiber Tensile Strength Factor (FTSF) for the coupled abaca-reinforced with BioPE matrix in a previous publication was 100.89 [38]. The flexural strength factor (FFSF) with a value of 154.03 is higher than the tensile strength factor, around 1.5 times, as was expected and published by previous authors [33]. This is because the composites exposed to flexural loads support a combination of compressive and tensile forces at the cross-sectional area of the samples during the bending test. Consequently, the fibers have a higher contribution to the flexural strength.

381
382
383
384
385
386
387

Figure 12 shows the contribution to the flexural strength of the composite by the flexural strength of the reinforcement and the matrix, and its evolution according to the fiber content. It is significant how the fiber provides more than 50% of the flexural strength from the lower value content. Meaning the great importance of the reinforcement on the flexural strength of the composite material.

388
389
390
391
392

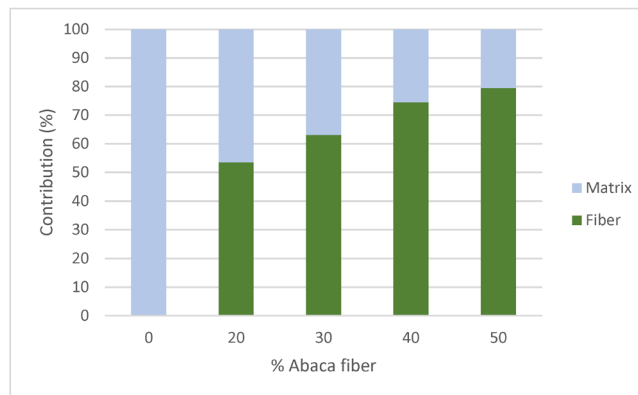


Figure 12. Contribution of the matrix and the reinforcement to the flexural strength of the composite at different content percentages

393
394
395

4.4. Modelling of the flexural strength of the composites

396

4.4.1 Modeling of the composite regarding MAPE content

397

The mRom has been solved by the three methodologies introduced in the modeling section equations (6), (7), and (4). Table 3 shows the obtained results.

398
399

Table 3. The flexural intrinsic strength of fibers of the BioPE composites reinforced with a 30% content of abaca, according to the three models

Samples	Hashemi		Contrib. of fiber		Hirsch	
	σ_f^F (MPa)	f_f^F	σ_f^F (MPa)	f_f^F	σ_f^F (MPa)	f_f^F
BioPE + 30% Abaca + 0%MAPE	689.4	0.113	785.1	0.100	312.8	0.25
BioPE + 30% Abaca + 2%MAPE	803.4	0.147	785.1	0.150	573.3	0.206
BioPE + 30% Abaca + 4%MAPE	838.2	0.180	785.1	0.193	787.3	0.192
BioPE + 30% Abaca + 6%MAPE	788.2	0.199	785.1	0.200	818.1	0.192
BioPE + 30% Abaca + 8%MAPE	763.9	0.215	785.1	0.209	858.9	0.191
BioPE + 30% Abaca + 10%MAPE	767.0	0.206	785.1	0.202	825.7	0.192

Analyzing Table 3, we observed how two methods, Hashemi and Fiber Contribution, show a linear behavior. Especially using the fiber contribution method, since it's been developed using mean values. According to the contribution of the fiber approach, the result obtained is a single value of $\sigma_f^F = 785.1$ MPa. The value of FTSF was obtained on a previous publication, being FTSF = 100.89, and the value of FFSF was found before in this study and it was 154.03. The value of σ_f^F was also established in a previous publication and its mean value was 514.25 [38].

The Hashemi method had a small variance, ranging from 689.4 MPa to 838.2 MPa. Where we obtained the mean value of the σ_f^F is 775 MPa.

Observing the values of Table 3 for the Hirsch approach, we found the value of IFFS of the AF-reinforced BioPE is 312.8 MPa, whereas with MAPE the IFFS varies from 573.3 to 858.9 MPa. The top value of the IFFS is found on the 30 wt% AF reinforced BioPE 8wt% of MAPE content. The same conclusion was found in the flexural strength of the composite concerning MAPE content. Therefore, from the 8wt% of MAPE content, the phenomena of self-entanglement of the MAPE occurs. Using the Hirsch approach, the mean value obtained of the σ_f^F is 696.1 ± 213.8 MPa. The optimal value of σ_f^F is 858.9 MPa for the composite of BioPE with 30% content of AF and 8wt% of MAPE. The table shows that, for MAPE percentages of 0 and 2% wt%, the intrinsic flexural strength is quantitatively lower than percentages ranging from 4 to 10 wt%, which have similar values. The reason for that phenomenon is explained by the method used to get the results. Meaning this is a mathematical outcome not a result of the physical and morphological nature of the composite. Considering the percentage of AF is the same, with a content of 30%, the values should be statistically similar.

Figure 13 shows the influence of the weight percentage of MAPE on the intrinsic flexural fiber strength (IFFS). All the MAPE grades result in improved flexural intrinsic fiber strength of the AF-reinforced BioPE.

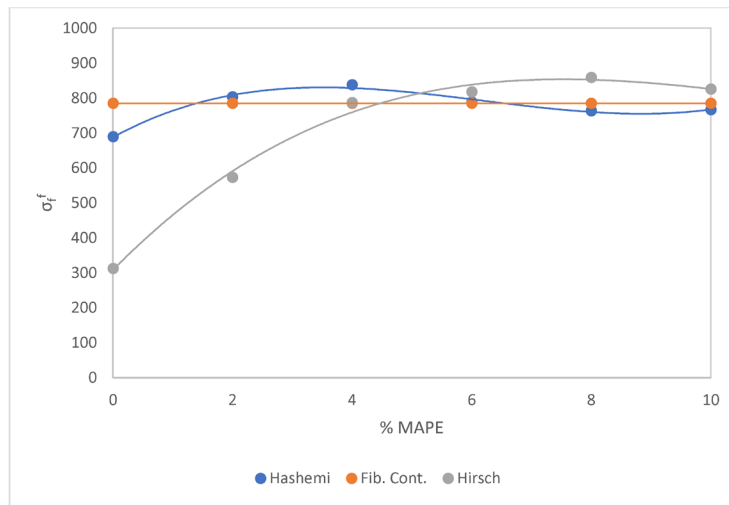


Figure 13. Effect of MAPE content on the intrinsic fiber strength, according to the three modeling methods.

Considering the evolution of the results shown in Table 3 and Figure 13, we concluded that a high percentage of MAPE, from 4 wt%, presents a higher exploitation of the AF stiffening capabilities. All three mean results obtained have similar values, 785.1 MPa, 775 MPa, and 696.1±213.8 MPa. Resulting in the confirmation that the three models methodology used is correct and reliable. Using the mRom (equation 2) we determined the value of f_f^F for all three methods. The mean value of f_f^F is 0.18, according to the Hashemi approach. The mean value, by the Fiber Contribution approach, of f_f^F is 0.18. And, in compliance with the Hirsch approach, the mean value of f_f^F is 0.20. All the values ranged from 0.18 to 0.22, as it was expected.

Analyzing the values of f_f^F obtained in Table 3 by the Hirsch equation, we have reached the same conclusion as per the intrinsic flexural strength. The f_f^F values for MAPE percentages of 0 and 2% wt% are higher than expected. The reason is due to the use of a mathematical model. The values shown of f_f^F in Table 3, for the Hirsch model, lead to the fact of the importance of knowing profoundly the model used and the possible outcomes to determine the reliability of the data obtained, and to identify any disruptive value. Using the optimal value of σ_f^F on the Hirsch equation (4), a new range of f_f^F is found, as it is represented in Table 4.

Table 4. The flexural intrinsic strength of fibers of the BioPE composites reinforced with a 30% content of abaca and using the optimal σ_f^F , according to the Hirsch model

Samples	Hirsch	
	σ_f^F (MPa)	f_f^F
BioPE + 30% Abaca + 0%MAPE	858.9	0.091
BioPE + 30% Abaca + 2%MAPE	858.9	0.138
BioPE + 30% Abaca + 4%MAPE	858.9	0.176
BioPE + 30% Abaca + 6%MAPE	858.9	0.183
BioPE + 30% Abaca + 8%MAPE	858.9	0.191
BioPE + 30% Abaca + 10%MAPE	858.9	0.184

428

429

430

431

432

433

434

435

436

437

438

439

440

441

442

443

444

445

446

447

448

449

Table 4 shows how the f_f^f increments with the increase of the percentage of MAPE, as it was expected. The addition of the coupling agent enhances the strength of the interface between the matrix and the natural fiber, therefore, the factor f_f^f must follow the same pattern. It arrives at the maximum value at the same percentage 8wt% of MAPE as it does the flexural strength of the composite. The obtained results used the estimation of $\beta = 0.15$ for the flexural strength. When using a different value of β , for example, $\beta = 0.175$, the result delivered by the modeling is a mean value of $\sigma_f^f = 746 \pm 71.1$ MPa. A value that is more approximate to the results obtained with the other two models, 775 MPa and 785.1 MPa. However, the value of $\beta = 0.175$ deviates from the original value found in the bibliography of $\beta = 0.1$ [46]. All the knowledge about the value of β alludes to tensile cases. With no information about the efficiency factor of strengths between fiber and matrix for flexural strength cases in previous works, for any author, there is a need for further research on this matter.

4.4.2. Modeling of the composite regarding AF content

Modelling the composite with different content of MAPE we verified the reliability of the results obtained with the three methods described before. Afterward, we proceeded to perform the same procedure for the rest of the samples with different AF percentages. Using the same equations to evaluate the samples as it was done with the intrinsic flexural strength of the composite BioPE + 30% AF. We have used the methodology described before to solve the mRom. To determine the value of σ_f^f we have used the three models, with their respective equations (6), (7), and (4). Table 5 shows the obtained results.

Table 5. Flexural intrinsic strength of fibers of the BioPE composites reinforced with an 8 wt% percentage of MAPE, according to the three models

Samples	Hashemi		Contrib. of fiber		Hirsch	
	σ_f^f (MPa)	f_f^f	σ_f^f (MPa)	f_f^f	σ_f^f (MPa)	f_f^f
BioPE + 20% Abaca + 8%MAPE	715.5	0.250	697.2	0.257	959.4	0.187
BioPE + 30% Abaca + 8%MAPE	763.9	0.215	785.1	0.209	858.9	0.191
BioPE + 40% Abaca + 8%MAPE	783.0	0.207	852.4	0.191	877.1	0.185
BioPE + 50% Abaca + 8%MAPE	716.2	0.199	812.5	0.176	758.5	0.188

The mean value of the σ_f^f is obtained using the Hashemi approach, giving a result of 744.6 MPa. We have used every value of σ_t^c and σ_f^c for every sample in order to obtain σ_t^f for each one. Afterwards, we obtained a ratio value for every sample. The mean value of the ratio was 1.45. This ratio is consistent with the ratio described in Hashemi's publication which was 1.5 [33]. Using the equation 6 with the ratio 1.45 and the mean value of $\sigma_t^c = 515.35$ we obtained $\sigma_f^f = 747.25$ MPa. This outcome is in line with the result of the mean value calculated by every single AF content, 744.6 MPa.

We have used the hypothesis in which we ruled out the contribution of the matrix and assume that the tensile–flexural strength ratio of the composite is the same as the tensile–flexural strength ratio of the fiber. The equation of the contribution of fiber gives the result of a mean value $\sigma_f^f = 786.8$ MPa. Where the values of σ_t^c by different AF percentages were obtained in a previous publication [38].

With the Hirsch equation, the mean value of the σ_f^f is 863.5 \pm 82.6 MPa. Various authors use the Hirsch model to determine the flexural properties, by modifying the rule of mixtures for Young's Module [39], [53]. But any of the publications about flexural strength or flexural module do not determine the value of β , nor the efficiency factor of strengths between fiber and matrix, and neither delivers any indication about how to establish it. The main issue using the Hirsch equations is to evaluate this factor β . To verify the reliability of the results, the Hirsch equation (equation 4) was used for modeling the mean values of flexural and tensile strength for all the samples.

An estimation of $\beta = 0.15$ was used in the calculations of the flexural strength. All three results obtained are similar (744.6 MPa, 786.8 MPa, and 863.5±82.6 MPa). Meaning the estimation made was correct. Must be taken into consideration the standard deviation of the value obtained by the Hirsch approach to verify the results intersect. In the Hirsch case, the similarity is obtained for the low value of the deviation. Figure 14 shows the impact of AF content in the theoretical values of the intrinsic strength of the fibers.

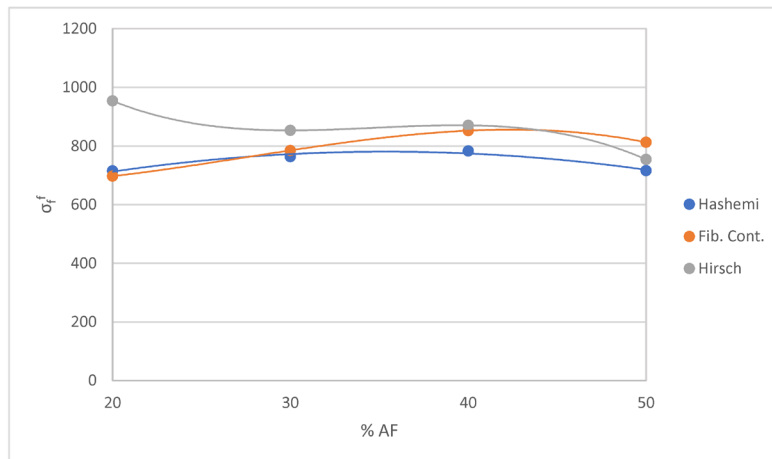


Figure 14. Effect of AF content on the intrinsic fiber strength, according to the three methods of modeling

The value of f_f^F has been determined for the three methods using equation (2) of the mRom. The mean value of f_f^F is 0.22 according to the Hashemi approach. The mean value, by the Fiber Contribution approach, of f_f^F is 0.21. And, in compliance with the Hirsch approach, the mean value of f_f^F is 0.19. Their values range from 0.19 to 0.22, as was expected. After all these verifications have been done, we deem necessary further research to set a value of β . Furthermore, determine if the same value of factor β can be applied for the tensile cases and the flexural cases.

5. Conclusions

The investigation focused on the flexural strength and deformation of abaca fiber and BioPE composite. The results revealed that the composites comprising abaca fiber with a BioPE matrix exhibited superior flexural properties compared to BioPE and HDPE alone. Even without the addition of a coupling agent, the flexural strength increased by approximately 35% compared to HDPE and 40% compared to BioPE.

Furthermore, it was established that the addition of MAPE further enhanced the flexural strength of the composite. The addition of 8 wt% MAPE improved the properties by enhancing the interface between the reinforcement and the matrix. The flexural strength of the composite was two and a half times higher than that of BioPE and HDPE alone, and more than one and a half times higher than the composite without any MAPE content.

Increasing the amount of abaca fiber in the composite led to improved flexural properties. However, beyond a 50 wt% content of AF, the properties began to decrease, indicating that this amount represented the optimal level. The increased presence of abaca bundles at higher fiber content hindered proper matrix infiltration and resulted in the

493
494
495
496
497
498

499
500
501

502
503
504
505
506
507
508

509

510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523

appearance of voids at the interface. Additionally, a significant decrease of 68% in the material's elongation at maximum force was observed. 524
525

To determine the intrinsic flexural strength of the fiber, a three-method model based on the approaches of Hashemi, Fiber Contribution, and Hirsch was developed. This model demonstrated reliability and yielded consistent results. However, further research is needed to investigate the value of β for flexural cases. 526
527
528
529

Further research will be centered on the flexural modulus and its evolution according to the fiber content and MAPE percentage. 530
531

Author Contributions: Conceptualisation, F.S., P.M. and Q.T.; methodology, F.X.E.; formal analysis, F.S.; investigation, F.S.; writing—original draft preparation, F.S.; writing—review and editing, F.X.E.; visualization, F.J.; supervision, J.L.L. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript. 532
533
534
535

Funding: The authors wish to acknowledge the financial support of the Spanish Ministry of Science and Innovation to the projects CICEP (TED2021-1310398-C33). Quim Tarrés is a Serra Hunter fellow. 536
537

Institutional Review Board Statement: Not applicable. 538

Informed Consent Statement: Not applicable. 539

Data Availability Statement: Not applicable. 540

Acknowledgments: The authors want to acknowledge the University of Girona for its support with research. 541
542

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest. 543

References 544

1. Gironès, J.; Lopez, J.P.; Vilaseca, F.; Bayer, R.; Herrera-Franco, P.J.; Mutjé, P. Biocomposites from Musa Textilis and Polypropylene: Evaluation of Flexural Properties and Impact Strength. *Compos. Sci. Technol.* **2011**, *71*, 122–128, doi:10.1016/j.compscitech.2010.10.012. 545
546
547
2. Moreno, L.O.; Parac, A.A.; Ocon, F.L.; Gapasin Leyte State Univ., VisCA, Baybay, Leyte 6521-A (Philippines). National Abaca Research Center, R.M. Fiber Characteristics of Promising Abaca (Musa Textilis Nee) Accessions in NARC [National Abaca Research Center] Germplasm Suited for Specific Industry End Uses. *Philipp. J. Crop Sci. v. 35*. 548
549
3. Lalusin, A.G.; Villavicencio, M.L.H. Abaca (Musa Textilis Nee) Breeding in the Philippines BT - Industrial Crops: Breeding for BioEnergy and Bioproducts. In: Cruz, V.M. V, Dierig, D.A., Eds.; Springer New York: New York, NY, 2015; pp. 265–289 ISBN 978-1-4939-1447-0. 550
551
552
553
4. Mwaikambo, L.Y. Review of the History, Properties and Application of Plant Fibres. *African J. Sci. Technol.* **2006**, *7*, 120–133. 554
5. John, M.J.; Thomas, S. Biofibres and Biocomposites. *Carbohydr. Polym.* **2008**, *71*, 343–364, doi:10.1016/j.carbpol.2007.05.040. 555
6. Storz, H.; Vorlop, K.D. Bio-Based Plastics: Status, Challenges and Trends. *Landbauforsch. Volkenrode* **2013**, *63*, 321–332, doi:10.3220/LBF-2013-321-332. 556
557
7. Job, S. Recycling Glass Fibre Reinforced Composites - History and Progress. *Reinf. Plast.* **2013**, *57*, 19–23, doi:10.1016/S0034-3617(13)70151-6. 558
559
8. Carpenter, R.L.; Wilson, C.L. The Inhalation Toxicity of Glass Fibers —A Review of the Scientific Literature 1999. 560
9. Donaldson, K.; Tran, C.L. An Introduction to the Short-Term Toxicology of Respirable Industrial Fibres. *Mutat. Res. - Fundam. Mol. Mech. Mutagen.* **2004**, *553*, 5–9, doi:10.1016/j.mrfmmm.2004.06.011. 561
562
10. Delicano, J.A. A Review on Abaca Fiber Reinforced Composites. *Compos. Interfaces* **2018**, *25*, 1039–1066, doi:10.1080/09276440.2018.1464856. 563
564
11. Snijder, M.H.B.; Bos, H.L. Reinforcement of Polypropylene by Annual Plant Fibers: Optimisation of the Coupling Agent Efficiency. *Compos. Interfaces* **2000**, *7*, 69–75, doi:10.1163/156855400300184235. 565
566
12. Ku, H.; Wang, H.; Pattarachaiyakoo, N.; Trada, M. A Review on the Tensile Properties of Natural Fiber Reinforced Polymer 567

- Composites. *Compos. Part B Eng.* **2011**, *42*, 856–873, doi:10.1016/j.compositesb.2011.01.010. 568
13. Sood, M.; Dwivedi, G. Effect of Fiber Treatment on Flexural Properties of Natural Fiber Reinforced Composites: A Review. *Egypt. J. Pet.* **2018**, *27*, 775–783, doi:10.1016/j.ejpe.2017.11.005. 569
570
14. Letcher, T.M. *Plastic Waste and Recycling: Environmental Impact, Societal Issues, Prevention, and Solutions*; Academic Press, 2020; ISBN 0128178817. 571
572
15. Siracusa, V.; Blanco, I. Bio-Polyethylene (Bio-PE), Bio-Polypropylene (Bio-PP) and Bio-Poly(Ethylene Terephthalate) (Bio-PET): Recent Developments in Bio-Based Polymers Analogous to Petroleum-Derived Ones for Packaging and Engineering Applications. *Polymers (Basel)*. **2020**, *12*, doi:10.3390/APP10155029. 573
574
575
16. Singh, N.; Hui, D.; Singh, R.; Ahuja, I.P.S.; Feo, L.; Fraternali, F. Recycling of Plastic Solid Waste: A State of Art Review and Future Applications. *Compos. Part B Eng.* **2017**, *115*, 409–422, doi:10.1016/j.compositesb.2016.09.013. 576
577
17. Seculi, F.; Espinach, F.X.; Julián, F.; Delgado-Aguilar, M.; Mutjé, P.; Tarrés, Q. Comparative Evaluation of the Stiffness of Abaca-Fiber-Reinforced Bio-Polyethylene and High Density Polyethylene Composites. *Polymers (Basel)*. **2023**, *15*, 1–15, doi:https://doi.org/10.3390/polym15051096. 578
579
580
18. Seculi, F.; Espinach, F.X.; Julián, F.; Delgado-Aguilar, M.; Mutjé, P.; Tarrés, Q. Evaluation of the Strength of the Interface for Abaca Fiber Reinforced Hdpe and Biope Composite Materials, and Its Influence over Tensile Properties. *Polymers (Basel)*. **2022**, *14*, doi:10.3390/polym14245412. 581
582
583
19. Preet Singh, J.I.; Dhawan, V.; Singh, S.; Jangid, K. Study of Effect of Surface Treatment on Mechanical Properties of Natural Fiber Reinforced Composites. *Mater. Today Proc.* **2017**, *4*, 2793–2799, doi:10.1016/j.matpr.2017.02.158. 584
585
20. Bajpai, P.K.; Singh, I.; Madaan, J. Comparative Studies of Mechanical and Morphological Properties of Polylactic Acid and Polypropylene Based Natural Fiber Composites. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2012**, *31*, 1712–1724, doi:10.1177/0731684412447992. 586
587
21. Sanjay, M.R.; Madhu, P.; Jawaid, M.; Sentharamakannan, P.; Senthil, S.; Pradeep, S. Characterization and Properties of Natural Fiber Polymer Composites: A Comprehensive Review. *J. Clean. Prod.* **2018**, *172*, 566–581, doi:10.1016/j.jclepro.2017.10.101. 588
589
590
22. Samuel, B.O.; Sumaila, M.; Dan-Asabe, B. Manufacturing of a Natural Fiber/Glass Fiber Hybrid Reinforced Polymer Composite (PxGyEz) for High Flexural Strength: An Optimization Approach. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **2022**, *119*, 2077–2088, doi:10.1007/s00170-021-08377-5. 591
592
593
23. Shibata, S.; Cao, Y.; Fukumoto, I. Press Forming of Short Natural Fiber-Reinforced Biodegradable Resin: Effects of Fiber Volume and Length on Flexural Properties. *Polym. Test.* **2005**, *24*, 1005–1011, doi:10.1016/j.polymertesting.2005.07.012. 594
595
24. Serra-Parareda, F.; Julián, F.; Espinosa, E.; Rodríguez, A.; Espinach, F.X.; Vilaseca, F. Feasibility of Barley Straw Fibers as Reinforcement in Fully Biobased Polyethylene Composites: Macro and Micro Mechanics of the Flexural Strength. *Molecules* **2020**, *25*, 1–16, doi:10.3390/molecules25092242. 596
597
598
25. Punyamurthy, R.; Sampathkumar, D.; Bennehalli, B.; Rangana Gouda, R.P.G.; Srinivasa, C. V. Influence of Fiber Content and Effect of Chemical Pre-Treatments on Mechanical Characterization of Natural Abaca Epoxy Composites. *Indian J. Sci. Technol.* **2015**, *8*, doi:10.17485/ijst/2015/v8i11/71768. 599
600
601
26. Amir, N.; Abidin, K.A.Z.; Shiri, F.B.M. Effects of Fibre Configuration on Mechanical Properties of Banana Fibre/PP/MAPP Natural Fibre Reinforced Polymer Composite. *Procedia Eng.* **2017**, *184*, 573–580, doi:10.1016/j.proeng.2017.04.140. 602
603
27. Keener, T.J.; Stuart, R.K.; Brown, T.K. Maleated Coupling Agents for Natural Fibre Composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2004**, *35*, 357–362, doi:10.1016/j.compositesa.2003.09.014. 604
605
28. Oliver-Ortega, H.; Chamorro-Trenado, M.À.; Soler, J.; Mutjé, P.; Vilaseca, F.; Espinach, F.X. Macro and Micromechanical Preliminary Assessment of the Tensile Strength of Particulate Rapeseed Sawdust Reinforced Polypropylene Copolymer Biocomposites for Its Use as Building Material. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *168*, 422–430, doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.02.158. 606
607
608
29. Birnin-yauri, A.U.; Ibrahim, N.A.; Zainuddin, N.; Abdan, K.; Then, Y.Y.; Chieng, B.W. Effect of Maleic Anhydride-Modified 609

- Poly(Lactic Acid) on the Properties of Its Hybrid Fiber Biocomposites. *Polymers (Basel)*. **2017**, *9*, 1–16, doi:10.3390/polym9050165. 610
611
30. Ramadevi, P.; Sampathkumar, D.; Srinivasa, C.V.; Bennehalli, B. Effect of Alkali Treatment on Water Absorption of Single Cellulosic Abaca Fiber. *BioResources* **2012**, *7*, 3515–3524. 612
613
31. Vallejos, M.E.; Aguado, R.J.; Morcillo-Martín, R.; Méndez, J.A.; Vilaseca, F.; Tarrés, Q.; Mutjé, P. Behavior of the Flexural Strength of Hemp/Polypropylene Composites: Evaluation of the Intrinsic Flexural Strength of Untreated Hemp Strands. *Polymers (Basel)*. **2023**, *15*, doi:10.3390/polym15020371. 614
615
616
32. Serrano, A.; Espinach, F.X.; Julian, F.; Del Rey, R.; Mendez, J.A.; Mutje, P. Estimation of the Interfacial Shears Strength, Orientation Factor and Mean Equivalent Intrinsic Tensile Strength in Old Newspaper Fiber/Polypropylene Composites. *Compos. Part B Eng.* **2013**, *50*, 232–238, doi:10.1016/j.compositesb.2013.02.018. 617
618
619
33. Hashemi, S. Hybridisation Effect on Flexural Properties of Single- and Double- Gated Injection Moulded Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS) Filled with Short Glass Fibres and Glass Beads Particles. **2008**, 4811–4819, doi:10.1007/s10853-008-2683-1. 620
621
622
34. Serra-Parareda, F.; Vilaseca, F.; Espinach, F.X.; Mutjé, P.; Delgado-Aguilar, M.; Tarrés, Q. Stiffening Potential of Lignocellulosic Fibers in Fully Biobased Composites: The Case of Abaca Strands, Spruce Tmp Fibers, Recycled Fibers from Onp and Barley Tmp Fibers. *Polymers (Basel)*. **2021**, *13*, 1–20, doi:10.3390/polym13040619. 623
624
625
35. Bledzki, A.K.; Jaszkievicz, A.; Scherzer, D. Mechanical Properties of PLA Composites with Man-Made Cellulose and Abaca Fibres. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2009**, *40*, 404–412, doi:10.1016/j.compositesa.2009.01.002. 626
627
36. ASTM D790-17 Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials 2017. 628
629
37. ASTM D760 Specification for Enclosures and Servicing Units for Tests Above and Below Room Temperatures 2000. 630
38. Composites, A.B.; Seculi, F.; Espinach, F.X.; Juli, F.; Delgado-aguilar, M. Evaluation of the Interface Strength in the Abaca-Fiber-Reinforced Bio-Polyethylene Composites. **2023**. 631
632
39. Kalaprasad, G.; Joseph, K.; Thomas, S.; Pavithran, C. Theoretical Modelling of Tensile Properties of Short Sisal Fibre-Reinforced Low-Density Polyethylene Composites. *J. Mater. Sci.* **1997**, *32*, 4261–4267, doi:10.1023/A:1018651218515. 633
634
40. Singh, V.K.; Bansal, G.; Negi, P.; Bisht, A. Characterization of Flexural and Impact Strength of Jute/Almond Hybrid Biocomposite. *J. Test. Eval.* **2017**, *45*, 20140414, doi:10.1520/jte20140414. 635
636
41. Shah, D.U.; Nag, R.K.; Clifford, M.J. Why Do We Observe Significant Differences between Measured and 'Back-Calculated' Properties of Natural Fibres? *Cellulose* **2016**, *23*, 1481–1490, doi:10.1007/s10570-016-0926-x. 637
638
42. Reixach, R.; Espinach, F.X.; Franco-Marquès, E.; Ramirez De Cartagena, F.; Pellicer, N.; Tresserras, J.; Mutjé, P. Modeling of the Tensile Moduli of Mechanical, Thermomechanical, and Chemi-Thermomechanical Pulps from Orange Tree Pruning. *Polym. Compos.* **2013**, *34*, 1840–1846, doi:10.1002/pc.22589. 639
640
641
43. Tarrés, Q.; Oliver-Ortega, H.; Espinach, F.X.; Mutjé, P.; Delgado-Aguilar, M.; Méndez, J.A. Determination of Mean Intrinsic Flexural Strength and Coupling Factor of Natural Fiber Reinforcement in Poly(lactic Acid) Biocomposites. *Polymers (Basel)*. **2019**, *11*, doi:10.3390/polym11111736. 642
643
644
44. Espinach, F.X.; Julian, F.; Verdaguier, N.; Torres, L.; Pelach, M.A.; Vilaseca, F.; Mutje, P. Analysis of Tensile and Flexural Modulus in Hemp Strands/Polypropylene Composites. *Compos. Part B Eng.* **2013**, *47*, 339–343, doi:10.1016/j.compositesb.2012.11.021. 645
646
647
45. López, J.P.; Mutjé, P.; Angels Pèlach, M.; El Mansouri, N.E.; Boufi, S.; Vilaseca, F. Analysis of the Tensile Modulus of Polypropylene Composites Reinforced with Stone Groundwood Fibers. *BioResources* **2012**, *7*, 1310–1323. 648
649
46. Munde, Y.S.; Ingle, R.B. Theoretical Modeling and Experimental Verification of Mechanical Properties of Natural Fiber Reinforced Thermoplastics. *Procedia Technol.* **2015**, *19*, 320–326, doi:10.1016/j.protcy.2015.02.046. 650
651

47. Mutjé, P.; Vallejos, M.E.; Gironès, J.; Vilaseca, F.; López, A.; López, J.P.; Méndez, J.A. Effect of Maleated Polypropylene as Coupling Agent for Polypropylene Composites Reinforced with Hemp Strands. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102*, 833–840, doi:10.1002/app.24315. 652
653
654
48. You, A.; Be, M.; In, I. Characteristic of Abaca (Musa Textilis) Fiber from Aceh Timur as Bioplastic. **2020**, 020058. 655
49. de Souza, N.C.R.; d’Almeida, J.R.M. Tensile, Thermal, Morphological and Structural Characteristics of Abaca (Musa Textiles) Fibers. *Polym. from Renew. Resour.* **2014**, *5*, 47–60, doi:10.1177/204124791400500201. 656
657
50. Nayak, S.K.; Mohanty, S. Sisal Glass Fiber Reinforced PP Hybrid Composites: Effect of MAPP on the Dynamic Mechanical and Thermal Properties. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2010**, *29*, 1551–1568, doi:10.1177/0731684409337632. 658
659
51. Siregar, J.P.; Jaafar, J.; Cionita, T.; Jie, C.C.; Bachtiar, D.; Rejab, M.R.M.; Asmara, Y.P. The Effect of Maleic Anhydride Polyethylene on Mechanical Properties of Pineapple Leaf Fibre Reinforced Polylactic Acid Composites. *Int. J. Precis. Eng. Manuf. - Green Technol.* **2019**, *6*, 101–112, doi:10.1007/s40684-019-00018-3. 660
661
662
52. Nishino, T.; Hirao, K.; Kotera, M.; Nakamae, K.; Inagaki, H. Kenaf Reinforced Biodegradable Composite. *Compos. Sci. Technol.* **2003**, *63*, 1281–1286, doi:10.1016/S0266-3538(03)00099-X. 663
664
53. Yan, J.; Demirci, E.; Gleadall, A. Are Classical Fibre Composite Models Appropriate for Material Extrusion Additive Manufacturing? A Thorough Evaluation of Analytical Models. *Addit. Manuf.* **2023**, *62*, 103371, doi:10.1016/j.addma.2022.103371. 665
666
667
668

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content. 669
670
671

4.5. Artículos en preparación

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en la presente tesis doctoral pendientes de publicar. Estos resultados han sido estructurados para su próxima publicación en formato de artículo y actualmente se está trabajando en la redacción de los siguientes manuscritos.

4.5.1. Artículo V

El título provisional del quinto artículo derivado de la presente tesis es “Analysis of flexural modulus of abaca fiber reinforced biopolyethylene: determination of intrinsic flexural modulus of the reinforcements”.

A continuación, se presentan los principales resultados obtenidos para el análisis del comportamiento del módulo a flexión de los compuestos de biopolietileno y fibras de abacá (tabla 6 y 7), así como para la determinación del módulo a flexión intrínseco de las fibras de abacá (tabla 8 y 9).

Tabla 6. Evolución del módulo a flexión de los biocompuestos de fibras de abacá y biopolietileno en función del porcentaje de agente de acoplamiento.

	V^F	MAPE (%)	E_f^C (GPa)	δ (mm)	ε_f^C (%)
HDPE	0	0	0,96 ± 0,05	10,51 ± 0,17	7,1
BioPE	0	0	0,84 ± 0,02	9,80 ± 0,05	6,6
BioPE + 30% Abacá	0.218	0	2,65 ± 0,04	5,04 ± 0,06	3,4
		2	2,68 ± 0,04	5,19 ± 0,04	3,5
		4	2,71 ± 0,07	5,48 ± 0,09	3,7
		6	2,72 ± 0,08	5,94 ± 0,12	4,0
		8	2,58 ± 0,16	6,34 ± 0,10	4,3
		10	2,62 ± 0,09	5,99 ± 0,03	4,0

Tabla 7. Evolución del módulo a flexión de los biocompuestos en función del contenido de fibra de abacá

	V^F	MAPE (%)	E_f^C (GPa)	δ (mm)	ε_f^C (%)
HDPE	0	0	0,96 ± 0,05	10,51 ± 0,17	7,1
BioPE	0	0	0,84 ± 0,02	9,80 ± 0,05	6,6
BioPE + 20% Abacá	0,140	8	1,93 ± 0,11	7,45 ± 0,08	5,0
BioPE + 30% Abacá	0,218	8	2,58 ± 0,16	6,34 ± 0,10	4,3
BioPE + 40% Abacá	0,302	8	3,15 ± 0,09	4,12 ± 0,23	2,8
BioPE + 50% Abacá	0,394	8	3,57 ± 0,13	3,12 ± 0,06	2,1

Tabla 8. Resolución del modelo de Hirsch para los biocompuestos de fibras de abacá y biopolietileno

	E_f^F	η_e	η_l	η_o	α
BioPE + 20% Abacá	18,81	0,456	0,879	0,519	53,94
BioPE + 30% Abacá	19,16	0,458	0,888	0,516	54,21
BioPE + 40% Abacá	18,14	0,465	0,900	0,517	54,11
BioPE + 50% Abacá	16,17	0,478	0,916	0,522	53,63
Promedio	18,07	0,465	0,896	0,518	53,97

Tabla 9. Resolución del modelo de Halpin-Tsai para los biocompuestos de fibras de abacá y biopolietileno

	E_f^F	η_e	η_l	η_o	α
BioPE + 20% Abacá	23,57	0,364	0,865	0,421	62,93
BioPE + 30% Abacá	23,54	0,373	0,876	0,426	62,48
BioPE + 40% Abacá	20,81	0,406	0,893	0,454	59,72
BioPE + 50% Abacá	16,68	0,464	0,914	0,507	54,95
Promedio	21,15	0,402	0,887	0,452	60,02

4.5.2. Artículo VI

El sexto artículo derivado de los resultados obtenidos en la presente tesis doctoral esta previsto que se titule “Impact strength properties and water uptake behavior of abaca fiber reinforced BioPE composites”.

Está previsto realizar un análisis de los mecanismos de rotura mediante el uso de microfotografías SEM.

A continuación, se presentan los principales resultados obtenidos en cuanto a propiedades de resistencia al impacto (tabla 10 y 11) y absorción de agua de los compuestos evaluados en la presente tesis doctoral (figura 35 y 36).

Tabla 10. Evolución de la resistencia al impacto de los biocompuestos de fibras de abacá y biopolietileno en función del contenido de MAPE.

	MAPE (%)	Charpy Un-notched (kJ/m ²)	Charpy Notched (kJ/m ²)	Izod (J/m ²)
HDPE	0	49,990 ± 2,555	4,856 ± 0,973	45,644 ± 2,320
BioPE	0	No rompe	7,570 ± 0,870	47,090 ± 1,680
BioPE + 30% Abacá	0	No rompe	8,934 ± 0,456	55,687 ± 1,452
	2	No rompe	9,047 ± 0,714	58,641 ± 2,314
	4	No rompe	9,256 ± 0,638	62,314 ± 1,458
	6	No rompe	9,478 ± 0,791	64,574 ± 3,104
	8	No rompe	10,210 ± 0,602	74,144 ± 2,215
	10	No rompe	10,364 ± 0,461	75,321 ± 2,009

Tabla 11. Evolución de la resistencia al impacto de los biocompuestos de fibras de abacá y biopolietileno en función del contenido de fibras

	MAPE (%)	Charpy Un-notched (kJ/m ²)	Charpy Notched (kJ/m ²)	Izod (J/m ²)
BioPE + 20% Abacá	8	No rompe	9,560 ± 0,362	68,945 ± 1,784
BioPE + 30% Abacá		No rompe	10,210 ± 0,602	74,144 ± 2,215
BioPE + 40% Abacá		No rompe	11,142 ± 0,327	83,216 ± 1,048
BioPE + 50% Abacá		No rompe	12,890 ± 0,180	91,215 ± 1,465

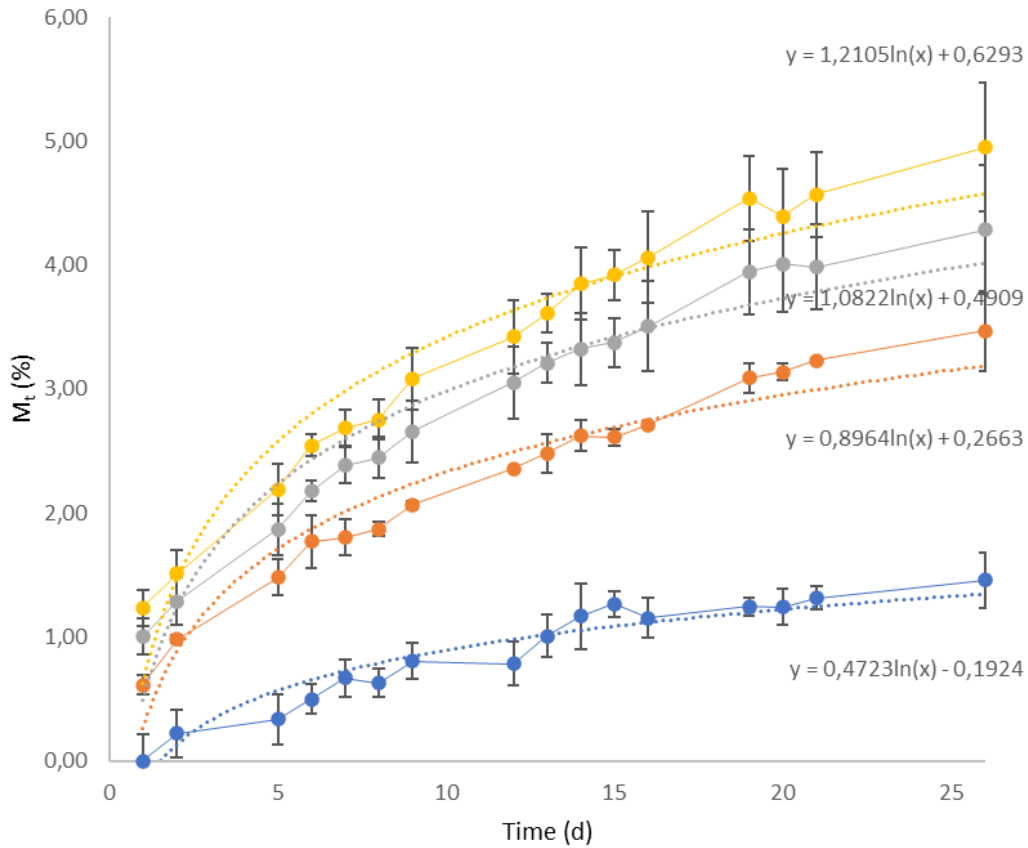


Figura 35. Perfiles de absorción de agua de los biocompuestos de fibras de abacá y biopolietileno.

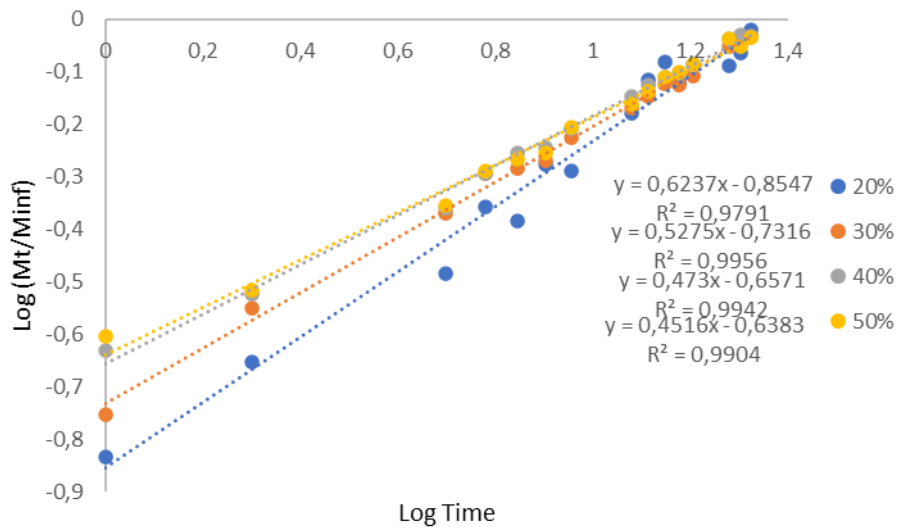


Figura 36. Estudio cinético en condiciones de inmersión de los biocompuestos de fibras de abacá y biopolietileno.

También se presentan los valores obtenidos de las constantes k y n en la tabla 12.

Tabla 12. Valores de los parámetros cinéticos k y n de los biocompuestos de fibras de abacá y biopolietileno.

	k	n	R^2
BioPE + 20% Abacá	0,854	0,62	0,98
BioPE + 30% Abacá	0,736	0,53	0,99
BioPE + 40% Abacá	0,657	0,47	0,99
BioPE + 50% Abacá	0,638	0,45	0,99

4.5.3. Artículo VII

Los resultados correspondientes a los ensayos de propiedades térmicas, termodinámicas y de aislamiento térmico se prevé publicarlos como séptimo artículo con el título “Thermal and thermodynamic properties and thermal insulation of abaca fiber reinforced composites”. En este sentido, se ha evaluado el comportamiento térmico de los distintos compuestos obtenidos, así como ensayos de aislamiento térmico.

Estos ensayos han arrojado los resultados de la figura 37 y 38.

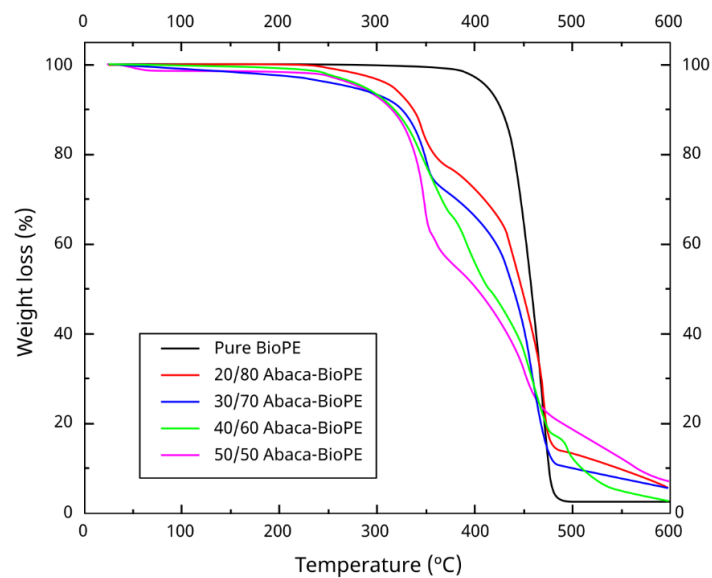


Figura 37. Curvas de TGA de los biocompuestos producidos.

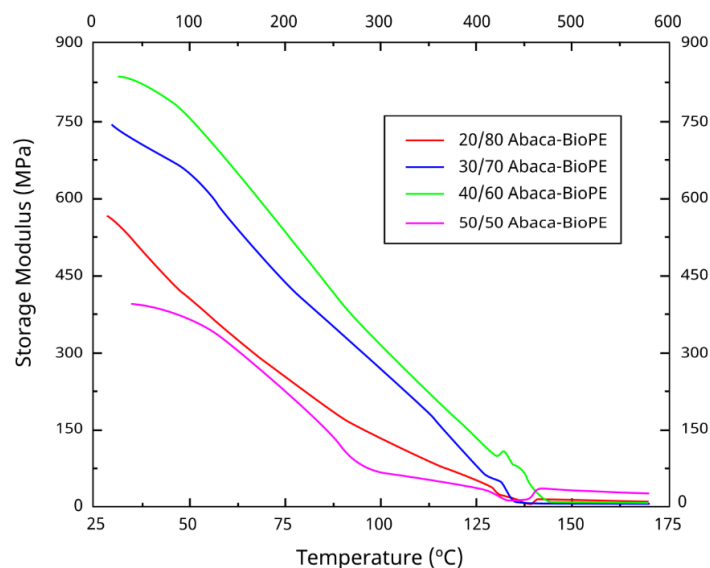


Figura 38. Evolución del modulo elastico en función del contenido en fibras de abacá.

4.5.4. Artículo VIII

El estudio sobre aislamiento acústico de los biocompuestos obtenidos está previsto que dé lugar al octavo artículo “Soundroofing evaluation of abaca fiber reinforced composites”.

Se realizó una probeta en forma de disco de 40 mm de diámetro (figura 39) para poder ser introducido en el aparato de ensayo de tubos de impedancia.



Figura 39. Imagen de la probeta de ensayo

Los materiales obtenidos fueron sometidos a una prueba de aislamiento acústico donde se determinó la transmisión de sonido, tal y como se muestra en la figura 40.

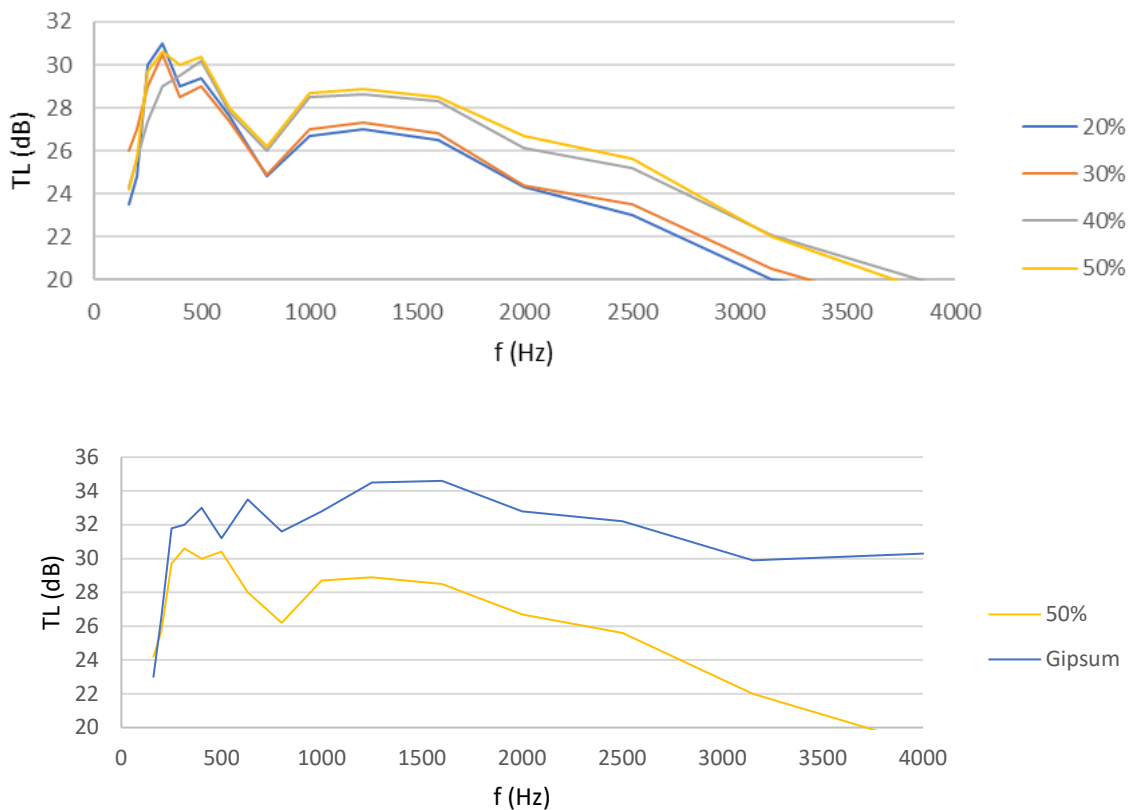


Figura 40. Resultados del ensayo de transmisión de sonido a distintas frecuencias.

4.5.5. Artículo IX

Por último, mediante los resultados experimentales obtenidos se ha realizado la simulación del comportamiento de estos materiales en la conformación y desarrollo de distintos productos. En este sentido, el noveno y último artículo previsto contemplara dichas simulaciones. El título previsto para este trabajo es “Application of abaca fiber reinforced composites to the design of furniture. Preliminary evaluation of the engineering, economic and environmental impacts”.

En la figura 41, 42 y 43, se presentan los datos de las propiedades de la caja industrial sometida a la simulación.

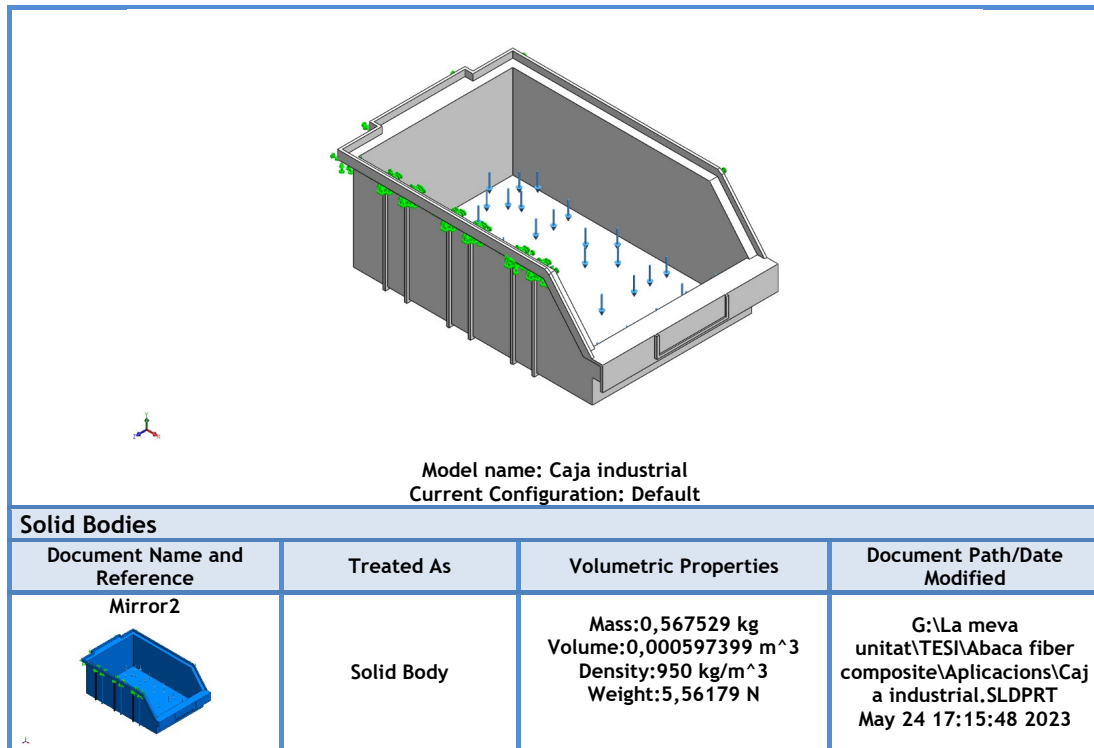


Figura 41. Modelo 3D de la caja industrial estudiada.

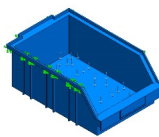
Model Reference	Properties	Components
	Name: Custom Plastic Model type: Linear Elastic Isotropic Default failure criterion: Max von Mises Stress Yield strength: 1,75e+07 N/m ² Tensile strength: 1,805e+07 N/m ² Elastic modulus: 1,06e+09 N/m ² Poisson's ratio: 0,36 Mass density: 950 kg/m ³ Shear modulus: 3,189e+08 N/m ²	SolidBody 1(Mirror2)(Caja industrial)
Curve Data:N/A		

Figura 42. Propiedades del material.

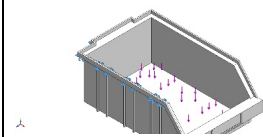
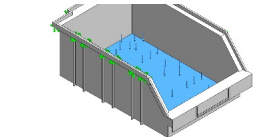
Fixture name	Fixture Image	Fixture Details		
Fixed-1		Entities: 1 face(s) Type: Fixed Geometry		
Resultant Forces				
Components	X	Y	Z	Resultant
Reaction force(N)	4,65196e-07	20	2,08616e-07	20
Reaction Moment(N.m)	0	0	0	0
Load name	Load Image	Load Details		
Force-1		Entities: 1 face(s) Type: Apply normal force Value: 20 N		

Figura 43. Condiciones de contorno.

En la figura 44 y 45 , se presentan los resultados obtenidos de la simulación de una caja industrial.

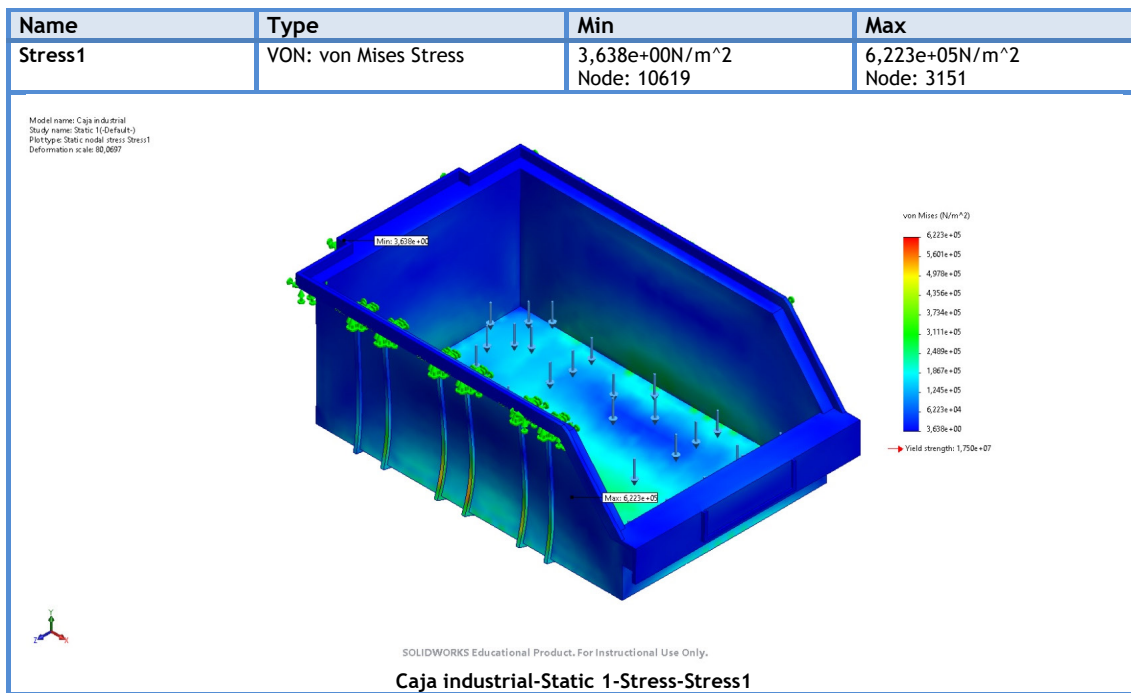


Figura 44. Mapa de esfuerzos de von Mises.

{ Materiales compuestos a partir de filamentos naturales y matriz plástica biobasada, y sus posibles aplicaciones tecnológicas }

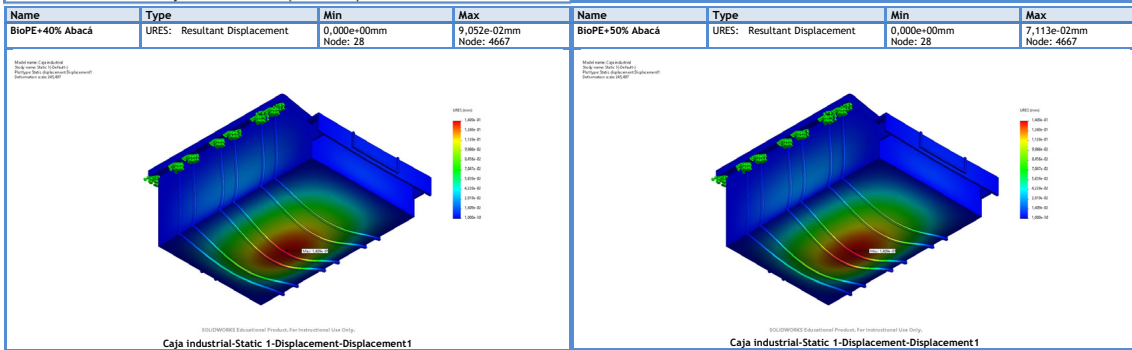
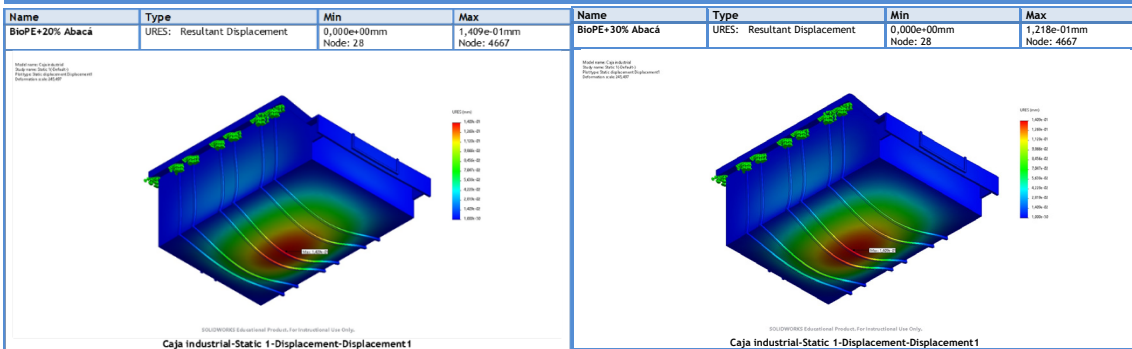
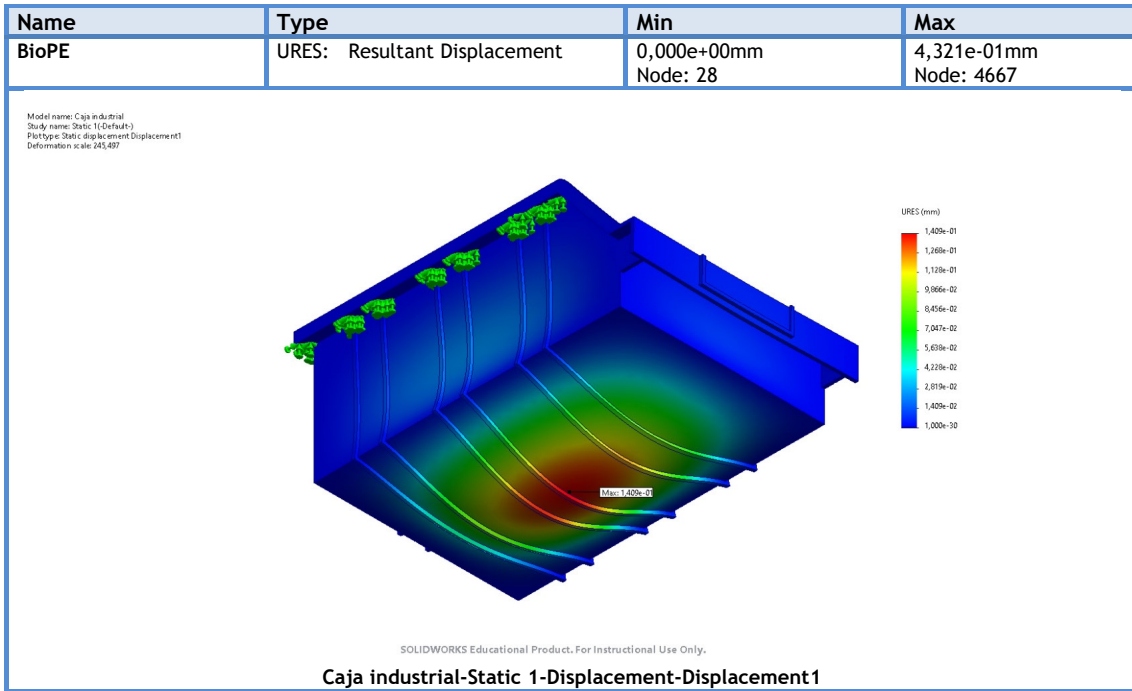


Figura 45. Mapa de desplazamientos para los distintos biocompuestos evaluados.

En la figura 46 y 47 se muestran los resultados obtenidos del análisis LCA.

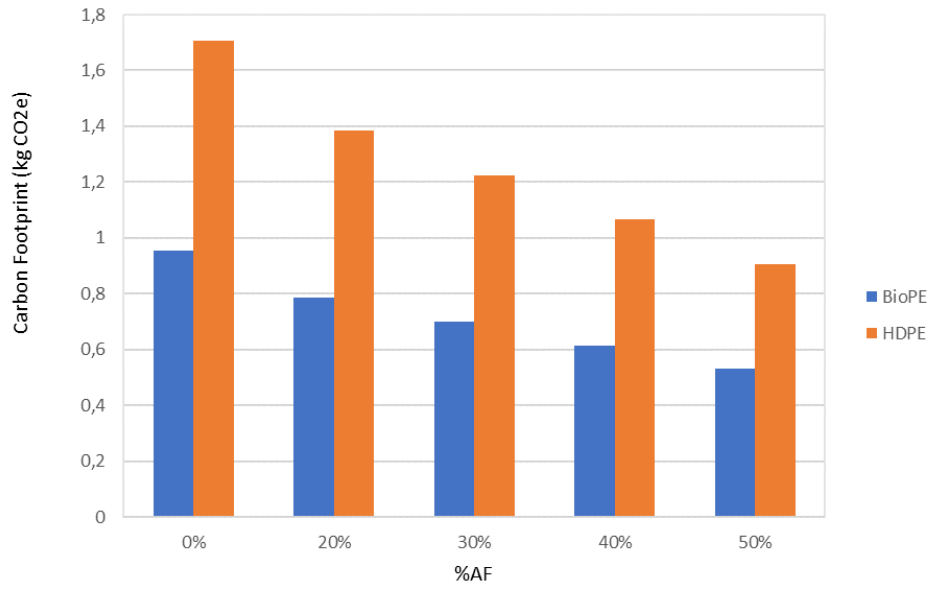


Figura 46. Analisis preliminar de la huella de carbono.

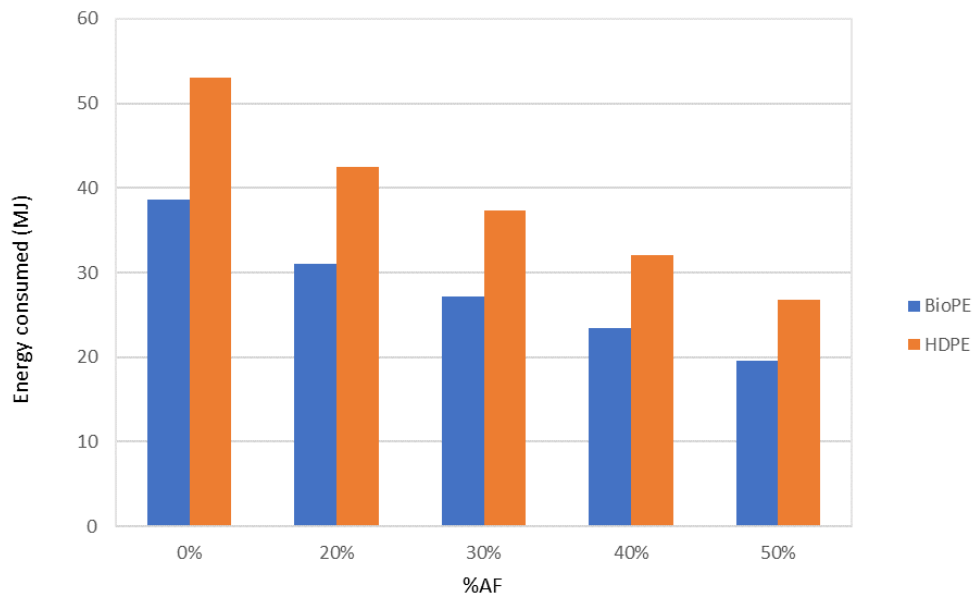


Figura 47. Analisis preliminar del consumo energetico.

5. DISCUSIÓN GENERAL DE LOS RESULTADOS

5.1. Impacto del agente de acoplamiento a las propiedades a tracción

Debido a la necesidad de mejorar la unión de las fases del material compuesto por la naturaleza hidrófila de la fibra natural e hidrófoba de la matriz plástica, se usa un agente acoplamiento tal y como se ha descrito en la presente Tesis.

En el artículo “Evaluation of the Strength of the Interface for Abaca Fiber Reinforced Hdpe and Biope Composite Materials, and Its Influence over Tensile Properties” (Seculi, Espinach, Julián, Delgado-Aguilar, Mutjé, Tarrés, 2022) se observa como la adición de un agente acoplamiento a un material compuesto con una concentración de fibra del 30 %, genera un incremento de la resistencia máxima a tracción tanto en la matriz de HDPE cómo de BioPE (Figura 48 y 49).

Se alcanza el valor máximo de resistencia a la tracción en el valor de 8 % de MAPE en ambos casos, y se observa un descenso de ésta en valores superiores a partir de esta concentración.

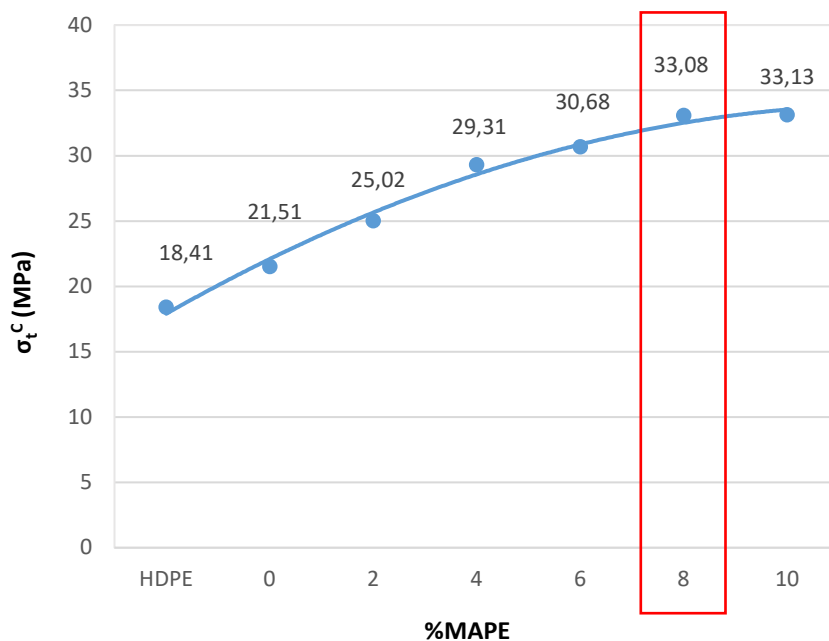


Figura 48. Evolución de la resistencia máxima a tracción en función del contenido de MAPE en matriz HDPE

{ Materiales compuestos a partir de filamentos naturales y matriz plástica biobasada, y sus posibles aplicaciones tecnológicas }

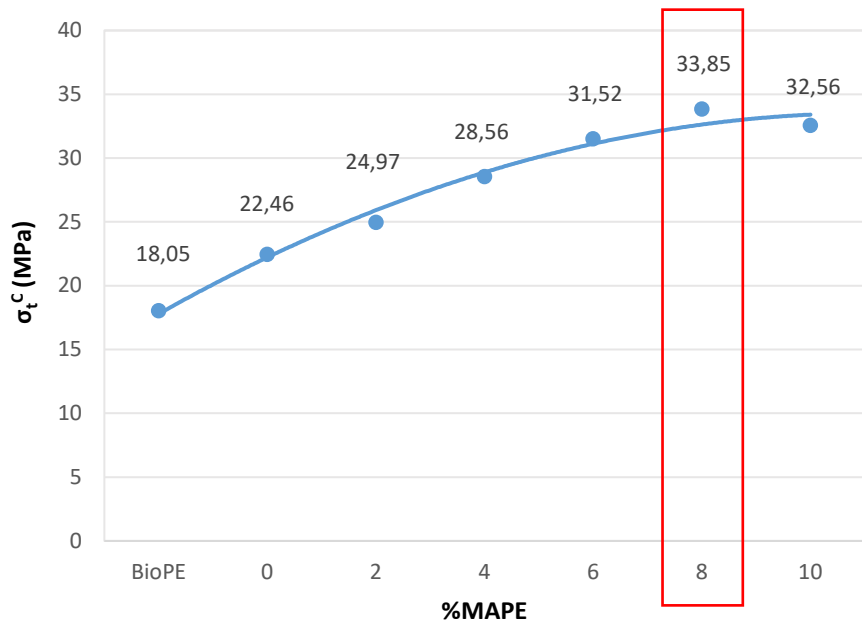


Figura 49. Evolución de la resistencia máxima a tracción en función del contenido de MAPE en matriz BioPE

En este mismo artículo se valora también la influencia del agente de acoplamiento en el módulo de Young de los materiales compuestos en matriz HDPE y BioPE. Se observa cómo los valores del módulo de Young son más uniformes en cualquier valor de concentración de MAPE (Figura 50 y 51).

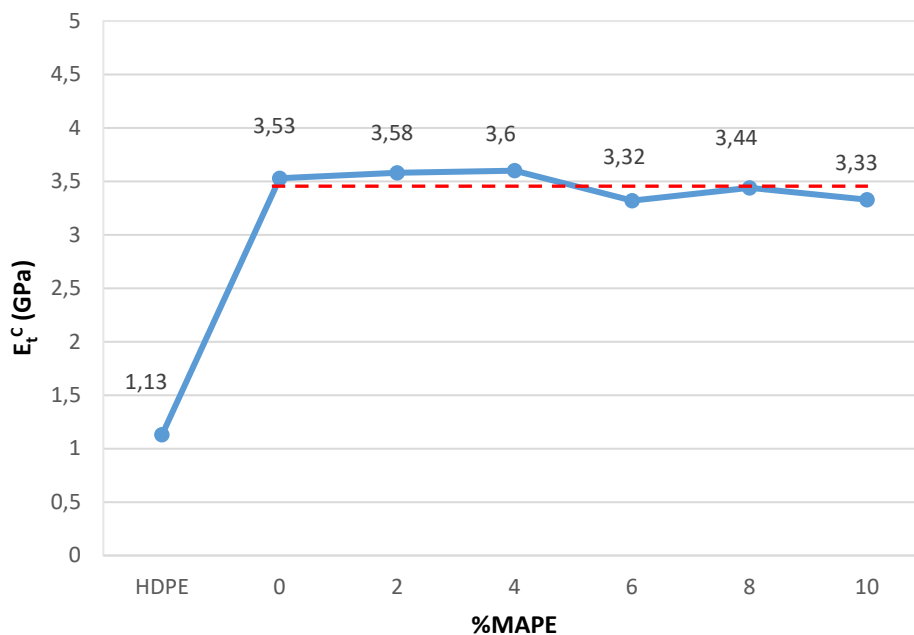


Figura 50. Evolución del Módulo de Young en función del contenido de MAPE en matriz HDPE

DISCUSIÓN GENERAL DE LOS RESULTADOS

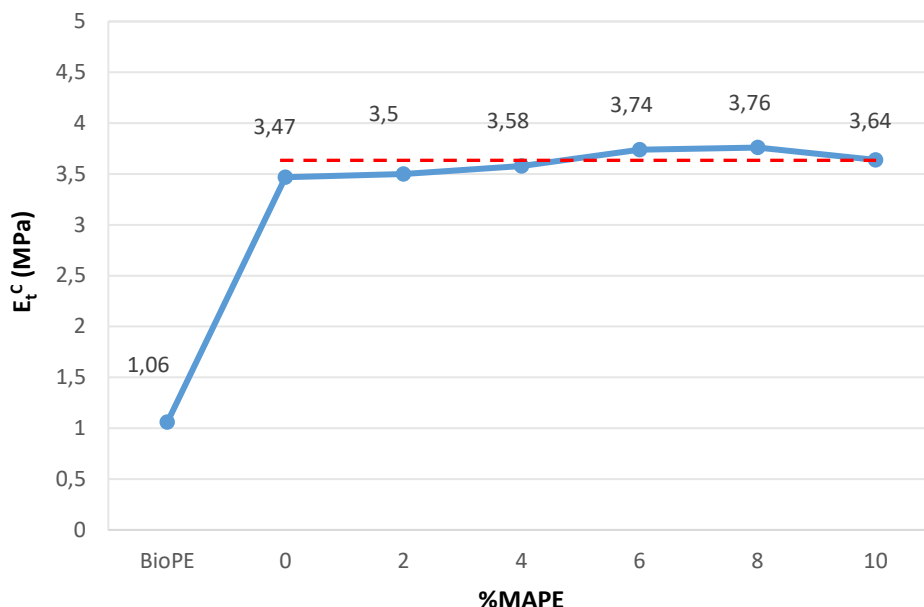


Figura 51. Evolución del Módulo de Young en función del contenido de MAPE en matriz BioPE

De esta observación de cómo el agente de acoplamiento afecta al material compuesto se desprende la conclusión que este agente incrementa tanto la resistencia a la tracción como el módulo de Young independientemente de la matriz.

También se obtiene la conclusión que los valores obtenidos en añadir este agente de acoplamiento son mejores que los de la matriz sola.

En cambio, en cuanto observamos los valores de deformación a rotura obtenidos podemos comprobar como estos muestran peores resultados para el material compuesto que para la matriz plástica sola (Figura 52 y 53). Esto se debe a la aportación de la fibra natural, que le da rigidez al material compuesto lo que supone una peor capacidad de poderse deformar antes de la rotura.

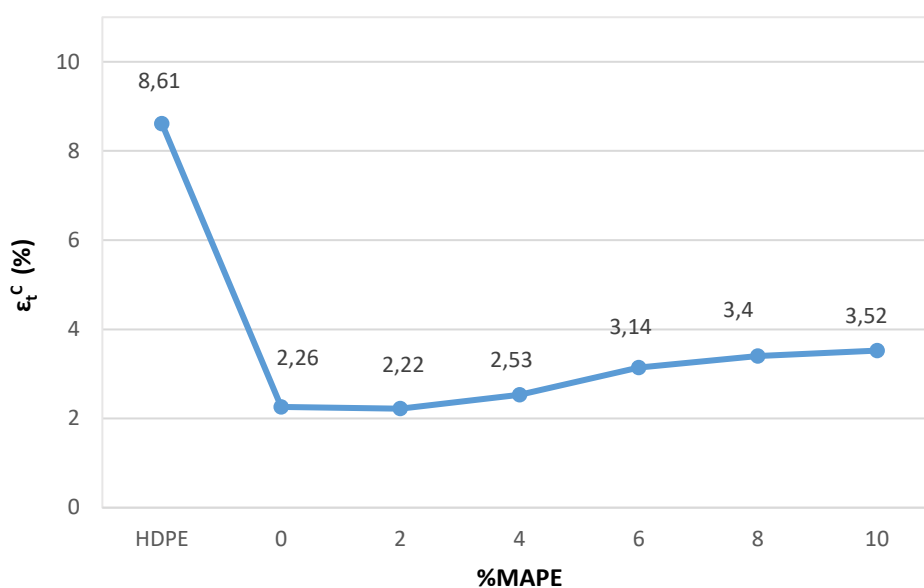


Figura 52. Evolución de la Deformación a rotura en función del contenido de MAPE en matriz HDPE

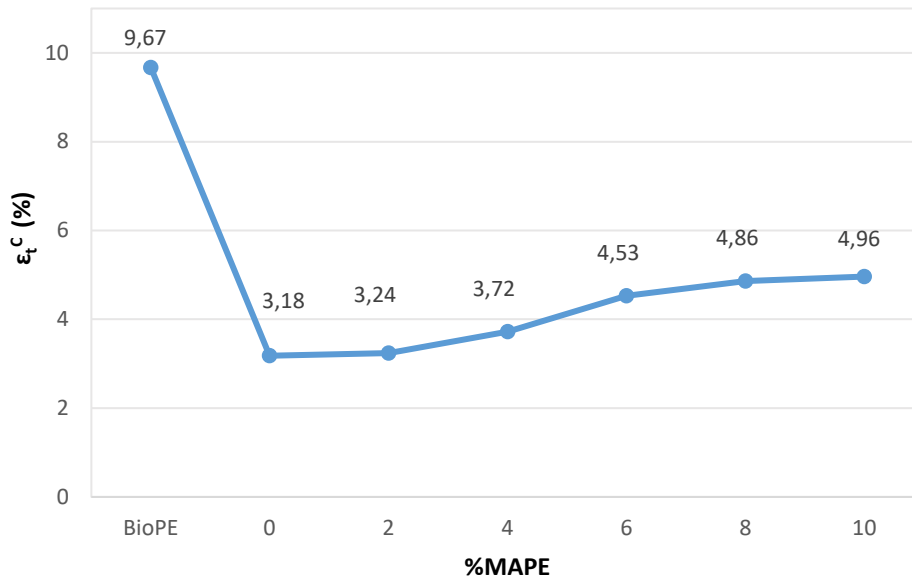


Figura 53. Evolución de la Deformación a rotura en función del contenido de MAPE en matriz BioPE

En analizar los datos obtenidos de la resistencia a tracción, el módulo de Young y la deformación a rotura, se puede determinar que los materiales compuestos con una concentración del 30 % de abacá tienen un comportamiento similar para una matriz de HDPE o de BioPE, menos en la deformación a rotura, donde los materiales compuestos con matriz de BioPE tienen valores levemente superiores.

Esto permite afirmar que el material compuesto con contenido del 30 % de abacá y matriz de BioPE es más competitivo que el de HDPE.

En cuanto se compara este material con materiales compuestos en base de fibra de vidrio con concentración del 20 y 30 wt%, y que tienen resistencia a la tracción de 37,86 y 45,19 MPa y un módulo de Young de 4,6 y 6 GPa, respectivamente, se comprueba cómo éstos tienen unos valores superiores al material compuesto con contenido del 30 % de abacá y matriz de BioPE.

5.2. Impacto del contenido del refuerzo a las propiedades a tracción

Se puede establecer una relación directa entre la evolución lineal del módulo de Young y la buena dispersión del refuerzo en el material compuesto.

En la figura 54 se muestran los resultados de la contribución del refuerzo al módulo de Young del material compuesto con un 30 wt% de contenido en abacá según su contenido de MAPE en wt%.

De esta figura se puede determinar como la variación del módulo de Young es muy pequeña, lo que significa que la contribución de la fibra de abacá se mantiene muy uniforme. Las pequeñas variaciones que se observan pueden ser debido a las variaciones de las propiedades de las fibras de abacá.

DISCUSIÓN GENERAL DE LOS RESULTADOS

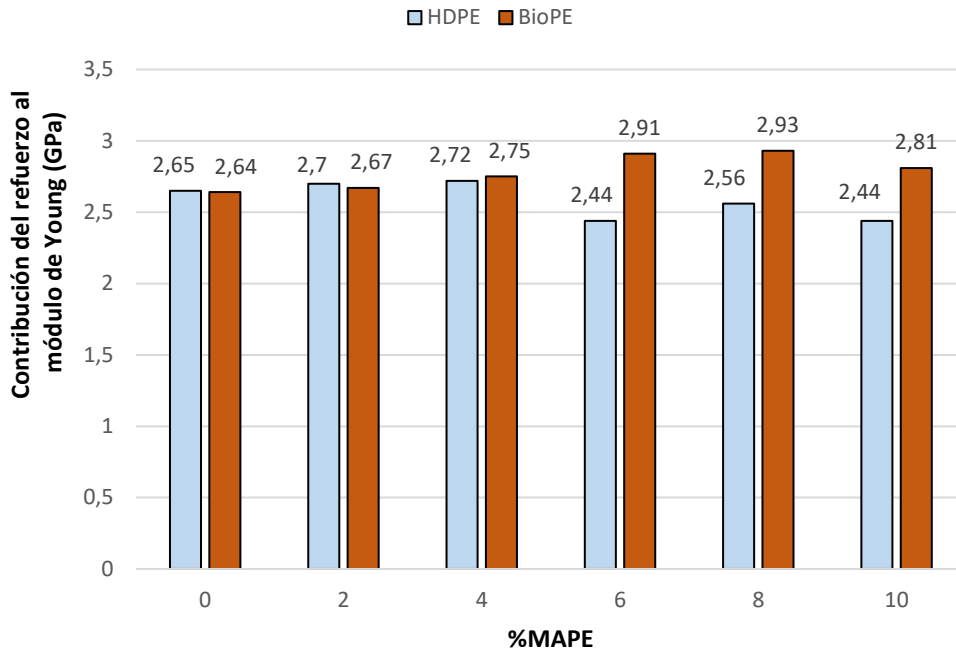


Figura 54. Contribución de la fibra de abacá al módulo de Young del material compuesto de HDPE y BioPE según el contenido de MAPE

La contribución del refuerzo es mayor en la matriz de HDPE que en la de BioPE, tal y como se observa en la figura 55. Esto puede ser debido a que hay una mayor contribución de la matriz, como se muestra en la figura 56. Este fenómeno se ejemplifica en los valores de deformación a rotura, que son mayores en el compuesto de BioPE. Los materiales compuestos en base HDPE hacen un mejor uso del potencial de refuerzo de las fibras de abacá.

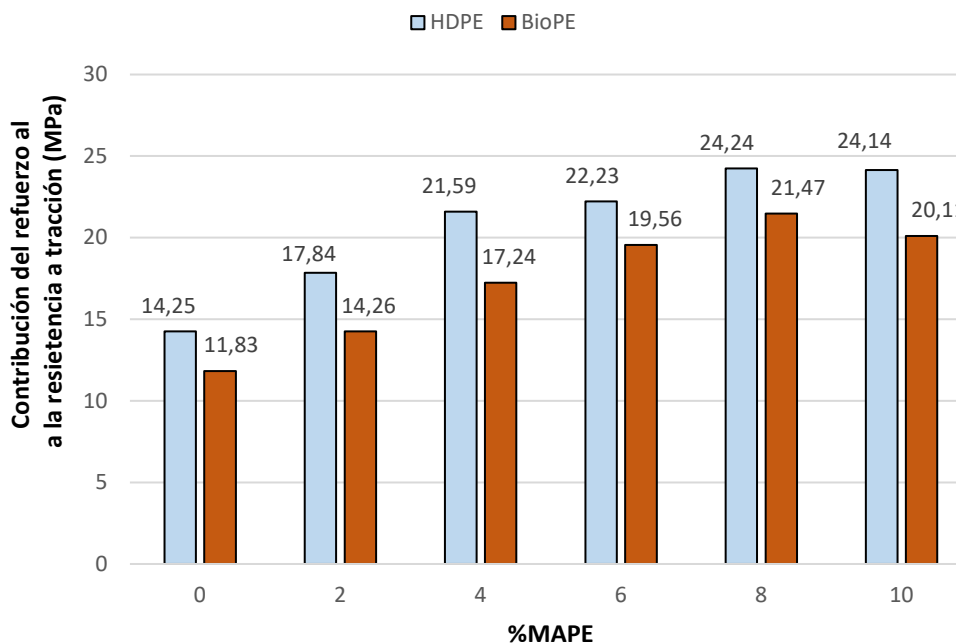


Figura 55. Contribución de la fibra de abacá a la resistencia a tracción del material compuesto de HDPE y BioPE según el contenido de MAPE

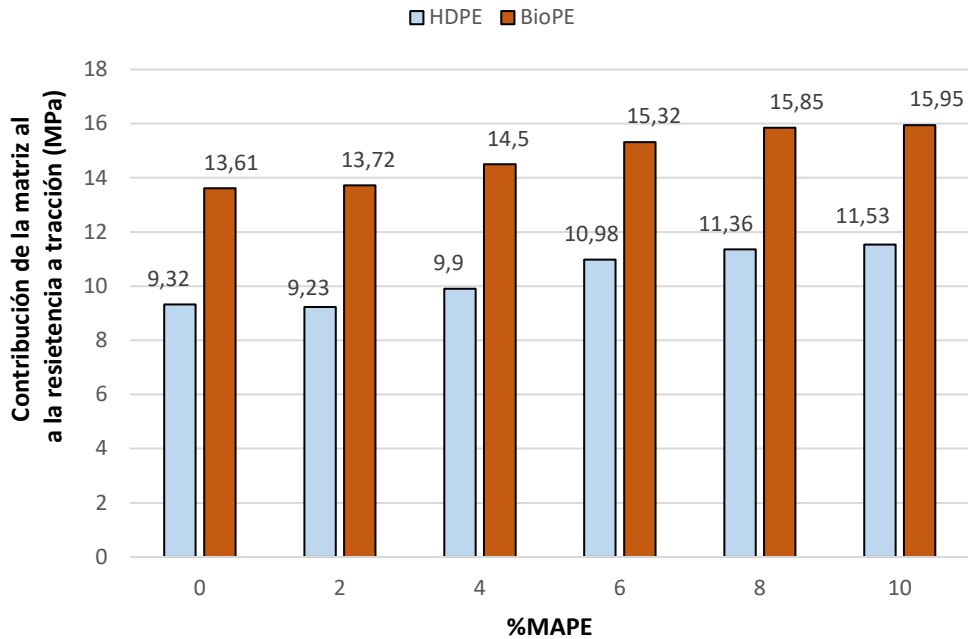


Figura 56. Contribución de la matriz a la resistencia a tracción del material compuesto de HDPE y BioPE según el contenido de MAPE

Los valores de resistencia a tracción y de módulo de Young son muy similares en ambos compuestos. Las contribuciones en el módulo de Young se mantienen similares con la adición del MAPE, pero las contribuciones en la resistencia a tracción son notablemente diferentes en incrementar el porcentaje de MAPE. Es una indicación del papel del agente de acoplamiento en la habilitación de la interfase.

Los factores de módulo a la tracción de las fibras (FMSF) calculados para los compuestos. El FMSF del BioPE es superior al del HDPE. Ambos valores son inferiores al de la fibra de vidrio.

Los factores de resistencia a la tracción de las fibras (FTSF) calculados para los compuestos con agente o sin agente también muestran diferencias. Siendo superiores en los que contienen MAPE. Ambos valores también son inferiores al de la fibra de vidrio.

5.3. Análisis de micromecánica a tracción

Mediante el uso de la ecuación de Hirsh se obtienen los valores para el módulo de Young intrínseco de las fibras (E_t^F), del factor del módulo de eficiencia (η_e) y del factor de acoplamiento (f_c). Con estos valores se puede usar la regla de mezclas para la determinación del módulo de Young. Para ello se hace uso de las ecuaciones 41, 27 y 43 del apartado de Metodología.

Los valores obtenidos de la tabla 13 muestran como éstos varían muy poco con la adición del MAPE. También muestran como son ligeramente superiores en el BioPE, significando que este compuesto sabe explotar mejor las capacidades de rigidización de las fibras de abacá, cómo se comprueba también en el resultado del FTMF.

Tabla 13. Influencia del agente de acoplamiento en las propiedades intrínsecas a tensión del compuesto con 30 wt% de abacá

Material compuesto	E_r^F (GPa)	η_0	f_c
HDPE30AF0MAPE	26,46	0,48	0,11
HDPE30AF2MAPE	26,99	0,49	0,14
HDPE30AF4MAPE	27,22	0,49	0,17
HDPE30AF6MAPE	24,06	0,44	0,17
HDPE30AF8MAPE	25,42	0,46	0,19
HDPE30AF10MAPE	24,08	0,44	0,19
BioPE30AF0MAPE	26,58	0,42	0,09
BioPE30AF2MAPE	26,95	0,43	0,11
BioPE30AF4MAPE	27,86	0,44	0,13
BioPE30AF6MAPE	29,63	0,47	0,15
BioPE30AF8MAPE	29,9	0,47	0,17
BioPE30AF10MAPE	28,52	0,45	0,16

Teniendo en cuenta que los valores de η_e de la bibliografía fijan el valor en 0,5, esto significa que aún hay capacidad de mejorar los valores del módulo a flexión en ambos compuestos.

La bibliografía también muestra que los valores de f_c deben estar dentro del rango de 0,18 y 0,2. Lo que significa que aún hay posibilidad de mejorar la interfase, sobretodo en el compuesto de BioPE. El compuesto en base HDPE muestra valores en línea.

5.4. Propiedades a tracción del material compuesto con 8 wt% de MAPE

En el artículo “Comparative Evaluation of the Stiffness of Abaca-Fiber-Reinforced Bio-Polyethylene and High Density Polyethylene Composites” (Seculi, Espinach, Julián, Delgado-Aguilar, Mutjé, Tarrés, 2023) se realiza un análisis de las propiedades a tracción de los materiales compuestos reforzados con fibras de abacá y base de BioPE y HDPE, con la adición del agente de acoplamiento MAPE en un 8 wt%. Se analiza primeramente los valores experimentales obtenidos de la resistencia a tracción y el módulo de Young. En segundo lugar, se realiza un análisis micromecánico para determinar los valores intrínsecos de la matriz y las fibras. De forma que se puede evaluar la contribución de éstos en relación al contenido de fibra.

La tabla 14 muestra los valores experimentales de los ensayos a tracción de los materiales compuestos reforzados con fibra de abacá con base de BioPE y HDPE.

En la tabla 14 se constata cómo la resistencia a la tracción aumenta de valor tanto en el material compuesto basado en HDPE como en el de BioPE, en aumentar el contenido de fibra de abacá. Y se comprueba que el compuesto de BioPE tiene valores superiores al de HDPE, que puede ser debido a una unión entre fases más fuerte.

Tabla 14. Influencia del contenido de fibra de abacá sobre la resistencia a la tracción, el módulo de Young y la deformación a rotura, en materiales compuestos con un contenido de MAPE del 8 wt%.

Material compuesto	σ_t^C (MPa)	E_t^C (GPa)	ϵ_t^C (%)
HDPE	18,41	1,13	8,61
HDPE20AF8MAPE	19,74	2,40	5,10
HDPE30AF8MAPE	33,08	3,44	3,40
HDPE40AF8MAPE	36,84	4,62	2,75
HDPE50AF8MAPE	45,83	5,66	1,56
BioPE	18,05	1,06	9,67
BioPE20AF8MAPE	26,64	3,25	6,10
BioPE30AF8MAPE	33,85	3,76	4,86
BioPE40AF8MAPE	42,51	5,06	3,82
BioPE50AF8MAPE	47,73	6,44	2,7

La evolución de la resistencia a tracción en relación al contenido de abacá se muestra en la figura 57.

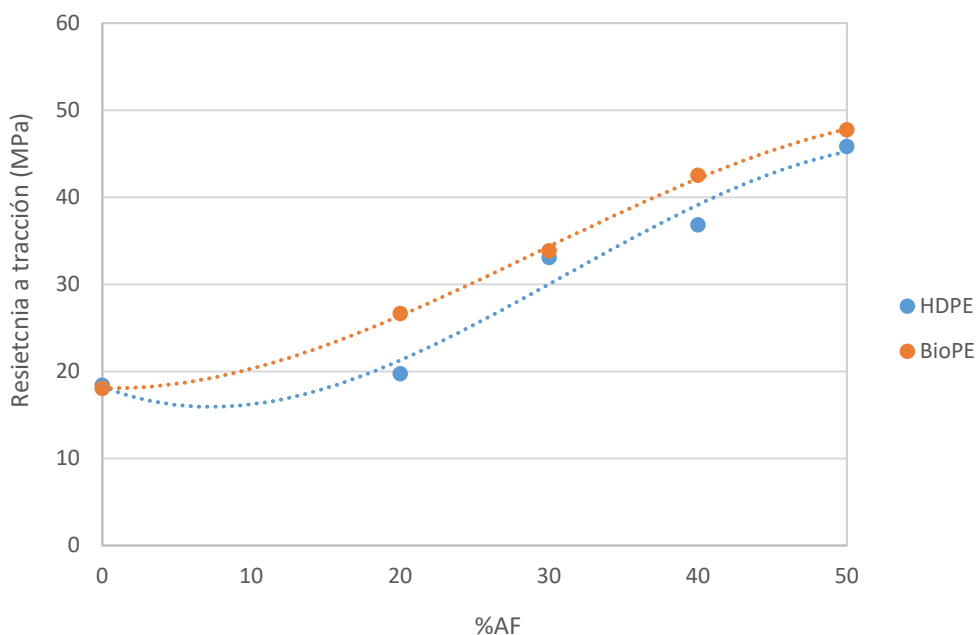


Figura 57. Evolución de la resistencia máxima a tracción en función del contenido de fibra de abacá

Para el módulo de Young se demuestra que tiene un comportamiento similar. Ambos compuestos muestran valores similares, aumentando su valor a la vez que el contenido de fibra de abacá. Y de la misma forma que pasa con la resistencia a tracción, el módulo de Young de los materiales compuestos en base BioPE tienen valores ligeramente superiores a los de HDPE. Su evolución en relación al contenido de abacá se muestra en la figura 58.

DISCUSIÓN GENERAL DE LOS RESULTADOS

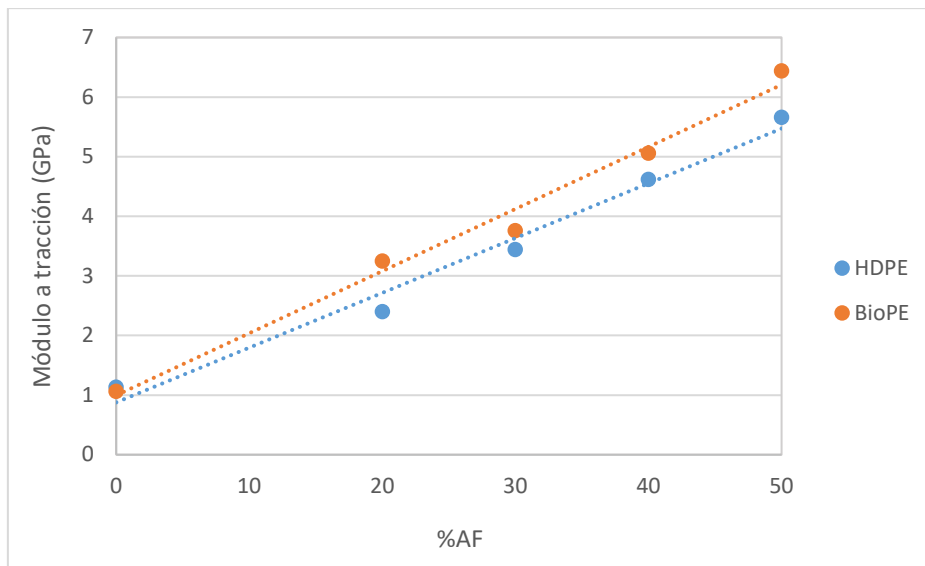


Figura 58. Evolución del Módulo de Young en función del contenido de fibra de abacá

En el caso de la deformación a rotura, ambos materiales compuestos sufren un descenso de los valores respecto a las matrices plásticas solas. Ambos tienen un comportamiento similar, con un decrecimiento lineal, aunque en el caso de los compuestos con base BioPE los valores son más altos que los de HDPE. Esto significa que estos materiales compuestos con matriz BioPE tienen una pequeña mayor capacidad de deformación antes de romperse. Su evolución en relación al contenido de abacá se muestra en la figura 59.

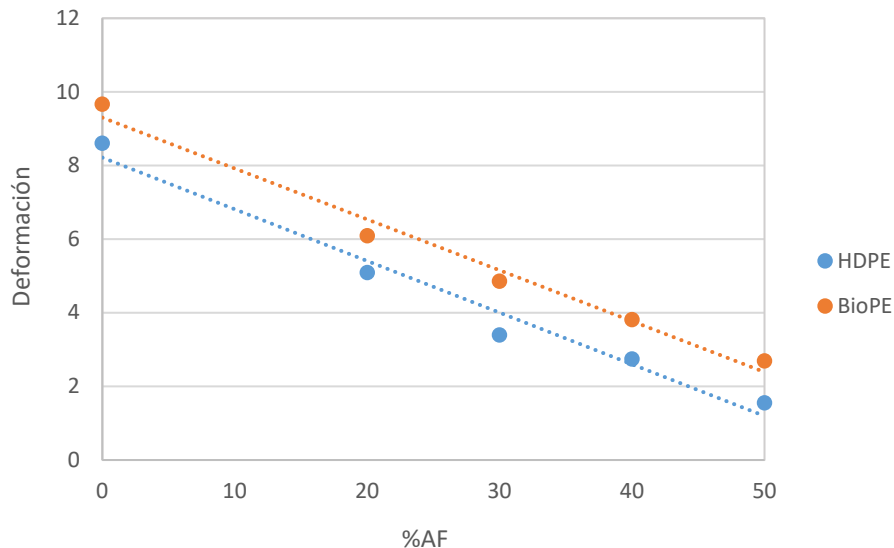


Figura 59. Evolución de la Deformación a rotura en función del contenido de fibra de abacá

Tal y como se indicó en anterioridad, los materiales compuestos en base de fibra de vidrio con concentración del 20 y 30 wt% tienen una resistencia a la tracción de 37,86 y 45,19 MPa y un módulo de Young de 4,6 y 6 GPa, respectivamente. Estos valores son similares a los que tiene el material compuesto con matriz BioPE con una concentración de fibra de abacá del 40 y 50 wt%.

Esto significa que teóricamente los compuestos en base BioPE pueden sustituir a los compuestos en base a materiales no renovables.

5.5. Contribución de las “fases” al módulo de Young del material compuesto

Para evaluar la contribución de las fases al Módulo de Young del material compuesto se usa el Factor del Módulo a Tracción de las Fibras (FTMF), que se basa en la regla modificada de las mezclas (ecuación 41 del apartado Metodología)

Esta ecuación es un modelo lineal que se puede evaluar contra una variable, en este caso la fracción de volumen. Cómo se resultado se obtiene una línea de regresión, la pendiente de la cual es el valor de FTMF.

En la figura 60 se puede observar la evolución de la contribución de las fibras de abacá en el módulo de Young del compuesto. Las pendientes encontradas tienen un valor de 12.3 para el HDPE y 14.5 para el BioPE. Lo que significa que el compuesto de BioPE explota mejor las propiedades de rigidez del refuerzo. Los materiales compuestos de fibra de vidrio tienen una pendiente de 32.7. Haciendo que sea necesario un aumento del 63 % del refuerzo en el HDPE y de un 54 % en el BioPE para llegar a los mismos valores. Este aumento puede significar una reducción del coste y de su impacto medioambiental.

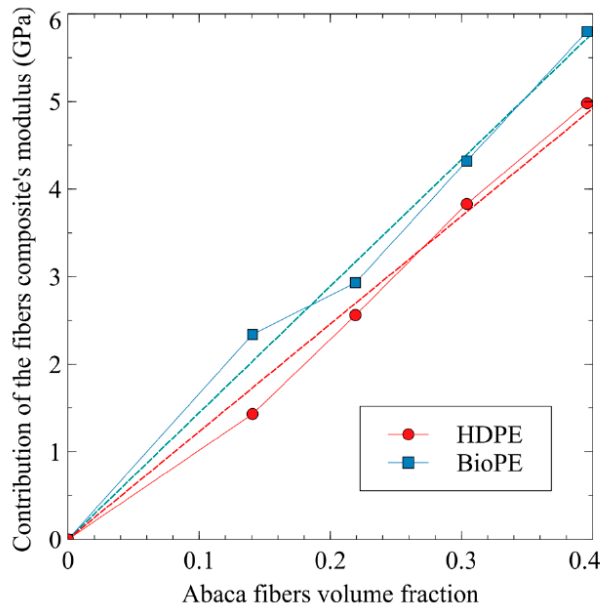


Figura 60. Contribución de la fase de refuerzo al módulo de Young de los compuestos en base HDPE y BioPE

Micromecánica

Se hace uso de dos modelos de micromecánica para obtener el valor intrínseco del módulo de las fibras. Uno de ellos es el modelo de Hirsch, de acuerdo con la ecuación 40 del apartado Metodología.

En este modelo tiene mucha importancia el valor del factor de eficiencia β , dónde la bibliografía indica que tiene un valor de 0,4 para fibras cortas semi-alineadas en materiales compuestos fabricados mediante molde de inyección.

En definir el valor intrínseco del módulo de Young se pueden determinar los valores del factor de eficiencia de longitud y de orientación. El primero, se correlaciona positivamente con el porcentaje de fibras. Esto está relacionado con el incremento del

DISCUSIÓN GENERAL DE LOS RESULTADOS

desgaste provocado por el aumento de viscosidad. Este factor está vinculado a la matriz. En obtener el factor de longitud se puede determinar el de orientación. Éste está inversamente relacionado con el número de fibras. Lo que significa que cuando el porcentaje de fibra aumenta, las fibras tienen a alinearse en dirección a la carga. Estos valores no cambian según la naturaleza de la matriz.

Una vez estos factores están determinados, se pueden definir los ángulos límite y de orientación media, mediante los trabajos de Fukuda y Kawata, y también de Sanomura y Kawamura. Los ángulos medios de orientación indican la desviación de las fibras.

El otro modelo usado para obtener el valor intrínseco del módulo de las fibras es el de Tsai y Pagano y las ecuaciones de Halpin Tsai. Que hace uso de las siguientes ecuaciones 52, 53, 54 y 55 del apartado Metodología.

Con ambos métodos se obtienen los valores teóricos que se muestran en la tabla 15.

Tabla 15. Influencia del contenido de fibra de abacá sobre el módulo de Young intrínseco, en materiales compuestos con un contenido de MAPE del 8 wt%.

Material compuesto	E_t^F (GPa) Hirsch	E_t^F (GPa) HTP
HDPE20AF8MAPE	21,8	21,6
HDPE30AF8MAPE	25,42	26,24
HDPE40AF8MAPE	31,12	33,4
HDPE50AF8MAPE	32,01	34,88
<i>Valores medios</i>	<i>26.57</i>	<i>29.03</i>
BioPE20AF8MAPE	38,13	43,54
BioPE30AF8MAPE	29,9	33,02
BioPE40AF8MAPE	28,17	29,87
BioPE50AF8MAPE	27,64	29,15
<i>Valores medios</i>	<i>29,26</i>	<i>33,90</i>

Estos valores varían considerablemente con relación al porcentaje del refuerzo y con la naturaleza de la matriz, tal y como se representa gráficamente en la figura 61. De estos resultados se obtiene que el valor medio es superior en el compuesto de BioPE, lo que significa que tiene una dispersión más homogénea de las fibras dentro de la matriz, lo que previene la aparición de manojos de fibras y permite la completa explotación de la fibra única.

También se puede comprobar como los resultados mediante HTP son superiores, debido a la sobreestimación que hacen uso estos modelos micromecánicos. Estos modelos asumen que las propiedades de las fibras son homogéneas a lo largo del compuesto, afirmación que no es cierta. Además, las fibras se ven afectadas por el proceso de fabricación, dónde son dañados o recortadas.

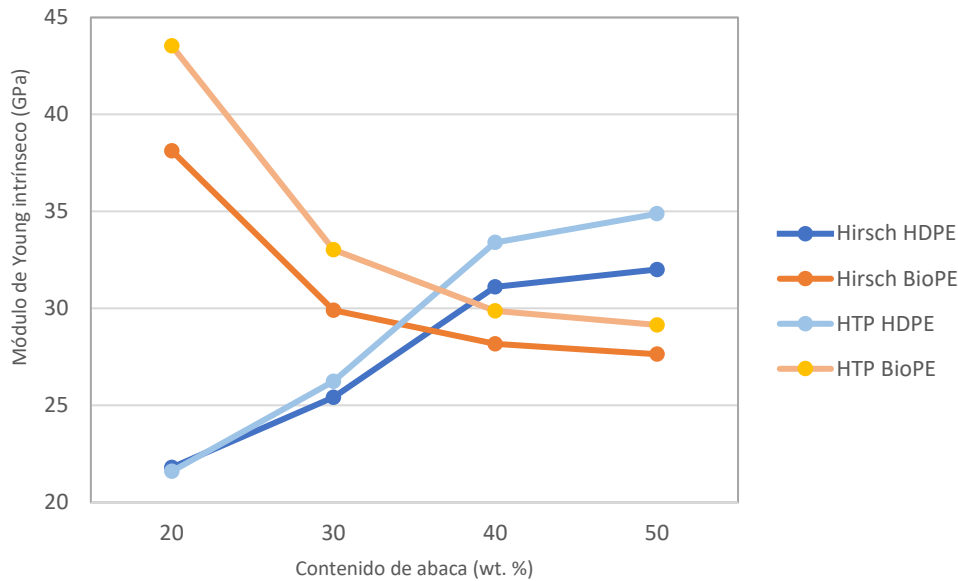


Figura 61. Módulo de Young intrínseco de las fibras de abacá de los compuestos en base HDPE y BioPE, mediante modelos de micromecánica

5.6. Comparación de las propiedades a tracción con un compuesto de fibra de vidrio en base HDPE

En el artículo “Evaluation of the Interface Strength in the Abaca-Fiber-Reinforced Bio-Polyethylene Composites” (Seculi, Espinach, Julián, Delgado-Aguilar, Mutjé, Tarrés, 2023) se realiza un análisis de las propiedades a tracción de los materiales compuestos reforzados con fibras de abacá y base de BioPE comparándolo con un material compuesto en base HDPE y reforzado con fibra de vidrio. Se realiza un análisis micromecánico con varios modelos para determinar la resistencia de la interfase entre refuerzo y matriz, puesto que es el responsable de la explotación de las capacidades del refuerzo. Y también para obtener los valores de resistencia a tracción intrínseca de las fibras.

En la tabla 16 tenemos los valores de tracción analizados anteriormente.

Tabla 16. Resistencia a tracción, Módulo de Young y deformación a rotura del compuesto de BioPE reforzado con fibras de abacá en relación al contenido de refuerzo y de agente de acoplamiento

Contenido AF (%)	MAPE (%)	v^F	σ_t^C (MPa)	E_t^C (GPa)	ϵ_t^C (%)
20	8	0,141	26,64	3,25	6,1
30	0	0,219	22,46	3,47	3,18
	2		24,97	3,5	3,24
	4		28,56	3,28	3,72
	6		31,52	3,74	4,53
	8		33,85	3,76	4,86
	10		32,56	3,64	4,96
40	8	0,304	42,51	5,06	3,82
50	8	0,396	47,73	6,44	2,7

DISCUSIÓN GENERAL DE LOS RESULTADOS

En la tabla 17 encontramos los valores de resistencia a tracción, módulo de Young y deformación a rotura del material compuesto en base de HDPE y reforzado con fibra de vidrio, usado para comparar con el material compuesto biobasado. Este tipo de refuerzos de fibra de vidrio son los principales competidores de los biopolímeros reforzados con fibras naturales.

Tabla 17. Resistencia a tracción, Módulo de Young y deformación a rotura del compuesto de HDPE reforzado con fibras de vidrio en relación al contenido de refuerzo

Contenido GF (%)	V ^F	σ_t^c (MPa)	E _t ^c (GPa)	ϵ_t^c (%)
10	0,041	23,8	1,63	5,1
20	0,088	31,6	2,78	4,6
30	0,143	41,7	4,1	4,3

En analizar los resultados de la tabla 17, se puede comprobar como la adición de la fibra de vidrio supone un incremento muy grande en la resistencia a tracción y el módulo de Young. Además, estos incrementos se producen con valores de adición de refuerzo bajos, del 10 al 30 wt%. Hay que apuntar que no se suelen encontrar materiales compuestos con un contenido superior al 30 wt% por la dificultad que supone su fabricación, puesto que hace aparición el fenómeno del desgaste.

En compararse los compuestos, se observa como hace falta más cantidad de fibra de abacá que de vidrio para llegar a los mismos valores a tracción. Esto supone una ventaja, ya que la fibra de abacá es más barata que la matriz de BioPE, y hace que el compuesto recorte distancia económica con el HDPE. Y significa que es mecánicamente competitivo con su principal competidor.

En la figura 62 podemos observar la comparación de los valores de resistencia a tracción de ambos compuestos, evidenciando de forma gráfica esta equiparación de propiedades entre los dos materiales compuestos a diferente contenido de refuerzo. Una diferencia que se establece en el 10 %.

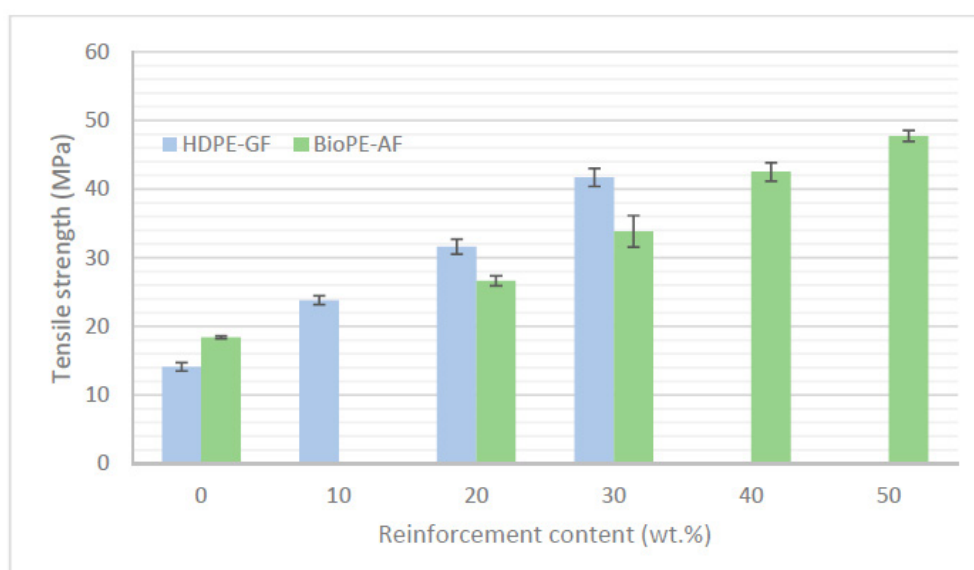


Figura 62. Comparación entre la resistencia a tracción del compuesto de fibra de abacá en base BioPE y el compuesto de fibra de vidrio en base HDPE

5.7. Modelos de micromecánica

Para evaluar el peso de la resistencia de la interfase en las propiedades finales a tracción del material compuesto se usan varios modelos de micromecánica para determinar la contribución de las fases.

El primer modelo usado es el de Hirsch, ecuación 24 del apartado Metodología.

f_c es el factor de acoplamiento que sirve para evaluar la resistencia de la interfase, y el impacto de la longitud media y orientación de los refuerzos. Este factor de acoplamiento tiene un valor que varía de 0,18 a 0,20, tal y como se explicó con anterioridad. Con esta hipótesis se calculan los valores de resistencia intrínseca de la fibra mostrados en la tabla 18.

En esta tabla los factores de acoplamiento del material compuesto con porcentaje de fibra de abacá 30 wt% y contenido variable de MAPE del 0 al 10 wt% se han obtenido mediante cálculo retroactivo.

La contribución de la matriz se obtiene mediante la curva de resistencia-deformación, de donde se extrae una ecuación para obtener los valores.

Tabla 18. Parámetros usados en el modelo de micromecánica del compuesto de BioPE reforzado con fibras de abacá

Contenido AF (%)	MAPE (%)	σ_t^{m*} (MPa)	$f_c \cdot \sigma_t^F$ (MPa)	σ_t^F (MPa)	f_c	
20	8	16,81	86,53	480,7-432,6	0,18-0,20	
	0	15,12	48,64		0,09-0,10	
	2	15,21	59,78	0,11-0,12		
	30	4	15,87	73,82	0,14-0,15	
		6	16,49	85,12	0,16-0,17	
		8	16,02	97,44	541,3-487,2	0,18-0,20
		10	16,11	91,22		0,17-0,19
40	8	14,87	105,79	587,7-528,9	0,18-0,20	
50	8	12,91	100,84	560,2-504,2	0,18-0,20	

La contribución de las fibras de abacá a la resistencia a tensión del compuesto se incrementa con la adición de MAPE, hasta llegar al 8 wt%, donde a partir de este punto decrece. Se puede observar su evolución en la figura 63. Se evidencia el mismo comportamiento con la adición de fibras de abacá, va en aumento hasta llegar al 40 wt%, donde empieza a decrecer. Esto se debe a la dificultad de conseguir una buena dispersión de la fibra cuando el contenido aumenta.

En la figura 63 se observa la evolución de la contribución de las fibras de acuerdo con la fracción de volumen. Esta curva indica la posible existencia de una fracción de volumen de fibra crítica. También muestra un comportamiento casi lineal en los contenidos de fibra que van del 20 al 40 wt%. A partir del 40 wt% decrece, siendo esto debido al fenómeno de autoenredo o del límite superior crítico de fracción de volumen.

DISCUSIÓN GENERAL DE LOS RESULTADOS

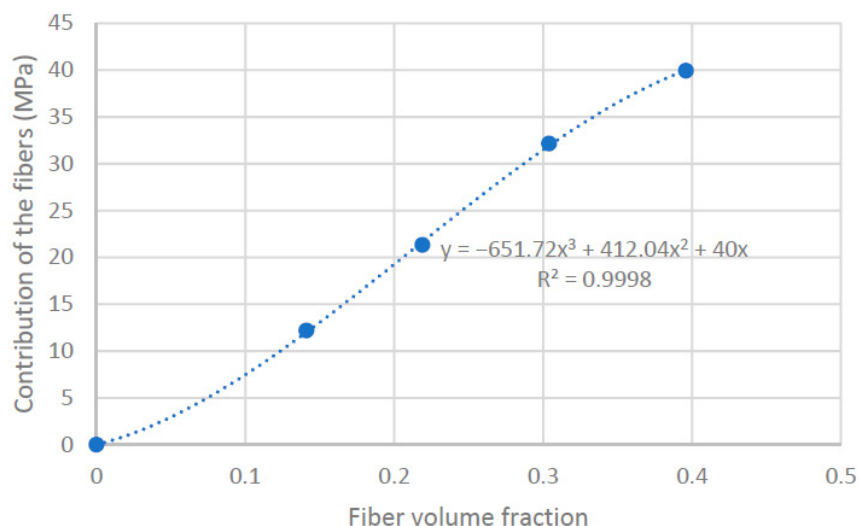


Figura 63. Contribución de las fibras a la resistencia a la tracción del compuesto en relación a la fracción de volumen

Como la ecuación de Hirsch muestra dos incógnitas, el factor de acoplamiento y la resistencia intrínseca de las fibras, se usan otros modelos de micromecánica para validar los resultados encontrados.

En base al modelo de arrastre por cortante de Cox se calcula el factor de longitud e interferencia con la ecuación 37 del apartado de Metodología.

Mediante esta ecuación se obtienen los valores para cada contenido de abacá, dando por resultado un valor medio de $\chi_2 = 0.603$, en línea con la bibliografía encontrada.

En las probetas fabricadas por molde de inyección, las fibras se alinean con las cargas a tracción en la parte de la piel. En el núcleo, las fibras están orientadas de forma más aleatoria. En la zona de la cáscara se muestra una semi-orientación de las fibras. En realizar una simulación 3D de la inyección, se comprueba como la velocidad de inyección en la parte en contacto con el molde es inferior a la del núcleo. Este comportamiento influye directamente en las propiedades del compuesto. Cuanto más alta la orientación, más alta es la contribución de las fibras.

Otro modelo usado en el análisis de las propiedades intrínsecas del compuesto es el de Kelly y Tyson, con la ecuación 31 del apartado de Metodología.

En esta ecuación entra en consideración la longitud crítica de la fibra. Cuanto más fuerte la fibra, más larga es la longitud crítica, y cuanto más fuerte la interfase, más corta es la longitud crítica. El diámetro de la fibra también afecta a la longitud crítica, siendo esta mayor cuanto más grande sea el diámetro.

Con la ecuación de Kelly y Tyson, y la solución de Bowyer y Bader se determinan las contribuciones de las fibras subcríticas (X'), supercríticas (Y') y la contribución de la matriz (Z), con la ecuación 34 del apartado de Metodología.

Para solucionar las incógnitas que se encuentran en la ecuación de Kelly y Tyson se descartó el uso de la solución Bowyer y Bader. Se basa en la ecuación 33 del apartado de Metodología.

Puesto que los valores obtenidos estaban fuera del rango establecido en la bibliografía.

Para solucionar la ecuación de Kelly y Tyson se usan dos hipótesis: el factor de orientación es 0.30, de acuerdo con valores bibliográficos, y la interfase es fuerte, por lo tanto, se usa la ecuación de von Mises, ecuación 40 del apartado de Metodología.

Los valores obtenidos bajo estas hipótesis se muestran la tabla 19.

Tabla 19. Resistencia a tracción intrínseca de las fibras de abacá según el modelo Kelly y Tyson

Contenido AF (wt%)	20%	30%	40%	50%
Factor orientación	0,3	0,3	0,3	0,3
Resistencia a la cizalla interfacial (MPa)	10,42	10,42	10,42	10,42
Longitud crítica (μm)	425,3	583,7	772,3	736,4
Resistencia intrínseca a tracción (MPa)	454,5	623,8	825,3	787
f_c	0,19	0,16	0,13	0,13

Estos valores se encuentran dentro del rango establecido en bibliografía existente. Estos valores encontrados con este método son diferentes a los de la regla de las mezclas. Esto se debe a que la Rom considera todas las fibras iguales y que contribuyen de la misma manera a la resistencia a tracción del compuesto. En cambio, el modelo Kelly y Tyson discierne entre fibras subcríticas y supercríticas. En la figura 64 se muestra la contribución en porcentaje de estas fibras.

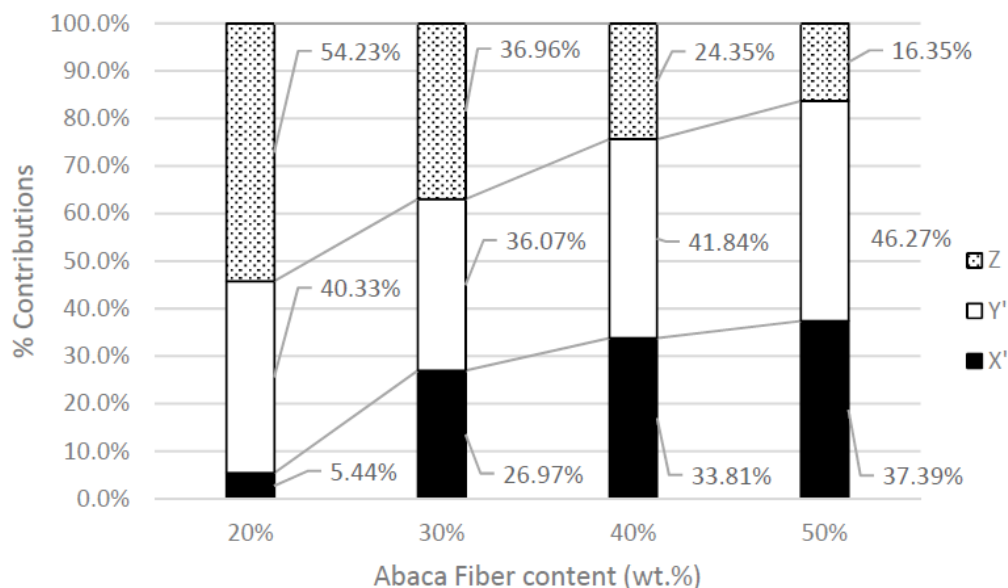


Figura 64. Contribución de la matriz (Z), y de las fibras subcríticas (X') y supercríticas (Y') a la resistencia a tracción el compuesto en relación al contenido de fibras de abacá

La contribución de la matriz está negativamente relacionada con el incremento del refuerzo. La contribución de las fibras de abacá incrementa con el aumento de la mayor presencia del refuerzo. Las fibras subcríticas son las que aumentan más su contribución. Se puede observar como la mezcla de las contribuciones no es la misma para los diferentes compuestos, a diferencia del modelo de Hirsch.

El modelo ensayado permite afirmar que el material compuesto en base BioPE con refuerzo de fibras de abacá tiene fuertes interfaces del 20 al 40 wt% de contenido en refuerzo.

5.8. Impacto del agente de acoplamiento a las propiedades a flexión

En el artículo “Evaluation of micromechanics strategies to obtain the intrinsic flexural strength of abaca fibers as Bio polyethylene reinforcement from the flexural and tensile strength of the composites” (Seculi, Espinach, Julián, Llorens, Mutjé, Tarrés, 2023) se observa como la adición de un agente acoplamiento a un material compuesto con base BioPE y con una concentración de refuerzo de fibra de abaca del 30 % genera un incremento de la resistencia máxima a flexión (figura 65).

Se alcanza el valor máximo de resistencia a la flexión en el valor de 8% de MAPE y se observa un descenso de ésta en valores superiores a partir de esta concentración.

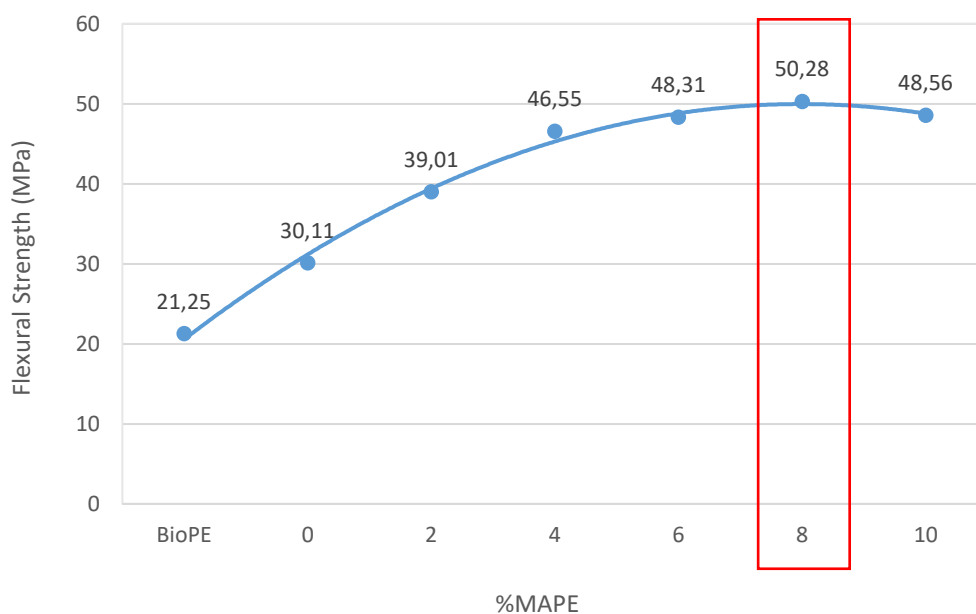


Figura 65. Evolución de la resistencia máxima a flexión en función del contenido de MAPE en matriz BioPE

En analizar los valores obtenidos para la resistencia a flexión se puede comprobar cómo la simple adición del refuerzo supone un incremento del material compuesto respecto a la matriz de BioPE. Y teniendo en cuenta que el valor de resistencia a flexión del BioPE ($\sigma_f^C = 21,25$ MPa) es muy similar al del HDPE ($\sigma_f^C = 22,28$ MPa), muestra valores superiores a éste también.

La resistencia a flexión incrementa con la adición de fibra de abacá, llegando a su máximo valor con el 8 wt% de MAPE. A partir de este valor decrece. Significando que el valor de 8 wt% del agente de acoplamiento es el óptimo.

En comparar los valores de resistencia a flexión del material compuesto en relación con la resistencia a flexión de la matriz, se comprueba cómo hay una mejora de la resistencia muy significativa hasta el 4 wt% de MAPE. A partir de este punto se estabiliza, teniendo valores muy similares del 4 wt% al 10 wt%.

En comparar los valores de resistencia a flexión del material compuesto en relación con la resistencia a flexión del material compuesto con 0 wt% de MAPE, se observa cómo se obtiene una ratio superior a 1 en todos los valores de MAPE. Se concluye que la adición del agente de acoplamiento mejora la resistencia a flexión. A partir del 4 wt% se estabilizan los valores, siendo muy parecidos del 4 wt% al 10 wt%.

En la figura 66 se muestra cómo la capacidad de deformación a flexión se ha visto reducida en comparación con la matriz de BioPE (cómo nos hemos encontrado en el caso a tracción). Pero en añadir el agente de acoplamiento tiene una pequeña mejora, siendo el valor máximo de deformación el marcado en el 8 wt% de MAPE.

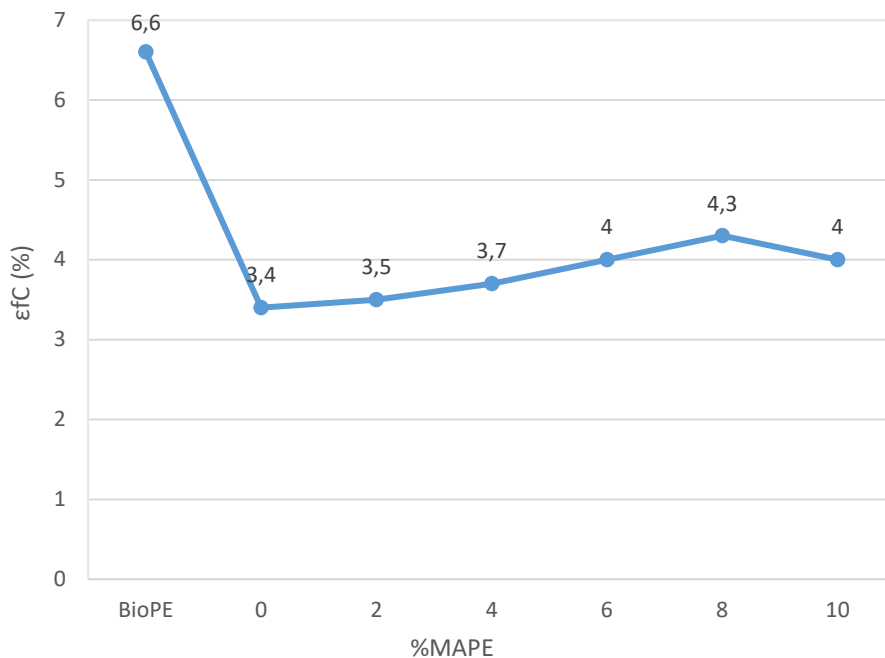


Figura 66. Evolución de la Deformación a flexión en función del contenido de MAPE en matriz BioPE

Resumiendo, el efecto de la adición del MAPE en las propiedades a flexión, la resistencia a flexión se ha visto incrementado en comparación con el BioPE y el HDPE, pero la capacidad de deformación se ha visto reducida.

5.9. Impacto de la fibra a las propiedades a flexión

Una vez establecido el valor óptimo de agente de acoplamiento en el 8 wt%, se procede a analizar las propiedades a flexión con diferentes contenidos de fibra de abacá, que van del 20 wt% al 50 wt%.

La resistencia a flexión es positivamente correlacionada, en una progresión lineal, al contenido de abacá. Y alcanza el valor máximo en el 50 wt%. Siendo este valor tres veces mayor que el de la matriz de BioPE y HDPE. Esta evolución se muestra en la figura 67.

Esta evolución indica que existe una buena dispersión homogénea, y que se ha alcanzado una buena unión de la interfase. También se observa como el incremento es casi lineal del 20 al 40 wt%, y que en llegar al 50 wt% la tendencia se reduce. A partir de este porcentaje no se mejorará significativamente la resistencia a flexión en incrementar el contenido de refuerzo.

DISCUSIÓN GENERAL DE LOS RESULTADOS

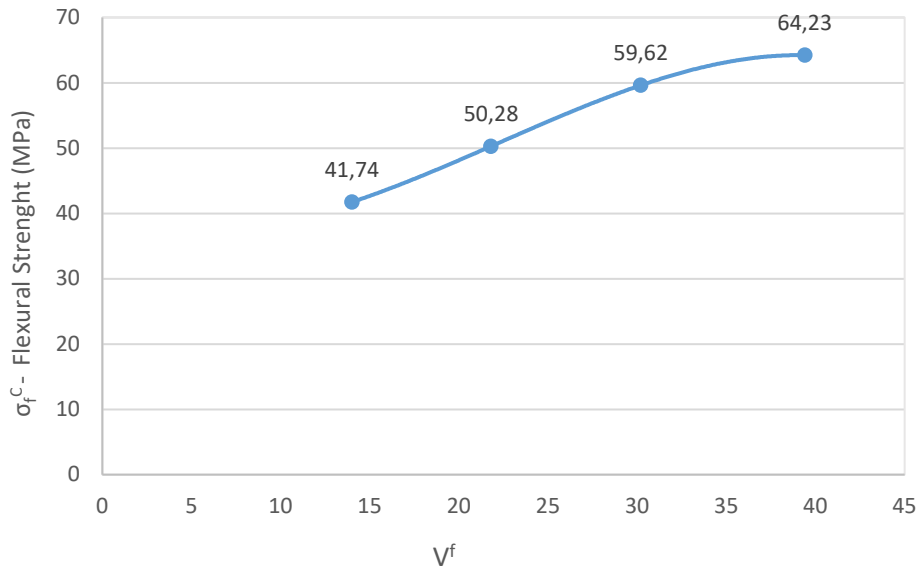


Figura 67. Evolución de la resistencia máxima a flexión en función del contenido de fibra en matriz BioPE

La capacidad de deformación, contrariamente, ha decrecido con la adición de la fibra. Tiene una relación inversa, como se observa en la figura 68. Esto se debe a la adición del componente frágil y rígido al componente, haciendo decrecer las propiedades del compuesto.

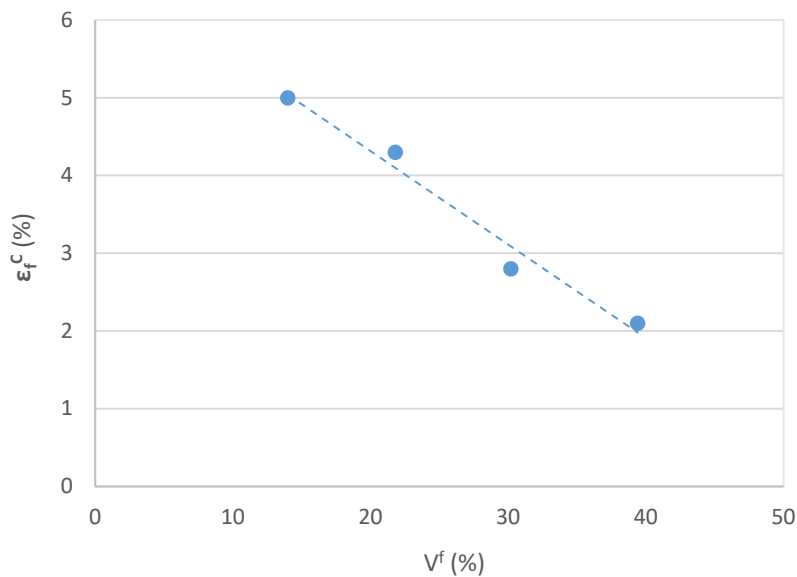


Figura 68. Evolución de la Deformación a flexión en función del contenido de fibra en matriz BioPE

En la figura 69 se observa la contribución de la matriz a la resistencia a flexión del material compuesto. De esta forma se puede obtener también el valor de la resistencia a flexión transferida por las fibras, puesto que es la diferencia entre la total y la de la matriz.

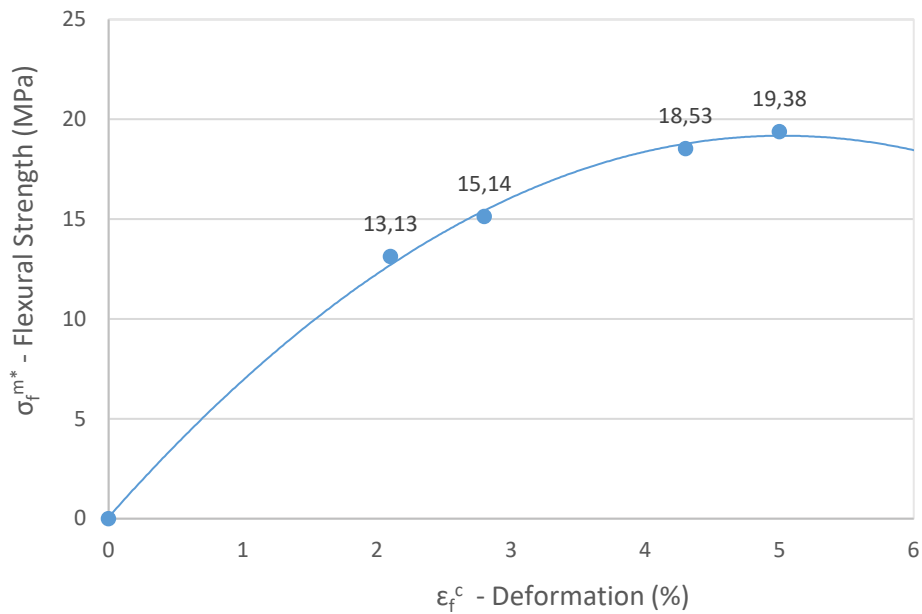


Figura 69. Curva Resistencia a flexión – deformación a rotura. Evolución de la contribución de la matriz a la resistencia a flexión del compuesto

En analizar la figura 70, dónde se muestra la contribución de cada fase al material compuesto con relación al porcentaje de fibra, se establece que la fibra aporta más del 50 % del valor de resistencia a flexión al material compuesto desde el valor más bajo.

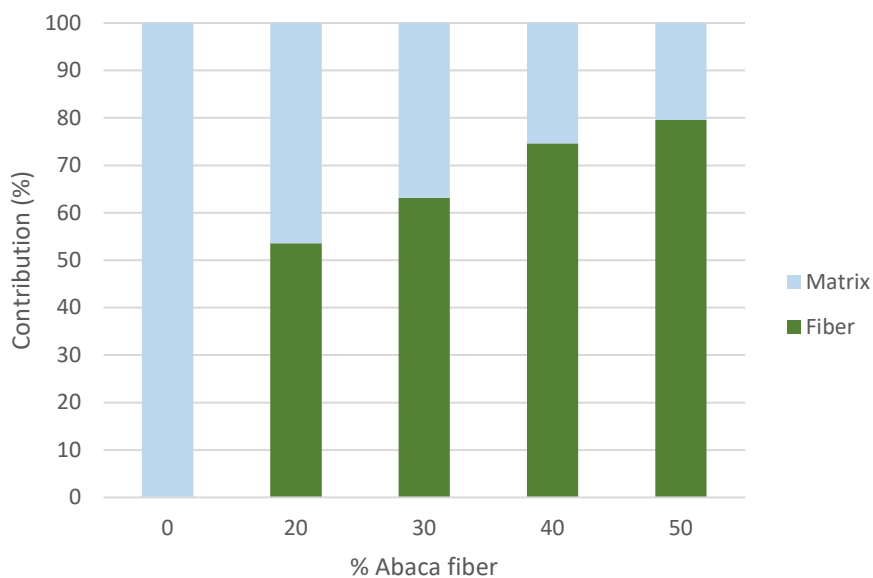


Figura 70. Contribución de la matriz y el refuerzo en la resistencia a flexión del compuesto de BioPE en diferentes contenidos

Esta evolución muestra la gran importancia que tiene el refuerzo en la resistencia a flexión del material compuesto.

5.10. Análisis de micromecánica a flexión

Se han realizado dos análisis de micromecánica a flexión, uno relacionando la resistencia intrínseca de la fibra con el contenido de MAPE, y el otro relacionando la resistencia intrínseca de la fibra con el contenido de refuerzo.

Para ambos análisis se ha empleado un procedimiento de tres métodos para asegurar la fiabilidad de los resultados. Este método se basa en los modelos de micromecánica siguientes:

- Regla de las mezclas modificada (mRom) (ecuación 58 del apartado de Metodología)
- La correlación de Hashemi (ecuación 58 del apartado de Metodología)
- La regla de contribución de las fibras (ecuación 60 del apartado de Metodología)

En definir estos valores, se hace uso de la ecuación de Hirsch adaptada a flexión (ecuación 56 del apartado de Metodología) para determinar los factores de acoplamiento.

Con estos tres métodos se obtienen valores de las resistencias intrínsecas de las fibras en relación con el contenido de MAPE, como se puede observar en la figura 71. Dónde se expone que a partir del 4 wt% de MAPE los valores de los tres modelos son prácticamente similares. Esto significa que a partir de este valor del 4 wt% se presenta un mayor aprovechamiento de las capacidades de rigidización de las fibras de abacá.

En calcular los valores medios de los resultados obtenidos se comprueba como tiene valores muy similares, confirmando que el método de los tres modelos es correcto.

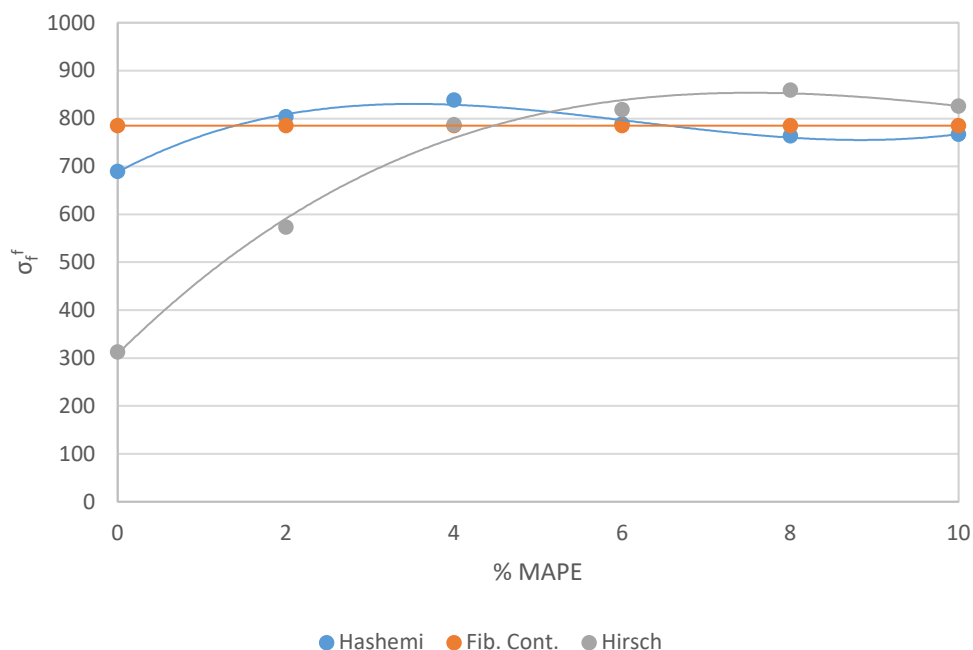


Figura 71. Efecto del contenido de MAPE en la resistencia a flexión intrínseca, de acuerdo al método de los tres modelos

También se obtienen valores de las resistencias intrínsecas de las fibras en relación con el contenido de abacá, como se puede observar en la figura 72. Dónde todos los valores obtenidos son muy similares. Y en hacer la media de estos valores por cada modelo se evidencia aún más esta hipótesis.

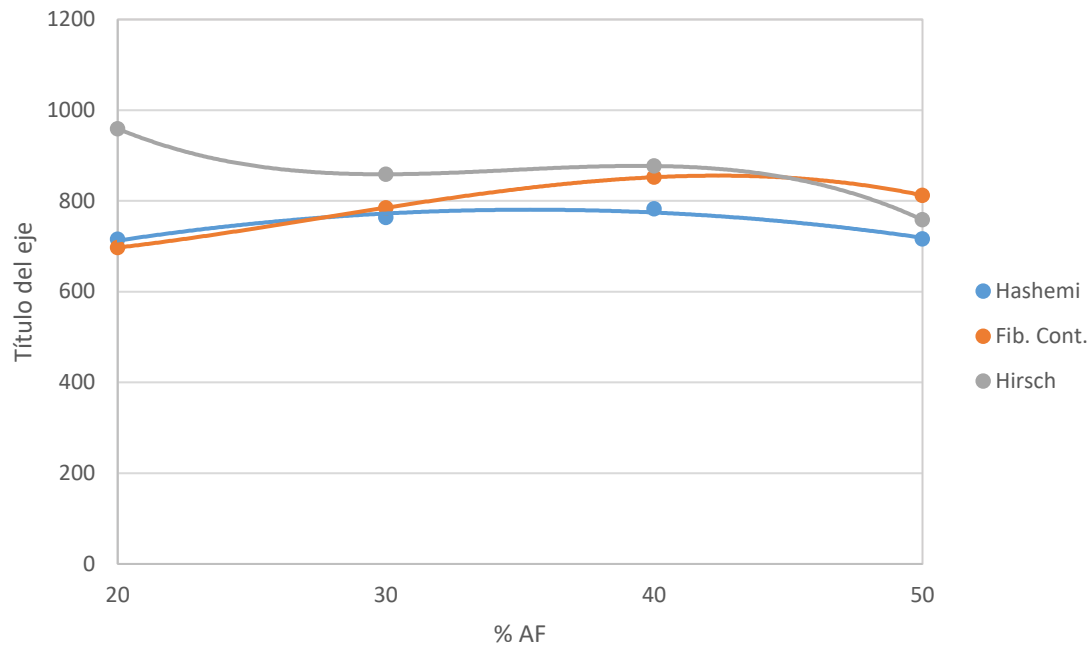


Figura 72. Efecto del contenido de abacá en la resistencia a flexión intrínseca, de acuerdo al método de los tres modelos

Se llega a la misma conclusión que con el análisis en contenido del MAPE, este procedimiento de los tres modelos se muestra fiable.

Aunque, haciendo uso de la ecuación de Hirsch, se hace realmente importante dar un valor del factor de eficiencia β que sea realmente fiable. Y para eso se requiere más investigación al respecto, puesto que en casos a flexión no hay suficiente bibliografía como para dar un valor confiable.

5.11. Propiedades del módulo a flexión del material compuesto

Las fibras naturales tienen una naturaleza anisotrópica, y aunque las propiedades a flexión sigan una tendencia similar a las de tracción, esta característica hace necesario la caracterización completa de todas sus propiedades. Además, en ciertas circunstancias las propiedades a flexión son más importantes que las de tracción, por ejemplo en aplicaciones estructurales.

Se analizan los resultados experimentales obtenidos del módulo a flexión en relación al contenido de fibra de abacá para evaluar su influencia cuando se incrementa su contenido. Determinando la tendencia en relación a la fracción de volumen. Los valores se comparan con los de la matriz de BioPE sola y la de HDPE, para comprobar si hay una mejora en las propiedades a flexión de la matriz.

También se analizan los resultados en relación al contenido de agente de acoplamiento. Aunque las expectativas son que no afecte a los valores del módulo a flexión, así como ocurre con la resistencia a flexión, en la que no tiene afectación alguna.

Mediante el uso de modelos de micromecánica ya usados en las propiedades a tracción, pero adaptados a la flexión, se analizan las propiedades del módulo intrínseco y la eficiencia del refuerzo con fibras de abacá. Se obtienen los valores intrínsecos de las fibras y de la matriz, y se pondera la contribución de cada una de ellas al módulo a flexión del material compuesto.

5.12. Propiedades de resistencia a impacto y absorción de agua

El análisis de las propiedades a impacto de los biocompuestos reforzados con fibras de abacá es importante por varias razones. El análisis de las propiedades a impacto permite evaluar cómo los biocompuestos reforzados con fibras de abacá se comportan cuando están sujetos a cargas repentinas o golpes. Esta información es crucial para determinar la resistencia y la durabilidad de los materiales en aplicaciones donde pueden estar expuestos a situaciones de impacto, como en la industria automotriz, la construcción o la fabricación de productos deportivos, entre otros. Comprender las propiedades a impacto de los biocompuestos es fundamental para el diseño y la optimización de nuevos materiales. Los datos obtenidos a partir de los análisis permiten ajustar la composición y la estructura de los biocompuestos para mejorar su capacidad de absorción de impactos y minimizar posibles fallas o deformaciones permanentes. Esto contribuye a desarrollar materiales más seguros y eficientes. Los biocompuestos reforzados con fibras de abacá ofrecen una alternativa más sostenible y respetuosa con el medio ambiente a los materiales convencionales, como el plástico o la fibra de vidrio. Al realizar análisis de propiedades a impacto, se puede comparar el rendimiento de los biocompuestos con los materiales tradicionales y demostrar su viabilidad en diversas aplicaciones. Esto puede fomentar la adopción de materiales más ecológicos en diferentes industrias. Por otra parte, En muchos sectores, existen normas y estándares específicos que regulan las propiedades de los materiales utilizados. Los análisis de propiedades a impacto permiten evaluar si los biocompuestos reforzados con fibras de abacá cumplen con los requisitos establecidos en cuanto a resistencia, rigidez y capacidad de absorción de impactos. Estos resultados son fundamentales para garantizar la calidad y la seguridad de los materiales utilizados en aplicaciones comerciales.

5.13. Propiedades térmicas y de aislamiento térmico

Es conocido que, en los biocompuestos, las propiedades térmicas juegan un papel clave debido a lo siguiente:

La conductividad térmica de los biocompuestos reforzados con fibras naturales es importante para su aplicación en sectores como la construcción, la automoción y el embalaje. Estos materiales pueden tener una conductividad térmica más baja que los materiales tradicionales, lo que los hace adecuados para aplicaciones donde se requiere un aislamiento térmico eficiente. Por ejemplo, en la construcción de edificios, los biocompuestos pueden ayudar a reducir la transferencia de calor y mejorar la eficiencia energética. Por otra parte, la combinación de una matriz polimérica y fibras naturales puede resultar en coeficientes de expansión térmica diferentes entre los componentes del biocompuesto. Esto puede dar lugar a tensiones y deformaciones durante los ciclos de calentamiento y enfriamiento. Comprender y controlar la expansión térmica en los biocompuestos es crucial para evitar problemas como el agrietamiento o el debilitamiento de la estructura. Así mismo, la estabilidad térmica de los biocompuestos es esencial para mantener su integridad estructural y propiedades mecánicas cuando se someten a condiciones de temperatura elevada. El control de la estabilidad térmica en los biocompuestos reforzados con fibras naturales es fundamental para garantizar su durabilidad y rendimiento a largo plazo en aplicaciones que implican altas temperaturas, como en la industria automotriz o en componentes electrónicos.

En resumen, las propiedades térmicas desempeñan un papel fundamental en los biocompuestos reforzados con fibras naturales. La conductividad térmica, la expansión

térmica y la estabilidad térmica son aspectos cruciales a tener en cuenta para garantizar el rendimiento y la seguridad de estos materiales en diversas aplicaciones, especialmente en aquellas donde se busca una alternativa más sostenible y respetuosa con el medio ambiente.

5.14. Propiedades acústicas

Tal y como es conocido, el uso de biocompuestos reforzados con fibras naturales también se puede aplicar al aislamiento acústico. Estos habitualmente presentan propiedades de alta densidad y peso específico, lo que los convierte en excelentes opciones para actuar como barreras de masa en el aislamiento acústico. Estos materiales densos pueden bloquear eficazmente la transmisión del sonido al actuar como una barrera física para las ondas sonoras. Además de proporcionar aislamiento mediante barreras de masa, también pueden tener propiedades de absorción acústica. Mediante la formulación de paneles es posible absorber parte de la energía sonora y reducir la reverberación, mejorando así la calidad acústica de un espacio. La disposición de las capas de fibras, la densidad y orientación de las mismas, y la inclusión de materiales absorbentes o resilientes en la matriz polimérica pueden mejorar la capacidad del biocompuesto para bloquear o absorber el sonido.

5.15. Modelado de producto y análisis ambiental preliminar

Una vez realizado el análisis de elementos finitos en el diseño de la caja industrial, es importante evaluar los resultados obtenidos para comprender el comportamiento estructural del sistema y tomar decisiones informadas. Los resultados del análisis proporcionan información detallada sobre las deformaciones, tensiones, esfuerzos y otros parámetros relevantes.

En esta etapa de evaluación de resultados, se examinan cuidadosamente los datos obtenidos para identificar áreas críticas que requieren atención. Se analizan las deformaciones para determinar si cumplen con los límites permisibles y se comparan las tensiones y esfuerzos con los valores admisibles del material utilizado en la caja. Además, se pueden considerar otros factores, como los factores de seguridad y los modos de falla potenciales.

En base a esta evaluación, se pueden tomar decisiones de diseño para mejorar la caja industrial. Esto puede implicar realizar modificaciones en la geometría, agregar refuerzos adicionales, ajustar las condiciones de carga o seleccionar un material diferente. El objetivo es garantizar que la caja cumpla con los requisitos de resistencia, durabilidad y seguridad establecidos para su aplicación específica.

Es importante destacar que la evaluación de los resultados obtenidos del análisis de elementos finitos debe realizarse con un enfoque integral, teniendo en cuenta las limitaciones y las consideraciones prácticas. Además, se pueden llevar a cabo validaciones experimentales o pruebas físicas para respaldar y verificar los resultados del análisis.

Por ello, una vez realizado el análisis de elementos finitos en el diseño de la caja industrial, se procede a la evaluación de los resultados obtenidos. Esta etapa implica analizar y comprender los datos para identificar áreas críticas y tomar decisiones de diseño informadas con el objetivo de mejorar el rendimiento y la confiabilidad de la caja.

DISCUSIÓN GENERAL DE LOS RESULTADOS

Actualmente, se está llevando a cabo un estudio para analizar la huella de carbono y el consumo energético de los biocompuestos reforzados con fibra de abacá. Este estudio tiene como objetivo evaluar el impacto ambiental de estos materiales a lo largo de su ciclo de vida y comprender su contribución a la sostenibilidad.

Durante el estudio, se están realizando mediciones y recopilando datos sobre las emisiones de gases de efecto invernadero, como el dióxido de carbono (CO₂), generadas en las diferentes etapas de producción, transporte y uso de los biocompuestos reforzados con fibra de abacá. Además, se está analizando el consumo energético asociado con su fabricación y aplicación.

Los resultados de este estudio permitirán comparar los biocompuestos reforzados con fibra de abacá con otras alternativas de materiales disponibles en términos de sostenibilidad ambiental. También ayudarán a identificar áreas de mejora en el diseño y la fabricación de estos materiales, con el objetivo de reducir su huella de carbono y consumo energético.

Además, este estudio contribuirá a comprender el impacto ambiental de los biocompuestos reforzados con fibra de abacá en el contexto de las regulaciones y normativas relacionadas con la reducción de emisiones de carbono y la sostenibilidad. Los resultados también podrán ser utilizados para comunicar de manera efectiva las credenciales ambientales de estos materiales y brindar una ventaja competitiva en el mercado.

6. CONCLUSIONES

Se ha conseguido alcanzar el objetivo principal de esta tesis doctoral, que era la obtención de materiales compuestos en base de matriz plástica biobasada y refuerzos de fibras naturales, específicamente de matriz BioPE y fibras de abacá. La inclusión del refuerzo comporta la mejora de las propiedades de la matriz de BioPE, e incluso de una matriz de HDPE. Estos materiales compuestos muestran buenas propiedades mecánicas, llegando a ser equiparables a materiales compuestos ampliamente empleados como son los compuestos de fibra de vidrio con matriz HDPE.

La determinación de las propiedades de tracción de los materiales compuestos de refuerzo de fibra de abacá y matriz de HDPE y de los materiales compuestos de refuerzo de fibra de abacá y matriz de BioPE muestran que las propiedades se ven ligeramente afectadas por la naturaleza de la matriz plástica.

La resistencia a la tracción de los compuestos con una concentración de 30 wt% de fibras de abacá con BioPE es ligeramente más alta que los de HDPE, pero no con una diferencia relevante.

La resistencia a la tracción del material compuesto aumenta considerablemente en añadir un agente de adhesión. Confirmando el impacto positivo del MAPE, que mejora la interacción entre los dos compuestos (fibra natural y matriz plástica).

En la presente tesis se ha usado una concentración del 8 wt% de MAPE, tanto en los materiales compuestos con matriz BioPE como con matriz HDPE. El uso de este agente de adhesión basado en ácido maleico constata un incremento de las propiedades a tracción.

Los resultados de los análisis de micromecánica obtenidos de la regla de mezclas para la resistencia la tracción y el Módulo de Young muestran que el acoplamiento de los compuestos con matriz HDPE son más resistentes que los compuestos con matriz BioPE.

Los valores obtenidos de los factores de acoplamiento de los compuestos con matriz BioPE han sido ligeramente inferiores a los óptimos, significando que este acoplamiento teóricamente puede ser reforzado. Y lo mismo sucede con los valores del módulo de Young, siendo ligeramente inferiores a lo esperado. Esto puede ser debido a fenómenos de desgaste durante la fase de mezcla, teniendo en cuenta que el factor de acoplamiento es afectado por la resistencia de la unión, y de la longitud y orientación del refuerzo.

El resultado del análisis de estos valores arroja la conclusión que las propiedades de resistencia a la tracción son similares entre los materiales compuestos con matriz HDPE y BioPE. Significando que el uso de las matrices biobasadas pueden ser usadas como un material competitivo en lugar de las matrices a base de petróleo.

Los materiales compuestos de refuerzos de fibra de abacá con matriz de HDPE y BioPE han sido analizados y se ha encontrado la correlación entre los valores de resistencia a la tracción y la concentración del refuerzo.

La resistencia a la tracción de los compuestos con una concentración de 40 wt% de fibras de abacá con BioPE era ligeramente más alta que los de HDPE, pero con una diferencia insignificante.

Lo que significa que los materiales compuestos basados en BioPE pueden sustituir de forma competente a los materiales compuestos de base de petróleo.

El valor del módulo de Young de los materiales compuestos también ha sido correlacionado con el contenido de refuerzo de fibra de abacá. Mostrando que los compuestos de BioPE tienen unos valores significativamente más altos, para una concentración de 40 wt% de fibra de abacá, que los materiales compuestos de HDPE. Siendo los materiales compuestos de BioPE tratados con MAPE los que tienen un valor del 14 % superior a los materiales compuestos de HDPE, y cinco veces mayor que los de BioPE no tratados con MAPE.

La deformación a rotura ha sido negativamente correlacionada con el contenido de fibra de abacá. Los compuestos de BioPE muestran una mayor habilidad de deformación sin rotura. Aunque los compuestos de HDPE con un 10 wt% menos de fibras de abacá muestran una deformación a rotura similar.

Basado en los análisis de los resultados obtenidos, para conseguir unos valores similares de módulo de Young que los materiales compuestos con fibra de vidrio el porcentaje de fibras de abacá que debe contener el material compuesto es del 37,7% al 46,5%.

El módulo de Young intrínseco para las fibras de abacá, usando la ecuación de Hirsch, tiene un rango de 21,8 GPa hasta 38,1 GPa.

Los análisis de la orientación media del ángulo y la distribución del refuerzo muestran que la más probable ha de ser una distribución triangular y un ángulo entre 40,3° y 40,5°.

El material compuesto en base BioPE reforzado con fibras de abacá, con un contenido de fibras del 50 wt%, llega a alcanzar unas propiedades mecánicas superiores a un material compuesto en base HDPE reforzado con un contenido del 30 wt% de fibras de vidrio (se ha de tener en cuenta que es el contenido máximo de fibras de vidrio que se encuentran en un compuesto, debido al fenómeno de desgaste que supone contenidos mayores).

Los compuestos que contienen fibras de abacá ven reducido su coste, puesto que estas fibras naturales son más baratas que la matriz. Consecuentemente, un mayor contenido de abacá significa una reducción mayor del coste.

En el uso de modelos de micromecánica para determinar la contribución de las fases a las propiedades del material compuesto, se establecen un conjunto de suposiciones y limitaciones para aceptar los resultados. Con motivo de determinar resistencia a tracción intrínseca de la interfase se usan cuatro modelos diferentes. La regla de las mezclas modificada, el factor de longitud e interfase, la solución Bowyer y Bader, y la ecuación Kelly y Tyson. La solución Bowyer y Bader ha sido desechado por presentar valores que divergían de la bibliografía existente. Los otros tres métodos han dado resultados razonables.

En la determinación de las propiedades a flexión del material compuesto de fibras de abacá con BioPE se comprueba como muestran propiedades superiores a las matrices de BioPE y HDPE solas. Incluso sin aplicar el agente de acoplamiento.

Se establece que la adición de un 8 wt% del agente acoplamiento, MAPE, mejora la resistencia a flexión del compuesto, debido a la mejora de la interfase entre matriz y refuerzo. Esta resistencia es dos veces y media superior al BioPE y al HDPE, y una vez y media superior al compuesto sin MAPE.

En aumentar el contenido de fibras de abacá se mejoran las propiedades a flexión. Aunque a partir del 50 wt% de contenido de refuerzo las propiedades empiezan a decrecer. Esto se debe a la aparición de manojos de fibras que obstaculizan una buena infiltración en la matriz, resultando en la aparición de cavidades en la interfase.

Se observa un decrecimiento de la deformación a rotura del 68 % en relación a la matriz de BioPE sola.

Para determinar la resistencia a flexión intrínseca de las fibras se usan tres modelos de micromecánica. El modelo Hashemi, la Contribución de la Fibra, y Hirsch. Con estos tres modelos se obtienen valores similares, demostrando que este método es fiable. Aunque también se establece que es necesaria más investigación sobre el valor del factor de acoplamiento β para casos de flexión.

Se hace evidente que es necesaria más investigación de los materiales compuestos de fibra de abacá con matriz de HDPE y BioPE para evaluar la rigidez, la resistencia al impacto, las propiedades térmicas, el comportamiento en exposición a humedad. Y para determinar las ventajas medioambientales de estos materiales con el análisis de su ciclo de vida.

También se debe realizar una futura caracterización de los materiales compuestos haciendo uso de un microscopio electrónico de escáner para evaluar la mecánica de las roturas.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] T. J. Wallington, O. J. Nielsen, J. Srinivasan, and E. J. Highwood, "GREENHOUSE GASES AND GLOBAL WARMING," in *ENVIRONMENTAL AND ECOLOGICAL CHEMISTRY - Volume I*, 2009, p. 36.
- [2] S. Chakravarty, S. K. Ghosh, C. P. Suresh, A. N. Dey, and G. Shukla, "Deforestation: causes, effects and control strategies," *Glob. Perspect. Sustain. For. Manag.*, vol. 1, pp. 1–26, 2012.
- [3] N. Alexandratos, "World agriculture: towards 2010: an FAO study," 1995.
- [4] J. Bruinsma, *World agriculture: towards 2015/2030: an FAO perspective*. Earthscan, 2003.
- [5] D. Huisingh, Z. Zhang, J. C. Moore, Q. Qiao, and Q. Li, "Recent advances in carbon emissions reduction : policies , technologies , monitoring , assessment and modeling," vol. 103, no. 2015, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2015.04.098.
- [6] I. Mittal and R. K. Gupta, "Natural resources depletion and economic growth in present era," *SOCH-Mastnath J. Sci. Technol. (BMU, Rohtak)(ISSN 0976-7312)*, vol. 10, no. 3, 2015.
- [7] S. Bilgen, "Structure and environmental impact of global energy consumption," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 38, pp. 890–902, 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.07.004.
- [8] T. Karak, R. M. Bhagat, and P. Bhattacharyya, "Municipal solid waste generation, composition, and management: the world scenario," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 15, pp. 1509–1630, 2012.
- [9] A. Tisserant *et al.*, "Solid Waste and the Circular Economy," vol. 21, no. 3, 2017, doi: 10.1111/jiec.12562.
- [10] N. Evode, S. A. Qamar, M. Bilal, D. Barceló, and H. M. N. Iqbal, "Plastic waste and its management strategies for environmental sustainability," *Case Stud. Chem. Environ. Eng.*, vol. 4, no. August, 2021, doi: 10.1016/j.cscee.2021.100142.
- [11] E. V. Antonakou and D. S. Achilias, "Recent advances in polycarbonate recycling: A review of degradation methods and their mechanisms," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 4, no. 1, pp. 9–21, 2013, doi: 10.1007/s12649-012-9159-x.
- [12] A. L. Andrady, "Microplastics in the marine environment," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 62, no. 8, pp. 1596–1605, 2011, doi: 10.1016/j.marpolbul.2011.05.030.
- [13] European Parliament and Council of the European Union, "Directive (EU) 2019/904 of the Parliament and of the Council of 5 June 2019 on reducing the impact of certain plastic products on the environment," *Off. J. Eur. Union, L Ser.*, vol. 2019, no. 155, June 12, pp. 1–19, 2019.
- [14] "Residuos de plástico." Agencia de Residus de Catalunya. Generalitat de Catalunya, p. 19, 2013, [Online]. Available: https://residus.gencat.cat/es/ambits_dactuacio/valoritzacio_reciclatge/reciclatge_a_la_industria/plastic_reciclat.

- [15] M. Ciucci, “La eficiencia energética,” *Parlam. Eur.*, pp. 1–6, 2022, [Online]. Available: https://www.europarl.europa.eu/ftu/pdf/es/FTU_2.4.8.pdf.
- [16] V. K. Thakur, *Green composites from natural resources*. CRC Press, 2013.
- [17] A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, “Sustainable Bio-Composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world,” *J. Polym. Environ.*, vol. 10, no. 1–2, pp. 19–26, 2002, doi: 10.1023/A:1021013921916.
- [18] Comisión Europea, “Pacto Verde Anexo,” vol. 1, pp. 1–5, 2019.
- [19] Comisión Europea, “El Pacto Verde Europeo,” *Comun. la Com. al Parlam. Eur. al Cons. Eur. al Cons. al Com. Económico y Soc. Eur. y al Com. las Reg.*, p. 28, 2019.
- [20] C. Kurrer, “La política de medio ambiente: principios generales y marco básico,” *Fichas técnicas sobre la Unión Eur.*, no. 1993, pp. 1–6, 2021, [Online]. Available: https://www.europarl.europa.eu/ftu/pdf/es/FTU_2.5.1.pdf.
- [21] ONU, “Transformar nuestro mundo: la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible,” *Asam. Gen. ONU*, vol. 15900, p. 40, 2015, [Online]. Available: http://www.un.org/ga/search/view_doc.asp?symbol=A/70/L.1&Lang=S.
- [22] N. Unidas, “Convención Marco sobre el Cambio Climático,” vol. 21930, 2015, [Online]. Available: <file:///C:/Users/W7/Desktop/ufc.pdf>.
- [23] UNISDR, “Marco de Sendai para la Reducción del Riesgo de Desastres 2015-2030,” *Resolución Aprob. por la Asam. Gen. el 3 junio 2015*, p. 26, 2015, [Online]. Available: http://www2.ohchr.org/spanish/bodies/hrcouncil/docs/gaA.RES.60.1_Sp.pdf.
- [24] G. Amanatidis, “La lucha contra el cambio climático,” *Fichas técnicas sobre la Unión Eur.*, pp. 1–8, 2022, [Online]. Available: https://www.europarl.europa.eu/erpl-app-public/factsheets/pdf/es/FTU_2.5.2.pdf.
- [25] L. D. D. Harvey, *Global warming*. Routledge, 2018.
- [26] A. C. Gass, “El informe Stern sobre la Economía del Cambio Climático,” *Ecosistemas*, vol. 16, no. 1, pp. 124–125, 2007.
- [27] Diario Oficial de la Unión Europea, “DIRECTIVA (UE) 2018/2001 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 11 de diciembre de 2018,” *Actual. Jurídica Ambient.*, vol. 2018, no. 87, pp. 141–144, 2019.
- [28] Diario Oficial de la Unión Europea, “REGLAMENTO (CE) N o 443/2009 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 23 de abril de 2009 por el que se establecen normas de comportamiento en materia de emisiones de los turismos nuevos como parte del enfoque integrado de la Comunidad para reducir las emi,” *Actual. Jurídica Ambient.*, vol. 1999, pp. 1–18, 2008.
- [29] Diario Oficial de la Unión Europea, “Reglamento (UE) núm. 517/2014 del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de abril de 2014 sobre los gases fluorados de efecto invernadero y por el que se deroga el Reglamento (CE) núm. 842/2006,” *Actual. Jurídica Ambient.*, vol. 2014, no. 37, pp. 46–46, 2014.
- [30] G. Amanatidis, “Eficiencia en el Uso de los Recursos y la Economía Circular,” *Fichas técnicas sobre la Unión Eur.*, p. 7, 2022, [Online]. Available: https://www.europarl.europa.eu/erpl-app-public/factsheets/pdf/es/FTU_2.5.6.pdf.
- [31] D. Bourguignon, “Briefing EU Legislation in Progress Circular economy package,”

- no. February, p. 12, 2017, [Online]. Available: [http://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/BRIE/2017/599288/EPRS_BRI\(2017\)599288_EN.pdf](http://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/BRIE/2017/599288/EPRS_BRI(2017)599288_EN.pdf).
- [32] EcoPlas, "Report-Economía circular una oportunidad para los plásticos," pp. 1–16, 2019, [Online]. Available: <https://ecoplas.org.ar/2016/wp-content/uploads/2019/06/Publicación-Nº51-de-Ecoplas-Economía-Circular-de-los-plásticos.pdf>.
- [33] G. Amanatidis, "El consumo y la producción sostenible," *Fichas técnicas sobre la Unión Eur.*, pp. 1–7, 2022, [Online]. Available: https://www.europarl.europa.eu/erpl-app-public/factsheets/pdf/es/FTU_2.5.7.pdf.
- [34] European Commission, "Acciones iniciales plan de economía circular," pp. 1–5, 2015.
- [35] European Commission, "Comunicación de la Comisión al Parlamento europeo, al Consejo, al Comité económico y social europeo y al Comité de las regiones - Cerrar el círculo: un plan de acción de la UE para la economía circular," *D. Of. las Comunidades Eur.*, no. 2 de diciembre de 2015 (614), pp. 1–24, 2015.
- [36] R. C. Hale, M. E. Seeley, M. J. La Guardia, L. Mai, and E. Y. Zeng, "A Global Perspective on Microplastics," *J. Geophys. Res. Ocean.*, vol. 125, no. 1, pp. 1–40, 2020, doi: 10.1029/2018JC014719.
- [37] European Chemicals Agency, "Microplásticos." ECHA, 2018, [Online]. Available: <https://echa.europa.eu/es/hot-topics/microplastics>.
- [38] European Environmental Bureau, ClientEarth, Rethink Plastic, and #BreakFreeFromPlastic, "Phasing out the use of microplastics The road to an effective EU restriction of intentionally-added microplastics POSITION PAPER VERSION 2*-MARCH 2021," no. March, 2021.
- [39] SAPEA, *SAPEA, Science Advice for Policy by European Academies. A Scientific Perspective on Microplastics in Nature and Society*, no. 4. 2019.
- [40] S. S. Muthu, *Microplastic Pollution*. 2021.
- [41] E. Panel and F. Chain, "Presence of microplastics and nanoplastics in food, with particular focus on seafood," *EFSA J.*, vol. 14, no. 6, 2016, doi: 10.2903/j.efsa.2016.4501.
- [42] I. Nishimura, "Strategy for Plastics in a Circular Economy," *Seikei-Kakou*, vol. 30, no. 11, pp. 577–580, 2018, doi: 10.4325/seikeikakou.30.577.
- [43] A. Vinod, M. R. Sanjay, S. Suchart, and P. Jyotishkumar, "Renewable and sustainable biobased materials: An assessment on biofibers, biofilms, biopolymers and biocomposites," *J. Clean. Prod.*, vol. 258, p. 120978, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120978.
- [44] M. Crippa *et al.*, *Fossil CO2 and GHG emissions of all world countries*, vol. 105, no. D2. 2019.
- [45] P. Peças, H. Carvalho, H. Salman, and M. Leite, "Natural fibre composites and their applications: A review," *J. Compos. Sci.*, vol. 2, no. 4, pp. 1–20, 2018, doi: 10.3390/jcs2040066.
- [46] A. Pokharel, K. J. Falua, A. Babaei-Ghazvini, and B. Acharya, "Biobased Polymer Composites: A Review," *J. Compos. Sci.*, vol. 6, no. 9, 2022, doi: 10.3390/jcs6090255.

- [47] F. Ahmad, H. S. Choi, and M. K. Park, "A review: Natural fiber composites selection in view of mechanical, light weight, and economic properties," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 300, no. 1, pp. 10–24, 2015, doi: 10.1002/mame.201400089.
- [48] B. J. D. Barba, J. F. Madrid, and D. P. Penaloza, "A review of abaca fiber-reinforced polymer composites: Different modes of preparation and their applications," *J. Chil. Chem. Soc.*, vol. 65, no. 3, pp. 4919–4924, 2020, doi: 10.4067/s0717-97072020000204919.
- [49] G. Koronis, A. Silva, and M. Fontul, "Green composites: A review of adequate materials for automotive applications," *Compos. Part B Eng.*, vol. 44, no. 1, pp. 120–127, 2013, doi: 10.1016/j.compositesb.2012.07.004.
- [50] G. W. Lee and Y. C. Choi, "Effect of abaca natural fiber on the setting behavior and autogenous shrinkage of cement composite," *J. Build. Eng.*, vol. 56, no. March, p. 104719, 2022, doi: 10.1016/j.jobbe.2022.104719.
- [51] E. Science, "Reinforced concrete mixture using abaca fiber Reinforced concrete mixture using abaca fiber," 2020, doi: 10.1088/1755-1315/419/1/012060.
- [52] K. K. Chawla, *Ceramic matrix composites*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [53] M. Balasubramanian, *Composite materials and processing*. CRC press, 2013.
- [54] S. Pujari, "Comparison of Jute and Banana Fiber Composites: A Review," *Int. J. Curr. Eng. Technol.*, vol. 2, no. 2, pp. 121–126, 2013, doi: 10.14741/ijcet/spl.2.2014.22.
- [55] K. R. A. K. Eller, G. E. J. Efferson, and R. O. J. K. Erans, *CHAPTER 8 OXIDE – OXIDE COMPOSITES*. 2015.
- [56] H. Singh, G. Singh Brar, H. Kumar, and V. Aggarwal, "A review on metal matrix composite for automobile applications," *Mater. Today Proc.*, vol. 43, pp. 320–325, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.11.670.
- [57] J. W. Kaczmar, K. Pietrzak, and W. Włosiński, "Production and application of metal matrix composite materials," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 106, no. 1–3, pp. 58–67, 2000, doi: 10.1016/S0924-0136(00)00639-7.
- [58] R. Hsissou, R. Seghiri, Z. Benzekri, M. Hilali, M. Rafik, and A. Elharfi, "Polymer composite materials: A comprehensive review," *Compos. Struct.*, vol. 262, no. November 2020, pp. 0–3, 2021, doi: 10.1016/j.compstruct.2021.113640.
- [59] T. W. Clyne and D. Hull, *An introduction to composite materials*. Cambridge university press, 2019.
- [60] K. K. Chawla, *Composite materials: science and engineering*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [61] B. Harris, "Engineering composite materials," 1999.
- [62] M. F. Humphreys, "THE USE OF POLYMER COMPOSITES IN CONSTRUCTION."
- [63] S. Chandgude, "Polymer Composites - 2020 - Chandgude - Biofiber-reinforced polymeric hybrid composites An overview on mechanical and.pdf." .
- [64] S. Chandgude and S. Salunkhe, "Biofiber-reinforced polymeric hybrid composites: An overview on mechanical and tribological performance," *Polym. Compos.*, vol. 41, no. 10, pp. 3908–3939, 2020.

- [65] K. GODA and Y. CAO, "Research and Development of Fully Green Composites Reinforced with Natural Fibers," *J. Solid Mech. Mater. Eng.*, vol. 1, no. 9, pp. 1073–1084, 2007, doi: 10.1299/jmmp.1.1073.
- [66] R. D. S. G. Campilho, *Natural fiber composites*. CRC Press, 2015.
- [67] Z. S. Ng, L. C. Simon, and A. Elkamel, "Renewable agricultural fibers as reinforcing fillers in plastics: Prediction of thermal properties," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 96, no. 1, pp. 85–90, 2009, doi: 10.1007/s10973-008-9855-8.
- [68] K. Donaldson and C. L. Tran, "An introduction to the short-term toxicology of respirable industrial fibres," *Mutat. Res. - Fundam. Mol. Mech. Mutagen.*, vol. 553, no. 1–2, pp. 5–9, 2004, doi: 10.1016/j.mrfmmm.2004.06.011.
- [69] K. L. Pickering, M. G. A. Efendy, and T. M. Le, "A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 83, pp. 98–112, 2016, doi: 10.1016/j.compositesa.2015.08.038.
- [70] S. Kalia *et al.*, "Cellulose-based bio- and nanocomposites: A review," *Int. J. Polym. Sci.*, vol. 2011, 2011, doi: 10.1155/2011/837875.
- [71] D. Nabi Saheb and J. P. Jog, "Natural fiber polymer composites: A review," *Adv. Polym. Technol.*, vol. 18, no. 4, pp. 351–363, 1999, doi: 10.1002/(SICI)1098-2329(199924)18:4<351::AID-ADV6>3.0.CO;2-X.
- [72] M. Z. Rong, M. Q. Zhang, Y. Liu, G. C. Yang, and H. M. Zeng, "The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, no. 10, pp. 1437–1447, 2001, doi: 10.1016/S0266-3538(01)00046-X.
- [73] S. M. Rangappa, S. Siengchin, J. Parameswaranpillai, M. Jawaid, and T. Ozbakkaloglu, "Lignocellulosic fiber reinforced composites: Progress, performance, properties, applications, and future perspectives," *Polym. Compos.*, vol. 43, no. 2, pp. 645–691, 2022, doi: 10.1002/pc.26413.
- [74] Anindita Saha, Kazi M Maraz, and Ruhul A Khan, "Physio-mechanical properties and applications of natural fiber reinforced bio-composites," *GSC Adv. Eng. Technol.*, vol. 3, no. 1, pp. 001–010, 2022, doi: 10.30574/gscaet.2022.3.1.0021.
- [75] R. A. Reddy, K. Yoganandam, and V. Mohanavel, "Effect of chemical treatment on natural fiber for use in fiber reinforced composites - Review," *Mater. Today Proc.*, vol. 33, pp. 2996–2999, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.02.982.
- [76] R. A. Reddy, K. Yoganandam, and V. Mohanavel, "Effect of chemical treatment on natural fiber for use in fiber reinforced composites - Review," *Mater. Today Proc.*, vol. 33, pp. 2996–2999, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.02.982.
- [77] A. Gholampour and T. Ozbakkaloglu, *A review of natural fiber composites: properties, modification and processing techniques, characterization, applications*, vol. 55, no. 3. Springer US, 2020.
- [78] A. Y. Al-Maharma and N. Al-Huniti, "Critical review of the parameters affecting the effectiveness of moisture absorption treatments used for natural composites," *J. Compos. Sci.*, vol. 3, no. 1, 2019, doi: 10.3390/jcs3010027.
- [79] H. Alamri and I. M. Low, "Mechanical properties and water absorption behaviour of recycled cellulose fibre reinforced epoxy composites," *Polym. Test.*, vol. 31, no. 5, pp. 620–628, 2012, doi: 10.1016/j.polymertesting.2012.04.002.

- [80] T. Gurunathan, S. Mohanty, and S. K. Nayak, "A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 77, pp. 1–25, 2015, doi: 10.1016/j.compositesa.2015.06.007.
- [81] L. Y. Mwaikambo, "Review of the history, properties and application of plant fibres," *African J. Sci. Technol.*, vol. 7, no. 2, pp. 120–133, 2006.
- [82] M. Iqbal, Y. Aminanda, T. Firsia, and M. Ali, "Bending Strength of Polyester Composites Reinforced with Stitched Random Orientation and Plain Weave Abaca Fiber," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 739, no. 1, 2020, doi: 10.1088/1757-899X/739/1/012035.
- [83] P. Ramadevi, D. Sampathkumar, C. V. Srinivasa, and B. Bennehalli, "Effect of alkali treatment on water absorption of single cellulosic abaca fiber," *BioResources*, vol. 7, no. 3, pp. 3515–3524, 2012.
- [84] M. Milosevic, D. Dzunic, P. Valasek, S. Mitrovic, and A. Ruggiero, "Effect of Fiber Orientation on the Tribological Performance of Abaca-Reinforced Epoxy Composite under Dry Contact Conditions," *J. Compos. Sci.*, vol. 6, no. 7, 2022, doi: 10.3390/jcs6070204.
- [85] M. Haque, R. Rahman, N. Islam, M. Huque, and M. Hasan, "Mechanical properties of polypropylene composites reinforced with chemically treated coir and abaca fiber," *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 29, no. 15, pp. 2253–2261, 2010, doi: 10.1177/0731684409343324.
- [86] M. A. Paglicawan, C. S. Emolaga, J. M. B. Sudayon, and C. L. Custodio, "Influence of Abaca Fiber on the Performance of Abaca-Glass Fiber Reinforced Polymer Composites," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 1250, no. 1, p. 012004, 2022, doi: 10.1088/1757-899x/1250/1/012004.
- [87] M. Cai, H. Takagi, A. N. Nakagaito, Y. Li, and G. I. N. Waterhouse, "Effect of alkali treatment on interfacial bonding in abaca fiber-reinforced composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 90, pp. 589–597, 2016, doi: 10.1016/j.compositesa.2016.08.025.
- [88] R. A. Kurien, D. P. Selvaraj, and C. P. Koshy, "Worn Surface Morphological Characterization of NaOH-Treated Chopped Abaca Fiber Reinforced Epoxy Composites," *J. Bio- Tribo-Corrosion*, vol. 7, no. 1, pp. 1–8, 2021, doi: 10.1007/s40735-020-00467-3.
- [89] R. Punyamurthy, D. Sampathkumar, R. P. G. Ranganagowda, B. Bennehalli, and C. V. Srinivasa, "Mechanical properties of abaca fiber reinforced polypropylene composites: Effect of chemical treatment by benzenediazonium chloride," *J. King Saud Univ. - Eng. Sci.*, vol. 29, no. 3, pp. 289–294, 2017, doi: 10.1016/j.jksues.2015.10.004.
- [90] R. A. J. Malenab, J. P. S. Ngo, and M. A. B. Promentilla, "Chemical treatment of waste abaca for natural fiber-Reinforced geopolymer composite," *Materials (Basel)*, vol. 10, no. 6, 2017, doi: 10.3390/ma10060579.
- [91] U. Nirmal, J. Hashim, and M. M. H. Megat Ahmad, "A review on tribological performance of natural fibre polymeric composites," *Tribol. Int.*, vol. 83, pp. 77–104, 2015, doi: 10.1016/j.triboint.2014.11.003.
- [92] K. Liu, X. Zhang, H. Takagi, Z. Yang, and D. Wang, "Effect of chemical treatments on transverse thermal conductivity of unidirectional abaca fiber/epoxy composite," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 66, pp. 227–236, 2014, doi:

- 10.1016/j.compositesa.2014.07.018.
- [93] S. Radoor, J. Karayil, S. M. Rangappa, S. Siengchin, and J. Parameswaranpillai, "A review on the extraction of pineapple, sisal and abaca fibers and their use as reinforcement in polymer matrix," *Express Polym. Lett.*, vol. 14, no. 4, pp. 309–335, 2020, doi: 10.3144/expresspolymlett.2020.27.
- [94] C. Elanchezhian, B. V. Ramnath, G. Ramakrishnan, M. Rajendrakumar, V. Naveenkumar, and M. K. Saravanakumar, "Review on mechanical properties of natural fiber composites.," *Mater. Today Proc.*, vol. 5, no. 1, pp. 1785–1790, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2017.11.276.
- [95] A. R. Ramachandran, S. Mavinkere Rangappa, V. Kushvaha, A. Khan, S. Seingchin, and H. N. Dhakal, "Modification of Fibers and Matrices in Natural Fiber Reinforced Polymer Composites: A Comprehensive Review," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 43, no. 17, pp. 1–38, 2022, doi: 10.1002/marc.202100862.
- [96] O. Faruk, A. K. Bledzki, H. P. Fink, and M. Sain, "Progress report on natural fiber reinforced composites," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 299, no. 1, pp. 9–26, 2014, doi: 10.1002/mame.201300008.
- [97] O. Faruk, A. K. Bledzki, H. P. Fink, and M. Sain, "Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 37, no. 11, pp. 1552–1596, 2012, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003.
- [98] V. Siracusa and I. Blanco, "Bio-polyethylene (Bio-PE), Bio-polypropylene (Bio-PP) and Bio-poly(ethylene terephthalate) (Bio-PET): Recent developments in bio-based polymers analogous to petroleum-derived ones for packaging and engineering applications," *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 8, 2020, doi: 10.3390/APP10155029.
- [99] M. Niaounakis, "Recycling of biopolymers – The patent perspective," *Eur. Polym. J.*, vol. 114, no. September 2018, pp. 464–475, 2019, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2019.02.027.
- [100] S. S. Ali *et al.*, "Bioplastic production in terms of life cycle assessment: A state-of-the-art review," *Environ. Sci. Ecotechnology*, vol. 15, p. 100254, 2023, doi: 10.1016/j.ese.2023.100254.
- [101] C. M. Mendieta, M. E. Vallejos, F. E. Felissia, G. Chinga-Carrasco, and M. C. Area, "Review: Bio-polyethylene from Wood Wastes," *J. Polym. Environ.*, vol. 28, no. 1, pp. 1–16, 2020, doi: 10.1007/s10924-019-01582-0.
- [102] S. Riyadi, "Development of Composite Fiber Materials for Prototype of Car Components," *Chem. Mater. Res.*, vol. 11, no. 1, pp. 14–19, 2019, doi: 10.7176/CMR.
- [103] "J of Applied Polymer Sci - 2007 - Garcia - Influence of natural fiber type in eco-composites.pdf." .
- [104] R. Punyamurthy, D. Sampathkumar, B. Bennehalli, R. P. Ranganagowda, P. Vasudeva Badyankal, and S. C. Venkateshappa, "Abaca Fiber Reinforced Hybrid Composites," *Int. J. Appl. Eng. Res.*, vol. 9, no. 23, pp. 20273–20286, 2014.
- [105] P. Valášek, R. D'Amato, M. Müller, and A. Ruggiero, "Musa textilis cellulose fibres in biocomposites - An investigation of mechanical properties and microstructure," *BioResources*, vol. 13, no. 2, pp. 3177–3194, 2018, doi: 10.15376/biores.13.2.3177-3194.
- [106] V. Lakshmi Narayana and L. Bhaskara Rao, "A brief review on the effect of alkali

- treatment on mechanical properties of various natural fiber reinforced polymer composites,” *Mater. Today Proc.*, vol. 44, pp. 1988–1994, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.12.117.
- [107] T. J. Keener, R. K. Stuart, and T. K. Brown, “Maleated coupling agents for natural fibre composites,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 35, no. 3, pp. 357–362, 2004, doi: 10.1016/j.compositesa.2003.09.014.
- [108] N. F. Ismail, A. B. Sulong, N. Muhamad, D. Tholibon, M. K. F. MdRadzi, and W. A. S. WanIbrahim, “Review of the Compression Moulding of Natural Fiber-Reinforced Thermoset Composites: Material Processing and Characterisations,” *Pertanika J. Trop. Agric. Sci.*, vol. 38, no. 4, pp. 533–547, 2015.
- [109] B. Van Voorn, H. H. G. Smit, R. J. Sinke, and B. De Klerk, “Natural fibre reinforced sheet moulding compound,” *Compos. - Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 32, no. 9, pp. 1271–1279, 2001, doi: 10.1016/S1359-835X(01)00085-9.
- [110] A. Gallos, G. Paës, F. Allais, and J. Beaugrand, “Lignocellulosic fibers: A critical review of the extrusion process for enhancement of the properties of natural fiber composites,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 55, pp. 34638–34654, 2017, doi: 10.1039/c7ra05240e.
- [111] M. S. Rabbi, T. Islam, and G. M. S. Islam, “Injection-molded natural fiber-reinforced polymer composites – a review,” pp. 1–21, 2021.
- [112] M. S. Salit, “Tropical natural fibre composites,” *Trop. Nat. fibers their Prop.*, vol. 15, 2014.
- [113] C. N. A. Jaafar, I. Zainol, and M. A. M. Rizal, “Preparation and characterisation of epoxy / silica / kenaf composite using hand lay-up method,” *27th Sci. Conf. Microsc. Soc. Malaysia (27th SCMSM 2018)*, no. March 2019, pp. 2–6, 2018.
- [114] M. Idicula, P. A. Sreekumar, K. Joseph, and S. Thomas, “Natural fiber hybrid composites-a comparison between compression molding and resin transfer molding,” *Polym. Compos.*, vol. 30, no. 10, pp. 1417–1425, 2009, doi: 10.1002/pc.20706.
- [115] Y. Gu, X. Tan, Z. Yang, M. li, and Z. Zhang, “Hot compaction and mechanical properties of ramie fabric/epoxy composite fabricated using vacuum assisted resin infusion molding,” *Mater. Des.*, vol. 56, pp. 852–861, 2014, doi: 10.1016/j.matdes.2013.11.077.
- [116] N. Z. M. Zuhudi, A. F. Zulkifli, M. Zulkifli, A. N. A. Yahaya, N. M. Nur, and K. D. M. Aris, “Void and Moisture Content of Fiber Reinforced Composites,” *J. Adv. Res. Fluid Mech. Therm. Sci.*, vol. 87, no. 3, pp. 78–93, 2021, doi: 10.37934/arfmts.87.3.7893.
- [117] H. Ku, H. Wang, N. Pattarachaiyakoop, and M. Trada, “A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 42, no. 4, pp. 856–873, 2011, doi: 10.1016/j.compositesb.2011.01.010.
- [118] S. Vigneshwaran *et al.*, “Recent advancement in the natural fiber polymer composites: A comprehensive review,” *J. Clean. Prod.*, vol. 277, p. 124109, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.124109.
- [119] L. Prabhu *et al.*, “A review on natural fiber reinforced hybrid composites: Chemical treatments, manufacturing methods and potential applications,” *Mater. Today Proc.*, vol. 45, pp. 8080–8085, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.01.280.
- [120] Y. Xu, “Creep Behavior of Natural Fiber Reinforced Polymer Composites,” no.

December, 2009.

- [121] L. A. Pothan, Z. Oommen, and S. Thomas, "Dynamic mechanical analysis of banana fiber reinforced polyester composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, no. 2, pp. 283–293, 2003, doi: 10.1016/S0266-3538(02)00254-3.
- [122] M. Idicula, S. K. Malhotra, K. Joseph, and S. Thomas, "Dynamic mechanical analysis of randomly oriented intimately mixed short banana/sisal hybrid fibre reinforced polyester composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 65, no. 7–8, pp. 1077–1087, 2005, doi: 10.1016/j.compscitech.2004.10.023.
- [123] R. B. Ashok, C. V. Srinivasa, and B. Basavaraju, "Dynamic mechanical properties of natural fiber composites—a review," *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, vol. 2, no. 4, pp. 586–607, 2019, doi: 10.1007/s42114-019-00121-8.
- [124] R. Kozłowski and M. Władysław-Przybylak, "Flammability and fire resistance of composites reinforced by natural fibers," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 19, no. 6, pp. 446–453, 2008, doi: 10.1002/pat.1135.
- [125] B. S. Hayes, "Optical Microscopy of Composites," *ASM Int.*, p. 284, 2010, [Online]. Available: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpOMFRC00F/optical-microscopy-fiber/optical-microscopy-fiber>.
- [126] N. Le Moigne, M. Van Den Oever, and T. Budtova, "A statistical analysis of fibre size and shape distribution after compounding in composites reinforced by natural fibres," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 42, no. 10, pp. 1542–1550, 2011, doi: 10.1016/j.compositesa.2011.07.012.
- [127] A. K. Sinha, H. K. Narang, and S. Bhattacharya, "Mechanical properties of natural fibre polymer composites," *J. Polym. Eng.*, vol. 37, no. 9, pp. 879–895, 2017, doi: 10.1515/polyeng-2016-0362.
- [128] A. Samir, F. H. Ashour, A. A. A. Hakim, and M. Bassyouni, "Recent advances in biodegradable polymers for sustainable applications," *npj Mater. Degrad.*, vol. 6, no. 1, 2022, doi: 10.1038/s41529-022-00277-7.
- [129] M. George, P. G. Mussone, Z. Abboud, and D. C. Bressler, "Characterization of chemically and enzymatically treated hemp fibres using atomic force microscopy and spectroscopy," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 314, pp. 1019–1025, 2014.
- [130] A. Pietak, S. Korte, E. Tan, A. Downard, and M. P. Staiger, "Atomic force microscopy characterization of the surface wettability of natural fibres," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 7, pp. 3627–3635, 2007, doi: 10.1016/j.apsusc.2006.07.082.
- [131] K. R. Rajisha, B. Deepa, L. A. Pothan, and S. Thomas, "Thermomechanical and spectroscopic characterization of natural fibre composites," *Interface Eng. Nat. fibre Compos. maximum Perform.*, pp. 241–274, 2011.
- [132] M. Panchal *et al.*, "Spectroscopic Analysis of Natural Fiber/Epoxy Composites," in *Handbook of Epoxy/Fiber Composites*, Springer, 2022, pp. 539–573.
- [133] R. Potluri, V. Diwakar, K. Venkatesh, and B. Srinivasa Reddy, "Analytical Model Application for Prediction of Mechanical Properties of Natural Fiber Reinforced Composites," *Mater. Today Proc.*, vol. 5, no. 2, pp. 5809–5818, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2017.12.178.
- [134] X. Xiong *et al.*, "Finite element models of natural fibers and their composites: A review," *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 37, no. 9, pp. 617–635, 2018.
- [135] S. S. Shinde, A. V. Salve, and S. Kulkarni, "Theoretical modeling of mechanical

- properties of woven jute fiber reinforced polyurethane composites,” *Mater. Today Proc.*, vol. 4, no. 2, pp. 1683–1690, 2017, doi: 10.1016/j.matpr.2017.02.008.
- [136] M. Alhijazi, B. Safaei, Q. Zeeshan, and M. Asmael, “Modeling and simulation of the elastic properties of natural fiber-reinforced thermosets,” *Polym. Compos.*, vol. 42, no. 7, pp. 3508–3517, 2021.
- [137] M. Alhijazi, Q. Zeeshan, Z. Qin, B. Safaei, and M. Asmael, “Finite Element Analysis of Natural Fibers Composites: A Review,” *Nanotechnol. Rev.*, vol. 9, no. 1, pp. 853–875, 2020, doi: 10.1515/ntrev-2020-0069.
- [138] T. K. Mulenga, A. U. Ude, and C. Vivekanandhan, “Techniques for modelling and optimizing the mechanical properties of natural fiber composites: A review,” *Fibers*, vol. 9, no. 1, pp. 1–17, 2021, doi: 10.3390/fib9010006.
- [139] V. Balaji and K. Senthil Vadivu, “Mechanical Characterization of Coir Fiber and Cotton Fiber Reinforced Unsaturated Polyester Composites for Packaging Applications Mechanical Characterization of Coir Fiber and Cotton Fiber Reinforced,” *J. Appl. Packag. Res.*, vol. 9, no. 2, pp. 12–19, 2017.
- [140] H. N. Salwa, S. M. Sapuan, M. T. Mastura, and M. Y. M. Zuhri, “Green bio composites for food packaging,” *Int. J. Recent Technol. Eng.*, vol. 8, no. 2 Special Issue 4, pp. 450–459, 2019, doi: 10.35940/ijrte.B1088.0782S419.
- [141] M. R. Mansor, A. H. Nurfaizey, N. Tamaldin, and M. N. A. Nordin, “11 - Natural fiber polymer composites: Utilization in aerospace engineering,” in *Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering*, D. Verma, E. Fortunati, S. Jain, and X. B. T.-B. Zhang Biopolymer-Based Materials, and Bioenergy, Eds. Woodhead Publishing, 2019, pp. 203–224.
- [142] T. Khan, M. T. Bin Hameed Sultan, and A. H. Ariffin, “The challenges of natural fiber in manufacturing, material selection, and technology application: A review,” *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 37, no. 11, pp. 770–779, 2018, doi: 10.1177/0731684418756762.
- [143] N. V. Nayak, “Composite materials in aerospace applications,” *Int. J. Sci. Res. Publ.*, vol. 4, no. 9, pp. 1–10, 2014.
- [144] G. Van Erp, C. Cattell, and S. Ayers, “A fair dinkum approach to fibre composites in civil engineering,” vol. 20, pp. 2–10, 2006, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2005.06.044.
- [145] E. T. N. Bisanda, “The manufacture of roofing panels from sisal fibre reinforced composites,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 38, no. 1, pp. 369–379, 1993, doi: [https://doi.org/10.1016/0924-0136\(93\)90209-O](https://doi.org/10.1016/0924-0136(93)90209-O).
- [146] A. Cripps, B. Harris, and T. Ibell, *Fibre-reinforced polymer composites in construction*. Ciria, 2002.
- [147] K. tak Lau, P. yan Hung, M. H. Zhu, and D. Hui, “Properties of natural fibre composites for structural engineering applications,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 136, no. November 2017, pp. 222–233, 2018, doi: 10.1016/j.compositesb.2017.10.038.
- [148] F. Luzi, D. Puglia, and L. Torre, “10 - Natural fiber biodegradable composites and nanocomposites: A biomedical application,” in *Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering*, D. Verma, E. Fortunati, S. Jain, and X. B. T.-B. Zhang Biopolymer-Based Materials, and Bioenergy, Eds. Woodhead Publishing, 2019, pp. 179–201.

- [149] P. N. Tudu, "Saathi Sanitary Pads: Eco-friendly pads which will make you go bananas!," *Int. J. Nonprofit Volunt. Sect. Mark.*, vol. 25, no. 1, p. e1667, 2020.
- [150] S. Balda, A. Sharma, N. Capalash, and P. Sharma, "Banana fibre: a natural and sustainable bioresource for eco-friendly applications," *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 23, no. 5, pp. 1389–1401, 2021, doi: 10.1007/s10098-021-02041-y.
- [151] H. yan Cheung, M. po Ho, K. tak Lau, F. Cardona, and D. Hui, "Natural fibre-reinforced composites for bioengineering and environmental engineering applications," *Compos. Part B Eng.*, vol. 40, no. 7, pp. 655–663, 2009, doi: 10.1016/j.compositesb.2009.04.014.
- [152] A. Al Rashid, M. Y. Khalid, R. Imran, U. Ali, and M. Koc, "Utilization of banana fiber-reinforced hybrid composites in the sports industry," *Materials (Basel)*, vol. 13, no. 14, 2020, doi: 10.3390/ma13143167.
- [153] I. K. A. Atmika, I. D. G. A. Subagia, I. W. Surata, I. N. Sutantra, and I. G. A. K. Suriadi, "Study of Mechanical Properties of Hemp Fiber Composites for Electric Bicycle Frames," *Mater. Sci. Forum*, vol. 1000, pp. 167–172, 2020, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1000.167.
- [154] E. M. Yusup, S. Mahzan, and M. A. H. Kamaruddin, "Natural Fiber Reinforced Polymer for the Application of Sports Equipment using Mold Casting Method," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 494, no. 1, 2019, doi: 10.1088/1757-899X/494/1/012040.
- [155] V. Naik, M. Kumar, and V. Kaup, "A Review on Natural Fiber Composite Materials in Automotive Applications," *Eng. Sci.*, vol. 18, pp. 1–10, 2022, doi: 10.30919/es8d589.
- [156] J. Holbery and D. Houston, "Natural-fiber-reinforced polymer composites in automotive applications," *Jom*, vol. 58, no. 11, pp. 80–86, 2006, doi: 10.1007/s11837-006-0234-2.
- [157] A. Stamboulis, C. A. Baillie, and T. Peijs, "Effects of environmental conditions on mechanical and physical properties of flax fibers," *Compos. - Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 32, no. 8, pp. 1105–1115, 2001, doi: 10.1016/S1359-835X(01)00032-X.
- [158] A. K. Sinha, H. K. Narang, and S. Bhattacharya, "Tensile Strength of Abaca Epoxy Laminated Composites," *Mater. Today Proc.*, vol. 5, no. 14, pp. 27861–27864, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2018.10.024.
- [159] M. R. Rahman, M. M. Huque, M. N. Islam, and M. Hasan, "Mechanical properties of polypropylene composites reinforced with chemically treated abaca," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 40, no. 4, pp. 511–517, 2009, doi: 10.1016/j.compositesa.2009.01.013.
- [160] A. Kumar Sinha, H. K. Narang, and S. Bhattacharya, "Evaluation of Bending Strength of Abaca Reinforced Polymer Composites," *Mater. Today Proc.*, vol. 5, no. 2, pp. 7284–7288, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2017.11.396.
- [161] A. K. Bledzki, A. A. Mamun, A. Jaszkiwicz, and K. Erdmann, "Polypropylene composites with enzyme modified abaca fibre," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 70, no. 5, pp. 854–860, 2010, doi: 10.1016/j.compscitech.2010.02.003.
- [162] A. K. Bledzki, A. A. Mamun, and O. Faruk, "Abaca fibre reinforced PP composites and comparison with jute and flax fibre PP composites," *Express Polym. Lett.*, vol. 1, no. 11, pp. 755–762, 2007, doi: 10.3144/expresspolymlett.2007.104.

- [163] A. K. Sinha, S. Bhattacharya, and H. K. Narang, "Abaca fibre reinforced polymer composites: a review," *J. Mater. Sci.*, vol. 56, pp. 4569–4587, 2021.
- [164] B. Vijaya Ramnath *et al.*, "Evaluation of mechanical properties of abaca-jute-glass fibre reinforced epoxy composite," *Mater. Des.*, vol. 51, pp. 357–366, 2013, doi: 10.1016/j.matdes.2013.03.102.
- [165] H. Venkatasubramanian, C. Chaithanyan, S. Raghuraman, T. Panneerselvam, and P. G. Student, "Evaluation of Mechanical Properties of Abaca-Glass-Banana Fiber Reinforced Hybrid Composites," *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol. (An ISO)*, vol. 3297, no. 1, pp. 2319–8753, 2007, [Online]. Available: www.ijirset.com.
- [166] M. A. Paglicawan, C. S. Emolaga, J. M. B. Sudayon, and K. B. Tria, "Mechanical properties of abaca–glass fiber composites fabricated by vacuum-assisted resin transfer method," *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 16, 2021, doi: 10.3390/polym13162719.
- [167] A. K. Bledzki, A. Jaszkievicz, and D. Scherzer, "Mechanical properties of PLA composites with man-made cellulose and abaca fibres," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 40, no. 4, pp. 404–412, 2009, doi: 10.1016/j.compositesa.2009.01.002.
- [168] P. Paulpandian, S. Behera, and P. K. Swain, "A review of injection-molded natural fiber-reinforced polymer composites," *Dogo Rangsang Res. J. UGC Care J.*, vol. 10, no. 12, pp. 406–426, 2020.
- [169] N. Suppakarn and K. Jarukumjorn, "Mechanical properties and flammability of sisal/PP composites: Effect of flame retardant type and content," *Compos. Part B Eng.*, vol. 40, no. 7, pp. 613–618, 2009, doi: 10.1016/j.compositesb.2009.04.005.
- [170] B. Vijaya Ramnath, V. M. Manickavasagam, C. Elanchezhian, C. Vinodh Krishna, S. Karthik, and K. Saravanan, "Determination of mechanical properties of intra-layer abaca-jute-glass fiber reinforced composite," *Mater. Des.*, vol. 60, pp. 643–652, 2014, doi: 10.1016/j.matdes.2014.03.061.
- [171] A. K. Sinha, S. Bhattacharya, and H. K. Narang, "Abaca fibre reinforced polymer composites: a review," *J. Mater. Sci.*, vol. 56, no. 7, pp. 4569–4587, 2021, doi: 10.1007/s10853-020-05572-9.
- [172] K. Liu, H. Takagi, R. Osugi, and Z. Yang, "Effect of physicochemical structure of natural fiber on transverse thermal conductivity of unidirectional abaca/bamboo fiber composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 43, no. 8, pp. 1234–1241, 2012, doi: 10.1016/j.compositesa.2012.02.020.
- [173] G. S. Balan and M. Ravichandran, "Study of moisture absorption characteristics of jute fiber reinforced waste plastic filled polymer composite," *Mater. Today Proc.*, vol. 27, pp. 712–717, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2019.11.260.
- [174] H. Fang, Y. Zhang, J. Deng, and D. Rodrigue, "Effect of fiber treatment on the water absorption and mechanical properties of hemp fiber/polyethylene composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 127, no. 2, pp. 942–949, 2013, doi: 10.1002/app.37871.
- [175] P. V. Badyankal, T. S. Manjunatha, G. B. Vaggar, and K. C. Praveen, "Compression and water absorption behaviour of banana and sisal hybrid fiber polymer composites," *Mater. Today Proc.*, vol. 35, pp. 383–386, 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2020.02.695.
- [176] Y. Pranoto, J. Suryono, and L. H. Rahman, "Study of Utilizations Abaca Fibre with Kalimantan Local Material on the Concrete Compressive and Flexural Strength,"

- IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 832, no. 1, 2021, doi: 10.1088/1755-1315/832/1/012028.
- [177] M. L. Hironondo *et al.*, "Abaca fiber (*Musa textilis* nee) and plastic post-consumer wastes (A/PCW) as potential building material," *J. Environ. Sci. Manag.*, vol. 23, no. Special Issue 1, pp. 8–17, 2020.
- [178] R. R. Niranjana, S. Junaid Kokan, R. Sathya Narayanan, S. Rajesh, V. M. Manickavasagam, and B. V. Ramnath, "Fabrication and testing of abaca fibre reinforced epoxy composites for automotive applications," *Adv. Mater. Res.*, vol. 718–720, pp. 63–68, 2013, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.718-720.63.
- [179] D. Puglia, J. Biagiotti, and J. M. Kenny, "A review on natural fibre-based composites - Part II: Application of natural reinforcements in composite materials for automotive industry," *J. Nat. Fibers*, vol. 1, no. 3, pp. 23–65, 2004, doi: 10.1300/J395v01n03_03.
- [180] T. Mai Nguyen Tran, P. MN, D. W. Lee, M. Cabo Jr, and J. Song, "Polypropylene/abaca fiber eco-composites: Influence of bio-waste additive on flame retardancy and mechanical properties," *Polym. Compos.*, vol. 42, no. 3, pp. 1356–1370, 2021.
- [181] S. Kumar *et al.*, "Physical and mechanical properties of natural leaf fiber-reinforced epoxy polyester composites," *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 9, 2021, doi: 10.3390/polym13091369.
- [182] P. Rodgers and A. Milton, *Product design*. Laurence King, 2011.
- [183] F. Julian, F. X. Espinach, N. Verdaguer, M. A. Pelach, and F. Vilaseca, "Design and development of fully biodegradable products from starch biopolymer and corn stalk fibres," *J. Biobased Mater. Bioenergy*, vol. 6, no. 4, pp. 410–417, 2012.
- [184] J. B. Casadella, X. E. Orús, and F. Julián, *Projectes industrials: visió operativa*. Documenta Universitaria, 2011.
- [185] E. Espigule *et al.*, "Biocomposites from Starch-based Biopolymer and Rape Fibers. Part II: Stiffening, Flexural and Impact Strength, and Product Development," *Curr. Org. Chem.*, vol. 17, no. 15, pp. 1641–1646, 2013, doi: 10.2174/13852728113179990074.
- [186] F. Julian, J. A. Méndez, F. X. Espinach, N. Verdaguer, P. Mutje, and F. Vilaseca, "Bio-based composites from stone groundwood applied to new product development," *BioResources*, vol. 7, no. 4, pp. 5829–5842, 2012, doi: 10.15376/biores.7.4.5829-5842.
- [187] M. R. M. Asyraf *et al.*, "Product Development of Natural Fibre-Composites for Various Applications: Design for Sustainability," *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 5, 2022, doi: 10.3390/polym14050920.
- [188] J. H. Spangenberg, A. Fuad-Luke, and K. Blincoe, "Design for Sustainability (DfS): the interface of sustainable production and consumption," *J. Clean. Prod.*, vol. 18, no. 15, pp. 1485–1493, 2010.
- [189] M. Gagnon, "Ergonomic identification and biomechanical evaluation of workers' strategies and their validation in a training situation: Summary of research," *Clin. Biomech.*, vol. 20, no. 6, pp. 569–580, 2005, doi: 10.1016/j.clinbiomech.2005.03.007.
- [190] M. R. Mansor, S. M. Sapuan, E. S. Zainudin, A. A. Nuraini, and A. Hambali, "Conceptual design of kenaf fiber polymer composite automotive parking brake

- lever using integrated TRIZ-Morphological Chart-Analytic Hierarchy Process method,” *Mater. Des.*, vol. 54, pp. 473–482, 2014, doi: 10.1016/j.matdes.2013.08.064.
- [191] M. A. Shaharuzaman, S. M. Sapuan, M. R. Mansor, and M. Y. M. Zuhri, “Conceptual design of natural fiber composites as a side-door impact beam using hybrid approach,” *J. Renew. Mater.*, vol. 8, no. 5, pp. 549–563, 2020, doi: 10.32604/jrm.2020.08769.
- [192] H. Oliver-Ortega *et al.*, “Nanocomposites materials of pla reinforced with nanoclays using a masterbatch technology: A study of the mechanical performance and its sustainability,” *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 13, 2021, doi: 10.3390/polym13132133.
- [193] J. Gironès, J. P. Lopez, F. Vilaseca, P. J. Herrera-Franco, and P. Mutje, “Biocomposites from *Musa textilis* and polypropylene: Evaluation of flexural properties and impact strength,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 71, no. 2, pp. 122–128, 2011.
- [194] F. Vilaseca, A. Valadez-Gonzalez, P. J. Herrera-Franco, M. À. Pèlach, J. P. López, and P. Mutjé, “Biocomposites from abaca strands and polypropylene. Part I: Evaluation of the tensile properties,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 1, pp. 387–395, 2010.
- [195] R. Morales, M. Candal, and J. Robles, “Efecto del proceso de transformación sobre el coeficiente de endurecimiento por deformación en polímeros,” *Rev. la Fac. Ing. Univ. Cent. Venez.*, vol. 24, no. 4, pp. 60–70, 2009.
- [196] M. Monroy J., A. Díaz Arias, and H. F. Acevedo, “Instrumentación del equipo de laboratorio de resistencia de materiales para ensayos dinámicos a flexión de probetas ranuradas,” *Sci. Tech.*, vol. 41, no. Mayo de 2009, pp. 352–356, 2009, [Online]. Available: <http://repositorio.utp.edu.co/dspace/handle/11059/630>.
- [197] A. Fortini and V. Mazzanti, “Combined effect of water uptake and temperature on wood polymer composites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 135, no. 35, 2018, doi: 10.1002/app.46674.
- [198] Y. Z. Wan, Y. L. Wang, H. L. Luo, X. H. Dong, and G. X. Cheng, “Moisture absorption behavior of C3D/EP composite and effect of external stress,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 326, no. 2, pp. 324–329, 2002, doi: 10.1016/S0921-5093(01)01501-5.
- [199] T. H. Lee, F. Y. C. Boey, and K. A. Khor, “On the determination of polymer crystallinity for a thermoplastic PPS composite by thermal analysis,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 53, no. 3, pp. 259–274, 1995, doi: 10.1016/0266-3538(94)00070-0.
- [200] H. C. Y. Cartledge and C. A. Baillie, “Studies of microstructural and mechanical properties of Nylon/Glass composite Part I The effect of thermal processing on crystallinity, transcrystallinity and crystal phases,” *J. Mater. Sci.*, vol. 34, pp. 5099–5111, 1999, [Online]. Available: <http://link.springer.com/article/10.1023/A:1004765201803%5Cnhttp://link.springer.com/content/pdf/10.1023/A:1004765201803.pdf>.
- [201] D. Caballol and Á. P. Raposo, “Analysis of the measurement of transmission loss in rigid building materials with a standing wave tube,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 182, pp. 242–248, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.06.098.
- [202] S. Bouzit *et al.*, “Characterization of natural gypsum materials and their composites for building applications,” *Appl. Sci.*, vol. 9, no. 12, 2019, doi:

- 10.3390/app9122443.
- [203] F. Serra-parareda, Q. Tarr, F. X. Espinach, and P. Mutj, "Polyethylene Materials for Building Applications," 2021.
- [204] K. U. Ingard and T. A. Dear, "Measurement of acoustic flow resistance," *J. Sound Vib.*, vol. 103, no. 4, pp. 567–572, 1985, doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-460X\(85\)80024-9](https://doi.org/10.1016/S0022-460X(85)80024-9).
- [205] W. H. Chen, F. C. Lee, and D. M. Chiang, "On the acoustic absorption of porous materials with different surface shapes and perforated plates," *J. Sound Vib.*, vol. 237, no. 2, pp. 337–355, 2000, doi: 10.1006/jsvi.2000.3029.
- [206] L. A. Granda, F. X. Espinach, F. López, J. C. García, M. Delgado-Aguilar, and P. Mutjé, "Semichemical fibres of *Leucaena collinsii* reinforced polypropylene: Macromechanical and micromechanical analysis," *Compos. Part B Eng.*, vol. 91, pp. 384–391, 2016, doi: 10.1016/j.compositesb.2016.01.035.
- [207] J. P. López, J. A. Méndez, N. E. El Mansouri, P. Mutjé, and F. Vilaseca, "Mean intrinsic tensile properties of stone groundwood fibers from softwood," *BioResources*, vol. 6, no. 4, pp. 5037–5049, 2011.
- [208] J. P. López, J. A. Méndez, F. X. Espinach, F. Julián, P. Mutjé, and F. Vilaseca, "Tensile strength characteristics of polypropylene composites reinforced with stone groundwood fibers from softwood," *BioResources*, vol. 7, no. 3, pp. 3188–3200, 2012.
- [209] J. Yan, E. Demirci, and A. Gleadall, "Are classical fibre composite models appropriate for material extrusion additive manufacturing? A thorough evaluation of analytical models," *Addit. Manuf.*, vol. 62, no. April 2022, p. 103371, 2023, doi: 10.1016/j.addma.2022.103371.
- [210] C. L. Tucker and E. Liang, "Stiffness predictions for unidirectional short-fiber composites: Review and evaluation," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 59, no. 5, pp. 655–671, 1999, doi: 10.1016/S0266-3538(98)00120-1.
- [211] J. G. J. Beijer and J. L. Spoormaker, "Modelling of creep behaviour in injection-moulded HDPE," *Polymer (Guildf)*, vol. 41, no. 14, pp. 5443–5449, 2000, doi: 10.1016/S0032-3861(99)00753-3.
- [212] A. Kelly and W. R. Tyson, "Tensile properties of fibre-reinforced metals: Copper/tungsten and copper/molybdenum," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 13, no. 6, pp. 329–350, 1965, doi: [https://doi.org/10.1016/0022-5096\(65\)90035-9](https://doi.org/10.1016/0022-5096(65)90035-9).
- [213] Y. Li, K. L. Pickering, and R. L. Farrell, "Determination of interfacial shear strength of white rot fungi treated hemp fibre reinforced polypropylene," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, no. 7–8, pp. 1165–1171, 2009, doi: 10.1016/j.compscitech.2009.02.018.
- [214] H. J. Fecht, "Materials science," *Gener. Appl. Extra-Terrestrial Environ. Earth*, vol. 38, no. 2, pp. 211–220, 2015, doi: 10.1177/00220345850640051201.
- [215] H. Fukuda and T.-W. Chou, "A probabilistic theory of the strength of short-fibre composites with variable fibre length and orientation," *J. Mater. Sci.*, vol. 17, pp. 1003–1011, 1982.
- [216] J. L. Thomason, "The influence of fibre properties on the properties of glass-fibre-reinforced polyamide 6, 6," *J. Compos. Mater.*, vol. 34, no. 2, pp. 158–172, 2000.
- [217] J. P. López, P. Mutjé, M. Angels Pèlach, N. E. El Mansouri, S. Boufi, and F.

- Vilaseca, "Analysis of the tensile modulus of polypropylene composites reinforced with stone groundwood fibers," *BioResources*, vol. 7, no. 1, pp. 1310–1323, 2012.
- [218] T. J. Hirsch, "Modulus of Elasticity of Concrete Affected by Elastic Moduli of Cement Paste Matrix and Aggregate," *ACI J. Proc.*, vol. 59, no. 3, 1962, doi: 10.14359/7924.
- [219] F. Serra-parareda, F. Vilaseca, R. Aguado, F. X. Espinach, Q. Tarrés, and M. Delgado-aguilar, "Effective young's modulus estimation of natural fibers through micromechanical models: The case of henequen fibers reinforced-pp composites," *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 22, 2021, doi: 10.3390/polym13223947.
- [220] R. Reixach *et al.*, "Modeling of the tensile moduli of mechanical, thermomechanical, and chemi-thermomechanical pulps from orange tree pruning," *Polym. Compos.*, vol. 34, no. 11, pp. 1840–1846, 2013.
- [221] Q. Tarrés, D. Hernández-díaz, and M. Ardanuy, "Interface strength and fiber content influence on corn stover fibers reinforced bio-polyethylene composites stiffness," *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 5, pp. 1–14, 2021, doi: 10.3390/polym13050768.
- [222] M. W. Tham *et al.*, "Tensile properties prediction of natural fibre composites using rule of mixtures: A review," *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 38, no. 5, pp. 211–248, 2019.
- [223] H. Fukuda and K. Kawata, "On Young's modulus of short fibre composites," *Fibre Sci. Technol.*, vol. 7, no. 3, pp. 207–222, 1974, doi: [https://doi.org/10.1016/0015-0568\(74\)90018-9](https://doi.org/10.1016/0015-0568(74)90018-9).
- [224] Y. Sanomura and M. Kawamura, "Fiber orientation control of short-fiber reinforced thermoplastics by ram extrusion," *Polym. Compos.*, vol. 24, no. 5, pp. 587–596, 2003.
- [225] S. W. Tsai, J. C. Halpin, and N. J. Pagano, "Composite materials workshop," 1968.
- [226] V. K. Singh, G. Bansal, P. Negi, and A. Bisht, "Characterization of Flexural and Impact Strength of Jute/Almond Hybrid Biocomposite," *J. Test. Eval.*, vol. 45, no. 3, p. 20140414, 2017, doi: 10.1520/jte20140414.
- [227] Q. Tarrés, H. Oliver-Ortega, F. X. Espinach, P. Mutjé, M. Delgado-Aguilar, and J. A. Méndez, "Determination of mean intrinsic flexural strength and coupling factor of natural fiber reinforcement in polylactic acid biocomposites," *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 11, 2019, doi: 10.3390/polym11111736.
- [228] S. Hashemi, "Hybridisation effect on flexural properties of single- and double-gated injection moulded acrylonitrile butadiene styrene (ABS) filled with short glass fibres and glass beads particles," pp. 4811–4819, 2008, doi: 10.1007/s10853-008-2683-1.
- [229] F. Serra-Parareda, F. Julián, E. Espinosa, A. Rodríguez, F. X. Espinach, and F. Vilaseca, "Feasibility of barley straw fibers as reinforcement in fully biobased polyethylene composites: Macro and micro mechanics of the flexural strength," *Molecules*, vol. 25, no. 9, pp. 1–16, 2020, doi: 10.3390/molecules25092242.
- [230] M. E. Vallejos *et al.*, "Behavior of the Flexural Strength of Hemp/Polypropylene Composites: Evaluation of the Intrinsic Flexural Strength of Untreated Hemp Strands," *Polymers (Basel)*, vol. 15, no. 2, 2023, doi: 10.3390/polym15020371.
- [231] S. Shibata, Y. Cao, and I. Fukumoto, "Flexural modulus of the unidirectional and

- random composites made from biodegradable resin and bamboo and kenaf fibres,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 39, no. 4, pp. 640–646, 2008, doi: 10.1016/j.compositesa.2007.10.021.
- [232] F. X. Espinach *et al.*, “Analysis of tensile and flexural modulus in hemp strands/polypropylene composites,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 47, pp. 339–343, 2013, doi: 10.1016/j.compositesb.2012.11.021.
- [233] G. Kalaprasad, K. Joseph, S. Thomas, and C. Pavithran, “Theoretical modelling of tensile properties of short sisal fibre-reinforced low-density polyethylene composites,” *J. Mater. Sci.*, vol. 32, no. 16, pp. 4261–4267, 1997, doi: 10.1023/A:1018651218515.
- [234] F. X. Espinach, M. Delgado-Aguilar, J. Puig, F. Julian, S. Boufi, and P. Mutjé, “Flexural properties of fully biodegradable alpha-grass fibers reinforced starch-based thermoplastics,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 81, pp. 98–106, 2015, doi: 10.1016/j.compositesb.2015.07.004.
- [235] F. Seculi, F. X. Espinach, F. Julián, M. Delgado-Aguilar, P. Mutjé, and Q. Tarrés, “Comparative Evaluation of the Stiffness of Abaca-Fiber-Reinforced Bio-Polyethylene and High Density Polyethylene Composites,” *Polymers (Basel)*, vol. 15, pp. 1–15, 2023, doi: <https://doi.org/10.3390/polym15051096>.
- [236] F. Seculi, F. X. Espinach, F. Julián, M. Delgado-Aguilar, P. Mutjé, and Q. Tarrés, “Evaluation of the Strength of the Interface for Abaca Fiber Reinforced Hdpe and Biope Composite Materials, and Its Influence over Tensile Properties,” *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 24, 2022, doi: 10.3390/polym14245412.
- [237] F. Seculi, F. X. Espinach, F. Juli, and M. Delgado-aguilar, “Evaluation of the Interface Strength in the Abaca-Fiber-Reinforced Bio-Polyethylene Composites,” 2023, doi: <https://doi.org/10.3390/polym15122686>.