



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.
Posgrado en Materiales Poliméricos

**EFFECTO DE UN AGENTE DE ACOPLAMIENTO
NATURAL SOBRE LAS PROPIEDADES
MECÁNICAS DE UN MATERIAL COMPUESTO
POLIPROPILENO/HENEQUÉN**

**Tesis que presenta
ARIANA MARIA DZUL EK**

**En opción al título de
MAESTRÍA EN CIENCIAS
MATERIALES POLIMÉRICOS**

Mérida, Yucatán, México

Noviembre, 2015

DECLARACION DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de materiales y métodos experimentales, los resultados y discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el periodo que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las unidades y laboratorios del centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la ley federal del derecho de autor y la ley de la propiedad industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho centro de investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de los correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al centro de Investigación Científica, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

Mérida Yucatán, México; a 8 de Agosto de 2015

Ariana María Dzul Ek

Ing. Ariana María Dzul Ek



*CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA DE YUCATAN A.C.
POSGRADO EN CIENCIAS EN MATERIALES POLIMÉRICOS*

RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis titulado

**EFFECTO DE AGENTE DE ACOPLAMIENTO NATURAL SOBRE LAS
PROPIEDADES MECÁNICAS DE MATERIAL COMPUESTO
POLIPROPILENO/HENEQUÉN**

Perteneciente al Programa de Maestría en Ciencias (Materiales Poliméricos) del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. fue realizado en los laboratorios de la Unidad de Materiales bajo la dirección del Dr. Javier Guillén Mallete.

Atentamente,

Dr. Manuel Martínez Estévez

Director de Docencia

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para realizar el estudio de Maestría en Materiales Poliméricos.

Al Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY) por la oportunidad brindada para realizar la maestría.

A mi director de tesis, el Dr. Javier Guillén Mallette por todos sus conocimientos transmitidos, por orientarme y guiarme en la realización del trabajo.

A cada uno de los miembros de mi comité tutorial por sus observaciones y atinados consejos que apoyaron al mejor desarrollo de esta tesis al Dr. Ricardo Herbé Cruz Estrada, Dr. Antonio Sánchez Solís, Dr. Carlos Rolando Ríos Soberanis y Dra. Guadalupe Sánchez Olivares.

A los técnicos, Miguel Ángel Rivero Ayala por su apoyo incondicional durante el desarrollo del trabajo, al M.C. Carlos Vidal Cupul Manzano por las facilidades brindadas en el uso de los equipos de laboratorio, y en especial al Q.I. Santiago Duarte Aranda por su ayuda en la realización de las mediciones en el SEM y para el análisis FTIR.

A toda mi familia, especialmente a mi esposo y a mi madre quienes me han apoyado incondicionalmente en mis estudios.

ÍNDICE

LISTADO DE FIGURAS	iii
LISTADO DE TABLAS	vi
Resumen.....	1
Abstract	2
Introducción.....	3
Hipótesis.....	5
Objetivo general	5
Objetivos específicos	6
CAPITULO 1. Antecedentes.....	7
1.1.3.1 Fibras de Henequén	15
1.1.3.2 Fibras de coco	16
1.1.4 Composición química de las fibras vegetales	17
a) Celulosa	18
b) Lignina.....	19
c) Hemicelulosa.....	22
1.1.5 Papel de la interfase	22
1.1.6 Agentes compatibilizantes	24
1.2 Procesamiento de termoplásticos reforzados con fibras naturales	25
Moldeo por compresión	26
Extrusión.....	27
Inyección.....	28
1.3 Rendimiento de los materiales compuestos.....	29
CAPITULO 2. Desarrollo experimental.....	32
2.1 Materiales	32
2.1.1 Polipropileno	32
2.1.2 Polipropileno injertado con anhídrido maleico.	32
2.1.3 Fibra de henequén.....	33
2.1.4 Fibra de coco	33

2.1.5 Lubricantes	34
2.3.3 Elaboración de placas.....	41
2.3.5 Determinación de modos de falla mediante SEM	45
2.3.6 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier	45
CAPITULO 3. Resultados y discusiones	46
3.1 Análisis mecánico de las muestras	46
3.1.1 Resistencia a tensión.....	47
3.1.2 Resistencia a flexión	50
3.1.3 Resistencia al impacto izod	52
3.2 Experimento óptimo	55
3.3 Microscopía electrónica de barrido	57
3.4 Análisis FTIR.....	63
3.4.1 FTIR de las fibras de henequén y coco	63
3.4.2 FTIR del PP y del PP injertado con anhídrido maleico	65
3.4.3 FTIR de los lubricantes	67
3.4.4 FTIR de los experimentos óptimos	68
CONCLUSIONES.....	73
BIBLIOGRAFÍA	76

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1.	Componentes elaborados con fibras naturales en un automóvil Mercedes-Benz	15
Figura 2.	Estructura de la celulosa	18
Figura 3.	Bloques de construcción de la lignina	19
Figura 4.	Estructura de la lignina	21
Figura 5.	Esquema de interacciones entre grupos anhídrido del agente de acoplamiento maleado y grupos hidroxilo de la fibra de celulosa.	25
Figura 6.	Perfil que se desarrolla en CICY con extrusor doble husillo	28
Figura 7.	Caja de altavoz (45% PP + 50 % madera + 5 % PPgMA)	29
Figura 8.	Diagrama de la prueba Izod ranurada	31
Figura 9.	Polipropileno Valtec	32
Figura 10.	Polipropileno injertado con anhídrido maleico	33
Figura 11.	Fibra de henequén	33
Figura 12.	Fibra de coco	34
Figura 13.	a) Ácido esteárico, b) estearato de zinc y, c) cera de parafina	34
Figura 14.	a) Molino pagani modelo 2030 y, b) Rotap modelo RX-30	38
Figura 15.	Distribución de longitud (%) de fibras de henequén	38
Figura 16.	Molino-Pulverizador Veyco modelo MPV 250	39
Figura 17.	Estufa Felisa	39
Figura 18.	Mezcladora de cintas modelo ML-5	40
Figura 19.	a) Extrusor cónico doble husillo y b) dado capilar de 4 mm	40
Figura 20.	a) Peletizadora C.W. Brabender y, b) gránulos de material compuesto	40
Figura 21.	Prensa automática carver	41
Figura 22.	a) Aspecto del molde con gránulos en su interior y, b) placas obtenidas por compresión	42
Figura 23.	Sierra cinta marca Truper	42

Figura 24.	Probetas sin ranura para prueba de impacto izod	43
Figura 25.	Probetas tipo IV para prueba de tensión	43
Figura 26.	a) Probetas con forma rectangular y, b) router	44
Figura 27.	Probetas para ensayo a flexión	44
Figura 28.	Prueba de flexión	44
Figura 29.	Espectrógrafo de infrarrojo con transformada de Fourier	45
Figura 30.	Resultados de las propiedades mecánicas del PP virgen y de las 16 formulaciones	46
Figura 31.	Efecto promedio de los factores individuales de rendimiento a tensión a diferentes niveles	49
Figura 32.	Efecto promedio de los factores individuales de rendimiento a flexión a diferentes niveles	52
Figura 33.	Efecto promedio de los factores individuales de rendimiento a impacto a diferentes niveles	54
Figura 34.	Micrografías SEM de a) fibra de henequén y, b) polvo de fibra de coco	58
Figura 35.	Micrografía SEM de compuesto PP/henequén (formulación 1) a) SEM magnificación 30X y, b) SEM magnificación 500X	59
Figura 36.	Micrografías SEM de las superficies fracturadas en pruebas de tensión PP/henequén con 2.5 %de PP injertado con AM y 5 % de fibra de coco, a) SEM magnificación 200X y, b) SEM magnificación 500X	60
Figura 37.	Micrografías SEM de las superficies fracturadas en pruebas de flexión PP/henequén con 2.5 %de PP injertado con AM y 7.5 % de fibra de coco, a) SEM magnificación 50X y, b) magnificación 100X	61
Figura 38.	Micrografías SEM de las superficies fracturadas en pruebas de flexión PP/henequén con 5 % de fibra de coco, a) SEM magnificación 100X y, b) magnificación 500X	62
Figura 39.	Grupos polares, polarizables y no polares de la lignina	63
Figura 40.	Espectro de FTIR para fibras de henequén y coco	64

Figura 41.	Espectro FTIR de PP y MAPP	66
Figura 42.	Espectro FTIR de lubricantes empleados	67
Figura 43.	Espectros FTIR de los experimentos óptimos de tensión, flexión e impacto	71

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1.	Propiedades de algunos polímeros termoplásticos usados en la fabricación de compuestos con fibra natural.	13
Tabla 2.	Composición química de algunas fibras	17
Tabla 3.	Propiedades del polipropileno Valtec HP423M	32
Tabla 4.	Factores de control y niveles	36
Tabla 5.	Diseño de experimentos de acuerdo a un arreglo ortogonal L16	36
Tabla 6.	Formulaciones de los experimentos	37
Tabla 7.	Parámetros de procesamiento utilizados en el moldeo por compresión	41
Tabla 8.	Resultados promedio obtenidos de la prueba de tensión	47
Tabla 9.	Efectos principales y análisis de varianza de la prueba de tensión	48
Tabla 10.	Resultados promedio obtenidos de la prueba de flexión	50
Tabla 11.	Efectos principales y análisis de varianza de la prueba de flexión	51
Tabla 12.	Resultados promedio obtenidos de la prueba de impacto	53
Tabla 13.	Efectos principales y análisis de varianza de la prueba de impacto	53
Tabla 14.	Combinación óptima de las variables para buenas propiedades a tensión, flexión e impacto	55
Tabla 15.	Resultados de pruebas de tensión, flexión e impacto óptimos.	56
Tabla 16.	Bandas características del espectro FTIR de la fibra de coco y de henequén	65
Tabla 17.	Bandas características del espectro FTIR de PP y del MAPP	66
Tabla 18.	Bandas características del espectro FTIR de estearato de zinc, cera de parafina y ácido esteárico	68
Tabla 19.	Bandas características del espectro FTIR de los experimentos óptimos	72

Resumen

Las fibras naturales de origen vegetal poseen un rol cada vez más importante como agentes de refuerzo en materiales termoplásticos. Sin embargo, el comportamiento mecánico del compuesto final depende de la adhesión entre el refuerzo y la matriz. Convencionalmente, agentes químicos son empleados para mejorar la compatibilidad entre materiales lignocelulósicos preponderantemente hidrofílicos y la matriz polimérica hidrofóbica, distinguiéndose dentro de ellos los injertados con anhídrido maleico. La lignina al ser una molécula anfifílica está siendo empleada como un agente compatibilizante en materiales compuestos termoplásticos a base de fibras naturales vegetales para aprovechar su bajo costo y naturaleza menos abrasiva en los equipos de procesamiento. En este estudio se evaluó el efecto de la fibra de coco como agente acoplante, dado su alto contenido de lignina, sobre las propiedades mecánicas a flexión, tensión e impacto en el compuesto PP/henequén. Mediante un diseño experimental ortogonal L16 tipo Taguchi, se determinaron las variables que mayor influencia tuvieron en las propiedades mecánicas a tensión, flexión e impacto. Se obtuvo la combinación óptima para cada propiedad evaluada. Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se analizó el modo de falla en la superficie de los especímenes para observar el efecto de los agentes de acoplamiento sobre la interfase PP/henequén. Por medio de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se determinaron los grupos funcionales y la posible formación de enlaces covalentes entre el PP/henequén/lignina. Los resultados obtenidos permiten observar una mayor resistencia a la tensión y flexión cuando ambos agentes de acoplamiento (base anhídrido maleico y lignina) están presentes en el sistema. La mayor resistencia a impacto izod se obtuvo cuando sólo la lignina se encuentra presente dentro del compuesto PP/henequén.

Abstract

Natural vegetable fibers have an increasingly important role as reinforcing agents for thermoplastic materials. However, the mechanical behavior of the final composite depends on adhesion between the reinforcement and the matrix. Conventionally, chemical agents are used to improve compatibility between lignocellulosic materials predominantly hydrophilic and hydrophobic polymer matrix, distinguishing among them those grafted with maleic anhydride. Lignin, being an amphiphilic molecule is used as a compatibilizer in thermoplastic composites based on plant natural fibers, to take advantage of its low cost and less abrasive nature in processing equipment. In this study the effect of coconut fiber as a coupling agent, given to its high lignin content, mechanical properties in bending, tension and impact on the compound PP/henequen were evaluated. Using an orthogonal experimental design Taguchi L16 type, variables had greater influence on the mechanical properties of tensile, flexural and impact are determined. The optimum combination for each property evaluated was obtained. By using scanning electron microscopy (SEM) the failure mode on the surface of the specimens, to observe the effect of coupling agents on the PP/henequen interface, was analyzed. Through infrared Fourier transform spectroscopy (FTIR) functional groups and the possible formation of covalent bonds between the PP/henequen/lignin were determined. The results obtained showed a higher tensile strength and bending when both coupling agents (lignin and maleic anhydride basis) are present in the system. Higher izod impact strength was obtained when only the lignin was present within the compound PP/henequen.

Introducción

Las fibras naturales han atraído la atención debido a las ventajas que proporcionan en comparación con otros tipos de refuerzos convencionales. El desarrollo de materiales compuestos con fibras naturales ha sido de gran interés en los últimos años. Las fibras naturales son de bajo costo, baja densidad y altas propiedades específicas. Son biodegradables y no son abrasivas como otros tipos de refuerzos, además de que se pueden obtener de diversas fuentes. Las fibras naturales son propiamente un material compuesto, ya que están constituidas por microfibrillas de celulosa en una matriz de lignina y hemicelulosa. Las microfibrillas están distribuidas a lo largo de la fibra. Los enlaces de hidrógeno y otros tipos de enlaces proveen de la resistencia y la rigidez necesaria a la fibra para actuar como un refuerzo de matrices termoplásticas o termofijas. [1]

Es bien conocida que la incompatibilidad entre el material lignocelulósico y la matriz polimérica juega un rol crucial en la determinación de propiedades del compuesto. Los materiales lignocelulósicos tienen grupos hidroxilos polares en la superficie aportados principalmente por la celulosa y lignina, que dificultan la formación de la interfase con la matriz polimérica no polar como el polietileno y el polipropileno. Para mejorar la compatibilidad fibra-matriz se ha optado en realizar modificaciones sobre la superficie de las fibras o emplear un agente químico destacando los injertados con anhídrido maleico, mejorando también la dispersión de las mismas y evitando la aglomeración durante su procesamiento. [1,3]

La fibra de henequén posee excelentes características físicas-mecánicas por lo que puede ser empleada como material de refuerzo en diferentes matrices poliméricas. Debido al alto contenido de celulosa en las fibras de henequén se han realizado estudios sobre el aprovechamiento de la celulosa en la preparación de materiales compuestos. [1]

Actualmente, debido a su resistencia, durabilidad y otras ventajas, la fibra de coco se usa para fabricar una gran variedad de materiales para decoración, pisos, hilos, sogas, entre otras. Sin embargo, estos productos tradicionales consumen sólo un pequeño porcentaje de la producción total de fibra. Por otra parte, la industria automotriz recientemente está introduciendo fibra de coco para elaborar partes internas de autos como asientos y reposacabezas.

La fibra de coco cuando está madura posee un alto contenido de lignina que puede alcanzar un 45 %, debido a esto se realizaron investigaciones que demostraron que la lignina se podía utilizar en una amplia gama de aplicaciones. Entre otras, se contaba la producción de aditivos para concreto, carga para plásticos y, con modificaciones químicas, como vehículo de adhesión en la producción de materiales compuestos. La lignina ha demostrado ser un vehículo de adhesión en la producción de materiales compuestos debido a que posee grupos hidrofóbicos junto con varios grupos hidrofílicos convirtiéndola en una molécula anfifílica. [1, 2-9] En particular se estudiará el desempeño que presenta el polvo de coco como agente de acoplamiento para mejorar la interacción entre PP/henequén, debido a su alto contenido de lignina.

El polipropileno es uno de los materiales poliméricos más frecuentemente usado para el desarrollo de compuestos basados en termoplásticos. Es idóneo para muchas aplicaciones gracias a su baja densidad, alta dureza y resistencia a la abrasión, alta rigidez, buena resistencia al calor y excelente resistencia química. Es un producto inerte, totalmente reciclable; de todo ello se deriva el uso de este termoplástico como matriz del presente trabajo. [2]

Este trabajo se presenta en tres capítulos que se describen a continuación. En el primer capítulo se presenta una revisión de las características de los materiales compuestos y las fibras vegetales en general, las de henequén y coco en particular. Se describe la composición química de las fibras vegetales haciendo énfasis en los tres compuestos principales, celulosa, lignina y hemicelulosa.

En el segundo capítulo se describe el procedimiento experimental empleado, los materiales y sus características, los equipos y todas las técnicas a lo largo de todo el desarrollo del trabajo. Se presenta el diseño experimental empleado y se detallan las variables de estudio.

En el tercer capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos en el trabajo así como también las conclusiones obtenidas. Se exponen los resultados después de realizar las pruebas a tensión, flexión e impacto izod y se analizan mediante el software Qualitek-4 por medio del análisis estándar y bajo el criterio de calidad de “mayor es mejor”. Se analizan los efectos principales y análisis de varianza para determinar la corrida óptima. Los resultados finales se estudiaron mediante micrografías SEM y análisis FTIR para tratar de explicar el mecanismo de interacción entre la fibra natural, la matriz de polipropileno y los agentes de acoplamiento.

Hipótesis

Es posible que la utilización de la lignina contenida en la fibra de coco dentro del compuesto PP-henequén promueva la adhesión entre los componentes al actuar como agente de acoplamiento, la cual proporcionaría una interconexión entre la fibra de henequén y la matriz favoreciendo la formación de la interfase.

Objetivo general

Evaluar el efecto de la adición de lignina contenida en la fibra de coco como posible agente de acoplamiento sobre las propiedades mecánicas de un material compuesto PP/fibra de henequén.

Objetivos específicos

- Estudiar el efecto de la lignina contenida en el polvo de coco y polipropileno injertado con anhídrido maleico como agentes de acoplamiento en el compuesto PP/fibra de henequén.
- Evaluar la resistencia a flexión, tensión e impacto Izod de las probetas obtenidas mediante moldeo por compresión.
- Estudiar las superficies fracturadas en los ensayos mediante SEM
- Identificar grupos funcionales y posibles enlaces químicos mediante FTIR.

CAPITULO 1. Antecedentes

Los materiales lignocelulosicos son utilizados como materiales de refuerzo o carga en matrices poliméricas con el objetivo de disminuir costos. Su bajo costo en relación con la matriz los hace sumamente atractivos cuando no se requieren propiedades estructurales importantes. Sin embargo, la diferente naturaleza química de ambos componentes hace necesario el uso de otros componentes que logren compatibilizar las fases.

La compatibilidad entre la fibra lignocelulósica y el polímero juega un importante rol y afecta severamente las propiedades del compuesto. La resistencia de la unión interfacial entre refuerzos lignocelulosicos y matrices poliméricas se espera que sea pobre, debido a la naturaleza hidrofílica de las fibras y la hidrófoba de las poliolefinas. Para obtener un material con propiedades finales competitivas es necesario lograr una buena interfase entre el refuerzo y la matriz, generalmente por la modificación de la superficie del refuerzo o por la adición de agentes compatibilizantes. Sin embargo, el uso de tratamientos superficiales a la fibra podría también incrementar el costo de los compuestos. El uso de polipropileno injertado con anhídrido maleico como compatibilizador permite la mejora de las propiedades. Algunos intentos de emplear la lignina como agente compatibilizador también han sido documentados. [7]

El uso de polipropileno injertado con anhídrido maleico es importante para proveer la compatibilidad entre la fibra y la matriz. Varios estudios han reportado la eficiencia de este agente de acoplamiento debido a la formación de enlaces covalente entre el anhídrido maleico y los grupos hidroxilo de la celulosa. [10]

Debido a su estructura la lignina está siendo investigada como compatibilizador. Su utilización como compatibilizador está justificado debido a que contiene en su estructura tanto grupos polares hidroxilos como hidrocarburos y anillos bencenos no polares. Al poseer tanto grupos polares como no polares se atribuye pueda

actuar como compatibilizante entre la fibra natural hidrofílica y la matriz hidrofóbica. Como la lignina es un polímero encontrado en la naturaleza está fácilmente disponible. [3,5, 7]

La lignina junto a la celulosa y hemicelulosa son los principales polímeros estructurales de la pared celular, la cual actúa como barrera protectora de la celulosa y da soporte estructural a las plantas. La lignina es un polímero altamente reticulado y entrelazado con la hemicelulosa y celulosa, presenta una temperatura de reblandecimiento de 90 a 120 °C y se degrada entre 280 y 500 °C. Su estructura y morfología no es descrita con exactitud porque esta nunca ha sido aislada de una forma que no se altere la pared celular de la planta. Las dificultades de su aislamiento es debido a su reticulación con la celulosa por interacciones físicas, así que cualquier separación de la lignina con la celulosa altera irremediablemente su estructura. [5, 11-14] El empleo de la fibra de coco en forma de polvo es para exponer la mayor cantidad de lignina a posibles interacciones con la matriz de polipropileno.

Se ha empleado la lignina como compatibilizador en compuestos de PP/fibra de coco. Los estudios demostraron que los compuestos con lignina como agente compatibilizador poseen una propiedad a la flexión más alta en comparación con los compuestos de control. Los compuestos con lignina también mostraron una reducción en la absorción de agua e hinchamiento. [3]

La factibilidad de usar la lignina como compatibilizador fue estudiado en compuestos a base de PP/yute. La lignina al poseer grupos polares y no polares, es capaz de proveer la compatibilidad entre los dos componentes del compuesto. Mediante micrografías SEM de probetas fracturadas a impacto se observó que existe una adhesión entre el PP y el yute, la cual fue ligeramente proveída por la adición de lignina. [7]

También se ha estudiado la lignina como compatibilizador en sistemas cáñamo/epoxi para comprobar si la adición de este material beneficiaría en sus

propiedades mecánicas. En todos los casos, la adición de lignina incrementó las propiedades estructurales de los compuestos en cierto grado cuando se compara con los compuestos que no tienen lignina. [4]

Se incluye la fibra de henequén como refuerzo porque posee excelentes características físico-mecánicas y es útil como agente reforzante de matrices poliméricas. De acuerdo a las propiedades mecánicas de este material compuesto reforzado con fibras naturales podría ser empleado para fabricar paneles para puertas, respaldos de asientos, cuadros de mando, cabeceras entre otros detalles interiores de los automóviles. Las principales ventajas de emplear fibras naturales es que son de bajo costo, abundantes, renovables y no despiden olores tóxicos al ser procesadas. [11, 15-19]

1.1 MARCO TEÓRICO

1.1.1 Materiales compuestos con fibras naturales vegetales

Los materiales compuestos consisten de una o más fases discontinuas embebidas en una fase continua, donde la combinación de estos materiales le proporciona una única combinación de propiedades. La fase discontinua es por lo general más fuerte y rígida que la fase continua y es llamada inclusión o material reforzante, mientras que la fase continua es denominada matriz. La matriz puede ser plástica, metálica o cerámica y el relleno puede estar compuesto por partículas de pequeño tamaño o fibras de elevada relación longitud/diámetro (L/D). La fabricación de materiales compuestos está relacionada con tres elementos básicos matriz, refuerzo e interfase. Dentro de los materiales compuestos los que presentan mayor difusión son los de matriz polimérica cuyos refuerzos pueden ser de origen sintético o natural. [20-22]

El principal papel del refuerzo es mejorar las características de la matriz. El refuerzo es el componente del material compuesto que soporta la carga y que también puede

aportar con propiedades; por ejemplo, características de conductividad eléctrica o aislamiento, estabilidad térmica, propiedades estructurales, etc. Los refuerzos pueden ser partículas, fibras o elementos estructurales. La superficie de conexión entre matriz y refuerzo se denomina interfase. Existe la posibilidad de que se adicionen agentes de acoplamiento, rellenos y revestimientos, siendo su principal objetivo mejorar la superficie de la interfase del compuesto, de tal forma que las propiedades del material se magnifiquen en lugar de verse afectadas. [23]

En la zona de inicio de fractura de un material compuesto, los elementos que mantienen unida a la matriz son las fibras de refuerzo. Si la longitud de las fibras es lo suficientemente larga como para quedar unida a las dos zonas de la matriz separada por la grieta microscópica donde se inicia la fractura, podrán soportar la carga. En cambio, si la longitud de la fibra no permite el suficiente anclaje en las paredes de la fibra, esta acabará arrancada. La longitud crítica de la fibra está relacionada con su diámetro, de tal forma que, para una misma longitud de fibra, cuanto mayor sea su diámetro más superficie de contacto ofrece y mayor es la posibilidad de anclaje que puede ofrecer a la matriz ante el esfuerzo de tracción, y consecuentemente mayor será su longitud crítica.[24]

La idea de utilizar fibras naturales en la elaboración de materiales compuestos poliméricos no es reciente. En los últimos años el interés a nivel mundial por incorporar fibras celulósicas como sisal, yute, henequén, celulosa o fibras de madera, en materiales termoplásticos ha venido incrementándose continuamente. Estas fibras han demostrado tener propiedades aceptables para actuar como refuerzo mecánico. El desarrollo de materiales compuestos termoplásticos y fibra natural se ve limitada por la temperatura superior a la que la fibra puede ser procesada y la diferencia significativa entre la energía superficial de la fibra y la matriz de polímero. La temperatura del proceso es un factor limitante en aplicaciones de fibras naturales. El límite superior de temperatura a la que la fibra puede ser expuesta antes de que ocurra la degradación es de 150 °C durante

periodos largos de procesamiento, aunque las fibras pueden soportar la exposición a corto plazo a 220 °C. El resultado de la exposición prolongada a altas temperaturas puede ser la decoloración, la liberación volátil, pobre adhesión interfacial o fragilización de los componentes de celulosa. La adhesión interfacial entre la fibra natural y la matriz polimérica determina las propiedades del compuesto por lo que es necesario compatibilizar la mezcla. Usos de refuerzo de fibra natural han demostrado ser viables en un número de piezas de automóviles; el lino, el sisal y el cáñamo se procesan en revestimiento de puertas, revestimientos de respaldo de los asientos y paneles de piso. La fibra de coco se utiliza para hacer bases de los asientos, cojines traseros y reposacabezas, mientras que el algodón se utiliza para proporcionar pruebas de sonido, la fibra de madera se utiliza en cojines de respaldo y el abacá se utiliza en paneles de la carrocería bajo el suelo. [15,20]

1.1.2 Matrices Poliméricas

En un material compuesto la matriz desempeña varias funciones. Fundamentalmente es la fase continua, la cual engloba y sostiene los elementos de refuerzo, quien otorga consistencia y continuidad al material. Entre las funciones básicas se tienen las siguientes: (i) aglutinar los refuerzos, (ii) transferir las cargas aplicadas sobre la matriz hacia los refuerzos, (iii) proteger la superficie de los refuerzos de la abrasión mecánica, (iv) proveer al refuerzo de una barrera contra los efectos del medio ambiente tales como la humedad y, (v) en caso de que el material esté reforzado con fibras, la matriz debe proveer soporte lateral contra la posibilidad de pandeo de las mismas bajo cargas de compresión. [23]

Los polímeros son definidos como compuestos constituidos por grandes moléculas formadas por la unión de moléculas más sencillas que se repiten una y otra vez. Contienen cadenas largas con enlaces covalentes, formadas por subunidades que se repiten. En ocasiones tales cadenas están ramificadas y en ciertos casos se

interconectan en determinados puntos a lo largo de su longitud (mediante cadenas ramificadas o enlaces cruzados cortos) formando una red. [25]

Los plásticos ofrecen ventajas sobre otros materiales, proporcionan una buena combinación de propiedades y permiten aplicaciones que no son posibles con otros materiales. Además sus costos son relativamente bajos, proporcionan un mejor rendimiento en algunas aplicaciones críticas, tales como medios ambientes corrosivos. Son ligeros y tienen una mayor relación resistencia- peso; dan una mejor apariencia durante más tiempo y requieren menos mantenimiento. [26]

Las matrices poliméricas pueden ser de tres tipos: termoplásticas, termoestables y elastoméricas. Las matrices termoplásticas pasan al estado líquido cuando son calentadas. Este ciclo reversible de ablandamiento y endurecimiento es el responsable de su aptitud para el reciclaje. Algunos ejemplos de matrices termoplásticas son el polietileno (PE), polipropileno (PP), policloruro de vinilo (PVC) y polietilen-tereftalato (PET). Las matrices termoestables tienen múltiples enlaces entrecruzados en una estructura de red tridimensional. Son polimerizadas por una reacción química que generalmente no es reversible. No son fáciles de reprocesar después que las reacciones de entrecruzamiento han tenido lugar, lo que hace difícil su reciclaje. Los termoestables no funden al calentarse, sino que empiezan a degradarse. Algunos ejemplos son: resina poliéster, epoxy y fenólicos. [23]

Las matrices elastoméricas tienen una zona elástica grande y pueden estirarse hasta cinco o seis veces su longitud original. Sin embargo, sus módulos de elasticidad son bajos. Tienen menos enlaces de reticulación entre cadenas que los termoestables. El caucho natural pertenece a este tipo de matrices. [23]

El polipropileno es el material termoplástico más ampliamente utilizado en la industria de los compuestos de fibras naturales. Esto se debe a su baja densidad, excelente procesabilidad, buenas propiedades mecánicas, alta resistencia a la temperatura, excelentes propiedades eléctricas, buena estabilidad dimensional y

buena resistencia al impacto. El crecimiento del PP en la industria de los compuestos se demuestra por la gran cantidad de trabajos de investigación y numerosas publicaciones dedicadas a este material termoplástico. Propiedades físicas, mecánicas y térmicas de estos polímeros se dan en la *Tabla 1.* [27]

Tabla 1. Propiedades de algunos polímeros termoplásticos usados en la fabricación de compuestos con fibra natural. [15]

Propiedades	PP	PEBD	PEAD	PS
Densidad (g/cm ³)	0.899 - 0.920	0.910 - 0.925	0.94 - 0.97	1.04 - 1.06
Absorción de agua a 24 h (%)	0.01- 0.02	<0.015	0.01 - 0.2	0.03 - 0.10
Tg (°C)	-10 a -23	-125	-133 a -100	-
Tm (°C)	160 - 176	105 - 116	120 - 140	110 - 135
Resistencia a tensión (MPa)	26 - 41.4	40 - 78	14.5 - 38	25 - 69
Módulo elástico(GPa)	0.95 - 1.77	0.055 - 0.38	0.4 - 1.5	4 - 5
Elongación (%)	15 - 700	90 - 800	2.0 - 130	1 - 2.5
Resistencia al impacto Izod (J/m)	21.4 - 267	>854	26.7 - 1068	1.1

1.1.3 Fibras vegetales

La fibra es una célula alargada, relativamente flexible, macroscópicamente homogénea, con una pequeña sección trasversal y una elevada relación longitud/diámetro. Las fibras se pueden clasificar en naturales y sintéticas. Las naturales suelen ser las de origen vegetal, animal y/o mineral. Las fibras sintéticas provienen básicamente del petróleo y gas natural, y son fruto de la investigación del ser humano. [25]

Las fibras vegetales están constituidas fundamentalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina, por esta razón son llamadas fibras lignocelulósicas. Además, su estructura se encuentra formada por algunos elementos minoritarios como proteínas, ceras, resinas y algunos productos inorgánicos. La composición química de las fibras varía según las diferentes especies, la edad de la planta y las condiciones climáticas, pero de manera general se ha encontrado que la relación

entre la celulosa, hemicelulosas y lignina es aproximadamente de 4:3:3. El contenido de estos componentes en las fibras vegetales permite inferir en el comportamiento que éstas van a presentar al someterlas a diferentes aplicaciones industriales. En general, las fibras naturales son adecuadas para el refuerzo de plásticos, debido a su resistencia relativamente alta, rigidez y baja densidad. [23]

Las fibras naturales derivadas de las plantas se agrupan en función del origen de las fibras. Así tenemos fibras de hojas (sisal, henequén, piña), fibras de cereales (maíz, trigo, arroz) y fibras de semillas (coco, algodón). La cantidad de celulosa determina la resistencia mecánica de la fibra, mientras que la lignina protege a la fibra del medio ambiente. Las propiedades de estas dependerán de la fuente de la fibra, la posición de la fibra en la planta, de las condiciones de crecimiento y del método de procesamiento. [28,29]

Como refuerzos las fibras naturales se han empleado especialmente en la industria del automóvil, de la construcción, para piezas de mobiliario y embalaje. En el sector del automóvil son muy útiles, especialmente para piezas interiores debido a que no se astillan, sino que presentan desgarró cuando se rompen. [22]

Diversos métodos físicos y químicos han sido empleados para modificar las fibras naturales con el fin de que exista una buena interacción entre estas y la matriz polimérica, para aprovechar su máxima capacidad de reforzamiento. Los tratamientos físicos cambian la superficie así como las propiedades estructurales de la fibra y por lo tanto, mejoran la unión mecánica entre la fibra y la matriz. Hay muchos métodos químicos diferentes para mejorar la adhesión interfacial entre la fibra y la matriz mediante la modificación de superficie de la fibra, tales como acetilación, benzoilación, y tratamiento con isocianato. [20,29]

Empresas como Volkswagen, Audi, BMW, Ford, Opel, Mercedes-Benz, entre otras, han incorporado fibras naturales a sus autos, especialmente en los paneles de las puertas y los tableros de instrumentos. Es así que Audi sacó en el 2000 el A2 con cuerpo de aluminio cuyos paneles de las puertas estaban hechos de poliuretano

reforzado con lino y sisal. Mercedes-Benz incorporó fibra de coco y de yute a sus vehículos. En la *Figura 1* se muestra un auto Mercedes Benz, con un rango de componentes que tienen incorporadas fibras naturales. [23]



Figura 1. Componentes elaborados con fibras naturales en un automóvil Mercedes-Benz [23]

1.1.3.1 Fibras de Henequén

Las fibras de henequén (*Agave Fourcroydes*) son duras, fuertes y de largo similar a la fibra de sisal. Se obtienen de largas hojas de plantas de agave que se utilizan primordialmente para la fabricación de cuerdas, sogas, alfombras y cordeles. Cuando se comparan con otras fibras naturales son de bajo costo y baja densidad ideal para biocompuestos. La celulosa es el principal componente de las fibras de henequén y la unidad primaria de una macromolécula de celulosa es anhidro-d-glucosa, que contiene tres grupos hidroxilo (OH). Estos grupos hidroxilo forman enlaces de hidrógeno dentro de la macromolécula en sí (intramolecular) y entre otras macromoléculas de celulosa (intermolecular).

El análisis químico de las fibras indicó que su principal componente es la celulosa (60%), hemicelulosa (28%), lignina (8%) y extractos (4%). La disposición estructural de estos componentes en la fibra, como en otras fibras duras naturales, es de tal manera que la lignina actúa como una matriz cementante de las fibras celulósicas, que posee su propia estructura. Las propiedades mecánicas de las fibras de

henequén son una consecuencia de dicha disposición estructural. Las propiedades mecánicas de las fibras de henequén son las siguientes: resistencia a la tensión, 500 ± 70 MPa, deformación en la ruptura, $4.8 \pm 1.1\%$ y el módulo de Young, 13.2 ± 3.1 GPa. [20, 30].

1.1.3.2 Fibras de coco

La fibra de coco (*Cocos Nucifera L.*) es una importante fibra lignocelulósica con un alto contenido de lignina, es obtenida a partir del mesocarpio de la fruta de coco y representa aproximadamente el 25% de la nuez. Se encuentra dentro de la categoría de fibras fuertes igual que el henequén y el abacá. Algunas características de esta fibra es su baja conductividad térmica, no es tóxica, es resistente al impacto, a las bacterias y al agua, y puede ser modificada químicamente. Estas características hacen que sea un material versátil y pueda ser utilizada en cuerdas, cepillos, sogas, redes de pesca entre otros. También es usada en obras civiles y un ejemplo serían los geotextiles en la prevención de la erosión debido a que ayuda a contener el suelo y permite el crecimiento de cobertura vegetal. Esta fibra ha incursionado dentro de la industria automotriz y de la construcción siendo utilizada como material de refuerzo en matrices poliméricas y cementicias, respectivamente. [31]

La fibra de coco es de color café claro tornándose más oscura a medida que avanza su maduración. Tienen una longitud de 10 a 30 cm, son ligeras, fuertes y duraderas. Poseen un alto contenido de lignina con respecto a otras fibras, lo que la vuelve áspera al tacto y un tanto rígida. Sus usos varían desde productos artesanales, cuerdas y cordeles, hasta productos no tejidos con los que es posible fabricar colchones, asientos de autos, aislantes, alfombras, etc. La fibra de coco proporciona una apariencia con finos acabados, por esto es muy usado para reforzar autopartes de automóviles de lujo. También se obtienen materiales compuestos con diferentes matrices poliméricas. [23]

Los materiales compuestos de polímeros y fibra de coco presentan limitaciones de procesamiento debido a la baja temperatura de degradación de la celulosa de alrededor de 200 °C. Por lo tanto, los polímeros que pueden utilizarse para la fabricación de material compuesto deben tener temperatura de fusión por debajo de la temperatura de degradación de la celulosa. Uno de los polímeros más utilizados es el polipropileno, debido a sus propiedades intrínsecas y la baja temperatura de fusión (165 °C), que permite el procesamiento de material compuesto a temperaturas inferiores a 200 °C, para evitar la degradación de la celulosa. [32]

1.1.4 Composición química de las fibras vegetales

Las fibras naturales se subdividen en función de su origen, es decir, si provienen de plantas o animales. Todas las fibras vegetales se componen de celulosa, mientras que las de origen animal (pelo, seda y lana) de proteínas. La composición de la pared celular de las fibras vegetales está constituida principalmente por celulosa, lignina, y hemicelulosa; dicha composición química les confiere las características de rigidez y dureza a los tejidos vegetales. [33]

En la *Tabla 2* se exhibe el contenido de los principales componentes de algunas fibras vegetales. [23]

Tabla 2. Composición química de algunas fibras [23, 29]

Componente	Coco	Henequén	Yute	Curauá	Sisal
Celulosa (%)	32 - 43	60	61 - 71	73.6	65
Hemicelulosa (%)	0.15 - 0.25	28	14 - 20	9.9	12
Lignina (%)	40 - 45	8	12 - 13	7.5	9.9

a) Celulosa

Es el compuesto orgánico más abundante del planeta, pues constituye la base estructural de las células vegetales, siendo el componente fundamental de su pared celular. [23]

La celulosa es un polisacárido insoluble en agua, rígido y de peso molecular variable, cuya fórmula empírica es $(C_6H_{10}O_5)_n$, con un valor mínimo de $n = 200$. Su estructura corresponde a la de un homopolímero lineal, cuya unidad fundamental es la β -glucosa. La unión de estas unidades forma a la celobiososa, la cual se repite exactamente en la cadena polimérica tal como se puede observar en la *Figura 2*, donde se indica la configuración de la celulosa en forma de silla. Las moléculas de celulosa se ordenan en filas paralelas denominadas microfibrillas, cada una de las cuales tiene un diámetro entre 5 y 12 μm . [23, 34]

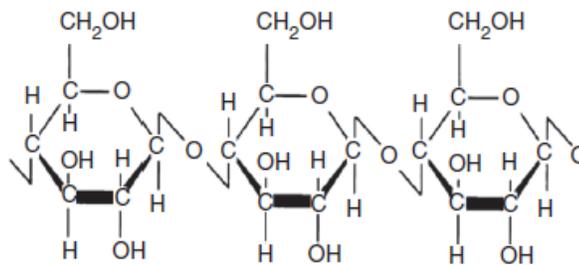


Figura 2. Estructura de la celulosa

La molécula de celulosa forma enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares. Estos enlaces tienen una gran importancia en lo que respecta a la morfología, rigidez, orientación, resistencia y reactividad de las cadenas celulósicas. La celulosa sólida forma una estructura microcristalina, con una estructura compuesta por parte cristalina y parte amorfa. Estas unidades contienen en su estructura tres hidroxilos de alcohol (OH) que forman uniones de hidrógeno dentro de la misma macromolécula (intramolecular), entre otras macromoléculas de celulosa (intermolecular) y con los grupos hidroxilos provenientes del aire. [24]

b) Lignina

Es el segundo elemento más importante de la composición vegetal y el segundo polímero orgánico más abundante en la tierra. La lignina es un polímero mixto formado por moléculas grandes y ramificadas. [23]

La estructura de la lignina no se conoce por completo, principalmente por las alteraciones que sufre durante las condiciones que se utilizan para su aislamiento, así como al tipo de planta. Es un polímero construido por la combinación de tres tipos de monómeros básicos: alcohol coniferílico (unidad guayacilo, G), alcohol sinapílico (unidad Siringilo, S) y alcohol p-cumarílico (unidad p-hidroxifenilo, H) (*Figura 3*). Estos bloques de construcción son denominados como unidades fenilpropano (C_3 , C_6 y C_9) y difieren principalmente en la sustitución de las posiciones de los carbonos 3 y 5 del anillo aromático. La descripción de la lignina es complicada debido a que su estructura nativa varía dependiendo de su origen. La especie de planta, tipo de tejido y factores externos, determinan la estructura química en una muestra específica. [35]

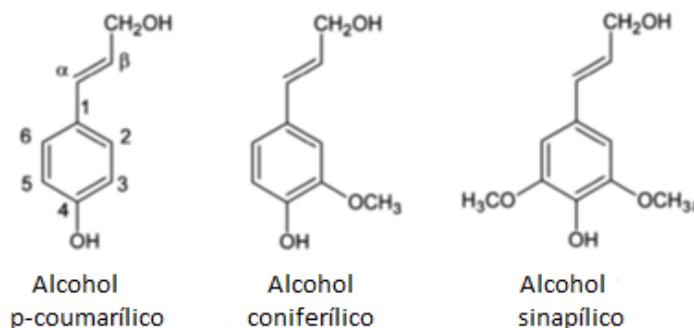


Figura 3. Bloques de construcción de la lignina [37]

La polimerización de estos precursores durante la formación de la pared celular se produce mediante la sucesión de una etapa enzimática y una etapa química. En la primera los precursores son oxidados por peroxidasas de la pared dando radicales fenoxilo que, a continuación y durante la etapa química reaccionan al azar entre ellos. En este proceso se originan una gran variedad de formas resonantes que

pueden reaccionar unas con otras, por ello la lignina no presenta una única estructura. Las uniones pueden ser de tipo condensado (enlaces C-C) o de tipo no condensado (enlace aril-alquil éter) en las que intervienen tanto los anillos aromáticos como las cadenas propílicas. Los enlaces que van a condicionar una alta condensación de la lignina son los enlaces C-C que sólo pueden establecerse entre unidades H o G, ya que las unidades S al tener dos grupos metoxilo en posiciones 3 y 5 no puede establecer este tipo de enlaces. [36]

La lignina ocupa los espacios existentes entre las cadenas de celulosa, resulta de la unión de varios ácidos y alcoholes fenilpropílicos. El acoplamiento aleatorio de estos radicales da origen a una estructura tridimensional, de polímero amorfo, característico de la lignina. La lignina es el polímero natural más complejo en relación a su estructura y heterogeneidad, a diferencia de la celulosa tiene enlaces covalentes adicionales entre las unidades monoméricas. Por esta razón no es posible describir una estructura definida. Sin embargo, se han propuesto numerosos modelos que representan una aproximación a dicha estructura tal y como puede observarse en la *Figura 4*. [34,38] Entre los grupos funcionales asociados a la lignina se encuentran los siguientes: grupos metoxilos (OCH₃), grupos hidroxilos (OH), que generalmente son de naturaleza fenólica o alcohólica (alcoholes primarios, secundarios o terciarios) y, también contiene grupos carboxílicos (COOH) y grupos carbonilos (CO). [35]

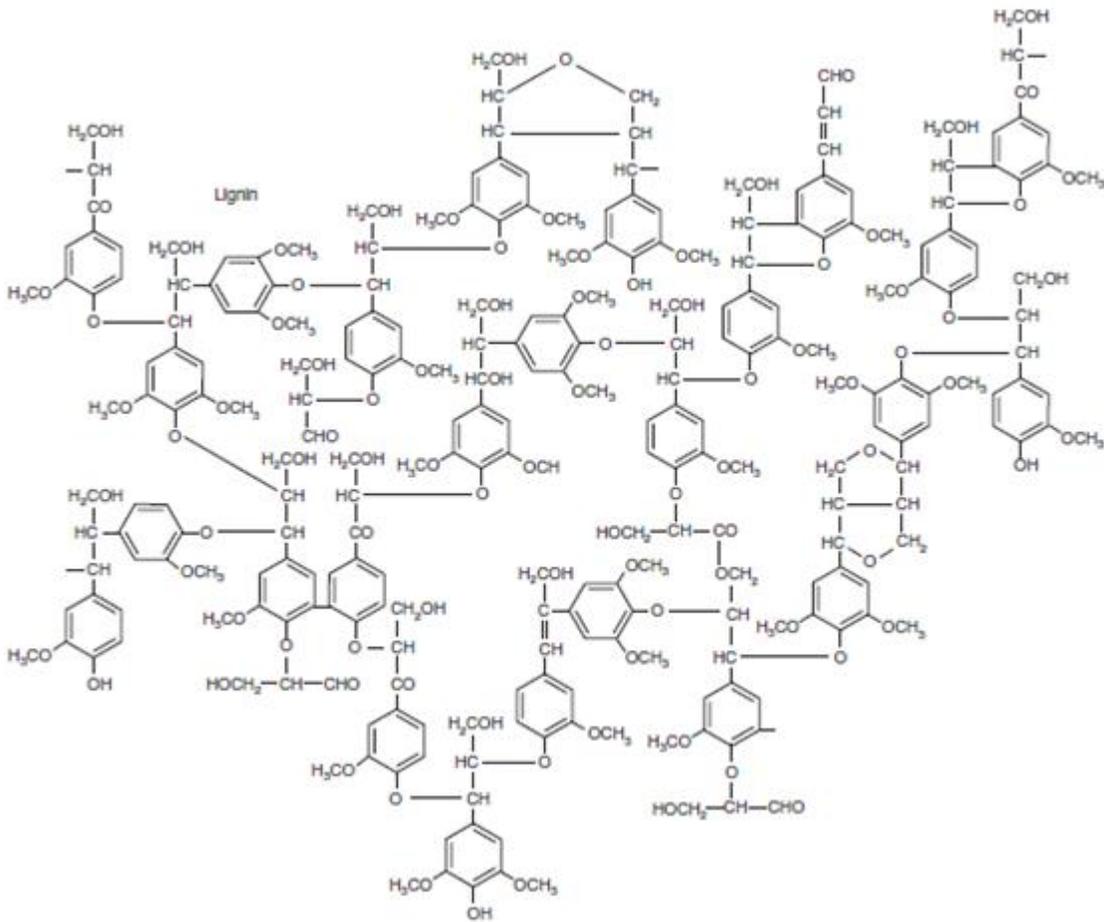


Figura 4. Estructura de la lignina [37]

La lignina realiza múltiples funciones que son esenciales para la vida de las plantas. Por ejemplo juega un importante papel en el transporte interno de agua, nutrientes y metabolitos. Proporciona rigidez a la pared celular y actúa como puente de unión entre células vegetales, aumentando la resistencia mecánica de la planta. El contenido de lignina en las fibras influencia tanto su estructura como las propiedades y la morfología. Su hidrofobicidad junto con el nivel de entrecruzamiento con los polisacáridos es importante para la permeabilidad de los poros entre las células vegetales [34,38]

Este polímero es el más complejo entre los materiales de alto peso molecular. La presencia de muchas cadenas de carbono-carbono entre las uniones hace difícil la

degradación del polímero para formar fragmentos de peso molecular bajo. Por esta razón, todavía no ha sido posible aislar a todas las partes de lignina completamente de los tejidos de la planta sin producir cambios estructurales. [35]

Algunos estudios involucran el uso de lignina como compatibilizador entre fibras naturales y matrices poliméricas debido a que contiene grupos hidroxilos polares e hidrocarburos y anillos bencenos no polares. También ha sido empleada como antioxidante o como componente en termoplásticos naturales como el almidón. [3, 5, 35]

c) Hemicelulosa

Esta molécula es un polisacárido, forma parte de las paredes de las diferentes células de los tejidos vegetales. A pesar de ser similares a la celulosa, las hemicelulosas son de menor masa molecular, exhiben mayor solubilidad en agua y presentan mayor facilidad para su extracción y descomposición. La hemicelulosa se caracteriza por ser una molécula con ramificaciones capaz de unirse a las otras moléculas mediante enlaces que constituyen la pared rígida que protege a la célula de la presión ejercida sobre el resto de las células que la rodean. La hemicelulosa normalmente tiene un grado de polimerización diez veces menor que las cadenas de celulosa, es la responsable de la biodegradación, absorción de humedad y degradación térmica de la fibra. Como la hemicelulosa es un carbohidrato, un contenido alto de éste puede facilitar el desarrollo de hongos en el material que las contenga y su descomposición si no se mantienen condiciones apropiadas de humedad y temperatura en el almacenamiento [23, 34, 39]

1.1.5 Papel de la interfase

En los materiales compuestos hay que destacar la interfase, parte de la matriz que rodea a la superficie de las fibras y que presenta propiedades locales diferentes del resto de ésta. Generalmente, la transferencia de los esfuerzos en estos materiales

tiene lugar a través de la interfase. El resultado de unas buenas propiedades mecánicas en los materiales depende fundamentalmente de la eficacia de la transferencia de los esfuerzos desde la matriz polimérica a las fibras. Es importante conseguir una óptima adhesión entre el refuerzo y la matriz, para finalmente obtener unas propiedades mecánicas satisfactorias. Una interfase débil reduce la eficiencia de la transferencia del esfuerzo desde la matriz a las fibras y por lo tanto, ni su rigidez ni resistencia son elevadas. [22]

De manera particular en los materiales compuestos de matriz polimérica y metálica, es muy importante que exista una buena unión entre la matriz y el refuerzo. La superficie existente entre la matriz y el refuerzo, más conocida como interfase, debe garantizar la unión entre los constituyentes del material. La superficie de la interfase es buena cuando el refuerzo está fuertemente unido a la matriz. Cuando el material está reforzado con fibras, el papel de la interfase es todavía más importante, ya que de la unión entre los constituyentes dependerán las propiedades mecánicas del compuesto. Si la unión es buena, la carga aplicada sobre el material compuesto se transmitirá desde la matriz hacia los refuerzos. Si la unión es deficiente, las fibras no cumplirán el papel de refuerzo y tendrán tendencia a salir de la matriz. [23]

La unión entre los constituyentes de un material compuesto puede ser de cuatro tipos: (i) unión mecánica, (ii) unión electrostática, (iii) unión química y (iv) unión mediante interdifusión. La unión mecánica depende principalmente de las rugosidades de los constituyentes del material. Cuando mayor es la rugosidad, la superficie de la interfaz será más efectiva bajo esfuerzos cortantes. Sin embargo, bajo esfuerzos axiales la unión es poco efectiva. La unión electrostática se genera cuando una de las superficies tiene carga positiva y la otra carga negativa. En el caso de la unión química la superficie del refuerzo posee grupos químicos que son compatibles con los grupos químicos de la matriz. De esta forma, la resistencia de la unión dependerá del número de uniones por unidad de área. Finalmente, la unión

mediante interdifusión se genera en elementos poliméricos. En este caso, la superficie del refuerzo y de la matriz tienen cadenas poliméricas, las mismas que se difunden entre ellas. Es así que la resistencia de esta unión dependerá de la cantidad de entrelazamientos entre las cadenas poliméricas. Esta resistencia puede incrementarse con la utilización de disolventes o plastificantes. [23]

1.1.6 Agentes compatibilizantes

Los agentes de acoplamiento son en su mayoría poliolefinas funcionalizadas. La incorporación de estos compatibilizantes modifica las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de la región interfacial fibra-matriz. Este agente incrementa el grado de adherencia entre ambos constituyentes y esto se traduce en una mejora en las propiedades mecánicas del material compuesto. La estructura química y el peso molecular afectan la miscibilidad y el entrelazamiento con la resina base y el grado de injerto determina el nivel de funcionalidad presente en el compatibilizador. Por lo tanto, la elección de un compatibilizador adecuado es una cuestión importante en el desarrollo de materiales compuestos de poliolefinas. Entre varias estrategias basadas en la preparación de agentes de acoplamiento eficaces, la adición de un agente de acoplamiento injertado con anhídrido maleico (PP y PE) es uno de los métodos más utilizados para varios compuestos reforzados con fibra, a base de polímeros. [20, 40, 41]

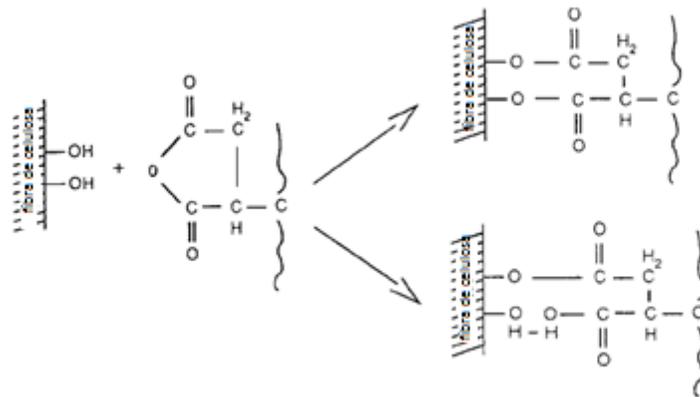


Figura 5. Esquema de interacciones entre grupos anhídrido del agente de acoplamiento maleado y grupos hidroxilo de la fibra de celulosa. [42]

El polipropileno injertado con anhídrido maleico (MAPP) actúa como agente acoplante en materiales compuestos a base de polipropileno reforzados con fibras naturales. Este agente de acoplamiento posee la misma estructura molecular que el PP pero con grupos anhídrido maleico injertados en la cadena. Este grupo anhídrido le aporta un cierto grado de polaridad, y también promueve la formación de enlaces éster y enlaces de hidrógeno con los grupos hidroxilo de celulosa (*Figura 5*). El enlace covalente entre el anhídrido maleico del MAPP y los grupos hidroxilo de la celulosa causa una mejor transferencia de esfuerzos de la matriz a las fibras. Un efecto indeseado del polipropileno maleado puede llegar a acelerar las reacciones de degradación térmica de las fibras de origen natural. Cuando la temperatura de procesamiento es elevada afecta directamente la resistencia interfacial. [21, 22, 40, 43]

1.2 Procesamiento de termoplásticos reforzados con fibras naturales

En general, los compuestos plásticos reforzados con fibra natural se fabrican mediante el uso de técnicas de fabricación tradicionales (diseñado para polímeros termoplásticos convencionales). Las técnicas de procesamiento más empleadas

son moldeado por extrusión, inyección y compresión. Las técnicas anteriormente mencionadas han sido bien desarrolladas y la experiencia acumulada ha mejorado la producción de materiales compuestos con calidad controlable. El secado de la fibra antes de la transformación es un paso importante, ya que influye sobre el rendimiento biológico del compuesto. El tipo de fibra natural y el contenido es esencial para promover la sostenibilidad del compuesto. Además, la longitud de las fibras naturales (corta o larga), relación de aspecto (longitud / diámetro) y composición química tienen una gran influencia en el proceso. El proceso de composición influye significativamente en el deterioro térmico de las fibras en las primeras etapas. Un mayor contenido de fibra mejora su fuerza al impacto, desafortunadamente también aumenta la absorción de agua. [44]

Moldeo por compresión

El moldeado por compresión es muy popular en la fabricación de compuestos con fibras naturales por su alta reproducibilidad y tiempos de ciclos bajos. La cantidad de material se coloca en un molde, ambas piezas se calientan pero sólo una se desplaza. El molde cierra y el calor y la presión aplicados hacen que el material plástico se convierta en viscoso y cubra las fibras, una vez enfriado el material adquiere la forma del molde que lo contiene. Con este proceso se fabrican múltiples piezas automotrices y comúnmente son utilizadas fibras como yute y henequén además de la harina de madera y últimamente la fibra de coco. Existen tres fases que hay que tomar en cuenta en el moldeado por compresión, precalentamiento, moldeado y enfriamiento. Durante estas fases los parámetros que se controlan son la temperatura, la presión y el tiempo. La principal limitación de este procedimiento es que únicamente se pueden elaborar piezas simples como placas planas de espesor constante y no es posible producir estructuras de espesores muy grandes ni diseños complejos. Además, las piezas obtenidas suelen necesitar de operaciones secundarias como el desbaste. [15, 23, 44]

Extrusión

La extrusión es un proceso mediante el cual un material es expulsado a través del orificio de un dado para darle una forma determinada. Este método es empleado en la industria plástica para la obtención de piezas de sección transversal constante de polímeros termoplásticos. La extrusión de compuestos poliméricos reforzados con fibras es la técnica más utilizada para fabricar perfiles, tubos, tuberías, láminas, entre muchos otros productos. También es utilizada para realizar una mezcla física de los componentes, que en combinación con agentes de acoplamiento puede formar algunos enlaces químicos o emulsiones de forma que el material sea estable.

En la industria de materiales compuestos se utiliza la extrusión para dos fines: la producción de granulados y la obtención de piezas semi-elaboradas de sección transversal constante (*Figura 6*). Para la obtención de granulados de material compuesto se emplean extrusoras de doble tornillo debido a poseen un mezclado mecánico que genera altos esfuerzos de corte, permitiendo un mezclado dispersivo y distributivo del refuerzo dentro de la matriz polimérica su alta capacidad de mezcla. Las fibras naturales de refuerzo se alimentan en forma de fibra corta o en polvo, conjuntamente con los gránulos de plástico, lo que permite una distribución homogénea y un adecuado mojado de las fibras en el plástico fundido. Las fibras y el polímero se orientan a medida que atraviesan la boquilla de extrusión y de esta orientación dependerán las propiedades mecánicas del material obtenido. [21, 44-46, 23]



Figura 6. Perfil que se desarrolla en CICY con extrusor doble husillo

Inyección

Este proceso se caracteriza por poseer etapas cíclicas en las cuales el polímero es fundido y transportado a un molde cerrado donde se solidifica para tomar la forma del molde. Es empleado para el procesamiento de polímeros termoplásticos y materiales compuestos de matriz termoplástica. [23]

Mediante la técnica de moldeo por inyección es posible producir componentes de formas geométricas complejas con elementos funcionales rápidos y también en gran número (*Figura 7*). En comparación con el moldeo por compresión ofrece las ventajas de deformación y contracción mínima, alta integración de funciones, uso de materiales reciclados y casi cualquier acabado necesario. Este método permite grandes volúmenes de producción y puede ser completamente automatizado con cortos ciclos de producción, lo cual se traduce en bajos costos de producción. Otra ventaja es el buen acabado de las piezas y en muchos casos la eliminación de operaciones de acabado como el desbaste. El moldeo por inyección de materiales compuestos no es muy diferente de moldeo por inyección convencional, pero antes del procesamiento, el material debe ser secado a fondo con el fin de evitar el hinchamiento del producto después de su transformación. [23, 47]



Figura 7. Caja de altavoz (45% PP + 50 % madera + 5 % PPGMA) [47]

1.3 Rendimiento de los materiales compuestos.

Las características mecánicas de los compuestos reforzados con fibras dependen no sólo de las propiedades de la fibra, sino también del grado en que una carga aplicada se transmite a la fibra por medio de la fase matriz. Es importante estar bien informado de ciertas propiedades mecánicas de cada fibra natural con el fin de ser capaces de explotar el potencial más alto de la misma. Entre estas propiedades mecánicas se encuentran la resistencia a la tensión, flexión e impacto. En general, las fibras naturales son adecuadas para el refuerzo de plásticos, debido a su resistencia relativamente alta, rigidez y baja densidad. [44,48]

Ensayo de tensión

Las propiedades de tensión se encuentran entre las propiedades más ampliamente estudiadas en los materiales compuestos reforzados con fibras naturales. La resistencia de la fibra puede ser un factor importante con respecto a la selección de una fibra natural específico para una aplicación específica. Un ensayo de tensión refleja el promedio de la propiedad a través del espesor, mientras que un ensayo de flexión está fuertemente influenciado por las propiedades de la muestra más cercana a las superficies superior e inferior. Las tensiones en un ensayo de tensión son uniformes a lo largo de la sección transversal del espécimen, mientras que las

tensiones en flexión varían de cero en el medio a máximo en las superficies superior e inferior. [44]

La resistencia a la tensión es la medida de la capacidad de un polímero a resistir los esfuerzos de estiramiento. Estas probetas de ensayo deben cumplir condiciones normalizadas. Para medidas típicas de la resistencia a la tracción los dos extremos de la probeta se sujetan en las mordazas del aparato de ensayo. Una de las mordazas está fija, mientras la otra se desplaza en incrementos determinados. El esfuerzo y la fuerza aplicada se representan en función de la deformación y el alargamiento. [49]

Ensayo de Flexión

En este ensayo, una probeta de sección rectangular se coloca entre dos soportes separados a una distancia prefijada, en la máquina y la carga se aplica en el punto medio de la probeta con una velocidad de deformación constante. Como en el experimento de tensión, el resultado de flexión es una curva de esfuerzo/deformación, a partir de la cual se miden el módulo de elasticidad, resistencia a flexión, alargamiento a resistencia a flexión, entre otras. [22]

La rigidez a la flexión de un producto terminado es un criterio de la medición de deformabilidad. La rigidez a la flexión de una estructura es una función basada en dos propiedades esenciales: el primero es el módulo de elasticidad del material que lo compone, y la segunda es el momento de inercia, una función de la sección transversal.

Ensayo de resistencia al impacto

La resistencia al impacto es una medida de la energía necesaria para romper una muestra. El termino tenacidad se emplea habitualmente para representar la

resistencia al impacto de un material. En la prueba Izod, la carga es aplicada por medio de un péndulo que se deja caer desde una posición fija preestablecida desde un ángulo determinado. La probeta se coloca en la base tal como se muestra en la *Figura 8*. Al dejar caer el péndulo, el borde golpea y fractura la probeta a lo largo de la entalla, la cual actúa como un punto de concentración de tensiones. El péndulo continúa su trayectoria, para llegar hasta un ángulo final. La pérdida de energía, calculada a partir de la diferencia entre ángulo inicial y final, es una medida de la energía absorbida en el impacto. [49]

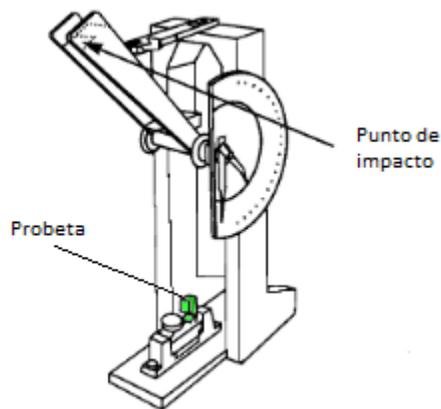


Figura 8. Diagrama de la prueba Izod ranurada. [49]

Compuestos plásticos reforzados con fibras tienen propiedades que pueden competir con las propiedades de los materiales compuestos termoplásticos de fibra de vidrio, especialmente en relación con propiedades específicas. Sin embargo, la resistencia al impacto a menudo aparece entre las principales desventajas de los materiales compuestos reforzados con fibras.

CAPITULO 2. Desarrollo experimental

2.1 Materiales

2.1.1 Polipropileno

El polipropileno utilizado para este trabajo fue un homopolimero de Valtec HP423M grado extrusión de Indelpro (*Figura 9*) proveniente de la empresa Termoplásticos del Caribe S.A. de C.V.



Figura 9. Polipropileno Valtec

En la *Tabla 3* se presentan algunas de las propiedades del polipropileno.

Tabla 3. Propiedades del polipropileno Valtec HP423M

Propiedad	Valor típico	Método ASTM
Índice de fluidez, dg/min	3.8	D1238
Densidad, g/cm ³	0.9	D792A
Resistencia a la tensión, MPa	34.9	D638
Resistencia a la flexión, MPa	58.2	D790
Resistencia al impacto izod con muesca a 23 °C, J/m	25.0	D256

2.1.2 Polipropileno injertado con anhídrido maleico.

El agente de acoplamiento empleado para promover la interacción fibra-matriz fue el polipropileno injertado con anhídrido maleico (MAPP) conocido comercialmente como Polybond 3000. Este polybond (*Figura 10*) fue adquirido de la empresa First Quality Chemicals, el cual posee un índice de fluidez de 400 g/10 min y un contenido de anhídrido maleico de 2.90.



Figura 10. Polipropileno injertado con anhídrido maleico

2.1.3 Fibra de henequén

Se utilizó fibra de henequén en forma de fibras cortas (de 3 mm hasta 35 mm) en un 50 % en peso del total de la formulación; la fibra (*Figura 11*) fue suministrada en pacas por la empresa desfibrador San Carlos localizada en el municipio de Baca, Yucatán, México.



Figura 11. Fibra de henequén

2.1.4 Fibra de coco

La fibra de coco requerida para esta investigación es de la especie del Alto Pacífico proveniente de la empresa Coirtech S.A. de C.V. del estado de Colima. El material empleado fue polvo (*Figura 12*) obtenido después de moler y tamizar la fibra.



Figura 12. Fibra de coco

2.1.5 Lubricantes

Se emplearon tres tipos de lubricantes ácido esteárico 1012-1 (*Figura 13a*), estearato de zinc (*Figura 13b*), y cera de parafina (*Figura 13c*). El ácido esteárico provino de la empresa productos químicos Mardupol S.A. de C.V. y se empleó en cantidades no mayores a 4 %. El estearato de zinc fue adquirido de la empresa Termoplásticos del Caribe S. A de C.V. utilizando hasta un 3 %. La cera de parafina fue adquirida de la empresa el Faro S.A. de C.V. empleándose hasta 2 %.



Figura 13. a) Ácido esteárico, b) estearato de zinc y, c) cera de parafina

2.2 Diseño experimental

2.2.1 Variables de estudio

Se realizó una serie de pruebas de extrusión para probar la procesabilidad del polipropileno virgen y del material compuesto en el equipo. Empleando distintos tamaños de fibras se evaluó la facilidad de alimentación en la tolva del equipo y de

mezclado con el polímero. Finalmente se eligió utilizar fibras con longitudes de 3 mm hasta 35 mm, así como un perfil de temperatura de 160-170-190 °C para las tres zonas del extrusor y 190 °C en el dado. La cantidad de fibra natural a usar se estableció en 50 % del peso total de la formulación, estudios han demostrado la viabilidad del uso de las fibras naturales como refuerzos en materiales compuestos a base de matrices termoplásticas en estas proporciones con buenas propiedades mecánicas. [15, 50-52].

Se elaboró un diseño de experimentos siguiendo el método Taguchi para determinar el efecto de los factores sobre las propiedades de respuesta y las condiciones óptimas de dichos factores; el diseño es factible para averiguar las condiciones experimentales óptimas con la menor variabilidad. [53] La técnica de Taguchi ayuda a estudiar todos estos factores de forma simultánea de acuerdo a una matriz ortogonal apropiada, dependiendo del número de factores y sus niveles.

Mediante la realización de pruebas piloto se seleccionaron los factores que influyen en la optimización del material compuesto y sus niveles de variación según lo exige el método. Apoyándose en el empleo de cinco factores con cuatro niveles cada uno se realizarán 16 condiciones experimentales para la muestra.

Los cinco factores que fueron seleccionados para evaluar cómo afectan en la procesabilidad junto con sus niveles (cuatro niveles para cada factor) se enumeran en la *Tabla 4*. Los niveles de fibra de coco y lubricantes fueron definidos en base a experimentaciones previas (prueba y error). Los niveles de agente acoplante se determinaron en base a literatura encontrada en donde se menciona que las poliolefinas injertadas con anhídrido maleico se utilizan por lo general de 1-5 % en peso dentro de la formulación de compuestos de madera plástica (*wood plastic composites* por sus siglas en inglés *WPC*) [54]

Tabla 4. Factores de control y niveles

	Factor	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
Fibra de coco	A	0	2.5	5.0	7.5
Polipropileno injertado	B	0	1.0	2.5	4.0
Estearato de zinc	C	0	1.0	2.0	3.0
Ácido esteárico	D	1.0	2.0	3.0	4.0
Cera de parafina	E	0	1.0	1.5	2.0

En la *Tabla 5* se presentan las variables experimentales acomodadas en un arreglo ortogonal L₁₆ [53] en el cual quedan representadas las 5 variables con cuatro niveles cada una.

Tabla 5. Diseño de experimentos de acuerdo a un arreglo ortogonal L16

N°	Codificado					No codificado				
	A	B	C	D	E	A (coco)	B (MAPP)	C (estearato)	D (ácido)	E (cera)
1	1	1	1	1	1	0	0	0	1.0	0
2	1	2	2	2	2	0	1.0	1.0	2.0	1.0
3	1	3	3	3	3	0	2.5	2.0	3.0	1.5
4	1	4	4	4	4	0	4.0	3.0	4.0	2.0
5	2	1	2	3	4	2.5	0	1.0	3.0	2.0
6	2	2	1	4	3	2.5	1.0	0	4.0	1.5
7	2	3	4	1	2	2.5	2.5	3.0	1.0	1.0
8	2	4	3	2	1	2.5	4.0	2.0	2.0	0
9	3	1	3	4	2	5.0	0	2.0	4.0	1.0
10	3	2	4	3	1	5.0	1.0	3.0	3.0	0
11	3	3	1	2	4	5.0	2.5	0	2.0	2.0
12	3	4	2	1	3	5.0	4.0	1.0	1.0	1.5
13	4	1	4	2	3	7.5	0	3.0	2.0	1.5
14	4	2	3	1	4	7.5	1.0	2.0	1.0	2.0
15	4	3	2	4	1	7.5	2.5	1.0	4.0	0
16	4	4	1	3	2	7.5	4.0	0	3.0	1.0

Las cantidades de material contenidos en la mezcla de cada uno de los experimentos se presentan en la *Tabla 6*. En el trabajo se estudiará el efecto de la lignina contenida en la fibra de coco como agente de acoplamiento. Ésta se incluye como una variable que complementará el 50 % de fibra total dentro de la formulación (dado su naturaleza de fibra vegetal) y contribuye al 100 % en la mezcla. [5, 55] Las formulaciones que contienen agente de acoplamiento injertado con anhídrido maleico y lubricantes tienen una reducción en la cantidad de polímero. [2, 5, 10, 55-60]

Tabla 6. Formulaciones de los experimentos

N°	PP	FH	A	B	C	D	E
1	49.0	50.0	0	0	0	1.0	0
2	45.0	50.0	0	1.0	1.0	2.0	1.0
3	41.0	50.0	0	2.5	2.0	3.0	1.5
4	37.0	50.0	0	4.0	3.0	4.0	2.0
5	44.0	47.5	2.5	0	1.0	3.0	2.0
6	43.5	47.5	2.5	1.0	0	4.0	1.5
7	42.5	47.5	2.5	2.5	3.0	1.0	1.0
8	42.0	47.5	2.5	4.0	2.0	2.0	0
9	43.0	45.0	5.0	0	2.0	4.0	1.0
10	43.0	45.0	5.0	1.0	3.0	3.0	0
11	43.5	45.0	5.0	2.5	0	2.0	2.0
12	42.5	45.0	5.0	4.0	1.0	1.0	1.5
13	43.5	42.5	7.5	0	3.0	2.0	1.5
14	44.0	42.5	7.5	1.0	2.0	1.0	2.0
15	42.5	42.5	7.5	2.5	1.0	4.0	0
16	42.0	42.5	7.5	4.0	0	3.0	1.0

2.3 Metodología

2.3.1 Reducción del tamaño de partícula

Las fibras largas de henequén provenientes de pacas se redujeron de tamaño en un molino Pagani modelo 2030 de cuchillas escalonadas (*Figura 14a*) con criba de 5 mm. Posteriormente se tamizó durante 5 min en el Rotap modelo RX-30 (*Figura 14b*) y se utilizó lo retenido en la malla N° 50 (apertura de 300 μm) con el fin de eliminar polvo y fibras más cortas.



Figura 14. a) Molino pagani modelo 2030 y, b) Rotap modelo RX-30

En la *Figura 15* se observan las longitudes obtenidas después del proceso de molienda y tamizado. Cabe mencionar que estos valores fueron adquiridos de una muestra representativa.

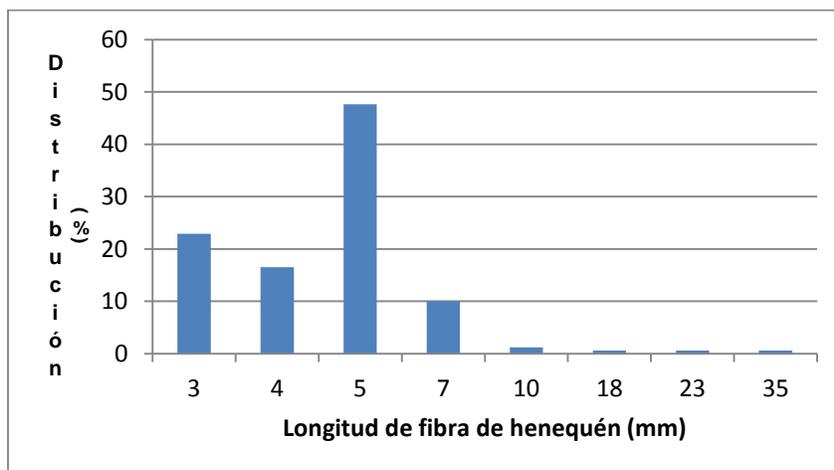


Figura 15. Distribución de longitud (%) de fibras de henequén

La fibra de coco se molió en un molino-pulverizador Veyco modelo MPV 250 (*Figura 16*) con criba de 0.8 mm. Después de moler todo el material se procedió a tamizarlo en el Rotap modelo RX-30 (*Figura 14b*) utilizando la malla N° 40 con abertura de 420 μm . El tiempo de tamizado fue de 5 min y el material usado para el compuesto fue lo que pasó por la malla (polvo).



Figura 16. Molino-Pulverizador Veyco modelo MPV 250

2.3.2 Extrusión de material compuesto

Se elaboraron mezclas con 50 % en peso de fibras naturales en la matriz polimérica (PP). Antes de la extrusión las fibras fueron secadas durante 2 h en una estufa marca Felisa modelo FE-291AD a 100 °C (*Figura 17*) para eliminar el exceso de humedad que contenían. Con este proceso se obtuvo una disminución de alrededor del 10 % en peso de la fibra de henequén y del 12 % en la fibra de coco.



Figura 17. Estufa Felisa

Después de secadas las fibras, todos los demás materiales en sus cantidades respectivas fueron introducidas a una mezcladora de cintas modelo ML-5 (*Figura 18*) para su homogenización.



Figura 18. Mezcladora de cintas modelo ML-5

Para la obtención de filamentos se usó el extrusor cónico de doble husillo marca Brabender con tres zonas de calentamiento (*Figura 19a*). Este extrusor estuvo acoplado a una unidad motriz, modelo Plasticorder electrónico Brabender, y a un dado capilar con salida de 4 mm de diámetro (*Figura 19b*).

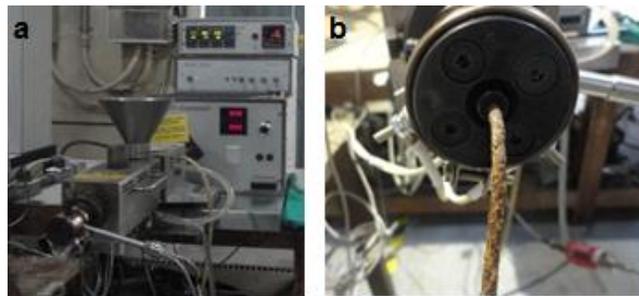


Figura 19. a) Extrusor cónico doble husillo y b) dado capilar de 4 mm

Luego de que los filamentos salen del dado y se enfrían son pasados por una peletizadora C.W. Brabender tipo 12-72-000 (*Figura 20a*) para obtener gránulos del material compuesto (*Figura 20b*).

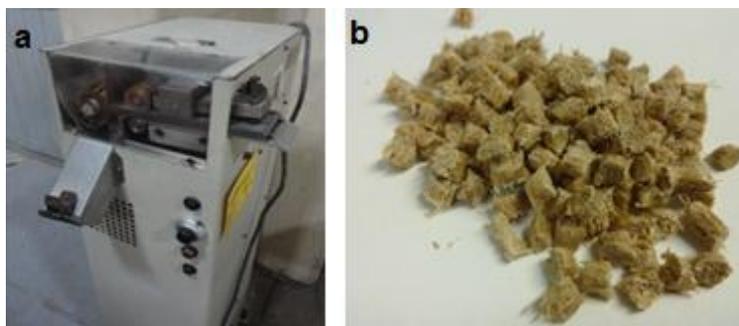


Figura 20. a) Peletizadora C.W. Brabender y, b) gránulos de material compuesto

2.3.3 Elaboración de placas

Para la conformación de los gránulos a placas se empleó el moldeo por compresión utilizando una prensa automática marca Carver modelo 3891.4DI1A00 (*Figura 21*).



Figura 21. Prensa automática carver

El proceso de moldeo por compresión involucra variables de temperatura, tiempo, presión y cantidad de material que se coloca dentro el molde; se realizaron algunas placas para definir los valores de estas variables (*Tabla 7*). Con el fin de disminuir el tiempo de exposición del material al calor se determinaron los tiempos mínimos para la obtención de las placas sin defectos visuales.

Tabla 7. Parámetros de procesamiento utilizados en el moldeo por compresión

	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Presión (MPa)
Pre calentamiento	200	9	0
Moldeo	200	3	0.87
Enfriamiento	0	30	0.87

Se empleó un molde tipo macho-hembra de acero con una cavidad de 16 cm por lado (*Figura 22a*). Para determinar la cantidad en gramos de material que se debe poner en el molde se realizó una simple conversión con la fórmula de densidad ($d = m/v$); al considerar ésta como 1, el resultado obtenido fue de 85 g.

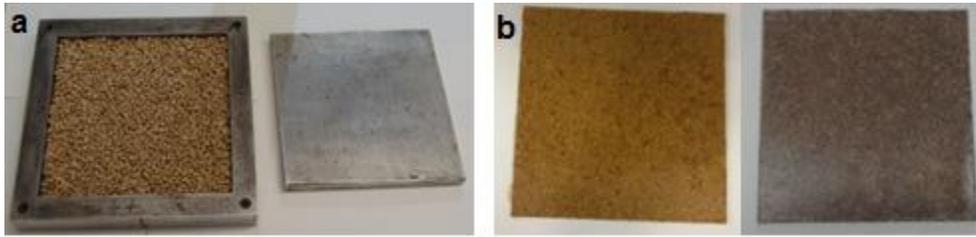


Figura 22. a) Aspecto del molde con gránulos en su interior y, b) placas obtenidas por compresión

2.3.4 Preparación de las muestras para análisis mecánico

A partir de las placas moldeadas (Figura 22b) se empleó una sierra cinta marca Truper modelo SCI-10 (Figura 23) para obtener las probetas de acuerdo a las dimensiones especificadas en las normas ASTM para cada prueba correspondiente.



Figura 23. Sierra cinta marca Truper

La prueba de impacto se realizó en base a la norma ASTM D256 con probetas de forma rectangular con 12.7 mm de ancho, 63.5 mm de largo y espesor de 3.2 mm (Figura 24) de acuerdo a norma. Después del corte se pulieron los bordes con lijas número 150 para eliminar las rebabas y se les realizó la ranura a la mitad del largo. Esta prueba se llevó a cabo en un péndulo de impacto marca Ceast, empleando un martillo de 0.5 J a una velocidad de impacto de 3.46 m/s.



Figura 24. Probetas sin ranura para prueba de impacto izod

El ensayo de tensión se llevó a cabo de acuerdo al procedimiento descrito en la norma ASTM D638, utilizando las probetas tipo IV como se puede observar en la *Figura 25*. Los ensayos se realizaron en una máquina de ensayos universales Instron 5500R modelo 1125 a una deformación constante de 5 mm/min. Según la norma las probetas deben tener un ancho de 6 mm y un largo de 115 mm.



Figura 25. Probetas tipo IV para prueba de tensión

Para la elaboración de las probetas tipo IV las placas se cortaron en la sierra cinta (*Figura 23*) para obtener rectángulos de 115 mm de largo y 19 mm de ancho (*Figura 26a*); posteriormente se empleó una plantilla de acero y un Router (*Figura 26b*) para el maquinado y la obtención de las probetas.

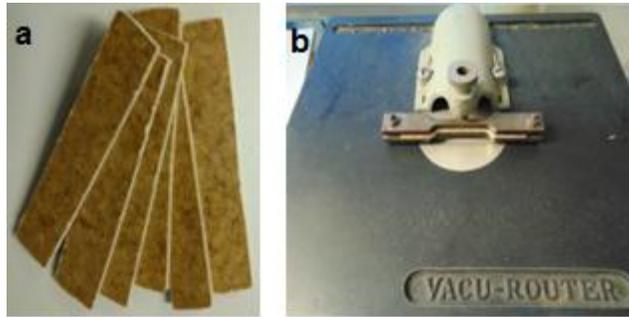


Figura 26. a) Probetas con forma rectangular y, b) router

El ensayo de flexión se realizó a tres puntos en base a la norma ASTM D790 procedimiento A. Las placas se cortaron en la sierra cinta antes mencionada obteniendo probetas con dimensiones de 127 mm de largo, 12.7 mm de ancho y 3.2 mm de espesor como se observa en la *Figura 27*.



Figura 27. Probetas para ensayo a flexión

Esta prueba se realizó en la máquina de ensayos universales Instron a 3 puntos como se observa en la *Figura 28* a una velocidad de desplazamiento de 1.36 mm/min.



Figura 28. Prueba de flexión

2.3.5 Determinación de modos de falla mediante SEM

Para un mejor entendimiento de los resultados obtenidos en las pruebas de tensión, flexión e impacto las probetas fracturadas fueron investigadas mediante microscopía electrónica de barrido. El análisis morfológico de la superficie de ruptura de las probetas se realizó en un microscopio electrónico de barrido JEOL scanning electron microscope JSM-6360LV, para observar la falla provocada tras las diferentes pruebas mecánicas realizadas. Antes de realizar las micrografías las probetas fueron metalizadas con partículas de oro para obtener las mejores condiciones de imagen.

2.3.6 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier

La espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) puede ser utilizada para obtener información de la estructura molecular y enlace químico de un compuesto. Para la caracterización de los compuestos se utilizó un espectrógrafo de infrarrojo con transformada de Fourier Thermo Scientific Nicolet 8700 (*Figura 29*) con una resolución de 4 cm^{-1} y un barrido de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$. Cerca de 120 mg de KBr y 2 % de la muestra fueron empleados para la elaboración de cada pastilla. Cada muestra se corrió con su respectiva referencia (KBr puro).



Figura 29. Espectrógrafo de infrarrojo con transformada de Fourier

CAPITULO 3. Resultados y discusiones

3.1 Análisis mecánico de las muestras

En la *Figura 30* se observa el desempeño de las 16 formulaciones durante las pruebas mecánicas así como del PP virgen. Los datos experimentales obtenidos se procesaron en el software Qualitek-4 (técnica de diseño experimental Taguchi) por medio del análisis estándar y bajo el criterio de calidad de “mayor es mejor”. El programa selecciona la matriz y lo asigna a los factores de la columna correspondiente, también realiza los tres pasos básicos en el análisis: efecto principal, análisis de varianza y corrida óptima.

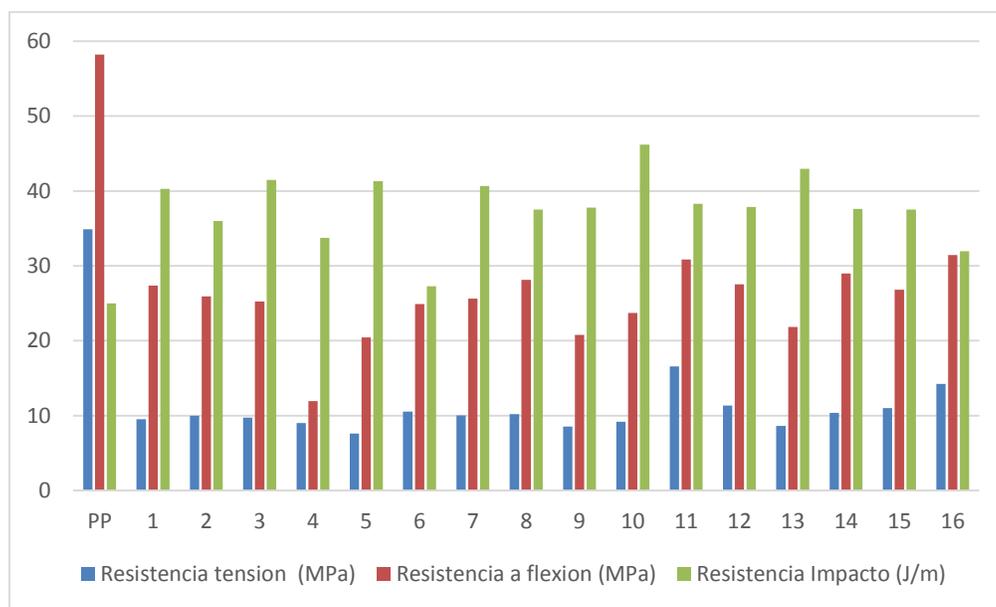


Figura 30. Resultados de las propiedades mecánicas del PP virgen y de las 16 formulaciones

En las *Tablas 8, 10 y 12* se exponen los promedios de cada corrida experimental mediante el análisis estándar. Las *Figuras 31, 32 y 33* exponen la influencia de cada factor individual sobre el rendimiento a tensión, impacto y flexión respectivamente a partir de los promedios de los datos experimentales. La línea punteada en cada figura, representa el valor promedio obtenido de cada parámetro de respuesta por

el método de análisis estándar. Los efectos principales (*Tablas 9, 11 y 13*) son mostrados bajo las columnas marcadas como Nivel 1, Nivel 2, etc. El análisis de varianza (Anova) proporciona la cantidad cuantitativa de la influencia del factor individualmente, realizando un análisis que ayuda a determinar cuál de los factores necesita control y cuáles no. [61]

3.1.1 Resistencia a tensión

Los resultados promedio de la resistencia a tensión para cada corrida experimental son presentados en la *Tabla 8*. Estos datos se procesaron en el software Qualitek-4 por medio del análisis estándar y bajo el criterio de calidad de “mayor es mejor”.

Tabla 8. Resultados promedio obtenidos de la prueba de tensión (MPa)

Formulación	Promedio	Formulación	Promedio
1	9.49	9	8.54
2	9.99	10	9.18
3	9.74	11	16.55
4	9.02	12	11.35
5	7.62	13	8.62
6	10.54	14	10.37
7	10.01	15	10.98
8	10.19	16	14.24
Promedio Total			10.40

En la *Tabla 9* se exponen los efectos de los factores principales así como el análisis de varianza. En el Anova se puede apreciar que los factores que tienen mayor influencia (mayor importancia) en la prueba de tensión son el polipropileno injertado con anhídrido maleico y el estearato de zinc, teniendo como criterio que la suma de sus contribuciones se acerque al 80 %. Teniendo entonces que la influencia de los tres factores restantes es despreciable debido a que no existe mayor variación respecto al promedio. Dentro de los factores sin efecto significativo se encuentran

el ácido esteárico (D) y la cera (E) debido a que su contribución individual es muy bajo.

Al observar el efecto del estearato de zinc (factor C) en la *Figura 31* se aprecia que el efecto dentro de la resistencia a tensión es negativo; mientras más aumenta la concentración la resistencia decae. Por el contrario, la presencia del agente de acoplamiento base anhídrido maleico (factor B) tiene un efecto positivo hasta el nivel 3, sugiriendo que esta es la concentración óptima de compatibilizador para el sistema analizado.

Tabla 9. Efectos principales y análisis de varianza de la prueba de tensión (MPa)

Efectos principales					
Columna	Factores	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
1	A (coco)	9.56	9.59	11.41	11.05
2	B (MAPP)	8.57	10.02	11.82	11.19
3	C (estearato)	12.71	9.98	9.71	9.21
4	D (ácido)	10.31	11.33	10.19	9.77
5	E (cera)	9.96	10.69	10.06	10.89

Anova					
Columna	Factores	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Varianza	Contribución (%)
1	A (coco)	3	11.19	3.73	15.28
2	B (MAPP)	3	24.65	8.22	33.67
3	C (estearato)	3	29.56	9.85	40.37
4	D (ácido)	3	5.28	1.76	7.22
5	E (cera)	3	2.53	0.84	3.46
Error		0			
		15	73.21		100

En la *Figura 31* pueden apreciarse los efectos principales (no lineales) de cada uno de los cinco factores en la resistencia a tensión. El cambio en el nivel de fibra de coco de 0 a 5 % incrementa la resistencia a tensión, pero aumentar a 7.5 % la resistencia decae. Puede observarse que el efecto de los niveles del polipropileno injertado con anhídrido maleico es similar al de la fibra de coco. Elevar el contenido

de estearato de zinc de 0 a 3 % la resistencia decae considerablemente. Aumentar el contenido de ácido esteárico y cera no varía demasiado la resistencia.

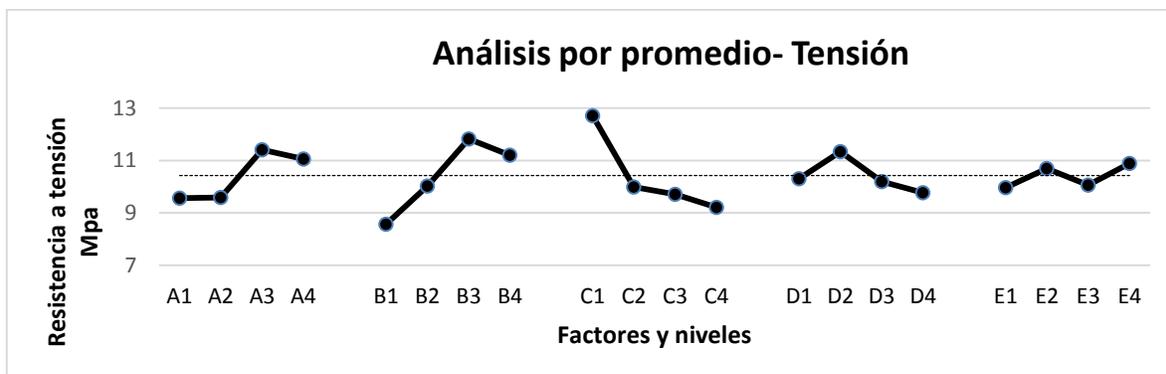


Figura 31. Efecto promedio de los factores individuales de rendimiento a tensión a diferentes niveles (A: coco, B: MAPP, C: estearato, D: ácido y E: cera).

Los niveles óptimos de los factores basados en el criterio de calidad “mayor mejor” observados en la *Figura 31* son: A (coco) en el nivel 3, B (MAPP) en el nivel 3, C (estearato) en el nivel 1, D (ácido) en el nivel 2 y E (cera) en el nivel 4. Se puede percibir que las condiciones óptimas para buenas propiedades a tensión es la formulación 11 encontrada dentro del arreglo ortogonal L16. Los valores de los materiales quedan de la siguiente manera: 5 % de fibra de coco, 2.5 % de polipropileno injertado, 0 % de estearato de zinc, 2 % de ácido esteárico y 2 % de cera.

Puede atribuirse que la lignina encontrada en la fibra de coco junto con el agente de acoplamiento base anhídrido maleico promueven la adhesión entre la fibra de henequén y el polipropileno; tal y como se ha demostrado en sistemas a base de PP/fibra de coco/PP-g-AM. En donde la utilización de la lignina como compatibilizador está justificada por la presencia de grupos alifáticos y polares, que pueden proporcionar compatibilidad entre polímeros no polares y fibras lignocelulósicas. [5] También se observa que con la existencia del estearato de zinc la resistencia a tensión disminuye por lo que se sugiere que este tipo de lubricante

podría interactuar con el compatibilizador sintético reduciendo así su efectividad. Los datos de FTIR encontrados confirman la formación de nuevos enlaces, lo cual indica la posible presencia de una nueva forma de anhídrido entre el MAPP y el estearato de zinc. La presencia de estos enlaces es consistente con la hipótesis actual de que el estearato de zinc interactúa con el MAPP, disminuyendo así su eficacia. [2, 62]

Para la resistencia a tensión el efecto de la lignina contenida en la fibra de coco es similar al del agente de acoplamiento base anhídrido maleico. Al coexistir los dos componentes dentro de las condiciones óptimas se sugiere que la lignina podría actuar como compatibilizador entre el PP/fibras de henequén, debido a su carácter anfifílico.

3.1.2 Resistencia a flexión

En la *Tabla 10* se exponen los promedios obtenidos de la resistencia a flexión para cada corrida experimental.

Tabla 10. Resultados promedio obtenidos de la prueba de flexión (MPa)

Formulación	Promedio	Formulación	Promedio
1	27.38	9	20.77
2	25.93	10	23.70
3	25.25	11	30.83
4	11.93	12	27.55
5	20.43	13	21.85
6	24.92	14	28.97
7	25.61	15	26.83
8	28.14	16	31.44
Promedio total			25.09

Respecto a la prueba de flexión se puede observar en el análisis de varianza expuesta en la *Tabla 11* que los factores que afectan en mayor grado son el estearato de zinc y el ácido esteárico sumando un 75.33 % de contribución. Se

observa claramente que los factores A y B (fibra de coco y MAPP respectivamente) tienen la misma contribución y que la cera no aporta mucho al sistema.

Tabla 11. Efectos principales y análisis de varianza de la prueba de flexión (MPa)

Efectos principales					
Columna	Factores	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
1	A (coco)	22.62	24.77	25.71	27.27
2	B (MAPP)	22.61	25.88	27.13	24.76
3	C (estearato)	28.64	25.18	25.78	20.77
4	D (ácido)	27.38	26.69	25.21	21.11
5	E (cera)	26.51	25.94	24.89	23.04

Anova					
Columna	Factores	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Varianza	Contribución (%)
1	A (coco)	3	45.35	15.12	13.38
2	B (MAPP)	3	44.22	14.74	13.04
3	C (estearato)	3	126.99	42.33	37.46
4	D (ácido)	3	94.47	31.49	27.87
5	E (cera)	3	27.93	9.31	8.24
Error	A (coco)				
Total		15	73.21		100

En la *Figura 32* puede observarse claramente la variación de los factores respecto al promedio de resistencia a flexión. El cambio en el nivel de fibra de coco de 0 a 7.5 % aumenta la resistencia a flexión, mientras que en el polipropileno injertado con anhídrido maleico cuando el nivel va de 1 a 3 (0 a 5 %) la resistencia a flexión incrementa, pero variando del nivel 3 al 4 decae. Elevar el contenido de estearato de zinc, ácido esteárico y cera de parafina del nivel 1 al nivel 4 el efecto causado en la resistencia a flexión es negativo, debido a que conforme estos materiales aumentan en cantidad la resistencia decae considerablemente. De igual manera que en el análisis de tensión el efecto de la fibra de coco respecto al polipropileno injertado con anhídrido maleico es similar en sus tres primeros niveles y su contribución es el mismo.

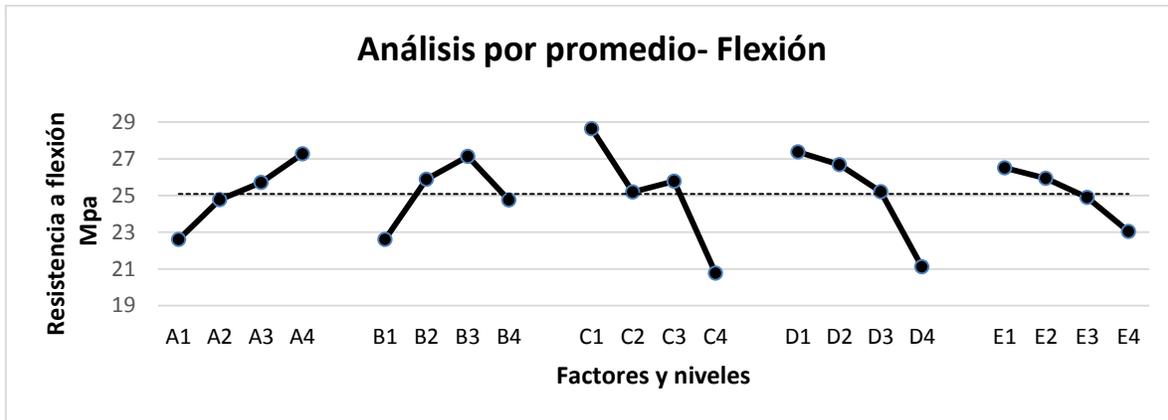


Figura 32. Efecto promedio de los factores individuales de rendimiento a flexión a diferentes niveles (A: coco, B: MAPP, C: estearato, D: ácido y E: cera).

Se observa claramente que los niveles óptimos de los factores basados en el criterio de calidad son A en el nivel 4, B en el nivel 3, C en el nivel 1, D en el nivel 1 y E en el nivel 1. En cantidades, los valores quedan de la siguiente manera: 7.5 % de fibra de coco, 2.5 % de polipropileno injertado, 0 % de estearato de zinc, 1 % de ácido esteárico y 0 % de cera.

Al igual que en la resistencia a tensión, en flexión el efecto de la lignina contenida en la fibra de coco es similar al del agente de acoplamiento base anhídrido maleico hasta el nivel 3. Este efecto podría deberse a que la lignina contenida en el polvo de coco al ser una molécula anfifílica ayuda a la compatibilización, esto debido a que contiene grupos polares y no polares [7]

3.1.3 Resistencia al impacto izod

En la *Tabla 12* se exponen los promedios obtenidos de la resistencia al impacto para cada corrida experimental.

Tabla 12. Resultados promedio obtenidos de la prueba de impacto (J/m)

Formulación	Promedio	Formulación	Promedio
1	40.29	9	37.79
2	35.99	10	46.19
3	41.46	11	38.28
4	33.75	12	37.85
5	41.32	13	42.96
6	27.27	14	37.60
7	40.65	15	37.51
8	37.51	16	31.97
Promedio total			38.02

En la *Tabla 13* se aprecia que son tres las variables que influyen sobre la resistencia al impacto, estas son el polipropileno injertado con anhídrido maleico, el estearato de zinc y el ácido esteárico (factores B, C y D) teniendo una contribución del 81 %.

Tabla 13. Efectos principales y análisis de varianza de la prueba de impacto (J/m)

Efectos principales					
Columna	Factores	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
1	A (coco)	37.87	36.69	40.03	37.51
2	B (MAPP)	40.59	36.76	39.47	35.27
3	C (estearato)	34.45	38.17	38.59	40.89
4	D (ácido)	39.10	38.68	40.23	34.08
5	E (cera)	40.37	36.60	37.38	37.73

Anova					
Columna	Factores	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Varianza	Contribución (%)
1	A (coco)	3	24.35	8.11	8.08
2	B (MAPP)	3	71.46	23.82	23.72
3	C (estearato)	3	85.18	28.39	28.27
4	D (ácido)	3	88.13	29.38	29.25
5	E (cera)	3	32.18	10.73	10.69
Error		0			
Total		15	301.31		100.00

En la *Figura 33* puede observarse el comportamiento de los cinco factores en sus cuatro niveles, tomando en cuenta el valor promedio total de la prueba. El cambio en el nivel de fibra de coco de 0 a 2.5 % disminuye la resistencia a impacto, aumentar a 5 % incrementa, pero a 7.5 % disminuye. Con la presencia de MAPP la resistencia al impacto decae considerablemente respecto al nivel 1 en donde no existe este agente. Al aumentar el contenido de estearato de zinc de 0 a 3 % (nivel 1 a nivel 4) la resistencia a impacto aumenta considerablemente. Mientras que variando los niveles de ácido esteárico del nivel 1 al nivel 4 existe un efecto similar al del coco con aumento en los niveles 1 y 3 y disminuyendo en los niveles 2 y 4. Aumentar el contenido de cera de 0 a 1 % (del nivel 1 a 2) propicia que la resistencia al impacto decaiga, y se mantenga casi constante en los niveles restantes.

El efecto del agente sintético (factor B) en el compuesto es negativo, debido a que cuando éste aumenta en cantidad la resistencia decae en comparación a cuando se encuentra en su nivel más bajo. A diferencia de las pruebas de tensión y flexión, en impacto el efecto del estearato de zinc (factor C) es positivo debido a que mientras más sea la cantidad de éste material la resistencia aumenta.

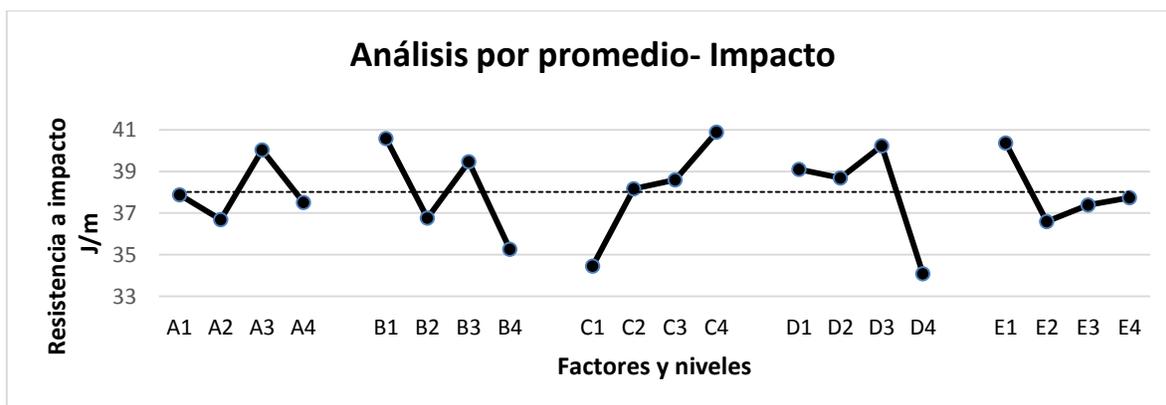


Figura 33. Efecto promedio de los factores individuales de rendimiento a impacto a diferentes niveles (A: coco, B: MAPP, C: estearato, D: ácido y E: cera).

Los niveles óptimos de los factores basados en el criterio de calidad “mayor es mejor” son A en el nivel 3, B en el nivel 1, C en el nivel 4, D en el nivel 3 y E en el

nivel 1. En cantidades, los valores quedan de la siguiente manera: 5 % de fibra de coco, 0 % de polipropileno injertado, 3 % de estearato de zinc, 3 % de ácido esteárico y 0 % de cera.

3.2 Experimento óptimo

La aplicación de la metodología de diseño de experimentos de Taguchi, hace posible encontrar los niveles óptimos de proceso para obtener materiales con la mayor resistencia a tensión, flexión e impacto. Las combinaciones óptimas de los parámetros de proceso anteriormente mencionadas deben ser verificadas experimentalmente para confirmar su exactitud. Esta prueba de verificación contribuye a incrementar la eficiencia del proceso aplicado dentro de los niveles óptimos de parámetros. La *Tabla 14* presenta las formulaciones con los niveles óptimos encontrados después de analizar los resultados obtenidos de las pruebas mecánicas mediante los efectos principales y la característica de calidad “mayor es mejor”.

Tabla 14. Combinación óptima de las variables para buenas propiedades a tensión, flexión e impacto

N°	PP	Henequén	A (coco)	B (MAPP)	C (estearato)	D (ácido)	E (cera)
Tensión	43.5	45	5	2.5	0	2	2
Flexión	46.5	42.5	7.5	2.5	0	1	0
Impacto	44	45	5	0	3	3	0

Los resultados mecánicos obtenidos de las condiciones óptimas a tensión, flexión e impacto izod (*Tabla 15*) indican la necesidad de usar agentes de acoplamiento en los compuestos, debido a la incompatibilidad de las fibras de henequén y el polipropileno. La variable con el efecto más fuerte sobre las propiedades fue el contenido de polvo de coco, cuya incorporación causó un aumento de resistencia a tensión, flexión e impacto izod respecto al compuesto polipropileno/henequén

(formulación 1 en *Tablas 8, 10 y 12*). La presencia del MAPP junto con la lignina fue fundamental para el logro de mejores propiedades a tensión y flexión.

Tabla 15. Resultados de las condiciones óptimas a tensión, flexión e impacto

Propiedad	Compuesto final	PP
Resistencia a tensión (MPa)	18.65	34.89
Resistencia a flexión (MPa)	42.71	58.18
Resistencia a impacto (J/m)	51.13	25.06

Se observa claramente en la *Tabla 15* que la incorporación de las fibras de henequén dentro del PP disminuyó la resistencia a tensión (casi un 50 %) y flexión (28 %) respecto al material virgen. La adición de los agentes de acoplamiento no ha conducido a una mejora en la resistencia a tensión y flexión como ha sucedido en sistemas estudiados de PP/MAPP/madera, PP/kenaf/MAPP y PEAD/madera/MAPE. [10, 50, 63]

Aunque no se observó el efecto de los compatibilizadores en un aumento en resistencia a tensión y flexión con respecto al PP puro, su presencia es necesaria. El MAPP presenta una cadena principal de polipropileno y ramas cortas de anhídrido maleico, la cadena principal será compatible con PP y las ramas polares podrán interactuar o incluso reaccionar con los grupos polares de las fibras. [32] Tal y como se ha demostrado, la presencia de la lignina en las fibras de celulosa blanqueadas conduce a materiales compuestos con propiedades mecánicas mejoradas en comparación con aquellas con fibras blanqueadas. Esto se debe probablemente a la mayor rigidez de la lignina que contienen las fibras y por la mejora de la interacción de fibra matriz. [64] La existencia de la lignina contenida en la fibra de coco ayudó a la compatibilización debido a que contiene grupos polares y no polares en su estructura promoviendo la adhesión entre la fibra natural hidrofílica y la matriz polimérica hidrofóbica. [7]

La resistencia al impacto del material compuesto respecto al PP virgen sufrió un aumento casi del 50 % con la inclusión de las fibras de henequén y la lignina

contenida en la fibra de coco como agente compatibilizante. Este incremento en la resistencia indica una mejora en la adhesión fibra-matriz. Se ha estudiado el uso de fibras de coco como reforzamiento en matriz de PP, informando que la inclusión de estas fibras no dio como resultado un aumento significativo en las propiedades mecánicas del compuesto. Sin embargo, sólo en el contenido de fibra de coco por encima de 30 % la resistencia al impacto del material compuesto supera a la de PP puro. [32]

Por otra parte, en estudios a base de PP/MAPP/madera y PP/MAPP/fibras de paneles la resistencia al impacto fue del 11 % y 20 % del valor del PP puro. [63] Y en sistemas PP/kenaf/MAPP el aumento en la resistencia al impacto no fue significativo respecto al sistema PP/kenaf. [10] Se asume que la existencia de la lignina contenida en la fibra de coco dentro del material compuesto PP/henequén fue suficiente para promover la adhesión entre los componentes; actuando como compatibilizador entre la fibra natural y la matriz polimérica. [7]

Para corroborar estos comportamientos a tensión, flexión e impacto izod en los materiales compuestos, se realizaron micrografías SEM, los cuales son presentados a continuación.

3.3 Microscopía electrónica de barrido

Las fibras de henequén como otras fibras vegetales, se componen de un conjunto de microfibrillas de celulosa conectadas por lignina. En la *Figura 34a* se observa la separación en microfibrillas de una fibra de henequén después de la molienda. La morfología del polvo de coco se ilustra en la *Figura 34b* en donde se observan algunas fibras cortas y partículas no fibrosas. Estas partículas no fibrosas tienen estructuras exfoliadas, se asumen eran el recubrimiento de las capas superficiales de las fibras largas de coco, las cuales son ricas en hemicelulosa y lignina, que proveen rigidez a la red celulosa-hemicelulosa-lignina. [65]

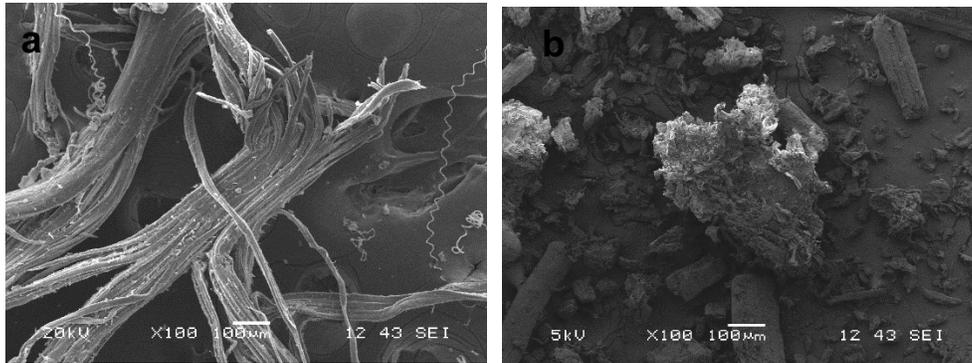


Figura 34. Micrografías SEM de a) fibra de henequén y, b) polvo de fibra de coco

La observación de las superficies fracturadas de los materiales finales proporciona información acerca de la interfase entre fibra-matriz y con ello se puede corroborar los resultados obtenidos del análisis de las propiedades mecánicas.

La adhesión fibra-matriz es débil sin la presencia de algún agente de acoplamiento y ello se manifiesta cuando se observan las superficies de ruptura de las probetas después de una prueba mecánica mediante SEM. La micrografía expuesta en la *Figura 35a* del compuesto PP/henequén sin ningún tipo de agente de acoplamiento expone una gran cantidad de cavidades en las que se supone las fibras se deslizaron fuera de la matriz debido a una adherencia deficiente. Estas cavidades pueden promover concentradores de esfuerzos e iniciar posibles grietas. Cuando la carga es aplicada al material el esfuerzo no se transfiere a las fibras porque estas son prácticamente extraídas de la matriz. [32, 66] Se asume que la longitud actual de la fibra es inferior a la longitud crítica, sin agente de acoplamiento existe una pérdida de adherencia e inexistencia de interfase. [67] la presencia de fibras largas son clara evidencia de compatibilidad deficiente.

En la *Figura 35b* puede observarse el espacio existente entre la fibra de henequén y la matriz de polipropileno lo que sugiere la incompatibilidad de las fases dado el carácter altamente hidrofílico de las fibras de henequén y la hidrofobicidad del polipropileno.

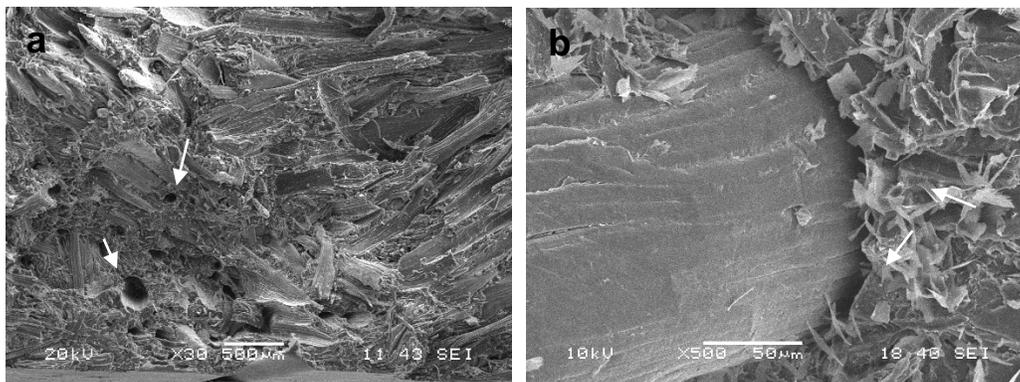


Figura 35. Micrografía SEM de compuesto PP/henequén (formulación 1) a) SEM magnificación 30X y, b) SEM magnificación 500X

Los resultados finales de las pruebas mecánicas a tensión, flexión e impacto pueden ser verificados mediante micrografías SEM.

Las Figuras 36a y 36b muestran imágenes SEM de la superficie de tensión del espécimen final, puede observarse que las fibras estaban unidas a la matriz de polipropileno para asegurar la transferencia de carga adecuada a la matriz, por lo que las fibras se rompieron perpendicularmente con la matriz. [68] Con la presencia de ambos compatibilizadores (base anhídrido maleico y lignina contenida en el polvo de fibra de coco) la resistencia a tensión aumentó comparado con las demás formulaciones del diseño experimental. Este aumento puede ser explicado debido al rol del compatibilizador base anhídrido maleico, el cual promueve interacciones físicas y/o químicas entre las diferentes fases reduciendo la tensión interfacial entre la matriz polimérica y el refuerzo. [32]

Se asume que la existencia de la lignina contenida en la fibra de coco también ayudó a la compatibilización debido a que contiene grupos polares (hidroxilos) y no polares (hidrocarburos y anillos benceno). Al actuar como compatibilizador entre la fibra natural reforzante hidrofílica y la matriz polimérica hidrofóbica promueve la adhesión entre los componentes. [7]

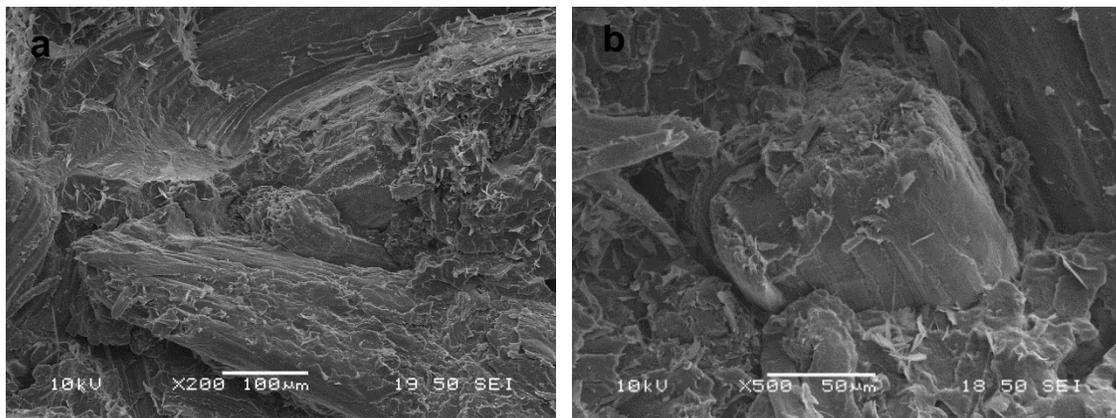


Figura 36. Micrografías SEM de las superficies fracturadas en pruebas de tensión PP/henequén con 2.5 % de PP injertado con AM y 5 % de fibra de coco, a) SEM magnificación 200X y, b) SEM magnificación 500X

Al observar las probetas finales después de la prueba de flexión también es evidente una mejor compatibilización. En las *Figuras 37a y 37b* se pueden observar con facilidad las fibras de henequén y, que muchas de ellas fueron sacadas de la matriz de polipropileno durante la fractura dejando una huella sobre la superficie. Es posible observar que las fibras al igual que en la prueba de tensión presentan una mejor interacción con la matriz.

Al impregnarse las fibras con polímero por la presencia de los agentes de acoplamiento se reduce la cantidad de fibras extraídas o fracturadas. En la *Figura 37a* pueden observarse fibras extraídas con sección transversal deformada debido a la resistencia que oponen las fibras a romperse. Los agentes de acoplamiento permitieron un mejor efecto de transferencia de esfuerzos fibra-matriz y por consecuencia una mejora en el comportamiento mecánico en los materiales compuestos. [69] Las unidades maleico indujeron la formación de enlaces covalentes (vía reacciones de condensación) y/o interacciones físicas (vía enlaces de hidrógeno) con los grupos hidroxilo en la superficie de la fibra, actuando así como una fase de ligamiento y proporcionando una interconexión más fuerte y una mejor humectabilidad entre las fases. Estas interacciones permiten la reducción de la

naturaleza hidrófila de las fibras de henequén y mejoran la compatibilidad de la fibra-polímero. [70] Por su parte la lignina actúa como compatibilizante entre la fibra natural y la matriz polimérica debido a que posee grupos polares y no polares, tal y como se ha demostrado en materiales compuestos PP/yute. [7]

En la *Figura 37b* se observan claramente que las fibras de henequén están cubiertas y adheridas a la matriz de polipropileno promoviendo así la existencia de la interfase.

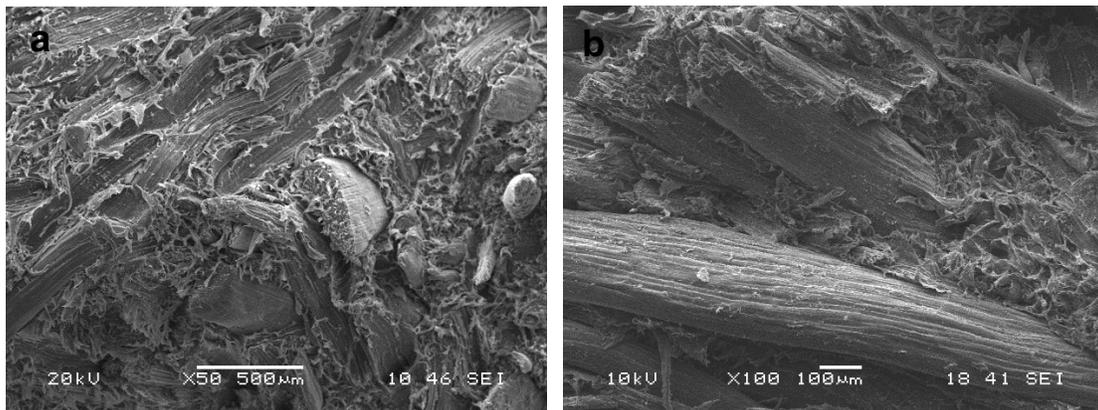


Figura 37. Micrografías SEM de las superficies fracturadas en pruebas de flexión PP/henequén con 2.5 % de PP injertado con AM y 7.5 % de fibra de coco, a) SEM magnificación 50X y, b) magnificación 100X

Los resultados obtenidos para la resistencia al impacto Izod son confirmados mediante SEM. En la *Figura 38b* puede apreciarse un anclaje de la fibra de henequén a la matriz mucho mejor que el observado en la *Figura 35b*.

En la *Figura 38a* casi no hay signos de extracción de fibras y la mayoría de las fibras se fracturaron. Por otra parte, la *Figura 38b* expone que las fibras y la matriz de polipropileno están estrechamente asociados debido a que no existe un espacio entre fibra-matriz, sugiriendo así una buena compatibilidad entre las fases. Esta es evidencia de una buena adhesión interfacial entre las fibras de henequén y la matriz de polipropileno, sugiriendo así que para obtener una mejor resistencia al impacto es necesario utilizar el agente de acoplamiento natural sin la presencia del agente sintético. La lignina contenida en la fibra de coco actúa como agente

compatibilizante entre el polipropileno-henequén debido a que posee grupos polares y no polares promoviendo así la adhesión de ambos componentes. [7]

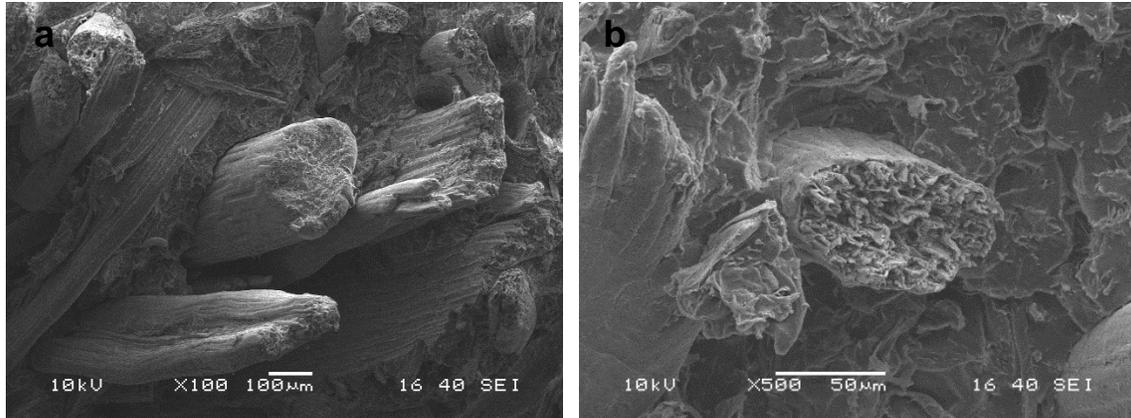


Figura 38. Micrografías SEM de las superficies fracturadas en pruebas de flexión PP/henequén con 5 % de fibra de coco, a) SEM magnificación 100X y, b) magnificación 500X

De acuerdo con nuestra hipótesis, se puede demostrar que la lignina contenida en la fibra de coco actúa como un tipo de promotor de la adhesión natural, lo que mejora la adhesión entre las fibras hidrófilas y la matriz hidrófoba, debido a su carácter menos hidrofílico y más hidrofóbico en comparación con las fibras de celulosa. Como se muestra en la *Figura 39* la lignina contiene grupos polares, polarizables y no polares. Son posibles interacciones de grupos polares y polarizables de lignina por dipolos y enlaces de hidrógeno de celulosa. Grupos no polares de la lignina pueden interactuar con PP por Van-der- Waals. El MAPP puede interactuar con la celulosa por el anhídrido. Este efecto tiene influencia positiva en la adherencia fibra/matriz. [71]

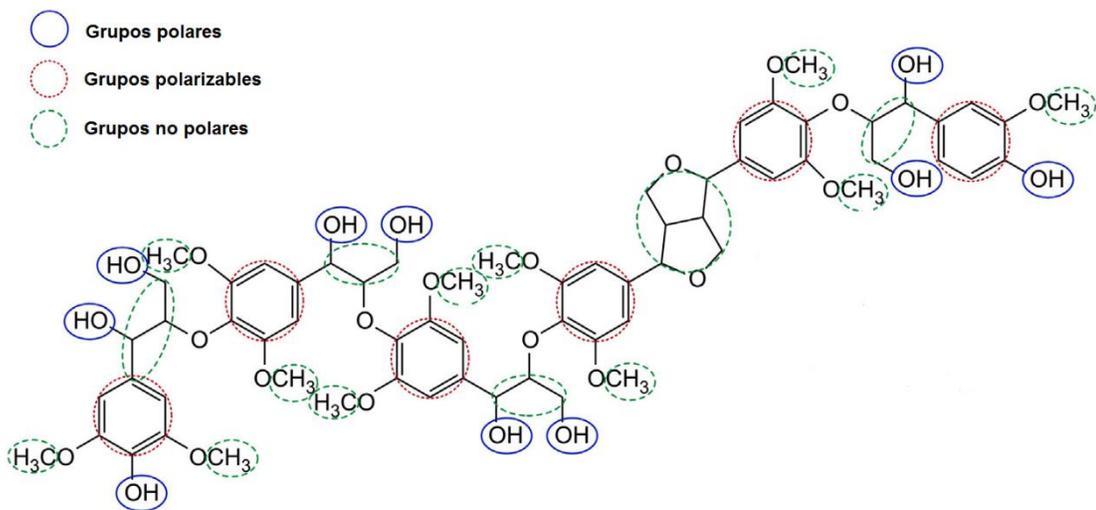


Figura 39. Grupos polares, polarizables y no polares de la lignina [71]

Es difícil hacer ciertas conclusiones con respecto a la dispersión de las fibras de coco en la matriz a partir de las micrografías de SEM, al no observar las partículas podría atribuirse la existencia de una buena dispersión dentro del material compuesto, debido a que una mala dispersión podría resultar en la formación de aglomerados que provocarían un deterioro en las propiedades mecánicas. Respecto a las partículas no fibrosas se asumen que al ser lignina fundieron y se dispersaron en la matriz de polipropileno, corroborando así su carácter anfifílico.

3.4 Análisis FTIR

3.4.1 FTIR de las fibras de henequén y coco

Los espectros FTIR del polvo de coco y henequén revelaron un pico ancho alrededor de $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ que se puede atribuir a vibraciones de estiramiento generados por los grupos OH de la celulosa, hemicelulosa y lignina. El pico observado en la posición $1736-1734\text{ cm}^{-1}$ se debe a la vibración de C=O de ésteres.

En la *Figura 40* se observan los espectros de FTIR de las fibras de henequén y coco. [65, 72-78]

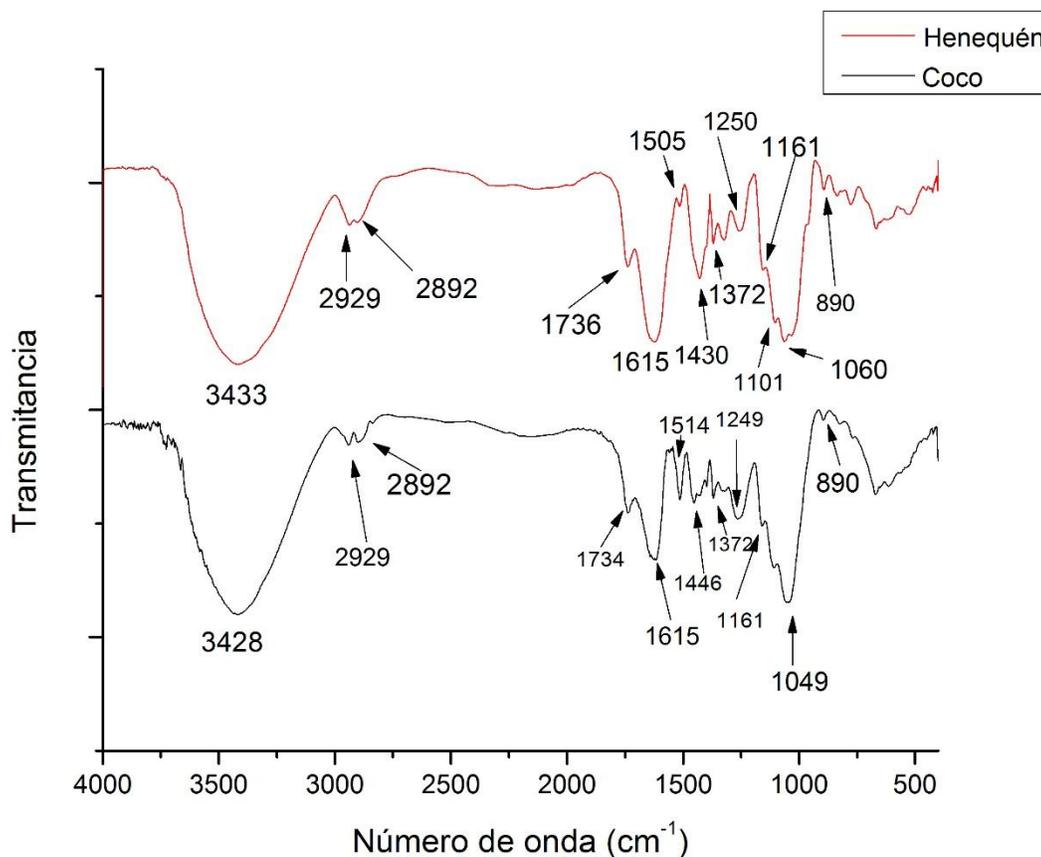


Figura 40. Espectro de FTIR para fibras de henequén y coco

En las *Tabla 16* se resumen las bandas características de FTIR y su identificación en la estructura química del henequén y coco.

Tabla 16. Bandas características del espectro FTIR de la fibra de coco y de henequén [25, 65,72-78]

Henequén	Coco	Identificación/componentes y moléculas
3433	3428	Vibraciones de estiramiento –OH de la celulosa
2929	2929	C-H Grupo de estiramiento alifático
2892	2892	Vibración de estiramiento asimétrico de C-H (CH ₃ + CH ₂)
1736	---	Estiramiento C-O del grupo carbonilo (C=O) en hemicelulosa.
---	1734	Grupo carboxilo del éster de acetilo en celulosa y carboxilo aldehído en lignina.
1615	1615	Vibración C=C de la lignina
---	1514	Vibraciones de estiramiento C=C de anillo aromático fenilo de lignina
1505	---	Estiramiento de anillo benceno y grupos –OCH ₃ de lignina
---	1446	Vibraciones de estiramiento C=C y deformación simétrica de CH ₂ en grupos aromáticos de lignina, hemicelulosa y celulosa; C-O vibraciones de estiramiento de grupos metoxi (O-CH ₃) del fenol de lignina; OH flexión de ácidos en hemicelulosa y lignina
1430	---	Flexión simétrico de CH ₂ presente en la celulosa
1372	1372	Flexión en grupo CH ₃ y estiramiento en grupo C-O
1250	---	Vibración de estiramiento de C-O componente de hemicelulosa y compuestos de éter de alquilo-arilo presente en la lignina.
---	1249	Grupos acetilo de lignina
1161	1161	Estiramiento asimétrico de –C-O-C
---	1049	Vibraciones de estiramiento en grupos C-O/C-C
890	890	Estiramiento de grupo C-O y vibraciones de deformación C-H del anillo esquelético piranosa de la celulosa.

3.4.2 FTIR del PP y del PP injertado con anhídrido maleico

En la *Figura 41* se muestran los espectros del polipropileno (PP) y del polipropileno injertado con anhídrido maleico (MAPP). El polipropileno injertado presenta las mismas bandas características que el PP, además de las bandas del anhídrido maleico. La zona correspondiente al número de onda comprendida entre 1600-1900 cm⁻¹ indican las bandas características del estiramiento carbono-oxígeno correspondiente al anhídrido maleico, bandas que no se presentan en el polipropileno. [43, 79-82]

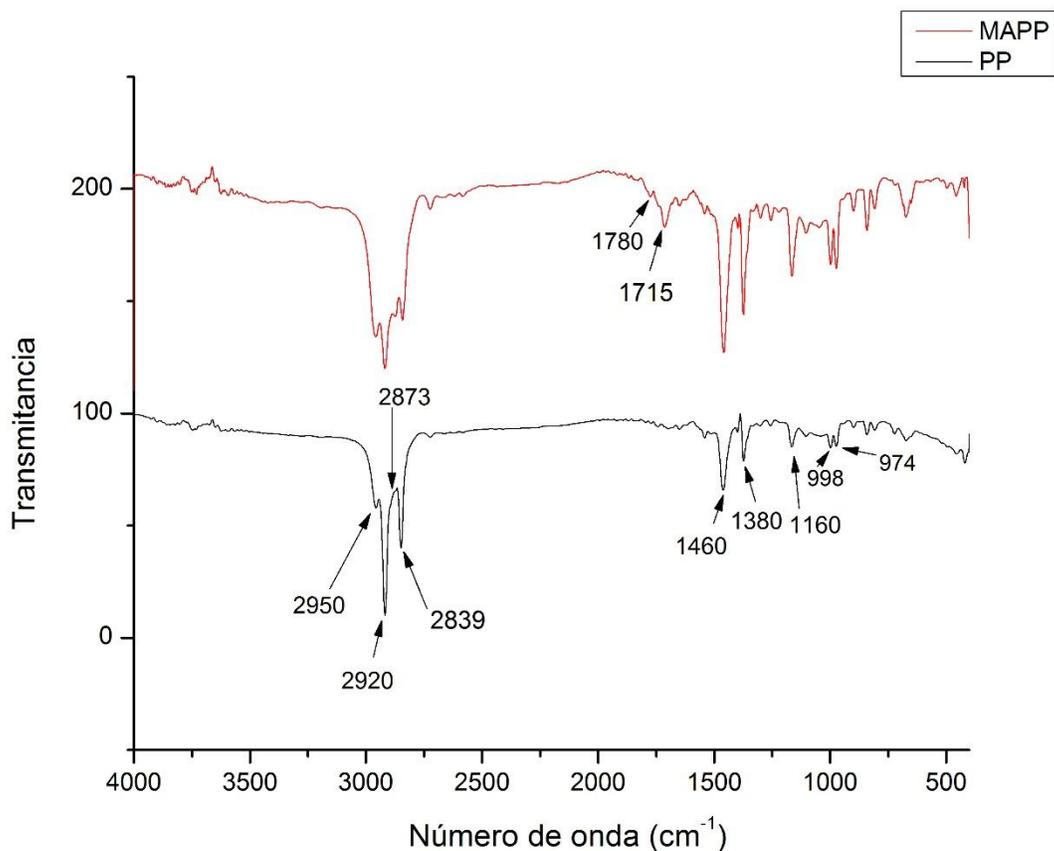


Figura 41. Espectro FTIR de PP y MAPP

En la *Tabla 17* se resumen las bandas características obtenidas del análisis FTIR y su identificación en la estructura química del PP y PP injertado con AM.

Tabla 17. Bandas características del espectro FTIR de PP y del PP injertado con AM [43, 79-82]

PP	MAPP	Identificación/componentes y moléculas
2950	2950	Estiramiento asimétrico de metilo
2920	2920	Vibración de estiramiento asimétrico de metileno
2873	2873	Vibración de estiramiento simétrico de metilo
2839	2839	Vibración de estiramiento simétrico de metileno
---	1780	Estiramiento del carbonilo (C=O) del grupo anhídrido maleico
---	1715	C=O carbonilo anhídrido, vibración de tensión
1460	1460	Deformación asimétrica C-H del grupo -CH ₃
1380	1380	Deformación simétrica C-H del grupo -CH ₃
1160	1160	Estiramiento C-C

3.4.3 FTIR de los lubricantes

En la *Figura 42* pueden observarse los espectros de FTIR de los lubricantes empleados durante el proceso de extrusión.

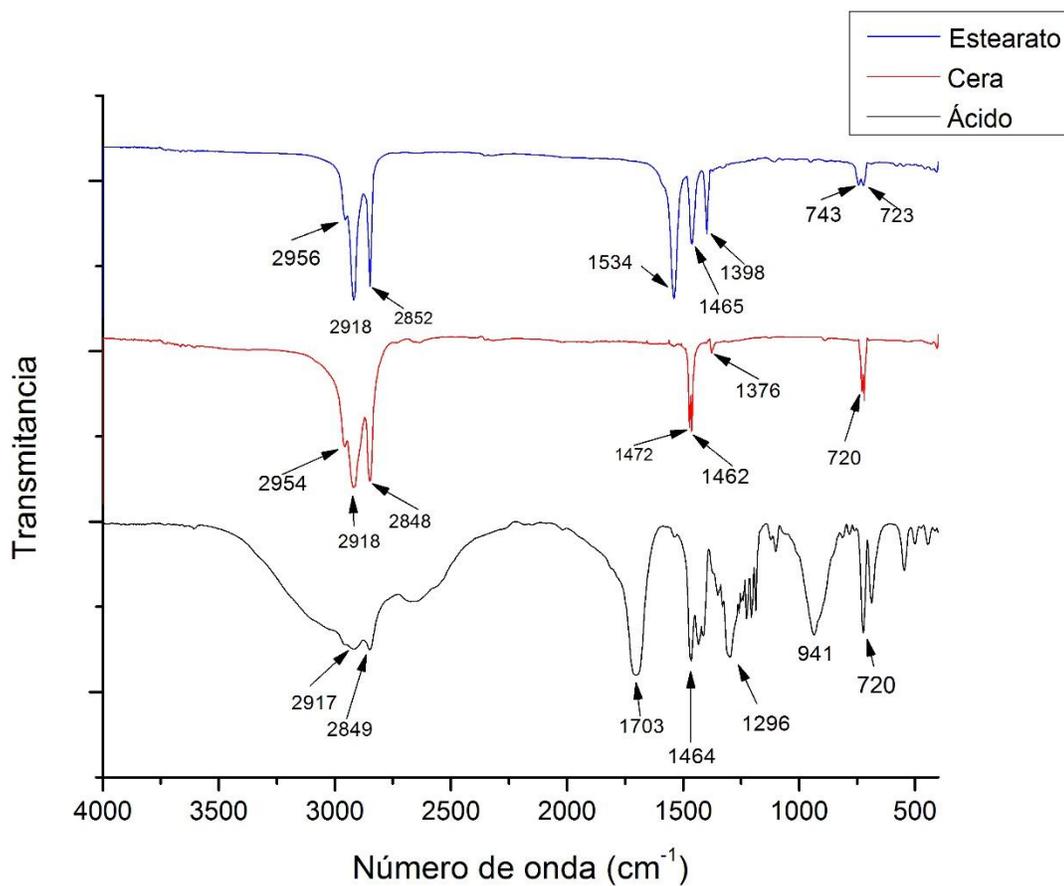


Figura 42. Espectro FTIR de lubricantes empleados

En la *Tabla 18* se pueden apreciar las bandas características del estearato de zinc, cera de parafina y ácido esteárico.

Tabla 18. Bandas características del espectro FTIR de estearato de zinc, cera de parafina y ácido esteárico [83-88]

Estearato de Zinc	Cera de parafina	Ácido esteárico	Identificación/componentes y moléculas
2956	---	---	Estiramiento asimétrico CH ₃
---	2954	---	Alargamiento asimétrico de los enlaces C-H en los grupos metilo (CH ₃)
2918	2918	---	Alargamiento asimétrico de los grupos metileno (CH ₂)
---	---	2917	Vibración de tensión simétrica del grupo CH ₃
2852	---	---	Estiramiento simétrico de metileno (CH ₂)
---	---	2849	Vibración de tensión simétrica de grupo CH ₂
---	2848	---	Estiramiento simétrico de los grupos metileno (CH ₂)
---	---	1703	Vibración de tensión C-O
1534	---	---	Estiramiento asimétrico carboxilato de iones metálicos.
---	1472	---	Vibraciones de flexión en el plano, o <i>tijereteo</i> , de los enlaces (C-H)
1465	---	---	Vibraciones de tijera grupo metileno
---	---	1464	Vibración de flexión de grupo OH
---	1462	---	Vibraciones de flexión simétrica de los grupos metileno (CH ₂)
---	1376	---	Vibraciones de flexión simétricas de los grupos metilo (CH ₃)
---	---	1297	Estiramiento en ácido esteárico
---	---	941	Enlace de flexión OH
---	720	720	Vibraciones de balanceo en el plano de los grupos metileno (CH ₂).

3.4.4 FTIR de los experimentos óptimos

Se ha demostrado mediante la micrografía SEM del compuesto PP/henequén sin MAPP que la polaridad de ambos componentes es bien distinta. Las mejoras de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos pueden atribuirse a las interacciones entre la matriz y las fibras de henequén debido a los agentes de acoplamiento existentes. Por esta razón es necesario analizar la presencia de este tipo de enlace mediante FTIR. En el rango 4000-2500 cm⁻¹ puede observarse una banda ancha correspondiente a las vibraciones OH, además de cuatro prominentes bandas a 2950, 2920, 2873 y 2839 cm⁻¹ asignadas a vibraciones de estiramientos asimétricos y simétricos de los grupos metilo y metileno respectivamente. En la

región comprendida entre 2500-400 cm^{-1} se observan varias bandas bien definidas que proporcionan abundante información de varios grupos. Los más prominentes son aquellos comprendidos en 1460 y 1380 cm^{-1} (1377) asignados a flexión asimétrica y simétrica de CH_3 (*Figura 43*). [86]

El FTIR enseña que la esterificación induce un número de cambios químicos en los materiales compuestos. Estudios realizados indican que los grupos funcionales del PP injertado con anhídrido maleico reaccionan con los grupos hidroxilos presentes en la celulosa produciendo enlaces covalentes y reacción de esterificación. Estos resultados han sido confirmados por la vibración de estiramiento de los grupos carbonilo éster ($\text{C}=\text{O}$) a 1741 o 1739 cm^{-1} que tienen de resultado la reacción de esterificación entre los grupo OH libres y los grupos AM funcionales del MAPP. [89]

En la *Figura 43* se observa la zona 1739-1738 cm^{-1} perteneciente a las vibraciones de alargamiento de $\text{C}=\text{O}$, tanto de éster como de ácido carboxílicos, notándose un aumento bastante pronunciado en la intensidad de la banda con respecto a las bandas existentes en las fibras de henequén y coco. También puede observarse que en los compuestos finales de impacto, flexión y tensión (*Tabla 14*) pertenecientes a los experimentos óptimos aparece la misma banda, sin embargo, esta no puede ser atribuida solamente a la esterificación entre AM del agente de acoplamiento y los OH presentes en la fibra; debido a que en el espectro de impacto aparece la misma banda.

En los espectros de tensión y flexión no se logran apreciar claramente las bandas de esterificación del anhídrido maleico con los OH presentes en la fibra debido a una posible superposición con las bandas de los ésteres de ambas fibras. [90] La existencia del agente de acoplamiento sintético y de la lignina contenida en el polvo de coco en los compuestos a tensión y flexión puede atribuirse a que la cantidad de agente de acoplamiento sintético es muy baja y no ofrece suficiente interacción entre los grupos OH de las fibras de henequén y el anhídrido maleico; y que la

presencia del polvo de coco dado su alto contenido de lignina ayuda a que existan más interacciones físicas entre la fibra de henequén y la matriz de polipropileno.

Cabe mencionar que el compuesto final de impacto solamente posee polvo de fibra de coco. Y la banda que aparece a 1739 cm^{-1} es debido a la presencia de grupos ésteres propios de ambas fibras. El aumento de la resistencia al impacto del compuesto PP/henequén con respecto al PP puro (dado que la cantidad de fibra de coco es muy baja), se podría atribuir a que la lignina actúa como agente de acoplamiento natural favoreciendo la formación de la interfase polímero/matriz tal y como se aprecia en la micrografía SEM de la probeta fracturada. Es posible que la lignina preponderantemente hidrofóbica fundió al ser procesada formando una mezcla con el polipropileno; mostrando así la solubilidad reportada de la lignina en medios no polares tales como poliolefinas [5]. La parte no polar de la lignina interactuó físicamente con el polipropileno, a su vez, la parte polar interactuó con la celulosa de la superficie de las fibras de henequén.

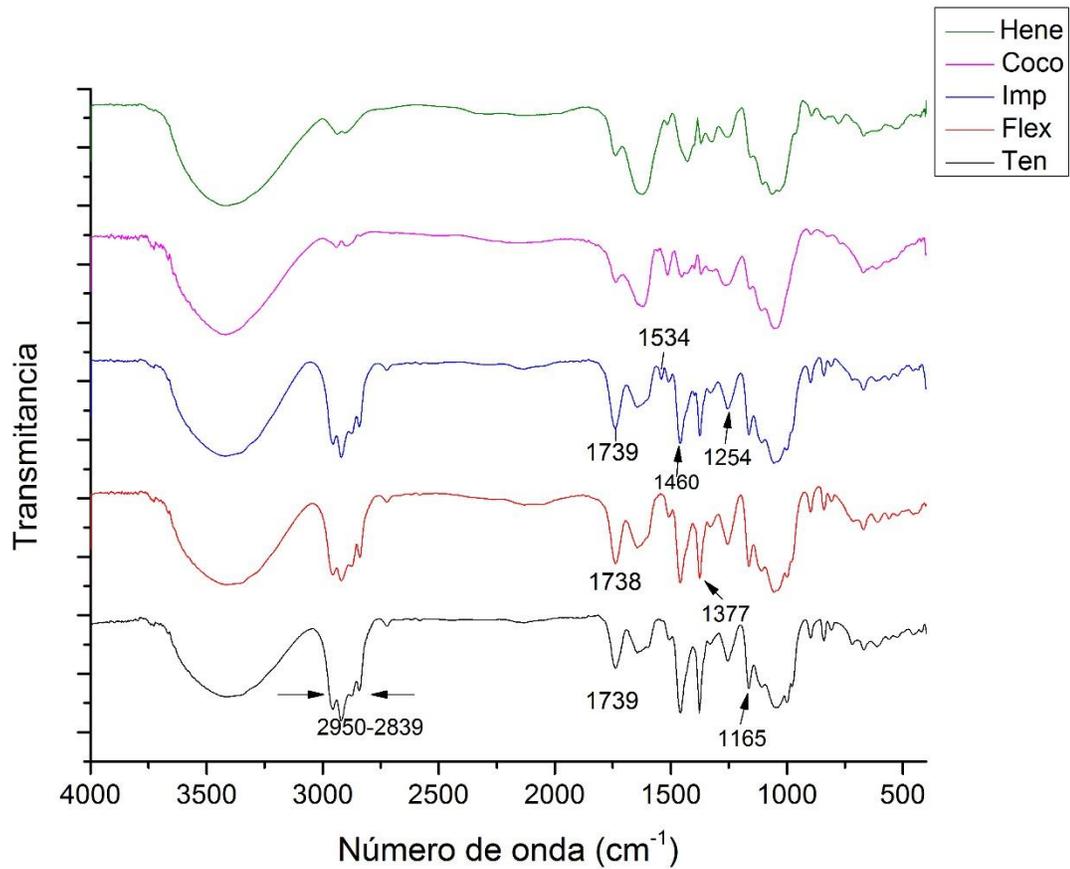


Figura 43. Espectros FTIR de los experimentos óptimos de tensión, flexión e impacto (Tabla 14)

En la *Tabla 19* se pueden apreciar las bandas características de los experimentos óptimos para prueba de tensión, flexión e impacto.

Tabla 19. Bandas características del espectro FTIR de los experimentos óptimos [76, 86]

Impacto	Flexión	Tensión	Identificación/componentes y moléculas
3419	3412	3419	Vibraciones de estiramiento OH
2950	2950	2950	Vibraciones de estiramiento asimétrico de metilos
2920	2920	2920	Vibraciones de estiramiento asimétrico de metilenos
2873	2873	2873	vibraciones de estiramiento simétrico de metilos
2839	2839	2839	Vibraciones de estiramiento simétrico de metilenos
1739	1738	1739	Enlaces éster
1646	1637	1646	Vibración de estiramiento de grupos C=O
1597	1597	1597	Vibración de estiramiento de anillo aromático sustituido en lignina
1534	---	---	Estiramiento asimétrico carboxilato de iones metálicos
1505	1506	1502	Vibración de estiramiento simétrico en el plano C-C de anillos aromáticos presente en la lignina.
1459	1460	1460	Vibración de flexión asimétrica CH ₃ en PP y vibración de deformación CH en lignina y carbohidratos
1377	1377	1377	Vibración de flexión simétrica CH ₃ en PP y vibración de deformación CH en carbohidratos.
1329	1329	1329	Vibraciones fuera del plano CH y vibraciones de estiramiento C-C en PP; Vibraciones de estiramiento C-O en derivados siringil y vibraciones de estiramiento CH en carbohidratos
1254	1254	1254	Vibración de flexión CH en PP y Vibraciones de estiramiento C-O
1165	1165	1165	Cadena de vibración de estiramiento C-C en PP y vibración de estiramiento en carbohidratos

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos permitieron mejorar las propiedades mecánicas de los compuestos PP/henequén/agente de acoplamiento respecto al compuesto PP/henequén. Con la aplicación del método Taguchi y mediante un diseño ortogonal L16 se pudieron analizar los factores que más afectan las propiedades mecánicas a tensión, flexión e impacto, y se identificaron los niveles óptimos para cada propiedad.

Mediante un análisis estadístico empleando el análisis estándar con el promedio de resultados y la característica de calidad “más grande es mejor”, se determinaron las variables que más afectan la resistencia a tensión, flexión e impacto. Se determinó que el MAPP y el estearato de zinc fueron las variables que más afectaron la resistencia a la tensión, con una contribución conjunta del 74 %; el MAPP tuvo un efecto positivo hasta el nivel 3, mientras que el estearato tuvo un efecto negativo. El estearato de zinc y el ácido esteárico fueron las variables que más afectaron a la resistencia a la flexión, con una contribución del 65 %, estos factores tuvieron un efecto negativo. Por último, el polipropileno injertado con anhídrido maleico, el estearato de zinc y el ácido esteárico fueron las variables que más afectaron la resistencia al impacto, con una contribución del 81 %; el MAPP tuvo un efecto negativo, el ácido esteárico tuvo un efecto positivo y el ácido tuvo un efecto positivo en los niveles 1 y 3.

Se evaluó el efecto del agente de acoplamiento natural sobre la resistencia a la tensión, flexión e impacto Izod del material compuesto PP-fibra de henequén con y sin la presencia del agente acoplante sintético. Se encontró que el tipo y la concentración de los agentes de acoplamiento tuvieron un efecto positivo sobre la resistencia de los materiales compuestos. Al utilizar agentes de acoplamiento, los esfuerzos que actúan sobre la matriz se transmitieron a las fibras a través de la interfase, cuya existencia dependió de la presencia de interacciones físicas y

químicas que se establecieron entre las fibras de henequén y la matriz. Estas interacciones promovieron una mayor resistencia a la tensión, flexión e impacto Izod de los materiales compuestos.

La adición de MAPP junto con el polvo de coco produce un aumento en resistencia a tensión y flexión de los compuestos respecto al compuesto PP/henequén, por el contrario la adición de MAPP no ha conducido a una mejora en la resistencia al impacto del material. La presencia de la lignina contenida en la fibra de coco produjo una mayor eficiencia mecánica en los materiales compuestos en relación al compuesto PP/henequén sin agente de acoplamiento.

El análisis estadístico demuestra que la lignina contenida en la fibra de coco sí funciona como agente de acoplamiento casi de la misma manera que lo hace el agente sintético; lo que se demuestra mediante las micrografías SEM.

Las imágenes SEM tomadas de las probetas a tensión revelaron que cuando ambos compatibilizantes están presentes dentro del compuesto se obtiene la mayor resistencia a tensión. Esto debido a la existencia de interacciones físicas y/o químicas que se establecieron entre las fibras de henequén y el polipropileno favoreciendo la transferencia de esfuerzos desde la matriz a lo largo de las fibras de henequén proporcionando mejores propiedades mecánicas. En las micrografías SEM tomadas de las probetas a flexión se observaron fenómenos similares que en la probeta a tensión. La lignina desempeña un papel muy importante en las interacciones entre los componentes del material compuesto y el agente de acoplamiento sintético.

La lignina contenida en el polvo de coco tiene un efecto positivo en la adhesión entre las fibras de henequén y la matriz de polipropileno, como ha sido reportado actúa como agente de acoplamiento natural favoreciendo la formación de la interfase polímero/matriz tal y como se aprecia en la micrografía SEM de la probeta fracturada después de la prueba de impacto.

Del análisis morfológico pudo ser observada la distribución homogénea de las fibras largas de henequén y que las fibras cortas de coco se encuentran dispersas entre las fibras largas y la matriz debido a que no se encontró evidencia alguna de su existencia. De las partículas de coco no fibrosas se sugiere que al ser lignina preponderantemente hidrofóbica fundió al ser procesada formando una mezcla con el polipropileno. La parte no polar de la lignina interactuó físicamente con el polipropileno, a su vez, la parte polar interactuó con la celulosa de la superficie de las fibras de henequén.

A partir del análisis FTIR se puede concluir que la lignina no propició la formación de enlaces éster debido a que no se encontró enlace químico alguno. Sin embargo, los enlaces éster encontrados en ambas fibras se superpusieron a la banda de esterificación del MAPP y los OH de la fibra. Se concluye que la inclusión del polvo de coco para exponer la mayor cantidad de lignina fue favorecedor debido a que ésta actuó como agente compatibilizador favoreciendo la formación de la interfase.

BIBLIOGRAFÍA

1. L. Del Castillo, M.L. Robert, A. Larqué, I. Higuera. CICY: treinta años de labor científica y educativa. Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. Mérida, Yucatán, México. 2010.
2. S.H.P. Bettini, M.P.P. de Miranda Josefovich, P.A.R. Muñoz, C. Lotti, & L.H.C. Mattoso. Effect of lubricant on mechanical and rheological properties of compatibilized PP/sawdust composites. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 94 (2); 800– 806, 2013.
3. H.D. Rozman, K.W Tan, R.N. Kumar, A. Abubakar, Z.A. Mohd Ishak, H. Ismail. The effect of lignin as a compatibilizer on the physical properties of coconut fiber-polypropylene composites. *European Polymer Journal* Vol. 36 (7); 1483-1494, 2000.
4. B.M. Wood, S.R. Coles, S. Maggs, J. Meredith, K. Kirwan. Use of lignin as a compatibilizer in hemp/epoxy composites. *Composites Science and Technology*, Vol. 71 (16); 1804–1810, 2011.
5. A.A. Morandim-Giannetti, J.A.M. Agnelli, B.Z. Lancas, R. Magnabosco, S.A. Casarin, S.H.P. Bettini. Lignin as additive in polypropylene/coir composites: Thermal, mechanical and morphological properties. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 87 (4); 2563– 2568, 2012.
6. C. González Sánchez, P. García Huerta, J. Del Campo Rodríguez, C. Fonseca, A. Ochoa, J. Martínez Urreaga, M.U. De la Orden, M.C. Matías, E. Revilla y J.C. Villar. Uso de las fibras de celulosa como refuerzo en materiales compuestos de polipropileno. III Congreso Iberoamericano de investigación en celulosa y papel. Córdoba, España. 10-12 de noviembre, 2012.
7. B.A Acha, N.E. Marcovich, M.M. Reboredo. Lignin in Jute Fabric– Polypropylene Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 113 (3), 1480–1487, 2009.

8. A. Gregorova', B. Kosíková, R. Moravci'k. Stabilization effect of lignin in natural rubber. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 91 (2); 229-233, 2006.
9. N. Delgado, F. Ysambertt, G. Chávez, B. Bravo, N. Márquez, J. Bullón. Síntesis asistida por microondas de derivados acilados de lignina de diferentes masas molares con posible actividad superficial. *Avances en Ciencias e Ingeniería: Vol. 3(3)*, 19-31, 2012.
10. D. Feng, D.F. Caulfield, & A.R. Sanadi. Effect of compatibilizer on the structure-property relationships of kenaf-fiber/polypropylene composites. *Polymer composites*, 22(4), 506-517, 2001.
11. M.P Ho, H. Wang, J.H. Lee, C.K. Ho, K.T. Lau, J. Leng, & D. Hui. Critical factors on manufacturing processes of natural fibre composites. *Composites Part B: Engineering*, 43(8), 3549-3562, 2012.
12. M. Mičič, M. Jeremič, K. Radotič, M. Mavers, & R.M. Leblanc. Visualization of artificial lignin supramolecular structures. *Scanning*, 22(5), 288-294, 2000.
13. K. Radotič, M. Mičič, & M. Jeremič. New insights into the structural organization of the plant polymer lignin. *Annals of the New York academy of sciences*, 1048(1), 215-229, 2005.
14. G. canché-escamilla. Obtención y caracterización de lignina del bonote de coco, tesis de licenciatura, instituto tecnológico de Mérida, México, 1986.
15. J. Holbery, D. Houston. Natural fiber reinforced polymer composites in automotive applications. *The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, Vol. 58 (11); 80-86, 2006.
16. L. Del Castillo, M.L. Robert, A. Larqué, I. Higuera. CICY: treinta años de labor científica y educativa. Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. Mérida, Yucatán, México. 2010.
17. A. Ashori. Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries. *Bioresource Technology*, Vol. 99 (11); 4661-4667, 2008.

18. A. Magurno. Vegetable fibres in automotive interior components. *Die angewandte makromolekulare chemie*, Vol. 272 (1); 99-107, 1999.
19. G. Koronis, A. Silva, M. Fontul. Green composites: A review of adequate materials for automotive applications. *Composites Part B: Engineering*, Vol. 44 (1); 120-127, 2013.
20. A. Valadez G. Efecto del tratamiento superficial de fibras de henequén sobre la resistencia las propiedades efectivas de materiales compuestos interfacial fibra- matriz y en termoplásticos. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma Metropolitana. 1999.
21. Jin Kuk Kim, Kaushik Pal. Recent advances in the processing of wood-pastic composites. *Engineering Materials*. Editorial Springer. 2010.
22. M. A. Ochoa. Reciclado mecánico de materiales compuestos con fibras de celulosa. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid. 2005.
23. V. Guerrero, J. Dávila, S. Galeas, P. Pontón, N. Rosas, V. Sotomayor, & C. Valdivieso. *Nuevos Materiales-Aplicaciones Estructurales e Industriales*. Quito: Imprefepp. 2011.
24. A. López Sánchez. Influencia del proceso de reciclado sobre las propiedades de los materiales compuestos obtenidos por inyección de Poliestireno reforzado con fibras lignocelulósicas. Universidad de Girona. España. 2004.
25. F. J. Contreras Díaz. Obtención y caracterización estructural de compositos a partir de sub-productos de agave y coco. Tesis de maestría. Oaxaca, 2011.
26. L.F. Carrillo Lara. Modificación de las propiedades interfaciales en materiales compuestos polietileno de alta densidad-fibra de henequén. Tesis maestro en química. Universidad Autónoma metropolitana-Iztapalapa. 1998.
27. M. Sain, & S. Panthapulakkal. Green fibre thermoplastic composites. *Green composites–polymer composites and the environment*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK, 181-206, 2004.
28. S. H. Aziz, M.P. Ansell. Optimising the properties of green composites. *Green composites*, 154-180, 2004.

29. S. D. Wanjale, J.P. Jog. Polyolefin-Based Natural Fiber Composites. In Cellulose Fibers: Bio-and Nano-Polymer Composites, 377-398, 2011.
30. P.J. Herrera-Franco, A. Valadez-González. A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites. Composites Part B: Engineering, Vol. 36 (8); 597–608, 2005.
31. Pam, Brady M. Automotive composites: which way are you going? Reinforced Plastics, Vol. 51 (10); 32-35, 2007
32. S. Bettini, A. Bicudo, I. Augusto, L. Antunes, P. Morassi, R. Condotta, B. Bonse. Investigation on the Use of Coir Fiber as Alternative Reinforcement in Polypropylene. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 118 (5), 2841–2848, 2010.
33. S.H. Espitia. Aislamiento de nanofibras de celulosa a partir de residuos agroindustriales de fique y caña de azúcar, con potencial aplicación en reforzamiento de polímeros termoplásticos. Tesis de Maestría en ciencias-química. Universidad Nacional de Colombia. 2010.
34. D.I. Lucana masías. Diseño de un molde para la fabricación de probetas de materiales compuestos de matriz plástica y refuerzos de fibras naturales mediante compresión térmica. Lima, Perú. 2008.
35. H. Hernández. Utilización de lignina de Olote de maíz como componente en películas de base almidón. Tesis de maestría. Universidad Iberoamericana, México, 2013.
36. J.M. Oliva. Efecto de los productos de degradación originados en la explosión por vapor de biomasa de chopo sobre *Kluyveromyces marxianus*. Centro de investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, CIEMAT. Madrid, España. 2003.
37. D. Watkins, M. Nuruddin, M. Hosur, A. Tcherbi-Narteh, & S. Jeelani. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. Journal of Materials Research and Technology, 4(1), 26-32, 2015.

38. P. Prinsen. Composición química de diversos materiales lignocelulósicos de interés industrial y análisis estructural de sus ligninas. Universidad de Sevilla. 2010.
39. Y. Habibi, El-Zawawy W.K., Ibrahim M.M., Dufresne A. Processing and characterization of reinforced polyethylene composites made with lignocellulosic fibers from Egyptian agro-industrial residues. *Composites Science and Technology* 68 (7) 1877–1885, 2008.
40. K. Oksman Niska., M. Sain. Wood-polymer composites. 2008.
41. J.C. Páez Moscoso. Obtención de compuestos de polipropileno reforzado con fibras de abacá mediante moldeo por compresión. Quito. 2007.
42. A. K. Bledzki, J. Gassan. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in polymer science*, Vol. 24 (2); 221-274, 1999.
43. M.E. Vallejos; Aprovechamiento integral del Cannabis Sativa como material de refuerzo/ carga del Polipropileno, Tesis doctoral, Universidad de Girona, España, 2006.
44. O. Faruk, A.K. Bledzki, H.P. Fink, & M. Sain. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in polymer science*, Vol. 37(11), 1552-1596, 2012.
45. H.N. Martínez, E.N. Vásquez. Obtención y caracterización de un material polimérico a partir de la mezcla de polietileno de baja densidad (PEBD) y almidón de maíz modificado. Tesis de Licenciatura. 2009.
46. R.T. Lozano. Compatibilización de materiales plásticos mezclas PET-HDPE. Universidad Autónoma de Yucatán. 1998.
47. M. Šercer, P. Raos, & M. Rujnić-Sokele. Processing of wood-thermoplastic composites. *International Journal of Material Forming*, Vol. 2(1), 721-724, 2009.
48. W. Callister. Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales 2. 2007.
49. D. A. Ibarra Macías. Estudio de la mezcla de politereftalato de etileno y polipropileno injertado con anhídrido maleico. Tesis de licenciatura. UNAM. Mexico, 2010.

50. K.B. Adhikary, C.B. Park, M.R. Islam, & G.M. Rizvi. Effects of lubricant content on extrusion processing and mechanical properties of wood flour-high-density polyethylene composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 24(2), 155-171, 2011.
51. A.K. Bledzki, O. Faruk, & M. Huque. Physico-mechanical studies of wood fiber reinforced composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 41(3), 435-451, 2002.
52. A. Karmarkar, S.S. Chauhan, J.M. Modak, & M. Chanda. Mechanical properties of wood-fiber reinforced polypropylene composites: effect of a novel compatibilizer with isocyanate functional group. *Composites part a: applied science and manufacturing*, 38(2), 227-233, 2007.
53. J. Zolgharnein, N. Asanjarani, & T. Shariatmanesh. Taguchi L₁₆ orthogonal array optimization for Cd (II) removal using *Carpinus betulus* tree leaves: Adsorption characterization. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 85, 66-77, 2013.
54. A.A. Klyosov. *Wood-plastic composites*. John Wiley & Sons, 2007.
55. A. Nourbakhsh, A. Ashori, H.Z. Tabari, & F. Rezaei. Mechanical and thermo-chemical properties of wood-flour/polypropylene blends. *Polymer bulletin*, 65(7), 691-700, 2010.
56. B.S. Gupta, I. Reiniati, & M.P.G. Laborie. Surface properties and adhesion of wood fiber reinforced thermoplastic composites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 302(1), 388-395, 2007.
57. C. Homkhiew, T. Ratanawilai, & W. Thongruang. The optimal formulation of recycled polypropylene/rubberwood flour composites from experiments with mixture design. *Composites Part B: Engineering*, 56, 350-357, 2014.
58. M. Bengtsson, M.L. Baillif, & K. Oksman. Extrusion and mechanical properties of highly filled cellulose fibre-polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(8), 1922-1931, 2007.

59. A. Ashori. Effects of nanoparticles on the mechanical properties of rice straw/polypropylene composites. *Journal of Composite Materials*, 47(2), 149-154, 2013.
60. A.N. Karimi, M. Tajvidi, & S. Pourabbasi. Effect of compatibilizer on the natural durability of wood flour/high density polyethylene composites against rainbow fungus (*Coriolus versicolor*). *Polymer composites*, 28(3), 273-277, 2007.
61. R.K. Roy. *Primer on the taguchi method (2nd edition) - 9.2 application examples, including design and analysis*. Society of manufacturing engineers (sme). Online version. (2010).
62. E.F. Rude. *Evaluation of Coupling Mechanisms in Wood Plastic Composites (Doctoral dissertation, Washington State University)*, 2007.
63. P. Nygård, B.S. Tanem, T. Karlsen, P. Brachet & B. Leinsvang. Extrusion-based wood fibre-PP composites: Wood powder and pelletized wood fibres—a comparative study. *Composites Science and technology*, 68(15), 3418-3424, 2008.
64. R. Gadioli, J.A. Morais, W.R. Waldman & M.A. De Paoli. The role of lignin in polypropylene composites with semi-bleached cellulose fibers: Mechanical properties and its activity as antioxidant. *Polymer Degradation and Stability*, 108, 23-34, 2014.
65. G.A.M. Brasileiro, J.A.R. Vieira, & L.S. Barreto. Use of coir pith particles in composites with Portland cement. *Journal of environmental management*, 131, 228-238, 2013.
66. E. Tronc, C.A. Hernandez-Escobar, R. Ibarra-Gomez, A. Estrada-Monje, J. Navarrete-Bolanos & E.A. Zaragoza-Contreras. Blue agave fiber esterification for the reinforcement of thermoplastic composites. *Carbohydrate Polymers*, 67(2), 245-255, 2007.
67. L. Sobczak, O. Brüggemann & R.F. Putz. Polyolefin composites with natural fibers and wood-modification of the fiber/filler-matrix interaction. *Journal of Applied Polymer Science*, 127(1), 1-17, 2013.

68. M.C. Antunes, D.V. Moraes, R. Magnabosco, B.C. Bonse & S.H. Bettini. Fatigue life of coir fiber reinforced PP composites: Effect of compatibilizer and coir fiber contents. *Polymer Engineering & Science*, 53(10), 2159-2165, 2013.
69. S.S. Mir, S. Hasan, M.J. Hossain & M. Hasan. Chemical modification effect on the mechanical properties of coir fiber. *Engineering Journal*, 16(2), 73-84, 2012.
70. M. Avella, M.E. Errico, G. Gentile, A. Buzarovska, and A. Grozdanov. Chapter 13. Green composites based on biodegradable polymer matrices, in *environmentally degradable Materials based on Multicomponent Polymeric Systems*, 2009.
71. N. Graupner, H. Fischer, G. Ziegmann, & J. Müssig. Improvement and analysis of fibre/matrix adhesion of regenerated cellulose fibre reinforced PP-MAPP-and PLA-composites by the use of Eucalyptus globulus lignin. *Composites Part B: Engineering*, 66, 117-125, 2014.
72. M.N. Islam, M.R. Rahman, M.M. Haque & M.M. Huque. Physico-mechanical properties of chemically treated coir reinforced polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(2), 192-198, 2010.
73. P. Suksabye & P. Thiravetyan. Cr (VI) adsorption from electroplating plating wastewater by chemically modified coir pith. *Journal of environmental management*, 102, 1-8, 2012.
74. S.S. Mir, S. Hasan, M.J. Hossain & M. Hasan. Chemical modification effect on the mechanical properties of coir fiber. *Engineering Journal*, 16(2), 73-84, 2012.
75. A. Belaadi, A. Bezazi, M. Bourchak, F. Scarpa & C. Zhu. Thermochemical and statistical mechanical properties of natural sisal fibres. *Composites Part B: Engineering*, 67, 481-489, 2014.
76. A. Orue, A. Jauregi, C. Peña-Rodríguez, J. Labidi, A. Eceiza & A. Arbelaiz. The effect of surface modifications on sisal fiber properties and sisal/poly

- (lactic acid) interface adhesion. *Composites Part B: Engineering*, 73, 132-138, 2015.
77. M.M. Rahman. UV-cured henequen fibers as polymeric matrix reinforcement: Studies of physico-mechanical and degradable properties. *Materials & Design*, 30(6), 2191-2197, 2009.
78. F. Zhou, G. Cheng & B. Jiang. Effect of silane treatment on microstructure of sisal fibers. *Applied Surface Science*, 292, 806-812, 2014.
79. T.E. Hernández. Efecto de la criomolienda sobre la morfología y propiedades de materiales compuestos de polipropileno con organoarcillas. Tesis de maestría, Universidad autónoma de Nuevo León, 2012.
80. J. Palacios, R. Perera & C. Rosales. Influencia de la morfología en las propiedades de nanocompuestos de mezclas de polipropileno/polietileno metalocénico. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, 25(4), 107-120, 2010.
81. M. Hoyos, A. Fina, F. Carniato, M. Prato & O. Monticelli. Novel hybrid systems based on poly (propylene-g-maleic anhydride) and Ti-POSS by direct reactive blending. *Polymer Degradation and Stability*, 96(10), 1793-1798, 2011.
82. E. Părpăriță, R.N. Darie, C.M. Popescu, M.A. Uddin & C. Vasile. Structure–morphology–mechanical properties relationship of some polypropylene/lignocellulosic composites. *Materials & Design*, 56, 763-772, 2014.
83. M.Y. Ghotbi, N. Bagheri & S.K. Sadrnezhad. Zinc-stearate-layered hydroxide nanohybrid material as a precursor to produce carbon nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(5), 2441-2444, 2011.
84. S. Ozturk, D. Balkose, S. Okur & J. Umemura. Effect of humidity on electrical conductivity of zinc stearate nanofilms. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 302(1), 67-74, 2007.
85. P. Antony & S.K. De. The effect of zinc stearate on melt-processable ionomeric blends based on zinc salts of maleated high-density polyethylene and maleated EPDM rubber. *Polymer*, 40(6), 1487-1493, 1999.

86. S. Damastes. Caracterización y preparación de parafinas para inclusión de tejidos, tesis de ingeniería, Universidad central de Venezuela. 2012.
87. Z. Chen, L. Cao, F. Shan & G. Fang, G. Preparation and characteristics of microencapsulated stearic acid as composite thermal energy storage material in buildings. *Energy and Buildings*, 62, 469-474, 2013.
88. M.C. Floros & S.S. Narine. Saturated linear diesters from stearic acid as renewable phase change materials. *Materials Letters*, 137, 252-255, 2014.
89. H.S. Kim, B.H. Lee, S.W. Choi, S. Kim, H.J. Kim. The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP) on the interfacial adhesion properties of bio-flour-filled polypropylene composites. *Composites: Part A* 38, 1473–1482, 2007.
90. A. Pantze. Studies of ester formation on a cellulose matrix. Doctoral dissertation, Luleå tekniska universitet/LTU Skellefteå/Träteknologi. 2006.