

UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA  
Facultad de Ingeniería

Proyecto final de la carrera de Ingeniería en Materiales:

“Comportamiento al impacto de  
compuestos híbridos HDPE/  
cáscara de maíz-bagazo”

Presentado por:  
Mariana Sabina Pagnussat

Directora:  
M. Sc. María Marta Reboredo

Mar del Plata, marzo 2008



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-  
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

## ***Agradecimientos:***

En este momento tan especial, quisiera agradecer a todas aquellas personas que de una u otra forma colaboraron con la realización de este proyecto.

A mi directora M. Sc. Marita Reboredo, por su constante disposición e infinita paciencia. Muchas gracias por todo!!

A la Dra. Patricia Frontini, por otorgarme las muestras necesarias para la realización de este proyecto.

A toda la gente de INTEMA, en particular a Valeria Pettarín, Vera Álvarez, Diana Fasce y Oscar Casemayor; por su ayuda y disposición.

A mis compañeros y amigos de carrera, por todos los mates en el laboratorio, las reuniones y las salidas que hicieron inolvidable nuestro paso por la facultad. Principalmente quiero agradecerles a mis amigos Majo, Jose, Diego y Leo; por tantas tardes de trabajos, mates y charlas que siempre voy a recordar con muchísimo cariño.

A mis amigas de siempre Caro Dani y Lu; por acompañarme y estar conmigo en todo momento.

A todos mis hermanos de sangre y políticos: Gabi, Diego, Kari, Rody, Vane, Ale, Pablo, Vir, Javi, Lu y Fede. Siempre estuvieron, siempre están y se que siempre van a estar. Los quiero y admiro a todos, siempre fueron mi ejemplo y mi orgullo!

A mis sobrinitos Tomi, Agus, Panchi, Santi, Mateo, Juan y Bianca; por transmitirme siempre su alegría e inocencia.

A Rami, por su amor, apoyo, paciencia y alegría. En todos estos años siempre me cuidaste y empujaste para poder llegar a este momento. Muchas gracias amor!!

Finalmente quiero agradecer muy especialmente a mis papas, Pochi y Roberto, por todo su amor y apoyo incondicional. Siempre me guiaron y fueron mi ejemplo, me permitieron crecer con libertad y tomando mis propias decisiones, ayudándome siempre en todo lo que podían y más también. Sin ustedes no hubiese llegado al día de hoy, los quiero muchísimo, muchas gracias!!!!

# ÍNDICE

<b>Capítulo 1: Introducción .....</b>	<b>1</b>
1.1 Materiales compuestos .....	1
1.2 Matrices poliméricas .....	1
1.3 Fibras vegetales.....	2
1.4 Fibras vegetales como refuerzo de polímeros termoplásticos .....	3
1.5 Objetivos.....	4
<b>Capítulo 2: Descripción de técnicas y equipos .....</b>	<b>5</b>
2.1 Técnicas de procesamiento .....	5
2.1.1 <i>Pulpado mecánico de las fibras</i> .....	5
2.1.2 <i>Procesamiento de compuestos</i> .....	5
2.2 Técnicas de caracterización .....	6
2.2.1 <i>Análisis visual</i> .....	6
2.2.2 <i>Densidad</i> .....	7
2.2.3 <i>Calorimetría diferencial de barrido (DSC)</i> .....	8
2.2.4 <i>Absorción de agua</i> .....	9
2.2.5 <i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i> .....	10
2.3 Ensayos mecánicos: Impacto .....	10
<b>Capítulo 3: Materiales .....</b>	<b>13</b>
3.1 Matriz termoplástica: polietileno de alta densidad (HDPE).....	13
3.2 Refuerzo.....	14
3.2.1 <i>Bagazo de caña de azúcar</i> .....	15
3.2.2 <i>Cáscara de maíz (pericarpio)</i> .....	16
3.3 Agente Compatibilizador.....	18
<b>Capítulo 4: Resultados y Discusión .....</b>	<b>19</b>
4.1 Análisis visual.....	19
4.2 Densidad .....	22
4.2.1 <i>Compuestos HDPE-Bagazo</i> .....	22
4.2.2 <i>Compuesto HDPE-cáscara de maíz</i> .....	23
4.2.3 <i>Compuestos híbridos</i> .....	25
4.3 Calorimetría .....	26
4.4 Absorción de agua.....	27
4.4.1 <i>HDPE</i> .....	27
4.4.2 <i>Compuestos HDPE-bagazo; HDPE-cáscara de maíz</i> .....	27
4.4.3 <i>Compuestos híbridos</i> .....	31
4.4.4 <i>Cálculo de los coeficientes de difusión</i> .....	33
4.5 Microscopía electrónica de barrido .....	34
4.5.1 <i>Análisis superficial</i> .....	34
4.5.2 <i>Interfase: interacción matriz-refuerzo</i> .....	38
4.5.4 <i>Influencia del agua en los compuestos</i> .....	38
4.6 Propiedades a impacto.....	39
4.5.1 <i>Influencia del porcentaje de fibras</i> .....	40
4.5.1.1 <i>Compuestos HDPE-bagazo/ HDPE-cáscara de maíz</i> .....	40
4.5.1.2 <i>Compuestos híbridos HDPE-bagazo/cáscara de maíz</i> .....	43
4.5.2 <i>Influencia del agua absorbida</i> .....	44
4.5.2.1 <i>Compuestos HDPE-bagazo/ HDPE-cáscara de maíz</i> .....	44

4.5.2.2 <i>Compuestos híbridos</i> .....	47
4.5.3 <i>Ciclos agua-secado</i> .....	49
<b>Capítulo 5: Conclusiones</b> .....	<b>52</b>
<b>Dificultades encontradas</b> .....	<b>55</b>
<b>Posibles trabajos futuros</b> .....	<b>55</b>
<b>Bibliografía</b> .....	<b>56</b>
<i>Libros y Publicaciones</i> .....	56
<i>Páginas de internet</i> .....	58

## *Resumen*

Los estudios acerca de la utilización de desechos agrícolas como materiales de refuerzo en compuestos poliméricos han aumentado notablemente en los últimos años. Esto se debe principalmente a las posibles mejoras en determinadas propiedades del compuesto, tales como la densidad y la biodegradabilidad, acompañadas por el hecho de que en estos materiales se utilizan recursos renovables y económicos.

La incorporación de bagazo de caña de azúcar y cáscara de maíz, ambos subproductos agrícolas, a un material plástico de extenso uso como es el polietileno, permite imaginar una posible solución no sólo para la buena utilización de estos desechos provenientes del campo, sino también para la baja sustentabilidad que presentan los polímeros derivados del petróleo.

En este trabajo se evaluaron algunas propiedades (densidad, absorción de agua y resistencia al impacto) de los compuestos mencionados, analizando la variación de las mismas para diferentes porcentajes de fibras y/o tiempos de exposición al agua. También se complementó el análisis observando el comportamiento a impacto de los compuestos luego de haber sido sometidos a ciclos de inmersión-secado.

Los resultados encontrados indicaron una baja densidad para los compuestos, incluso para aquellos con altos porcentajes de fibras. La absorción de agua medida resultó ser elevada, principalmente para el caso de los materiales reforzados con cáscara de maíz. Las propiedades a impacto determinadas por la técnica de Charpy disminuyeron conforme aumentaba el porcentaje de fibras para ambos casos, aunque se encontró un mejor rendimiento para aquellos compuestos reforzados con bagazo. Respecto a la influencia del agua, se encontraron peores propiedades para bajos tiempos, pero para las exposiciones prolongadas la energía total absorbida en el ensayo aumentó. Incluso se encontraron valores por arriba de los hallados para las muestras secas. Finalmente, las propiedades a impacto luego de la exposición a los ciclos inmersión-secado se encontraron dependientes del tipo de secado, siendo menores a las encontradas para las muestras sin exposición al agua en el caso de secado en estufa; y en el caso de aquellas secadas a temperatura y humedad ambiente se encontró el resultado inverso.

## Capítulo 1: Introducción

### *1.1 Materiales compuestos*

La mayoría de las tecnologías modernas requiere de materiales con una combinación inusual de propiedades, imposible de conseguir con los materiales convencionales (metales, cerámicos o polímeros). Es por esta razón que en los últimos años los materiales compuestos fabricados por el hombre se han expandido rápidamente, no sólo en variedad sino también en volumen. Lo que se busca actualmente es que cada uno de estos nuevos materiales compuestos, combine las características deseables de cierto número de materiales tradicionales.

Existen varias y diferentes definiciones de materiales compuestos. En forma general, puede decirse que un material compuesto es una combinación física de dos o más materiales existentes, los cuales juntos constituyen un sistema multifase con propiedades globales diferentes a las de los materiales de partida. Éstos además, suelen diferir en forma y composición química, de manera que cada uno conserva su identidad. En los materiales compuestos, uno de los constituyentes se encuentra en forma continua y, en general, en mayor proporción que el o los otros; por lo que se lo denomina “matriz”. Las propiedades de la matriz son las que se buscan mejorar con la incorporación de otros materiales. A los demás constituyentes se los denomina “refuerzo”, y usualmente son fibras (cuya característica principal es tener una de sus dimensiones mucho mayor que las dos restantes), o partículas (cuyas dimensiones son aproximadamente iguales en todas sus direcciones). La relación de esbeltez de dichos refuerzos (razón existente entre el largo y diámetro de los refuerzos) debe ser elevada, para poder aumentar el área de la superficie específica en contacto con la matriz.

Las fases constituyentes están separadas por una intercara o interfase. Esta interfase entre la matriz y el refuerzo juega un rol preponderante en las propiedades finales del compuesto, ya que cuanto más efectiva sea la unión, mayor será la efectividad del refuerzo como tal. Es decir, cuando estos materiales se encuentran sometidos a cargas mecánicas, éstas se transmiten desde la matriz al refuerzo a través de la interfase. La efectividad entonces de la transferencia de carga, es dependiente de cuán buena sea la unión entre las diferentes fases. Dicha unión puede ser mecánica, electrostática, química o por interdifusión; y en algunos casos es necesario recurrir a un tercer componente que mejore la unión entre los constituyentes del compuesto.

### *1.2 Matrices poliméricas*

La matriz de los materiales compuestos suele seleccionarse en función de la aplicación a la cual se someterá el material, del tipo y características del refuerzo, de las facilidades de procesamiento que presente y de su costo.

En la actualidad, existe una gran variedad de materiales compuestos cuya matriz es polimérica. La razón principal es que este tipo de materiales requieren para su procesamiento presiones y temperaturas que, en general, afectan de forma poco significativa al refuerzo; además de presentar un bajo costo y buen comportamiento. De esta forma es posible obtener materiales compuestos de matriz polimérica a precios razonables, mediante procesos de manufactura poco complicados y accesibles.

Los polímeros pueden dividirse en dos grandes grupos: los polímeros termoplásticos y los termorrígidos. Los termoplásticos fluyen bajo presión a temperaturas elevadas (entre los 150° C y 300° C aproximadamente, dependiendo el polímero), y retienen su forma al solidificarse. Los termorrígidos son resinas que entrecruzan durante el proceso de curado, formando una red tridimensional que se degrada al ser calentada a altas temperaturas.

Los polímeros termoplásticos están constituidos por la agrupación de macromoléculas lineales, ligadas entre sí mediante enlaces débiles de tipo Van der Waals. Esta estructura macromolecular conlleva generalmente a un fácil conformado plástico, aplicando únicamente presión y calor. En la actualidad existen varios tipos diferentes de polímeros termoplásticos, entre los que se destacan el polietileno, el polipropileno, el poliestireno, el nylon, el cloruro de polivinilo y el polimetilmetacrilato entre otros; ya que dada su alta conformabilidad y bajos costos son los polímeros más utilizados actualmente por el hombre.

### ***1.3 Fibras vegetales***

Las fibras de origen vegetal se caracterizan principalmente por ser lignocelulósicas, es decir, estar constituidas principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. En la actualidad existe un gran caudal de producción de fibras vegetales, obtenidas como producto residual de las cosechas agrícolas. Si bien algunas de estas fibras encuentran su aplicación en el área de la industria textil y del papel, existe una gran cantidad de estos productos residuales que se encuentran poco explotados. Incluso, es común encontrar referencias donde las fibras suelen ser incineradas, ya sea por su sobreproducción o para la obtención de energía calórica para el abastecimiento del sector productor.

Durante los últimos años, tanto las autoridades legislativas de algunos países como la población en general, han empezado a tomar conciencia respecto a la contaminación medioambiental producida por los materiales compuestos con refuerzos sintéticos. Este factor, sumado a las ventajas económicas que presenta la utilización de las fibras vegetales, hacen que el interés en materiales compuestos basados en refuerzos lignocelulósicos esté incrementándose día a día, tanto en el ámbito científico como empresarial.

Las ventajas principales que presentan estas fibras frente a las sintéticas son:

- Se requiere bajo consumo de energía para obtenerlas.
- Son biodegradables.
- Proviene de un recurso renovable.
- Su gran disponibilidad hace que sus precios sean bajos.
- No produce emanaciones tóxicas o contaminantes al ser incineradas.
- Presentan una menor densidad, por lo que son más livianas.
- Presentan altas propiedades específicas.
- Poseen baja abrasividad, de manera que la vida útil de los equipos de procesamiento es mayor, y su consumo energético menor.

Otro factor importante a tener en cuenta es que la utilización de este recurso en materiales compuestos, permitiría darle un valor agregado a un producto que actualmente es considerado un residuo agrícola.



### ***1.4 Fibras vegetales como refuerzo de polímeros termoplásticos***

Muchos autores han estudiado el comportamiento de diversas matrices reforzadas con fibras sintéticas. Estos compuestos se utilizan principalmente en aplicaciones estructurales, así como también en la industria automotriz y la aeronáutica (K. Joseph y colaboradores, 1999). Sin embargo, su utilización presenta grandes desventajas, entre las que se destacan:

- Su alto costo.
- Su baja biodegradabilidad y sustentabilidad.
- Cuando son utilizadas como refuerzo en materiales compuestos, éstos no pueden ser reciclados al final de su vida útil.
- Su incineración resulta excesivamente costosa, o libera gases tóxicos.

Estos factores han llevado a que en los últimos años, los estudios acerca de la utilización de fibras vegetales como refuerzo en materiales compuestos de matriz polimérica, hayan aumentado notablemente. De esta forma se lograría disminuir la utilización de las fibras sintéticas, lo que beneficiaría a la conservación del medio ambiente no sólo por su menor utilización, sino también por la mayor biodegradabilidad que presentarían los nuevos materiales (V. N. Hristov y colaboradores, 2004; S. M. Luz y colaboradores, 2007). A su vez, la utilización de este tipo de refuerzo proveniente de desechos agrícolas, representaría una gran ventaja económica para la industria.

Además de los aspectos económicos y medioambientales, también es necesario considerar aspectos tecnológicos que pueden fortalecer a los compuestos de fibras naturales. Si bien su resistencia y rigidez son menores a las de las fibras sintéticas (propiedades que se transmiten a las propiedades finales de los compuestos), las fibras naturales son más livianas por lo que sus propiedades mecánicas específicas serán altas. Este factor hace a estos materiales adecuados para aplicaciones en donde la resistencia y la rigidez no son la prioridad, y donde se busca la disminución del peso. Entre otras industrias se destaca la automotriz, donde estos compuestos pueden utilizarse en los paneles interiores de las puertas, o en diferentes partes de las cabinas de camiones y colectivos. Sus propiedades de aislante térmico, acústico y eléctrico completan las ventajas de estos materiales. Otras aplicaciones pueden ser: para el almacenamiento de granos, paneles divisorios de ambientes, cubiertas de electrodomésticos, etc.

Por otro lado, existen algunas desventajas al trabajar con fibras naturales como refuerzo de matrices poliméricas. Uno de los puntos más importantes a tener en cuenta es la baja adhesión existente entre las fibras lignocelulósicas (hidrofilicas por naturaleza), y la matriz polimérica no polar. Para mejorar entonces este aspecto se recurre a la utilización de agentes compatibilizadores, así como también a la modificación superficial de las fibras. Otro factor a tener en cuenta es que la temperatura de degradación de las mismas es relativamente baja, aproximadamente 200° C, lo que debe tenerse en cuenta en el momento del procesamiento. Esto además, limita principalmente la elección de la matriz polimérica. Otro inconveniente que se presenta es la afinidad por el agua que presentan estos refuerzos, lo que hace que al producirse la absorción de humedad y el consecuente hinchamiento de las fibras, se pueda generar una pérdida de estabilidad dimensional del material. Si bien existen tratamientos que pueden disminuir este inconveniente, los mismos encarecen el costo final del material.

Finalmente, hay que tener en cuenta que los materiales presentarán una menor resistencia al ataque microbiano, y que las propiedades finales del material presentarán una variabilidad importante, aún para un mismo tipo de fibra.

### ***1.5 Objetivos***

Actualmente los adelantos en las investigaciones y desarrollo de compuestos de matriz polimérica con fibras vegetales, están demostrando que no sólo son una solución ecológicamente aceptada. Su utilización es benéfica dada la reducción del peso y costo de los materiales, y cada vez es posible lograr mejores propiedades mecánicas. Sin embargo, las principales limitaciones que presentan estos materiales son su baja resistencia al impacto y su baja resistencia a la humedad (W. D. Broker, 2000).

El presente trabajo pretende contribuir al desarrollo y caracterización de materiales compuestos de matriz de polimérica reforzados con fibras vegetales. En este caso, se trabajó con una matriz de polietileno (HDPE) reforzada con fibras de bagazo de caña de azúcar y cáscara de maíz. Se enfocó el estudio en el comportamiento al impacto de éstos materiales compuestos, así como también la influencia del agua sobre dicha propiedad.

Los objetivos planteados en este trabajo fueron:

- Determinar las propiedades a impacto del HDPE con refuerzo de cáscara de maíz, bagazo, e híbridos de ambas fibras; para diferentes porcentajes y tratamientos mecánicos previos.
- Determinar la absorción de agua para las diferentes muestras.
- Analizar la variación de las propiedades a impacto para diferentes tiempos de exposición al agua.
- Analizar la variación de las propiedades a impacto para un ciclo de exposición agua-secado.

## Capítulo 2: Descripción de técnicas y equipos

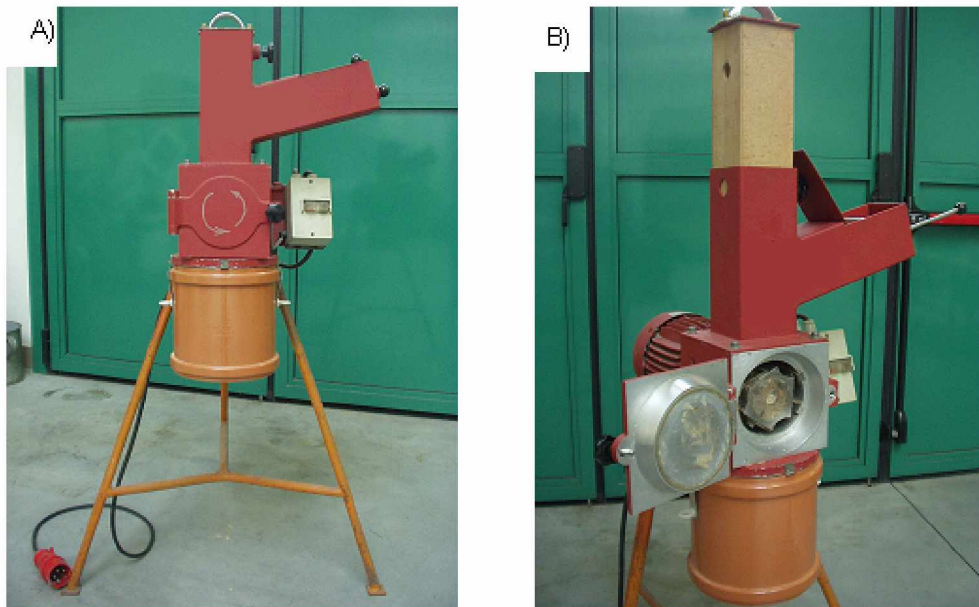
### 2.1 Técnicas de procesamiento

En este trabajo se utilizaron muestras provistas por la Universidad de Tecnología y Economía de Budapest, Hungría; por intermedio de un convenio existente con la Dra. Patricia Frontini. Las mismas se componían de HDPE con un 10, 20 y 30 % en peso de cáscara de maíz en crudo; 10, 20 y 30 % en peso de cáscara de maíz con un proceso de pulpado mecánico posterior, y 10, 20 y 30 % en peso de bagazo de caña de azúcar con el mismo proceso de pulpado. Además, cada una de las muestras contenía 5% de un agente compatibilizador. Para obtener su forma final, las mezclas citadas fueron moldeadas por inyección.

#### 2.1.1 Pulpado mecánico de las fibras

En algunos casos las fibras utilizadas para la conformación de los compuestos fueron sometidas previamente a un proceso de pulpado mecánico. En dicho proceso, las cáscaras de maíz y el bagazo fueron molidas mecánicamente, y posteriormente tamizadas a 0.5 mm. Este proceso fue realizado por un laboratorio alemán, utilizando una máquina de tipo Fritsch Pulversette type 15.103, como se muestra en la figura 2.1.

Figura 2.1: Equipo de pulpado mecánico



#### 2.1.2 Procesamiento de compuestos

Una vez obtenidas las mezclas, las muestras moldeadas se obtuvieron mediante un proceso de inyección. Los parámetros utilizados en dicho proceso se listan a continuación:

- Temperaturas (° C): 150/155/160/165/170
- Presión de inyección (bar): 850
- Velocidad de inyección (cm<sup>3</sup>/s): 80

Las muestras obtenidas presentaban forma prismática, y sus dimensiones eran de 1 cm. x 0.4 cm x 12 cm. aproximadamente.

## ***2.2 Técnicas de caracterización***

### **2.2.1 Análisis visual**

Se realizó una observación de las muestras, siguiendo la norma ASTM D 2562-94. En dicha norma se establecen los puntos y criterios a tener en cuenta para un análisis visual, sin la ayuda de magnificación. Los defectos observados se clasifican en tipo de defecto y nivel de aceptación, los cuales se listan a continuación:

Defectos analizados:

- Roturas: pedacitos rotos en puntas o en superficie.
- Fisuras: fisuras a través del espesor.
- Fisuras superficiales: fisuras que se extienden en la superficie de la pieza.
- Fracturas: ruptura del material sin una penetración completa.
- Burbujas de aire: aire atrapado en la muestra.
- Ampollas o granos: elevaciones en la superficie.
- Pit: pequeños agujeritos en la superficie.
- Porosidad: presencia visible de numerosos pits.
- Inclusiones: presencia de inclusiones de otro material.

Niveles de aceptación:

- Nivel I: no se observa la presencia de defectos en exceso.
- Nivel II: se observan más de un defecto importante por cada 25 cm<sup>2</sup> de superficie. La distancia mínima entre defectos debe ser de 5 cm.
- Nivel III: se observan más de dos defectos importantes por cada 12.5 cm<sup>2</sup> de superficie. La distancia mínima entre los defectos debe ser de 2.5 cm.
- Nivel IV: Cualquier defecto cuyo tamaño no esté especificado en los niveles anteriores (o caiga entre medio de ellos) y es considerado aceptable, deberá ser clasificado con este nivel.

Se debe tener en cuenta que para cada tipo de defecto analizado, su forma y dimensiones máximas están especificadas en la norma.

### 2.2.2 Densidad

La densidad volumétrica de una muestra es la relación entre su peso y el volumen que ésta ocupa. Para determinarla experimentalmente se cortaron muestras en forma geométrica simple (rectángulos), y se midieron sus lados con un calibre. Posteriormente se pesó la muestra, pudiéndose calcular la densidad (llamada densidad 1) como:

$$\rho = \frac{\text{masa (gr)}}{\text{volumen (cm}^3\text{)}} \quad (2.1)$$

Para una segunda medida (densidad 2) se utilizó un picnómetro de boca ancha de 25 ml, el cual se cierra con un tapón esmerilado provisto de un capilar, por donde se escurre el exceso de líquido. Para las mediciones se utilizó agua bidestilada, sometida a hervor por 15 minutos para la eliminación de posibles burbujas de aire. Se la dejó enfriar a temperatura ambiente, y llegada a los 15° C, se procedió a realizar las diferentes mediciones. La densidad fue calculada a partir de las siguientes fórmulas:

$$M_{H_2O} = e - w \quad (2.2)$$

$$M_{muestra} = p - w \quad (2.3)$$

$$M_{muestra+H_2O} = b - w \quad (2.4)$$

Donde:

w = masa del picnómetro seco

e = masa del picnómetro con agua destilada

p = masa del picnómetro con la muestra

b = masa de la muestra con densidad desconocida más el peso del picnómetro con agua.

Como el volumen de agua desplazada es igual al volumen de la muestra, es posible decir entonces que:

$$vol_{muestra} = \frac{(M_{H_2O} + M_{muestra}) - M_{muestra+H_2O}}{\rho_{H_2O}} \quad (2.5)$$

$$\rho_{muestra} = \frac{\text{masa}_{muestra} (gr)}{vol_{muestra} (cm^3)} \quad (2.6)$$

Finalmente, ambos resultados fueron comparados con aquellos obtenidos teóricamente con la regla de las mezclas, donde la densidad final del compuesto depende de la densidad particular de cada uno de los constituyentes, y de la fracción volumétrica. Las fórmulas utilizadas fueron las siguientes:

$$V_{fibra} = \left( \frac{W_{fibra}}{\rho_{fibra}} + \frac{(1-W_{fibra})}{\rho_{polietileno}} \right)^{-1} \cdot \frac{W_{fibra}}{\rho_{fibra}} \quad (2.7)$$

$$\rho_{compuesto} = \rho_{fibra} \cdot V_{fibra} + \rho_{polietileno} \cdot (1-V_{fibra}) \quad (2.8)$$

Donde:

$V_{fibra}$  = fracción volumétrica de las fibras en el compuesto.

$W_{fibra}$  = fracción en peso de las fibras en el compuesto.

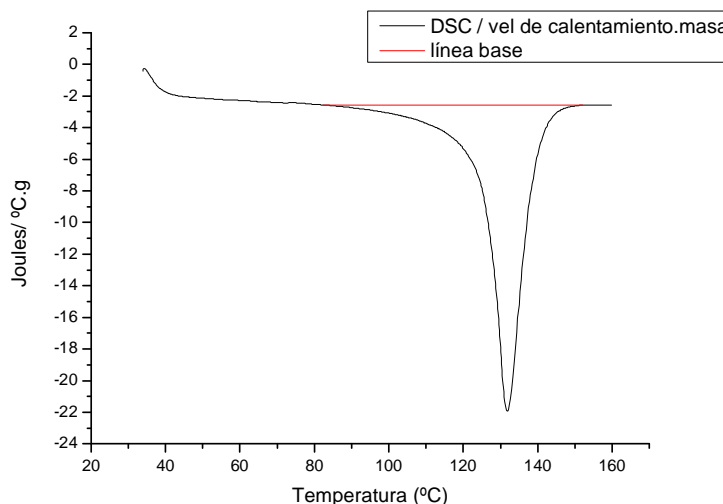
### 2.2.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se utiliza para caracterizar las transformaciones físicas (fusión, cristalización y transición vítrea) que ocurren en los materiales poliméricos al ir variando la temperatura.

La celda del equipo es un pequeño calorímetro, en donde se colocan la muestra a analizar y una cápsula de referencia vacía. Se procede variando la temperatura a una velocidad constante, y midiendo la diferencia de calor que fluye en la zona de la muestra y en la zona de referencia. A partir de los datos obtenidos puede medirse la liberación o absorción de calor de la muestra en función de la temperatura.

Se utilizó un analizador térmico Du Pont 990 con celda de presión Du Pont 910, llevando a cabo los ensayos en atmósfera de nitrógeno controlada. Los registros se obtuvieron a velocidad de calentamiento constante (10 °C/min), y se utilizaron cápsulas perforadas para permitir la salida de volátiles. Para el análisis de las curvas obtenidas se utilizó la norma ASTM D 3417-83, integrándose el área trazada por la curva en un intervalo constante de temperatura inicial y final, siendo el mismo para todas las muestras. Para esto se debió tomar un intervalo de trabajo para el cual, la línea base trazada se mantenga siempre horizontal (figura 2.2).

Figura 2.2: Curva DSC



Obtenidos de esta forma los valores de  $\Delta H_{\text{fusión}}$  se calcularon finalmente los porcentajes de cristalinidad, utilizándose la fórmula 2.9 para las muestras de HDPE, y la fórmula 2.10 para los compuestos que contenían fibras.

$$\% \text{ cristalinidad} = \frac{\Delta H_{\text{fusión}}}{\Delta H_{\text{teórico}}} \quad (2.9)$$

$$\% \text{ cristalinidad} = \frac{\Delta H_{\text{fusión}}}{(1 - W_{\text{fibra}}) \cdot \Delta H_{\text{teórico}}} \quad (2.10)$$

### 2.2.4 Absorción de agua

Se analizó la absorción de agua de las muestras siguiendo la norma ASTM D570-81, de manera de poder tener una idea de la hidrofiliidad del compuesto. Para esto inicialmente se secaron las muestras en estufa a 65°C hasta alcanzar peso constante, se enfriaron, y luego se mantuvieron en desecador. Conociendo el peso inicial, se sumergieron las muestras en agua destilada y se controló su peso durante las primeras 12 horas cada 2 horas, y luego cada 24 horas. Para esto se utilizaron tres réplicas de cada muestra, las cuales fueron secadas en el momento del pesado primero con tela de toalla (de manera de sacar la humedad más grosera), y luego con papel absorbente. Pasada la primera semana, las medidas comenzaron a realizarse más espaciadamente (2 veces por semana). Los cálculos fueron realizados de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$M \% \text{ agua} = \left( \frac{w_t - w_0}{w_0} \right) \cdot 100 \quad (2.11)$$

Donde  $w_t$  es el peso de la muestra para un tiempo  $t$  medido, y  $w_0$  es el peso inicial de la muestra.

A partir de los valores medidos del aumento de peso de las muestras, fue también posible obtener valores de las propiedades de difusión. La segunda ley de Fick es usada ampliamente para describir la absorción de humedad de varios materiales. Esta ley es aplicable a materiales homogéneos cuando no existe interacción química entre el agua absorbida y el material, y cuando no hay otro mecanismo de difusión. Definiendo entonces un coeficiente de difusión de agua efectivo ( $D_{\text{eff}}$ ), que tiene en cuenta los posibles efectos de capilaridad en las fibras o en la interfase y las posibles interacciones químicas, puede calcularse entonces experimentalmente un valor del coeficiente de difusión para las muestras, mediante la siguiente fórmula (V. Alvarez, A. Vázquez, 2003):

$$D_{\text{eff}} = \pi \cdot \left( \frac{h}{4M_{\text{max}}} \right)^2 \cdot \left( \frac{dM}{d\sqrt{t}} \right)^2 \quad (2.12)$$

Donde:

$h$  = espesor de la muestra

$M_{\max}$  = máxima absorción relativa de agua en equilibrio

$$\frac{dM}{d\sqrt{t}} = \text{pendiente inicial de la curva } M\% \text{ vs } t^{1/2}$$

Esta fórmula es únicamente válida cuando los efectos de borde pueden ser despreciados, es decir, cuando puede considerarse que existe difusión solo a través de las caras mayores de las probetas. Además, debe cumplirse que la concentración a la cual se expone el material sea constante.

### **2.2.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que forma una imagen de una región microscópica de la superficie de la muestra. Un haz de electrones de 5 a 10 nm de diámetro barre la superficie y la interacción del haz con la muestra produce una serie de fenómenos: dispersión o absorción de electrones, emisión de rayos X o luz visible. Cualquiera de estas señales puede ser medida continuamente por métodos adecuados y permite reconstruir electrónicamente la imagen de la superficie de la muestra.

Las microscopías se realizaron en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Universidad Nacional de Mar del Plata. Se observaron las superficies de fractura por impacto de las probetas para diferentes tiempos de exposición al agua, tanto para los materiales compuestos como para la matriz. Las muestras fueron previamente cubiertas con oro/paladio (metalización).

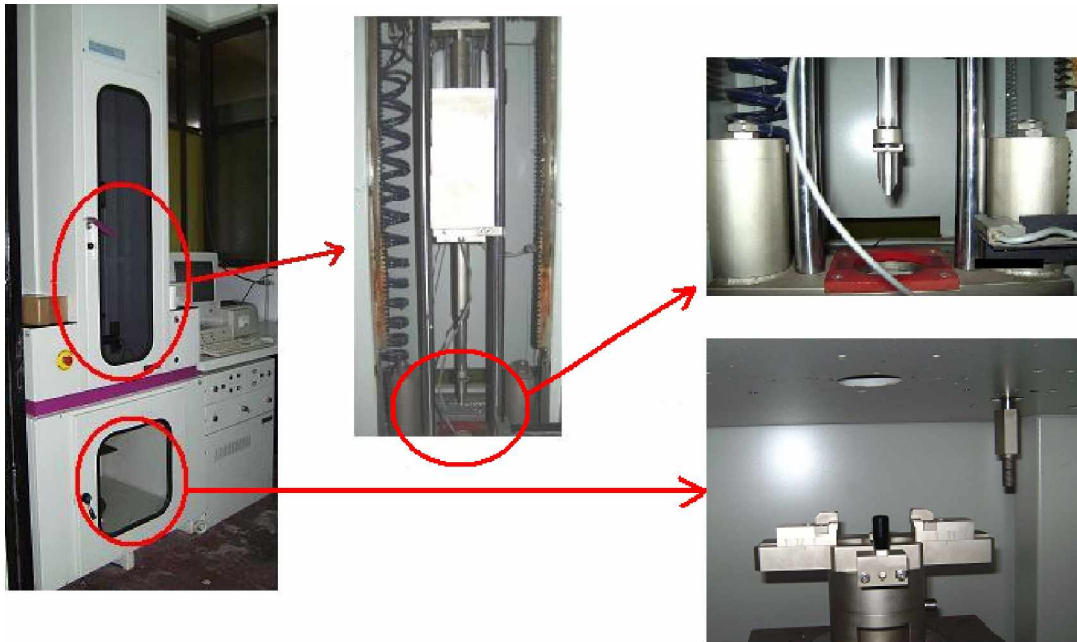
### **2.3 Ensayos mecánicos: Impacto**

Entre las sollicitaciones a las que están sometidas las piezas estructurales, el impacto es un comportamiento clave, ya que este tipo de sollicitación es muy severa y frecuentemente provoca la rotura del material. La técnica de impacto Charpy se utiliza para conocer el comportamiento mecánico de los materiales, cuando se encuentran expuestos a condiciones extremas de servicio.

En este trabajo se evaluó el comportamiento en impacto de los distintos materiales, utilizando una máquina de impacto instrumentado tipo “falling weight” (fractovis Gravity Drop CEAST 6789), como se observa en la figura 2.3.

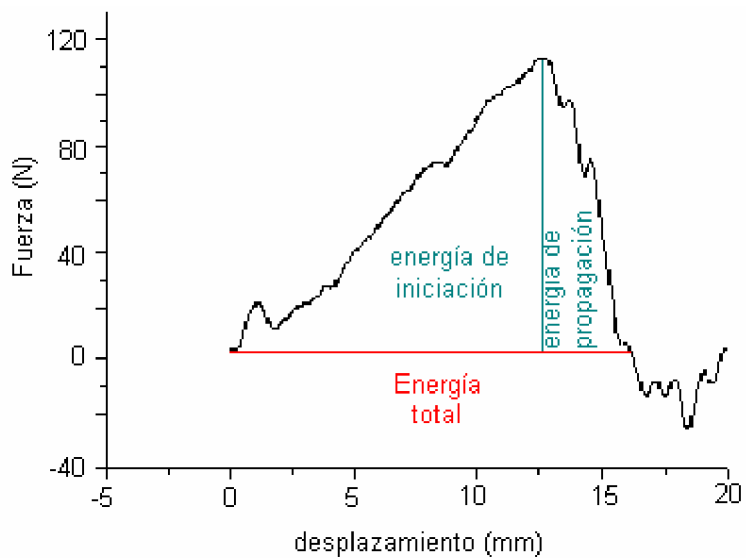


Figura 2.3: Fractovis Gravity Drop



Este tipo de equipo instrumentado permite seguir la historia completa del contacto entre el impactador y la pieza, tomando registro de la velocidad de impacto y la fuerza para cada tiempo. De esta manera es posible calcular la energía absorbida mediante los valores de fuerza, tiempo y velocidad registrados. En la figura 2.4 puede observarse un fractograma típico, donde se encuentra graficado fuerza vs desplazamiento.

Figura 2.4: Fuerza vs. Desplazamiento



Integrando esta curva para diferentes límites, es posible calcular los valores de energía utilizada para romper la muestra:

- integrando la curva hasta el pico más alto, es posible conocer la energía necesaria para la iniciación de la fisura:

$$E_{iniciación} = \int_{inicio}^{1^{er} \text{ pico}} F \cdot dx \quad (2.13)$$

- Integrando desde dicho punto hasta el final, es posible conocer la energía requerida para la propagación de la misma:

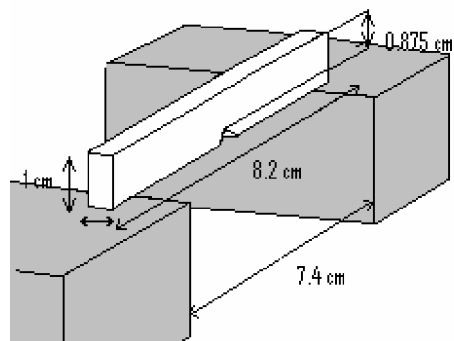
$$E_{propagación} = \int_{1^{er} \text{ pico}}^{final} F \cdot dx \quad (2.14)$$

- Sumando estos dos valores (integrando la curva en su totalidad), es posible conocer la energía total requerida para romper la muestra:

$$E_t = E_{iniciación} + E_{propagación} = \int_{inicio}^{final} F \cdot dx \quad (2.15)$$

Los ensayos de las muestras se realizaron a temperatura ambiente, y la energía de impacto utilizada fue de 14.3 joules (velocidad de impacto = 1 m/s; masa = 28.6 Kg.) para lograr la rotura del material. Los gráficos fuerza-tiempo se registraron durante 20 mseg, y se ensayaron tres probetas rectangulares por cada muestra, con una distancia entre apoyos de 7.4 cm., y una entalla del 12,5 % del ancho de la muestra (figura 2.5).

Figura 2.5: Esquema de la probeta utilizada

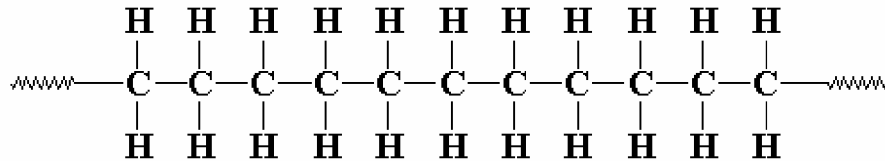


## Capítulo 3: Materiales

### 3.1 Matriz termoplástica: polietileno de alta densidad (HDPE)

El Polietileno (PE) es un polímero que pertenece al grupo de las poliolefinas, proveniente de los alquenos (hidrocarburos con dobles enlaces). Son polímeros de alto peso molecular, y presentan una baja reactividad debido a que están formados por hidrocarburos saturados (figura 3.1). Sus macromoléculas no se encuentran unidas entre sí químicamente, excepto en los productos reticulados. Actualmente es el plástico de uso más común en el mundo, destacándose en el sector de envase y empaque, el de la industria eléctrica y en el sector automotriz. Dado su bajo precio y alta conformabilidad, es considerado el commodity número uno.

Figura 3.1: representación del polietileno



Los polietilenos se clasifican principalmente en base a su densidad (de acuerdo al código ASTM) como:

- Polietileno de Baja Densidad (PEBD o LDPE)
- Polietileno Lineal de Baja Densidad (PELBD o LLDPE)
- Polietileno de Alta Densidad (PEAD o HDPE)
- Polietileno de Alta Densidad Alto Peso Molecular (HMW-HDPE)
- Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE)

Si la densidad del polietileno aumenta, aumentan también propiedades como la rigidez, dureza, resistencia a la tracción, resistencia a la abrasión, resistencia química, punto de reblandecimiento e impacto a bajas temperaturas. Sin embargo, este aumento significa una disminución en otras propiedades como el brillo, resistencia al rasgado y la elongación. En especial, el polietileno de alta densidad (HDPE) es de fácil procesamiento, y presenta mejores propiedades mecánicas que el LDPE y el LLDPE ("Enciclopedia del Plástico 2000").

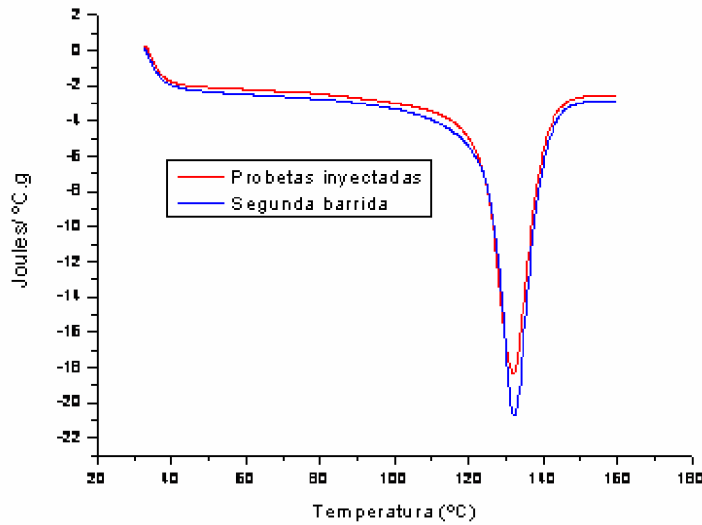
Las muestras utilizadas en este trabajo fueron provistas por la Universidad de Tecnología y Economía de Budapest, Hungría, y el polietileno utilizado fue el HDPE comercial tipo Eraclene MQ70, provisto por Polimeri Europa. Según su ficha técnica, este polietileno se vende en forma de pellets, y presenta un índice de fluidez de 11 g/10 min. (190° C, 2,16 Kg.), una densidad de 0.9502 g/cm<sup>3</sup> y una temperatura de fusión de 134° C. En la tabla 3.1 se resumen las propiedades halladas tomando muestras del HDPE de las probetas ya inyectadas, siguiendo las técnicas detalladas en el capítulo 2. En ella pueden observarse dos valores de  $\Delta H_{\text{fusión}}$  y dos valores de porcentaje de cristalinidad, correspondiendo los valores número uno a las probetas inyectadas recibidas (sin borrar la historia térmica), y los número dos al segundo barrido sin influencia de las condiciones previas de conformado de la pieza. En la figura 3.2 se observan graficados ambos barridos.

Tabla 3.1: propiedades medidas del HDPE

propiedad	valor
Densidad 1 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$0.96 \pm 0.01$
Densidad 2 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$0.954 \pm 0.001$
$\Delta H_{\text{fusión 1}}$ (J/g) –probetas inyectadas-	$207 \pm 8$
$\Delta H_{\text{fusión 2}}$ (J/g) -segunda barrida-	$216 \pm 6$
% de cristalinidad 1 ( $\Delta H_{100\% \text{ cris}}=293 \text{ J/g}$ ) *	$71 \pm 3$
% de cristalinidad 2 ( $\Delta H_{100\% \text{ cris}}=293 \text{ J/g}$ ) *	$74 \pm 2$
Temp. Fusión ( $^{\circ}\text{C}$ )	$132 \pm 1$

\*(B. Wunderlich, 1980).

Figura 3.2: Gráficos DSC



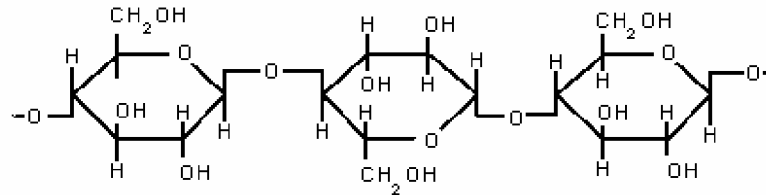
De estos valores puede inferirse que existe una disminución en el porcentaje de cristalinidad del HDPE debido al proceso de moldeado, en comparación con el valor obtenido habiéndole borrado la historia térmica. Esto se debe principalmente a la mayor velocidad de enfriamiento que sufre el material luego de ser inyectado al molde, en comparación con la menor velocidad de enfriamiento lograda en el DSC. Además, existe una diferencia poco significativa en los valores de temperatura de fusión y densidad, en comparación con los valores encontrados en la ficha técnica obtenida por el proveedor.

### 3.2 Refuerzo

En este trabajo se utilizaron como refuerzos fibras vegetales provenientes de desechos agrícolas. Este tipo de fibras son lignocelulósicas en naturaleza, siendo sus principales componentes la celulosa, la hemicelulosa y la lignina. Sin embargo, la composición química que presentan este tipo de fibras varía considerablemente de acuerdo al órgano de la planta del cual provienen (tallo, hoja, semilla, etc.); así como también de la maduración de la planta (el porcentaje de celulosa y lignina aumenta con la maduración, y lo contrario ocurre con la hemicelulosa).

La celulosa es un polisacárido lineal, de alto peso molecular, constituido por la unión de entre 300 y 15.000 unidades de glucosa. Dado que su estructura química (figura 3.3) contiene grupos oxhidrilos, presenta una gran afinidad por las moléculas de agua (naturaleza hidrofílica). Su función primordial en las plantas es estructural.

Figura 3.3: Estructura química de la celulosa



La hemicelulosa es un grupo muy amplio de polisacáridos formados por la unión de diferentes unidades de monosacáridos, aunque no forman cadenas tan largas como la celulosa. Al igual que ésta, presenta gran afinidad por el agua, y cumple también una función estructural.

La lignina es una sustancia polimérica amorfa de naturaleza fenólica, segunda en abundancia en la naturaleza. No posee un patrón estructural periódico regular, y dada su estructura tridimensional que involucra uniones C-C, es resistente a la biodegradación. Su función principal en las fibras vegetales es también estructural, proporcionando rigidez a la pared celular y, al resistir el ataque de los microorganismos, impide la penetración de las enzimas destructivas en la pared celular.

En este trabajo se utilizan como refuerzo fibras vegetales provenientes de la caña de azúcar y de la producción de maíz. En el primer caso la fibra utilizada fue el bagazo, producto residual en el proceso de obtención del azúcar, generalmente incinerado en la planta azucarera. En el segundo caso la fibra utilizada fue la cáscara o pericarpio de maíz, que se obtiene como residuo en la producción de harinas y aceites. En este caso también, la fibra vegetal obtenida como residuo suele incinerarse.

### 3.2.1 Bagazo de caña de azúcar

La caña de azúcar es una planta alta y delgada, cultivada en Argentina principalmente en las provincias de Tucumán, Salta y Jujuy. El tronco de la caña de azúcar está compuesto por una parte sólida y una parte líquida, la cual contiene agua y sacarosa entre otras sustancias. En la tabla 3.2 se pueden observar los componentes químicos más importantes de la caña:

Tabla 3.2: Composición química de la caña de azúcar

Componente químico	Bagazo de caña de azúcar
Fibras	8-14 %
Sólidos solubles	12-23 %
Azúcares (sacarosa, glucosa y fructosa)	11-18 %
Agua	65-75 %

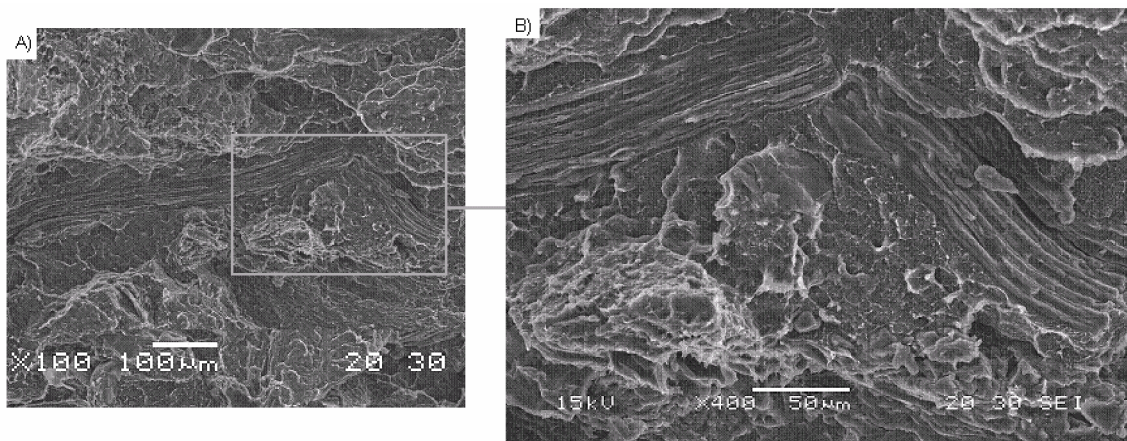
El bagazo es el residuo del proceso de fabricación de azúcar a partir de la caña, siendo aproximadamente el 28% del peso total de la caña que ingresa. Es el remanente de los tallos después de ser extraído el jugo azucarado que éstos contienen, mediante un

proceso de molienda. Al igual que la cáscara de maíz, el bagazo es una fibra lignocelulósica cuyas proporciones de celulosa (41-44 %), hemicelulosa (25-27 %) y lignina (20-22 %) son los compuestos de mayor relevancia en su composición.

El uso tradicional y más difundido del bagazo, es la producción de vapor mediante su combustión en las calderas del propio centro azucarero. Sin embargo, su producción es tan elevada, que supera la demanda energética necesaria para la producción del azúcar. Este hecho deja en evidencia la existencia de un remanente que podría ser utilizado en múltiples usos, desde conversión de energía eléctrica hasta la producción de variados artículos de consumo (R. S. Rivacoba, R. B. Morin, 2005).

En la figura 3.4 se muestra una micrografía de las fibras de bagazo en la matriz de polietileno. En ella puede observarse la estructura fibrilar de las fibras, donde su longitud se muestra mucho mayor que su diámetro.

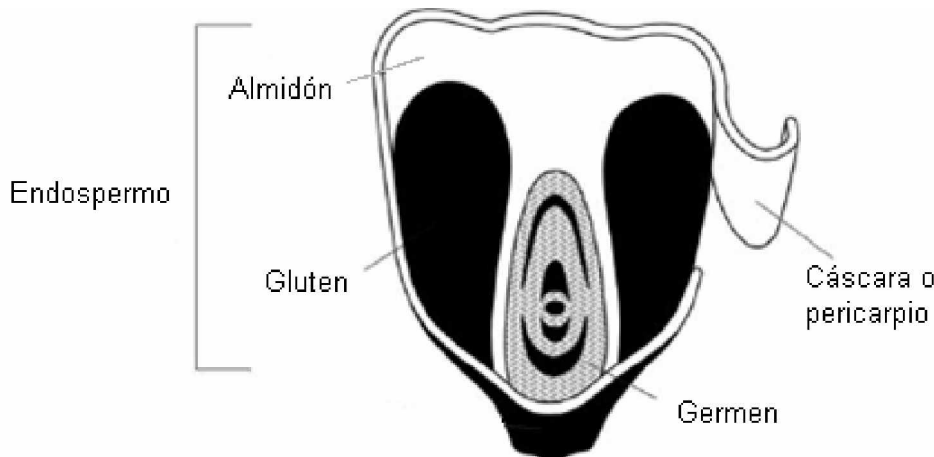
Figura 3.4: Micrografías de HDPE-30% bagazo pulpado, con un aumento de 100x (A) y 400x (B)



### **3.2.2 Cáscara de maíz (pericarpio)**

El grano de maíz es un fruto compuesto de una cáscara o pericarpio muy delgado (en inglés, hull), que encierra a una sola semilla. Ésta a su vez, encierra al germen y al endospermo; formando los tres, la semilla de maíz (figura 3.5) (N. W. Desrosier, 1998).

Figura 3.5: Esquema del grano de maíz



Las partes principales del grano de maíz difieren considerablemente en su composición química. En particular, la cáscara o pericarpio se caracteriza por un elevado contenido de fibra, aproximadamente el 87 %, la que a su vez está formada fundamentalmente por celulosa (23 %), hemicelulosa (67 %) y lignina (0,1%). Su composición exacta se muestra en la tabla 3.3 (Colección FAO, 1993).

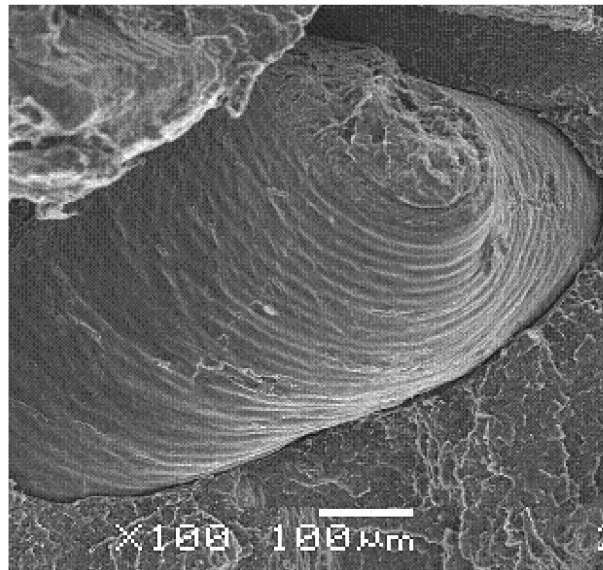
Tabla 3.3: Composición química del pericarpio

Componente químico	Pericarpio
Proteínas	3,7 %
Extracto etéreo	1,0 %
Fibra	86,7 %
Cenizas	0,8 %
Almidón	7,3 %
Azúcar	0,34 %

La cáscara de maíz o pericarpio se obtiene como desecho en la producción de las harinas y aceites de maíz, obteniéndose luego de la separación del germen y el posterior paso por el molino (N. W. Desrosier, 1998). Este desecho se produce en gran cantidad, ya que el pericarpio representa entre el 6 y el 11 % del grano de maíz, y dada su escasa utilidad, se lo suele incinerar.

En la figura 3.6 se muestra una micrografía de la cara externa de la cáscara de maíz, en la matriz de polietileno. En ella puede observarse la estructura estriada de la cáscara, así como también su tendencia a mantener su condición envolvente natural.

Figura 3.6: Micrografía de la cáscara de maíz (100x)



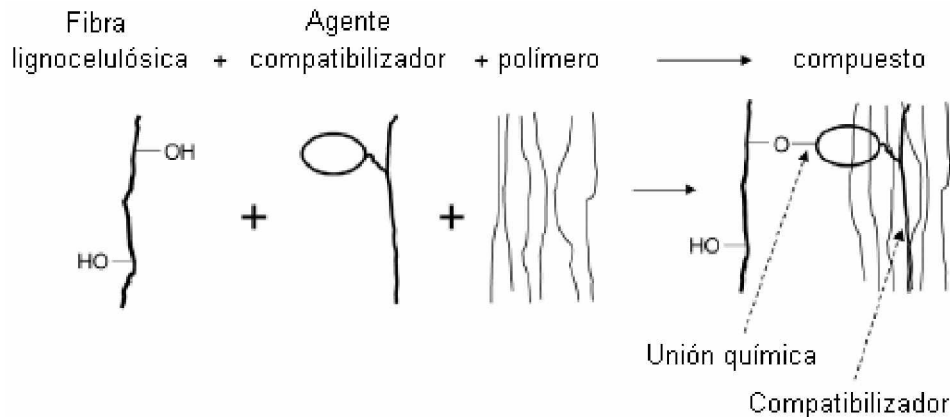


### 3.3 Agente Compatibilizador

El polietileno es un polímero no polar, químicamente inerte, que no interactúa con la mayoría de los demás materiales. Este comportamiento lo posiciona en ventaja para muchas y diferentes aplicaciones, pero se constituye como desventaja en el momento de utilizarlo como matriz en materiales compuestos. En el caso específico de las fibras vegetales, la naturaleza hidrofóbica del HDPE, y la hidrofílica de los compuestos que constituyen la estructura de la cáscara de maíz y el bagazo, hace nula la interacción entre la matriz y el refuerzo. Este inconveniente puede resolverse utilizando “agentes compatibilizadores”. Estos agentes cumplen la función de establecer un medio para que se produzca la transferencia de carga desde la matriz hacia las fibras, mejorando de esta forma las propiedades mecánicas del compuesto (H. Kim y colaboradores, 2007).

Un agente compatibilizador típico consiste en un copolímero de polietileno o polipropileno injertado con un monómero polar y reactivo, como por ejemplo anhídrido maleico. De esta forma, la cadena polimérica puede formar entrecruzamientos físicos con la matriz, mientras que las unidades de anhídrido maleico pueden reaccionar con los grupos oxhidrilos presentes en los constituyentes de las fibras orgánicas. En la figura 3.7 puede observarse un esquema de la función compatibilizadora del agente agregado (H. Yang y colaboradores, 2006):

Figura 3.7: Función del agente compatibilizador en el compuesto



En este trabajo se utilizó como agente compatibilizador un polietileno de baja densidad (LDPE) injertado con anhídrido maleico, cuyo nombre comercial es ICONA TSPE 1112 GALL. Éste, fue provisto por la empresa Alemana Kometra, y en su ficha técnica puede observarse un valor de melt index de 1 g/10 min (190° C, 2.16 Kg). (www.kometra.es). La cantidad utilizada para estos compuestos fue un 5% en peso para cada una de las muestras.



## Capítulo 4: Resultados y Discusión

### 4.1 Análisis visual

Inicialmente se realizó un análisis visual de las muestras, con los criterios establecidos en el capítulo 2. Este análisis se realizó a los cero y a los 100 días de la inmersión en agua de las muestras. Los resultados obtenidos se observan en las tablas 4.1 y 4.2, para los compuestos con bagazo y cáscara de maíz respectivamente. Para las muestras con cáscara de maíz pulpado se observaron los mismos niveles que para su par sin pulpar (tabla 4.2), aunque el número de ampollas encontradas fue levemente menor.

Tabla 4.1: Análisis visual: Bagazo

Defectos analizados	10%		20%		30%	
	Cero días	100 días	Cero días	80 días	Cero días	100 días
Roturas	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I
Fisuras	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I
Fisuras superficiales	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I
Fracturas	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I
Burbujas de aire	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I
Ampollas o granos	Nivel I	Nivel II	Nivel I	Nivel III	Nivel I	Nivel III
Pit	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I
Porosidad	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I
Inclusiones	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I

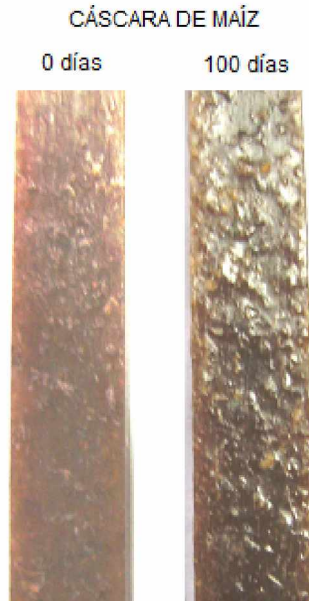
Tabla 4.2: Análisis visual: Cáscara de maíz sin pulpar

Defectos analizados	10%		20%		30%	
	Cero días	100 días	Cero días	80 días	Cero días	100 días
Roturas	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I
Fisuras	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I
Fisuras superficiales	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I
Fracturas	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I
Burbujas de aire	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I
Ampollas o granos	Nivel I	Nivel III	Nivel I	Nivel IV	Nivel I	Nivel IV
Pit	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I
Porosidad	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I
Inclusiones	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I	Nivel I

Dados estos resultados puede decirse que las muestras presentaban muy buena calidad, sin observarse burbujas de aire superficiales o porosidad antes y después de la

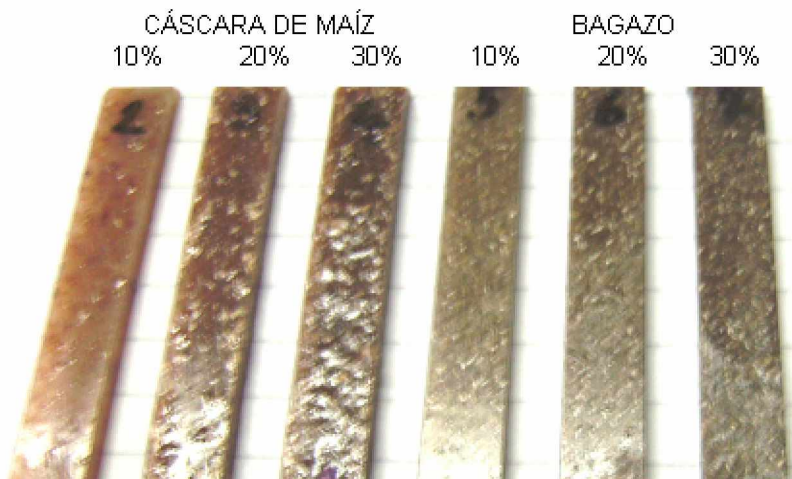
inmersión. Además, no se encontraron inclusiones de ningún tipo ni presencia de picado. Sin embargo, pudo notarse que la exposición al agua afectó la rugosidad de las muestras, encontrándose ampollas y/o granos superficiales en aquellas que se sumergieron durante largos periodos. En la figura 4.1 puede verse una comparación entre las muestras con 30% de cáscara de maíz sin pulpar a cero y 100 días de inmersión. En ella puede notarse la diferencia en la rugosidad superficial de una y otra muestra.

Figura 4.1: comparación de las muestras con cáscara de maíz a cero y 100 días de inmersión



Otro factor a resaltar es que para todos los casos, el efecto de la generación de las ampollas y granos superficiales en las muestras presentaba una mayor densidad cuanto mayor era el porcentaje de refuerzo que éstas contenían. Además, pudo observarse que esta tendencia era más importante para las que contenían cáscara de maíz (pulpado y sin pulpar, aunque principalmente para el segundo) en comparación con aquellas que contenían bagazo, como se muestra en la figura 4.2.

Figura 4.2: comparación visual de la superficie de las muestras con cáscara de maíz sin pulpar y bagazo pulpado para 100 días de inmersión.



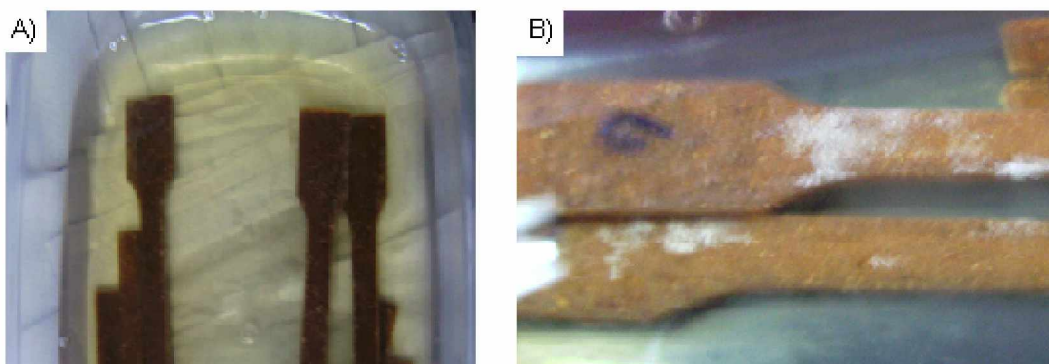
Estas observaciones pueden ser justificadas considerando la estructura química de ambos tipos de fibras. Al presentar características hidrofílicas, la celulosa y la hemicelulosa retienen las moléculas de agua, aumentando el volumen de la fibra y generando el tipo de imperfecciones observada. La mayor densidad de ampollas encontrada en el caso de la cáscara de maíz, puede entenderse entonces por el mayor porcentaje de celulosa y hemicelulosa presente en su estructura, en comparación con el que presentan las fibras de bagazo (tabla 4.3). Además, como puede observarse en la tabla 4.3, este último refuerzo presenta también en su estructura un alto porcentaje de lignina, cuya característica hidrofóbica puede influir en la cantidad de agua retenida por el bagazo.

Tabla 4.3: composición de las fibras

	cáscara de maíz	Bagazo
celulosa	23 %	41-44 %
hemicelulosa	67 %	25-27 %
lignina	0.1 %	20-22 %

Además de las observaciones anteriores, otro factor que se pudo analizar fue la descomposición que presentaban las muestras a los 100 días de inmersión. Se observó que para aquellas muestras que contenían cáscara de maíz el refuerzo comenzó a degradarse, enturbiando el agua y generando olores. Incluso, para aquellas muestras con 30% de cáscara pulpado y sin pulpar (y para los híbridos entre ambas), se pudo observar la proliferación de hongos en la superficie de alguna de las muestras. En la figura 4.3 puede observarse el color del agua, así como también un hongo blanco formado sobre una probeta de tracción.

Figura 4.3: A) Agua enturbiada por las probetas; B) hongos generados sobre la superficie de algunas muestras con cáscara de maíz



En cambio, para las muestras que contenían al bagazo como refuerzo no se encontraron hongos, y se observó únicamente un leve enturbiamiento del agua (no hubo presencia de olores).

Para aquellas muestras híbridas entre el bagazo y la cáscara de maíz (ya sea pulpado o sin pulpar), el agua se presentó más turbia conforme mayor era el porcentaje de cáscara.

Las diferentes velocidades de descomposición observadas pueden explicarse también a partir de las distintas composiciones químicas que presentan ambos tipos de

refuerzos. Los porcentajes relativos de celulosa, hemicelulosa y lignina de las fibras marcan la rapidez de su degradación, siendo menor cuanto mayor es el porcentaje de lignina y menor los de celulosa y hemicelulosa (Crawford 1981). A diferencia de los otros dos componentes, la lignina presenta una estructura que la hace difícil de hidrolizar y hace que sus mecanismos de degradación por enzimas sean más complejos, principalmente por el menor número de organismos que pueden realizarlo (C. Hartig, L. Orbeehr, 1993).

## 4.2 Densidad

### 4.2.1 Compuestos HDPE-Bagazo

Los valores de densidad obtenidos para los compuestos con fibra de bagazo de caña de azúcar fueron calculados por los dos métodos distintos expuestos en el capítulo dos. Estos valores fueron comparados no solo entre ellos, sino también con los obtenidos por la regla de las mezclas (tabla 4.4).

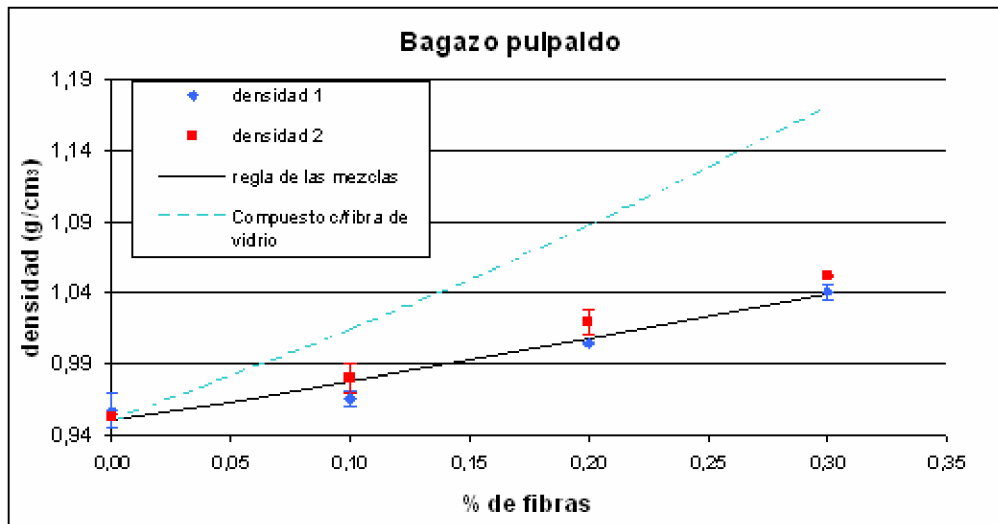
Tabla 4.4: Densidad HDPE-bagazo

% de fibra	densidad 1 (g/cm <sup>3</sup> )	densidad 2 (g/cm <sup>3</sup> )	regla de las mezclas * (g/cm <sup>3</sup> )
0	0,96 ± 0.01	0,954± 0.001	0,950
10%	0,97± 0.01	0,980± 0.010	0,978
20%	1,01± 0.01	1,020± 0.008	1,008
30%	1,04± 0.01	1,053± 0.001	1,039

\*Densidad del bagazo: 1.33 g/cm<sup>3</sup> (C. N. Zárate y colaboradores, 2002)

Como puede observarse, a medida que aumenta el porcentaje de fibra en el compuesto, mayor es la densidad del mismo para ambas mediciones. Sin embargo, este aumento no es elevado, y la densidad del material se mantiene en valores bajos. En la figura 4.4 pueden observarse graficados los valores anteriores, junto a aquellos que tendría un compuesto de HDPE-fibra de vidrio tipo E (2.55 g/cm<sup>3</sup>), calculados por la regla de las mezclas.

Figura 4.4: Densidad HDPE-bagazo



Puede decirse entonces que los valores de densidades hallados por ambos métodos cumplen bien con aquellos obtenidos por la regla de las mezclas, siendo mejores a bajos porcentajes los obtenidos por pícnometría, y a altos porcentajes los obtenidos por el otro método. Además, puede observarse que para todas las concentraciones de fibras, las densidades de los compuestos con refuerzo de bagazo son marcadamente menores a las obtenidas para los compuestos con fibra de vidrio tipo E.

**4.2.2 Compuesto HDPE-cáscara de maíz**

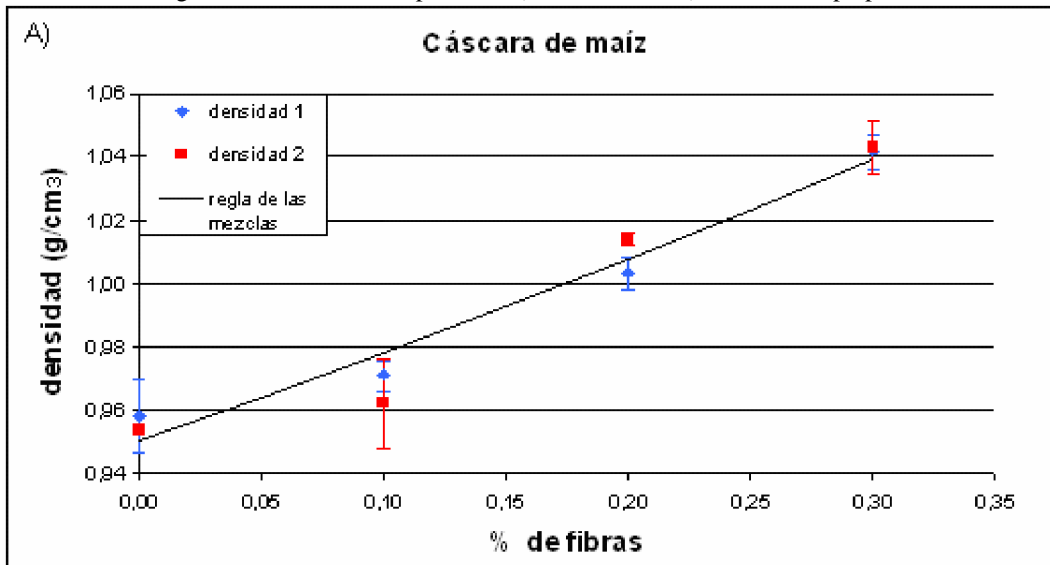
El refuerzo utilizado en estos materiales se presentaba de dos formas distintas: pulpado y sin pulpar. Los valores hallados se encuentran en la tabla 4.5, junto a aquellos obtenidos por la regla de las mezclas. Como puede observarse, al igual que para los compuestos reforzados con bagazo, la densidad también aumenta conforme aumenta el porcentaje de refuerzo.

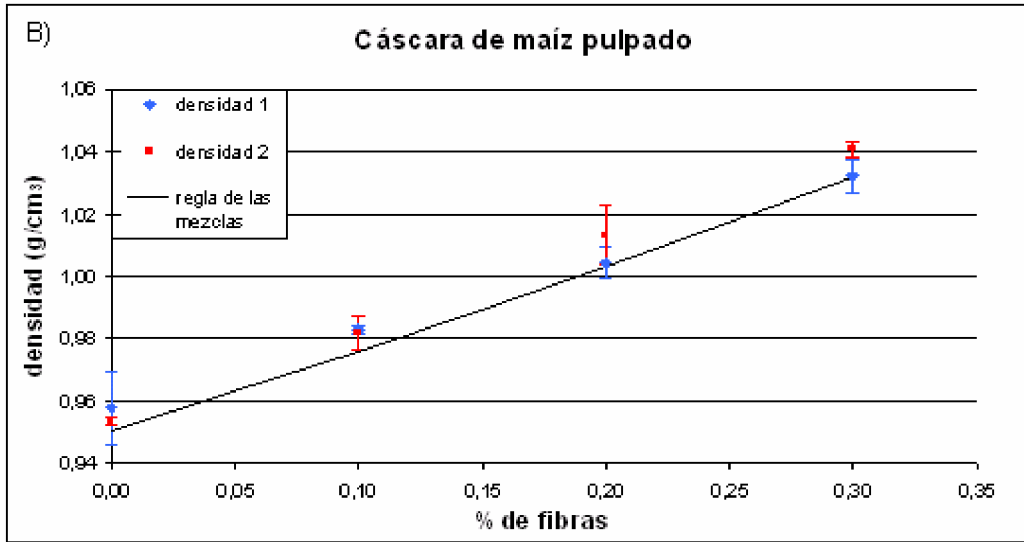
Tabla 4.5: Densidad compuestos HDPE-maíz; HDPE-maíz pulpado

% de fibra	sin pulpar		pulpado		regla de las mezclas (g/cm <sup>3</sup> )
	densidad 1 (g/cm <sup>3</sup> )	densidad 2 (g/cm <sup>3</sup> )	densidad 1 (g/cm <sup>3</sup> )	densidad 2 (g/cm <sup>3</sup> )	
0	0,96 ± 0.01	0,954 ± 0.001	0,96 ± 0.01	0,954± 0.001	0,950
10%	0,97 ± 0.01	0,960 ± 0.010	0,98 ± 0.01	0,982± 0.006	0,976
20%	1,00 ± 0.01	1,014 ± 0.002	1,00 ± 0.01	1,010 ± 0.010	1,003
30%	1,04 ± 0.01	1,043 ± 0.009	1,03 ± 0.01	1,041± 0.003	1,032

En este caso, el valor de la densidad de la cáscara de maíz utilizado fue el valor promedio de todos los diferentes tipos de maíz entero existentes, (1,29 g/cm<sup>3</sup>; A. C. Billeb, 2001), ya que el requerido no se encontró en bibliografía. Esto introdujo un error a tener en cuenta en los valores teóricos calculados por la regla de las mezclas. En las figuras 4.5 A y B se observan graficados los valores de la tabla 4.4.

Figura 4.5: Densidad compuestos: A) HDPE-maíz; B) HDPE-maíz pulpado

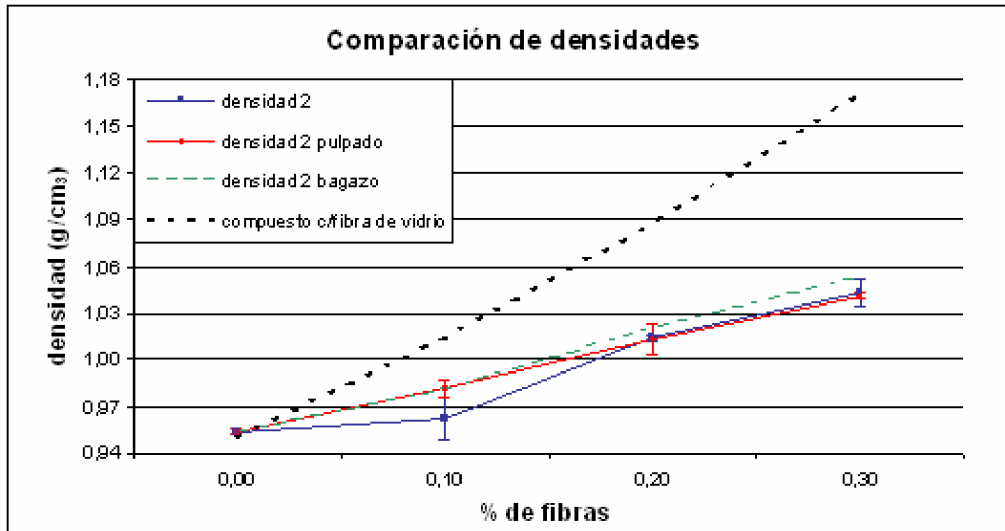




Puede observarse en estos gráficos que las densidades obtenidas son aproximadamente iguales para ambos tipos de muestras, lo que indicaría una buena homogeneidad del refuerzo tratado mecánicamente y sin tratar. Además, aún con el error que trae la utilización de la densidad del maíz para la cáscara de maíz, en ambos casos la regla de las mezclas ajusta bastante bien a los valores obtenidos.

En la figura 4.6 fueron graficadas nuevamente las densidades obtenidas por picnometría para los materiales con cáscara de maíz como refuerzo, junto a aquellos que tendría un compuesto de HDPE-fibra de vidrio tipo E, y junto a los valores de la densidad 2 de los compuestos HDPE-bagazo.

Figura 4.6: Densidad de los compuestos con refuerzo de cáscara de maíz



De este gráfico puede decirse que, al igual que para el bagazo, los compuestos con cáscara de maíz como refuerzo presentan una densidad considerablemente menor a los materiales con fibra de vidrio. Además, puede decirse que en el caso de la cáscara de maíz, la densidad final obtenida es aún algo menor que para el caso de los compuestos reforzados con bagazo.

### 4.2.3 Compuestos híbridos

En este caso se midió la densidad de los compuestos con diferentes combinaciones porcentuales de bagazo pulpado, cáscara de maíz y cáscara de maíz pulpado. Las muestras trabajadas fueron las siguientes:

- 10% cáscara de maíz-20% bagazo pulpado
- 20% cáscara de maíz-10% bagazo pulpado
- 10% cáscara de maíz pulpado-20% bagazo pulpado
- 20% cáscara de maíz pulpado-10% bagazo pulpado
- 10% cáscara de maíz-20% cáscara de maíz pulpado
- 20% cáscara de maíz-10% cáscara de maíz pulpado
- 10% cáscara de maíz-10% bagazo pulpado-10% cáscara de maíz pulpado

En la tabla 4.6 se observan los valores obtenidos para las dos mediciones de densidad, graficados en la figura 4.7 junto a los calculados por la regla de las mezclas. Además, se anexaron a la tabla aquellos valores medidos para los compuestos con 30% de bagazo, 30% de cáscara de maíz y 30% de cáscara de maíz pulpado, de manera de poder compararlos con aquellos medidos para los compuestos.

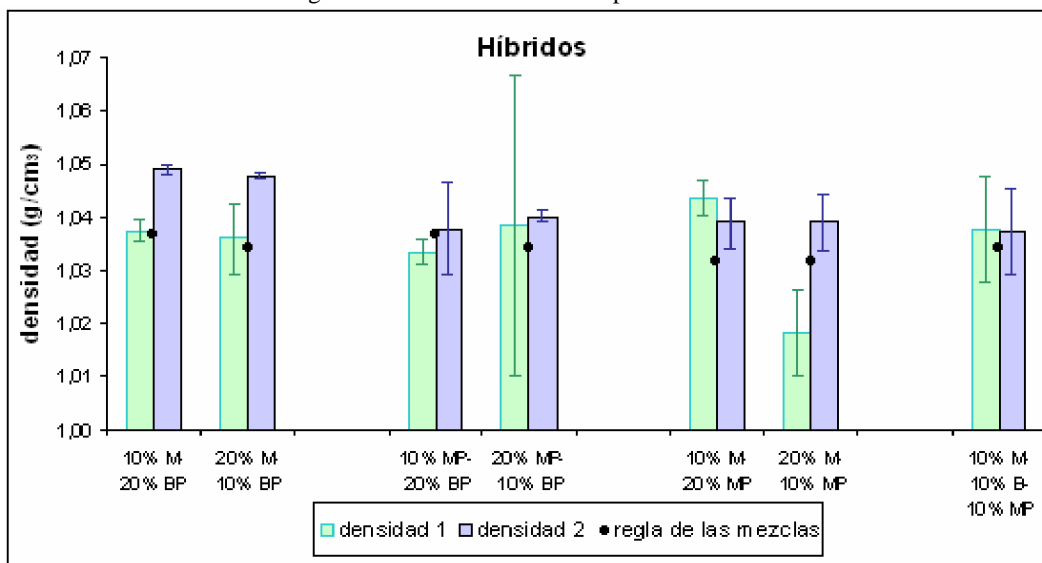
Tabla 4.6: densidad de los compuestos híbridos

Muestra	Densidad 1 (g/cm <sub>3</sub> )	Densidad 2 (g/cm <sub>3</sub> )
30% M	1,04 ± 0.01	1,043 ± 0.009
30% B	1,04 ± 0.01	1,052 ± 0.001
30% MP	1,03 ± 0.01	1,041 ± 0.003
10% M-20% BP	1,04 ± 0.01	1,049 ± 0.001
20% M-10% BP	1,04 ± 0.01	1,048 ± 0.001
10% MP-20% BP	1,02 ± 0.03	1,039 ± 0.001
20% MP-10% BP	1,04 ± 0.01	1,039 ± 0.008
10% M-20% MP	1,04 ± 0.01	1,040 ± 0.005
20% M-10% MP	1,03 ± 0.01	1,038 ± 0.005

De esta tabla puede notarse que para el caso de la densidad medida por picnometría el agregado de cáscara de maíz a los compuestos de bagazo disminuye su densidad; mientras que el agregado de bagazo a los compuestos con cáscara de maíz no la altera significativamente en el caso del refuerzo pulpado, pero si lo hace en el caso del no pulpado.

En el gráfico 4.7 es posible observar que para el caso de los compuestos híbridos cáscara de maíz-bagazo, los valores obtenidos por el primer método se ajustan mejor a los calculados por la regla de las mezclas, en comparación con los medidos por picnometría. Lo contrario ocurre con los híbridos cáscara de maíz pulpado-bagazo y cáscara de maíz-cáscara de maíz pulpado, mientras que para el compuesto con 10% de cada tipo de fibra ambos métodos ajustan bien.

Figura 4.7: Densidad de los compuestos híbridos



Debe tenerse en cuenta que algunos de los valores medidos presentan errores importantes, los cuales pueden deberse principalmente a las fuentes de error expuestas en la tabla 4.7.

Tabla 4.7: fuentes de error en las mediciones de densidad

Densidad 1 (mediciones)	Densidad 2 (picnometría)
las dimensiones de la muestra pueden no ser exactas y/o parejas	burbujas de aire en el agua, dentro del picnómetro
irregularidades en las superficies, no tenidas en cuenta por este método	mal secado del picnómetro antes del pesado
errores sistemáticos en las mediciones de las dimensiones y el peso	errores sistemáticos en las mediciones del peso

Debido a esto, existen valores medidos por ambos métodos que difieren mucho uno del otro, o presentan alta dispersión. Estos son los casos de los valores encontrados para los híbridos 20%MP-10%BP y 20%M-10%MP obtenidos por el método 1, donde en el primer caso el valor final se encuentra cercano al calculado por la regla de las mezclas, aunque la dispersión encontrada es elevada; y el segundo caso donde el valor encontrado es chico en comparación con el teórico y el calculado por picnometría.

### 4.3 Calorimetría

Se realizaron corridas de DSC para muestras con 20% de cáscara de maíz, 20% de cáscara de maíz pulpado y 20% de bagazo pulpado, de manera de obtener los valores de  $\Delta H_{\text{fusión}}$  y porcentaje de cristalinidad para el material ya moldeado. Debido a la presencia de las fibras, los valores obtenidos luego de la integración de los gráficos debieron ser corregidos, teniendo en cuenta el porcentaje de polímero y el de fibras presentes en las muestras. Los resultados se encuentran en la tabla 4.8, junto a aquellos calculados para el HDPE:



Tabla 4.8: Valores obtenidos por calorimetría

Muestra	$\Delta H_{\text{fusión}}$ (J/g)	$\Delta H_{\text{fusión corregido}}$ (J/g)	% de cristalinidad
HDPE	207 ± 8	207 ± 8	71% ± 3
20% cáscara de maíz	173	216	74%
20% cáscara de maíz pulpado	171	214	73%
20% bagazo pulpado	179	224	76%

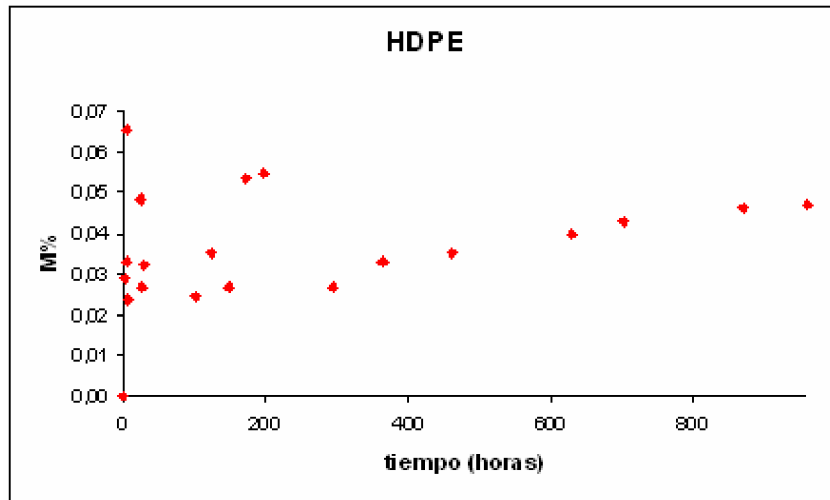
Puede decirse entonces que existe un aparente aumento en la cristalinidad del HDPE al encontrarse como matriz del compuesto, en comparación con los valores obtenidos para el polímero solo. Sin embargo, estos valores se encuentran todos dentro del mismo orden, por lo que no se esperaría una gran influencia en las propiedades finales.

#### 4.4 Absorción de agua

##### 4.4.1 HDPE

Se midieron los valores de absorción de agua para las muestras de HDPE, siguiendo la técnica detallada en el capítulo dos. Los valores obtenidos para las muestras de HDPE se encuentran graficados en la figura 4.8.

Figura 4.8: absorción de agua del HDPE



Puede observarse que los valores medidos presentan una alta dispersión, además de que se encuentran siempre dentro de un intervalo muy bajo de absorción (entre 0 y 0.065). Debido a esto es posible considerar que la retención de agua por parte del HDPE es despreciable, resultado lógico dada la naturaleza hidrofóbica del material.

##### 4.4.2 Compuestos HDPE-bagazo; HDPE-cáscara de maíz

Al incorporar fibras lignocelulósicas al polietileno, su naturaleza hidrofílica genera que el compuesto final presente una mayor afinidad por el agua. Debido a esto se realizaron mediciones de absorción para los compuestos de HDPE-bagazo pulpado y

HDPE-cáscara de maíz (pulpado y sin pulpar), con el fin de observar el comportamiento de los materiales sometidos a inmersión. Los valores encontrados se muestran en las figuras 4.9 y 4.10, donde también se aprecian los máximos alcanzados luego de 40 días de exposición al agua.

Figura 4.9: Absorción de agua del HDPE-bagazo

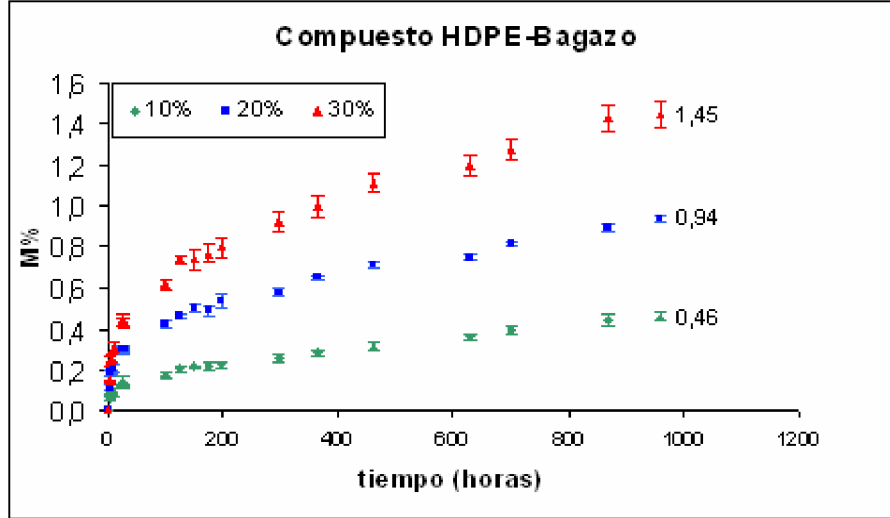
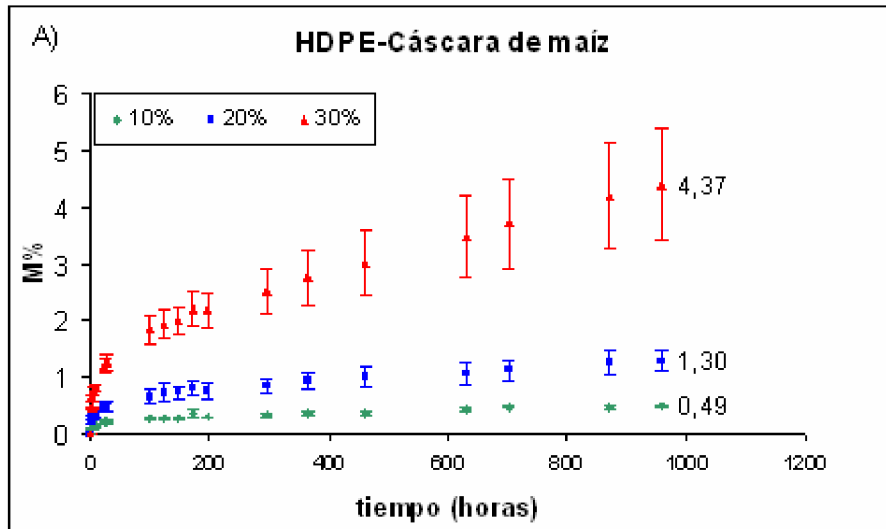
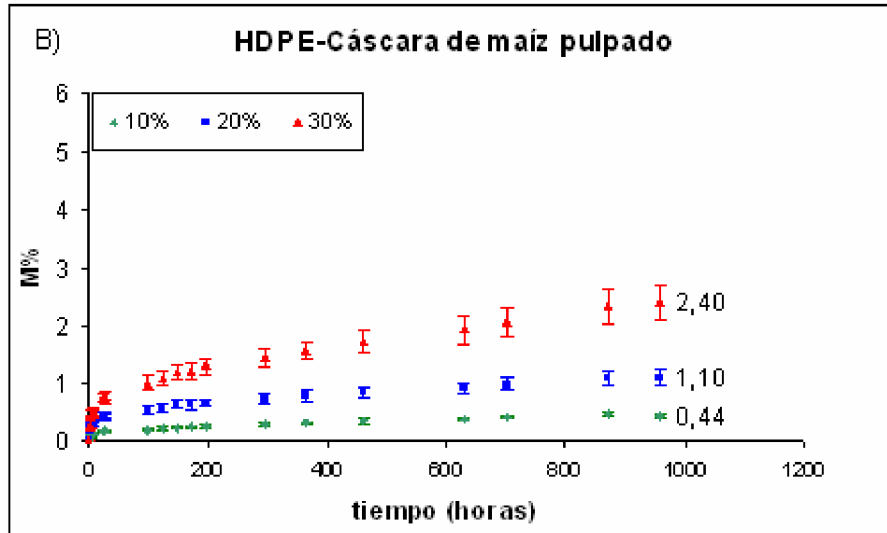


Figura 4.10: Absorción de agua de A) HDPE-cáscara de maíz; B) HDPE-cáscara de maíz pulpado





Es posible distinguir que la cantidad de agua absorbida por los compuestos depende del tiempo, del tipo de fibra, del trabajado previo de las mismas (pulpado y sin pulpar) y de la cantidad porcentual presente en el material. De esta forma, es posible realizar las siguientes observaciones:

- La absorción porcentual de agua por parte de todas las muestras aumenta con el tiempo de inmersión, tendiendo a llegar a un valor constante de M%. Dicho valor depende no solo del tipo de fibra, sino también de la cantidad porcentual de las mismas presente en el compuesto.
- La cantidad final de agua absorbida por los compuestos con refuerzo de cáscara de maíz (pulpado y sin pulpar) es notoriamente mayor que la absorbida por aquellos con fibras de bagazo. Esto puede entenderse dado la diferencia existente en el porcentaje de celulosa y hemicelulosa de ambos refuerzos, de manera que aquel con mayor cantidad de estos constituyentes (en este caso, la cáscara de maíz) es el que más agua retiene. Además, en el caso del bagazo el porcentaje de lignina presente es alto (tabla 4.3), por lo que la fibra se ve constituida por un componente que actúa como un aislante natural, y que termina influyendo en la cantidad de agua absorbida por el compuesto (L. Zhou y colaboradores, 2007). Estos resultados concuerdan con lo observado en el análisis visual, donde el bagazo presentó un menor número de ampollas.
- Comparando los compuestos HDPE-cáscara de maíz pulpado con los HDPE-cáscara de maíz sin pulpar (figura 4.10), puede distinguirse que su comportamiento durante la exposición al agua es muy similar para bajos porcentajes de fibras, aunque se observa una variación importante a medida que la cantidad de refuerzo se incrementa. Incluso, para el caso de 30% de cáscara, el valor absorbido para el refuerzo sin pulpar presenta una diferencia mayor a 2% comparado con el refuerzo pulpado, demostrando que para altos porcentajes la influencia del tamaño en la absorción es mucho mayor que la influencia del tipo de refuerzo. Esto puede explicarse por la mayor homogeneidad y menor tamaño de la fibra previamente pulpada, lo que genera no solo una mejor distribución del refuerzo en el seno y superficie de la probeta, sino que también disminuye la probabilidad de encontrar grandes cantidades de éste

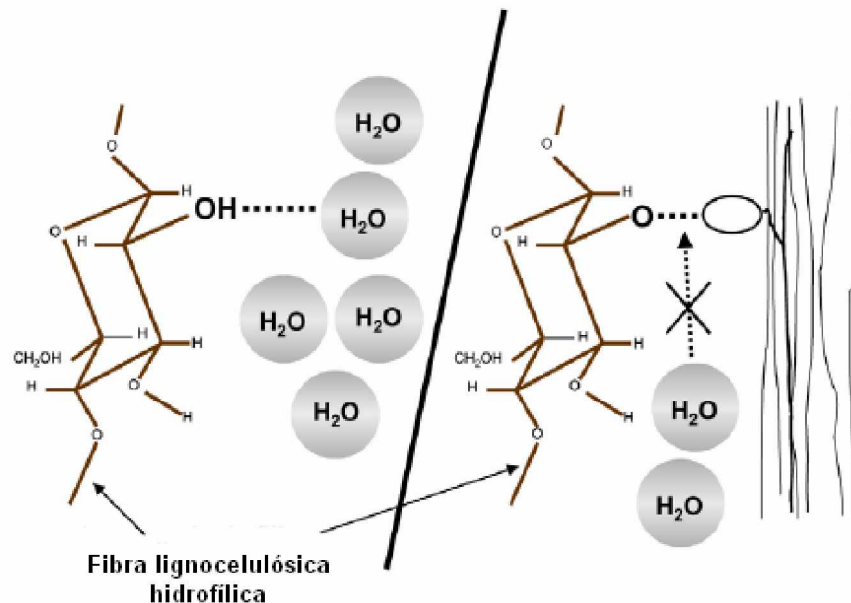
constituyente en el área expuesta al agua, y aumenta también las posibilidades de que se encuentre bien encapsulado por el polietileno.

Además, es posible decir que un alto porcentaje de refuerzo agregado sumado a la heterogeneidad de la cáscara de maíz sin pulpar, puede generar un aumento en la cantidad de huecos dentro de las muestras, los cuales facilitan la absorción de agua por parte de las fibras que se encuentran en el seno de las mismas. Sin embargo, dados los resultados encontrados para las densidades del refuerzo previamente tratado y sin tratar, no parece existir diferencias importantes entre ambos materiales.

- Es distinguible también un claro aumento de M% cuanto mayor es el porcentaje de fibras presentes en el material. Incluso es posible notar que la diferencia entre la absorción final de los compuestos con un 10% y un 20% de refuerzo es menor que la diferencia entre aquellos con un 20% y un 30%. Podría pensarse entonces que el mayor porcentaje de agua absorbido por las muestras no sólo se debe al aumento del constituyente hidrofílico, sino que también pueden estar influyendo factores como la mayor probabilidad de encontrar fibras en la superficie de las muestras, y la posibilidad de que a su vez se encuentren aglomeradas (dado su tamaño y forma irregular). De esta forma, la restricción a hincharse que presentan los refuerzos (o aglomerados de refuerzo) que se encuentran en la superficie de las muestras es menor que la que presentan las que se encuentran en el seno de las mismas, dependiendo así M% de la cantidad de fibras en el área expuesta. Esto explicaría también la mayor variabilidad observada para aquellos compuestos con altos porcentajes de refuerzo (N. E. Marcovich, 1999).

Otro posible factor es la cantidad de agente compatibilizador agregado a las muestras, cuyo valor porcentual en peso fue de 5% para todos los casos. Como se observa en la figura 4.11, al interactuar con el agente, la absorción de agua por parte de las fibras se ve limitada. De esta forma, al aumentar el porcentaje de refuerzo manteniendo constante el porcentaje de compatibilizador, existirá una menor cantidad de fibras imposibilitadas de interactuar con el agua (M. Tajvidi, G. Ebrahimi, 2002; H. Yang, 2006), lo que se traduce en una mayor absorción.

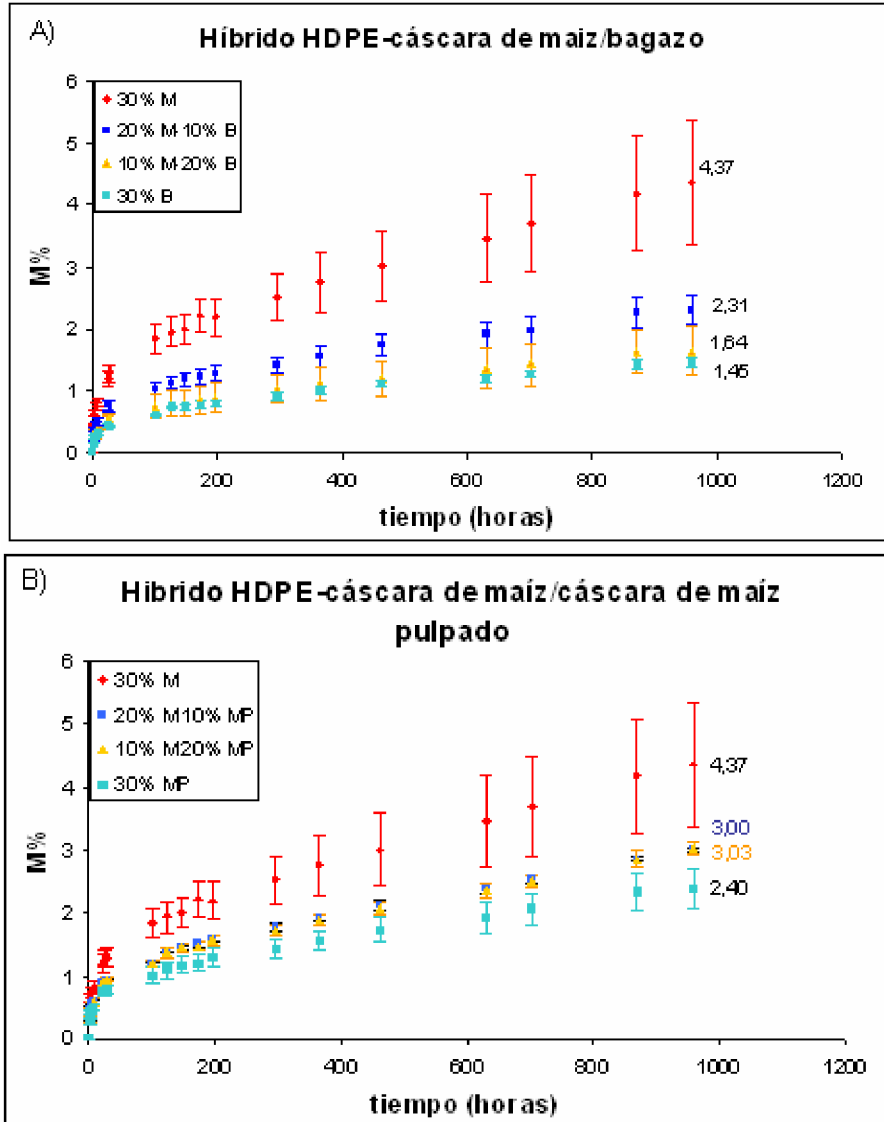
Figura 4.11: Interacción fibra-agente compatibilizador

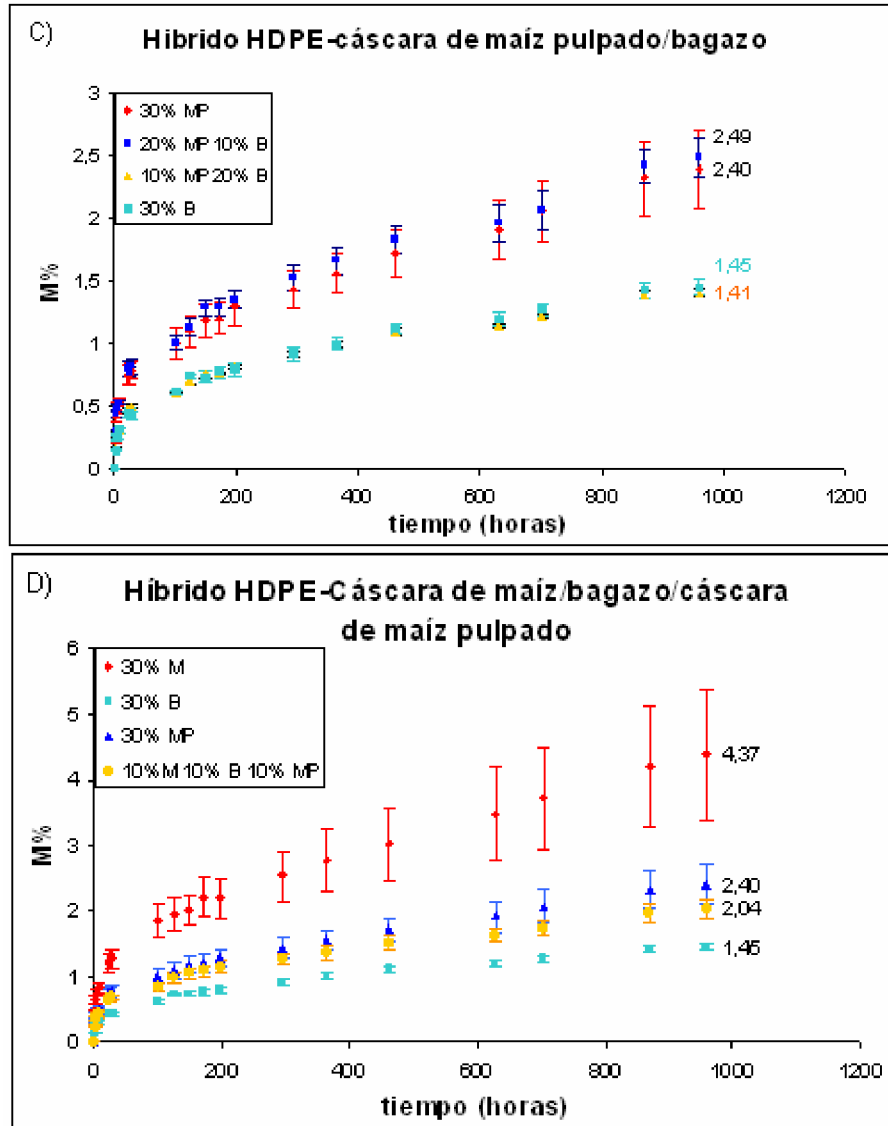


**4.4.3 Compuestos híbridos**

En los gráficos siguientes pueden observarse los resultados obtenidos para la absorción de agua de los compuestos híbridos estudiados, cuyas composiciones fueron citadas en el punto 4.2.3.

Figura 4.12: Absorción híbridos de HDPE con fibras de A) Cáscara de maíz/bagazo; B) Cáscara de maíz pulpado/cáscara de maíz; C) Cáscara de maíz pulpado/bagazo; D) Cáscara de maíz/bagazo/cáscara de maíz pulpado





Puede observarse que al remplazar parte de la cáscara de maíz (M) por bagazo (B) o cáscara de maíz pulpado (MP) la absorción de agua en el compuesto disminuyó, siendo el valor final encontrado menor para el caso donde se agrega bagazo que para el caso donde se agrega cáscara de maíz pulpado (figuras 4.12 A y B). De forma similar, al agregar cáscara sin pulpar a los compuestos con bagazo o con de cáscara de maíz pulpado, la cantidad de M% aumenta aunque en menor proporción (figuras 4.12 A-B). Esto confirma entonces la influencia sobre la cantidad de agua absorbida por el compuesto tanto de las distintas proporciones de celulosa y hemicelulosa de las fibras, como de las características morfológicas de las mismas.

De la figura 4.12 C, puede observarse que el reemplazo de 10% de bagazo en el compuesto con cáscara de maíz pulpado no varía significativamente el valor de M%, así como tampoco la sustitución de 10% de cáscara de maíz pulpado a una muestra con bagazo. En ambos casos se están comparando los valores obtenidos para los híbridos, con aquellos encontrados para las probetas con 30% del refuerzo que se encuentra en mayor porcentaje. De la figura 4.12 D puede observarse que la absorción final

encontrada para las muestras con 10% de cada uno de los refuerzos presenta valores cercanos a los hallados para los refuerzos pulpados (bagazo pulpado y maíz pulpado), lo que puede deberse a que en este caso una mayor proporción del refuerzo utilizado (20%) se encontraba trabajado mecánicamente.

De estos dos resultados puede inferirse entonces que la influencia del tamaño del refuerzo se presentó como más significativa que el tipo de refuerzo en sí

#### 4.4.4 Cálculo de los coeficientes de difusión

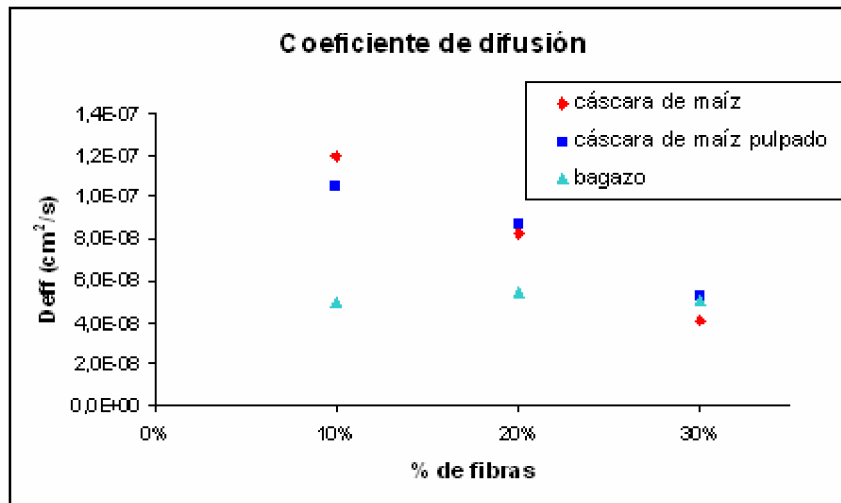
Mediante la fórmula 2.12 fueron calculados los coeficientes de difusión para los compuestos reforzados con cáscara de maíz (pulpado y sin pulpar) y con bagazo, en función del porcentaje de fibras agregado al HDPE (tabla 4.8, figura 4.13). Es necesario recalcar que el valor encontrado es fuertemente dependiente de la máxima absorción relativa de agua en equilibrio ( $M_{max}$  %), de manera que es muy importante que las muestras lleguen a dicho valor para poder calcular correctamente el coeficiente de difusión.

Tabla 4.8: coeficientes de difusión

	Cáscara de maíz (cm <sup>2</sup> /seg.)	Cáscara de maíz pulpado (cm <sup>2</sup> /seg.)	Bagazo (cm <sup>2</sup> /seg.)
10%	1,20 E-07	1,05 E-07	4,98 E-08
20%	8,29 E-08	8,67 E-08	5,41 E-08
30%	4,03 E-08	5,25 E-08	5,02 E-08

Puede observarse que para los casos con cáscara de maíz el valor de  $D_{eff}$  disminuye a medida que aumenta el porcentaje de fibras en el compuesto, mientras que en el caso del bagazo los valores encontrados se pueden suponer prácticamente constantes. Estos resultados son distintos a los esperados, dado que al aumentar la cantidad de constituyente hidrofílico, se esperaría un aumento en el valor del coeficiente de difusión.

Figura 4.13. Coeficientes de difusión



Sin embargo, esta observación podría justificarse suponiendo que la polaridad de los grupos presentes en la celulosa y la hemicelulosa funcionan como puntos de “anclaje” para las moléculas de agua. De esta forma, los enlaces tipo puente de hidrógeno formados estarían limitando la difusión del agua en los compuestos, observándose por esto un menor valor de difusión cuanto mayor es el porcentaje de fibras. Estas observaciones fueron discutidas por varios autores, con el fin de justificar el comportamiento de las moléculas de agua en los sistemas polares (N. E. Marcovich y colaboradores, 1999). Finalmente, es posible agregar que el menor efecto manifestado en el bagazo puede deberse a su menor higroscopicidad.

Es necesario aclarar que si bien los resultados obtenidos pudieron ser entendidos y justificados, existen algunos puntos a tener en cuenta que pueden estar distorsionando los valores finales y llevando a posibles errores. Entre ellos se destaca la posibilidad de que en el tiempo total de medición no se haya llegado al valor máximo de absorción, de manera que se trabajó con un valor equivocado; así como también la posibilidad de que no se estén cumpliendo las condiciones impuestas para la correcta utilización de la ecuación, es decir, que los efectos de borde no puedan ser despreciados.

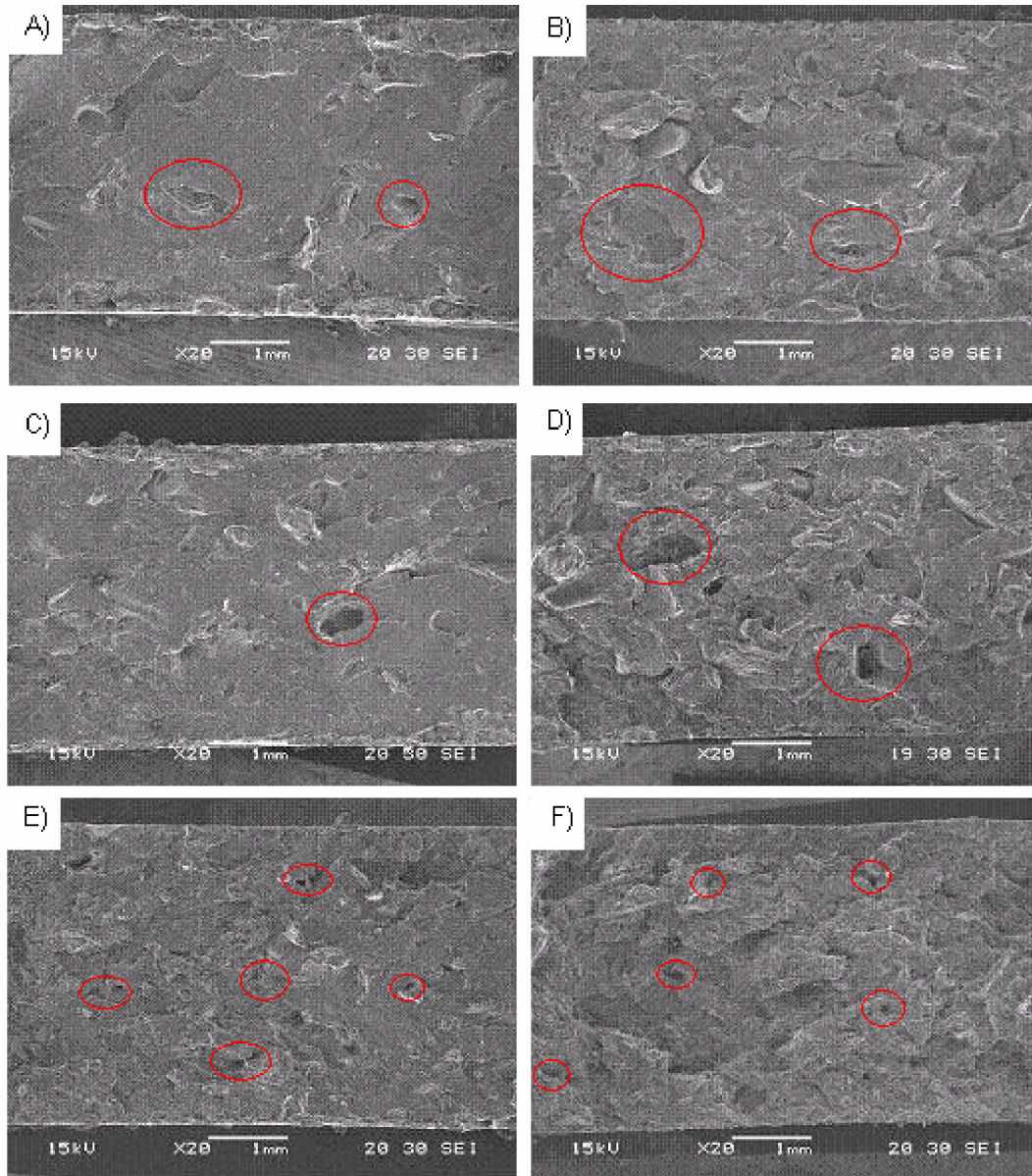
## ***4.5 Microscopía electrónica de barrido***

### **4.5.1 Análisis superficial**

Se realizaron micrografías de la superficie de fractura de las probetas ensayadas a impacto, para los tres tipos de refuerzo. En la figura 4.14 pueden observarse aquellas obtenidas para un aumento de 20x.



Figura 4.14: Micrografías 20x, A) 10% cáscara de maíz; B) 30% cáscara de maíz; C) 10% cáscara de maíz pulpado; D) 30% cáscara de maíz pulpado; E) 10% bagazo F) 30% bagazo

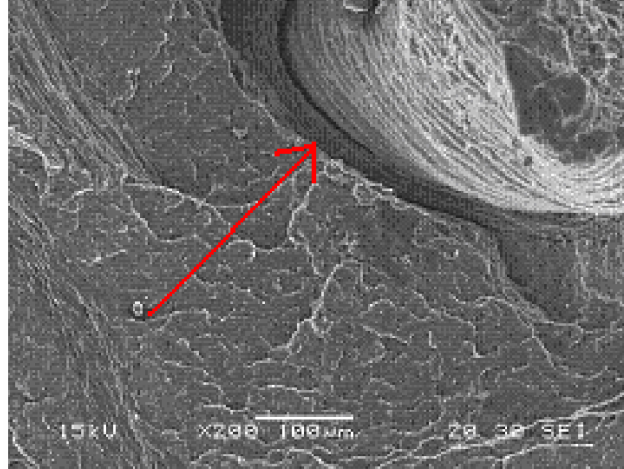


Puede observarse que las micrografías obtenidas presentan superficies indicativas de que el tipo de fractura que se produce es frágil (principalmente en el caso de la cáscara de maíz). Además, en ellas es posible distinguir que las muestras con bagazo (figuras 4.14 E-F) presentan una mejor dispersión de las fibras que aquellas que presentan como refuerzo cáscara de maíz (figuras 4.14 A-B-C-D).

En estas micrografías puede notarse además que a medida que aumenta el porcentaje de fibras, la superficie de fractura se vuelve más irregular; con mayor cantidad de huecos y defectos provenientes del refuerzo desprendido o arrancado (principalmente para altos porcentajes). Mediante estas figuras es posible distinguir también que las superficies de fractura para los dos tipos de fibras son distintas, ya que en el caso de la cáscara de maíz (pulpado y sin pulpar) el tamaño de las imperfecciones es más importante que en el caso del bagazo, donde se observan pequeños agujeros en la

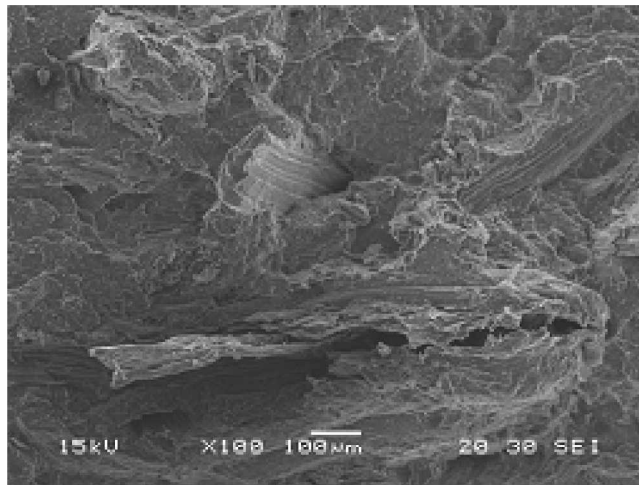
superficie. Esto puede deberse entonces no sólo a las diferentes dimensiones que presentan ambos tipos de fibras y a los distintos valores de la relación de esbeltez, sino que también puede atribuirse a la posibilidad de que estén actuando diferentes mecanismos de falla. Es decir, en el caso del maíz la presencia de grandes huecos estaría indicando un “despegado” de los refuerzos debido a una posible baja adhesión, sin estar produciéndose un posterior arranque de los mismos. Incluso puede pensarse en una adhesión incompleta causado por un mojado pobre, a causa de la tendencia de este refuerzo a mantener una forma enrollada. Esto puede comprobarse también por la presencia de pequeños espacios (gaps) entre las fibras y la matriz (figura 4.15).

Figura 4.15: gaps en los compuestos HDPE-cáscara de maíz (pulpado y sin pulpar)



En cambio para el bagazo, si bien también puede existir una baja adhesión que lleva a la desunión del refuerzo (se observan muchas irregularidades), los pequeños huecos que se observan en las figuras 14-E y 14-F se deben a un mecanismo de arranque (pull-out) de las fibras en la matriz. Esto se comprobó al observar fibras limpias en dirección perpendicular a la superficie de fractura (figura 4.16).

Figura 4.16: Fibras de bagazo limpias, perpendiculares a la superficie de fractura



Sin embargo en este último caso, es necesario también tener en cuenta no sólo la posibilidad de que las fibras se rompan durante el arrancado (como se explica más adelante), sino también la influencia de la orientación de las fibras, dada su mayor



relación de esbeltez. Es decir, las fibras perpendiculares a la superficie de fractura serán despegadas y arrancadas de la matriz, generándose una mayor energía de impacto; mientras que aquellas orientadas de forma paralela a la superficie solamente serán desunidas, siendo entonces menor la energía absorbida.

Mediante las fotos obtenidas por micrografía fue posible también observar la presencia de algunos aglomerados de bagazo (en algunos casos impregnados en polímero), principalmente en las muestras con 30% de refuerzo, y un menor número de aglomerados de cáscara de maíz, generalmente para el compuesto con el refuerzo sin pulpar (figura 4.17). También es posible notar que si bien en ambas micrografías los huecos y las irregularidades encontradas son muchas, la presencia de grandes huecos en aquellos con 20% de cáscara de maíz y 10% de bagazo, es mayor que en aquellas con los porcentajes invertidos (figura 4.18).

Figura 4.17: Aglomerados de A) Cáscara de maíz; B) Bagazo

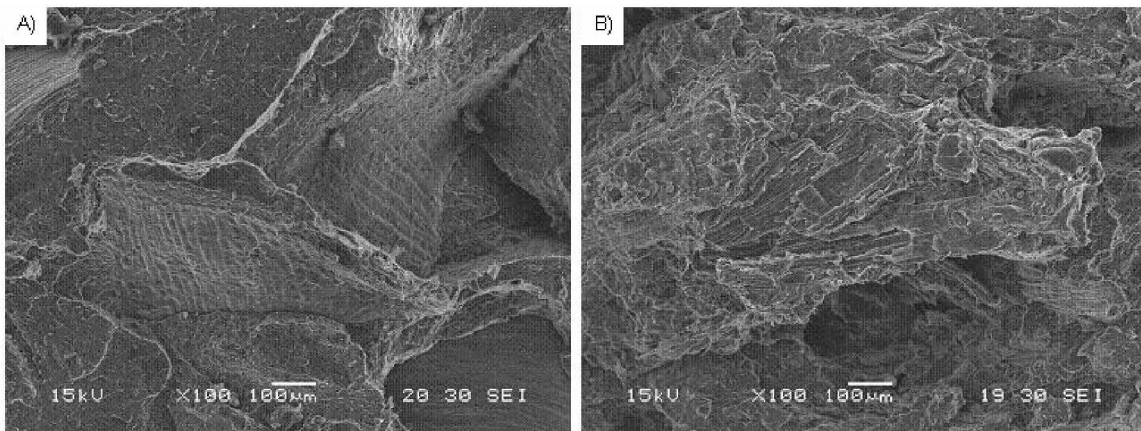
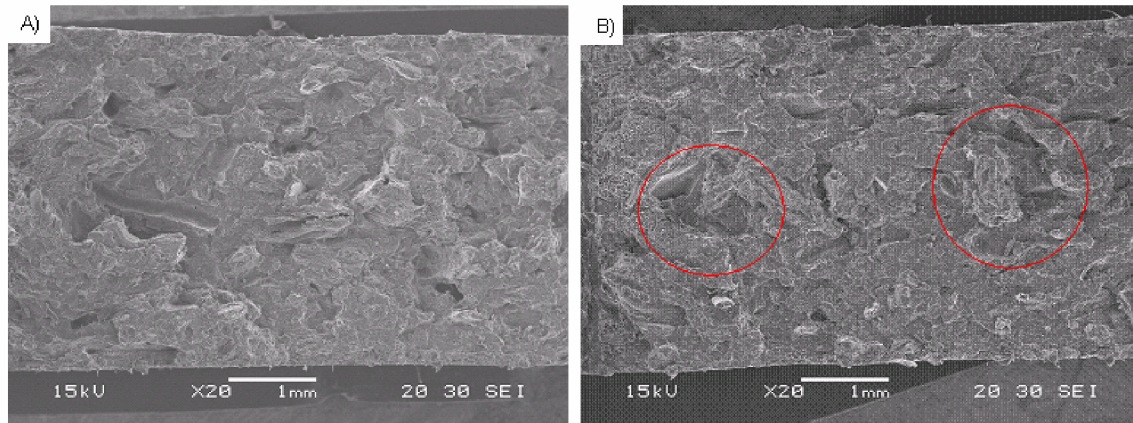


Figura 4.18: Microscopías 20x A) compuesto 20% bagazo-10% cáscara de maíz; B) compuesto 10% bagazo-20% cáscara de maíz

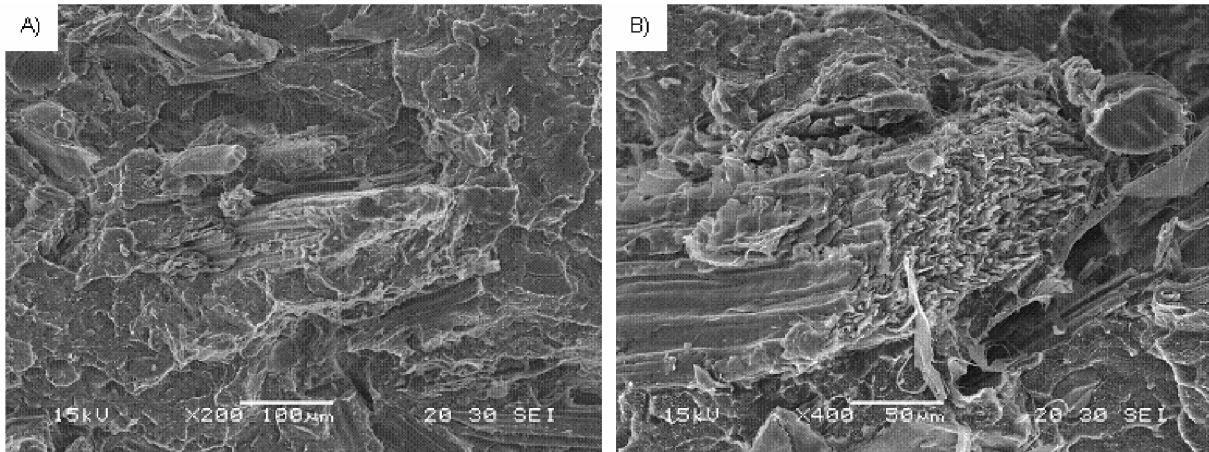


Estos resultados sumados a la posible menor adhesión o adhesión incompleta de la cáscara de maíz, estarían indicando la formación de aglomerados para ambos refuerzos; los cuales se desprenderían en el caso del maíz, y lo harían parcialmente en el caso del bagazo.

### **4.5.2 Interfase: interacción matriz-refuerzo**

En las superficies de fractura anteriores se puede observar un alto porcentaje de huecos, así como también una mayor irregularidad superficial conforme mayor es el porcentaje de fibras presente. Esto se tomó como un indicativo del “despegado” de las fibras respecto a la matriz, aunque en el caso del bagazo se encontró también un segundo mecanismo de pull-out de las fibras. Sin embargo, para estos últimos compuestos se pudo además observar a mayores aumentos la presencia de fibras fracturadas (figura 4.19). Debido a esto puede concluirse que en algunos casos existe una mejor adhesión del bagazo a la matriz comparado con la cáscara de maíz, por lo cual las fibras se rompen al ser despegadas.

Figura 4.19: Micrográficas de la fractura del bagazo, A) 30% de bagazo, 200x; B) 20% de bagazo, 400x



Es posible agregar que como la lignina es considerada la responsable directa de la dureza estructural de las paredes celulares (E. O. Afoakwa, S. Sefa-Dedeh, 2001; W. Gindl y colaboradores, 2002 y 2004), podría pensarse que el mayor porcentaje de este constituyente en el bagazo es una de las razones por la cual se produce la fractura de este refuerzo antes del desprendimiento.

Finalmente, es necesario aclarar que si bien podría pensarse que el mayor porcentaje de lignina que presenta el bagazo (tabla 4.3) es una razón de la mejor adherencia que éste presenta (dada la naturaleza hidrofóbica de este polímero podría existir una mejor interacción con la matriz), esto no es cierto ya que como la lignina se encuentra entre las macromoléculas de celulosa y hemicelulosa, la aproximación de los grupos polares no ocurre (B. Bax, 2008).

### **4.5.4 Influencia del agua en los compuestos**

Se observaron en el SEM muestras sumergidas durante ochenta días en agua, de manera de poder identificar su influencia sobre los compuestos. En la figura 4.20 pueden observarse dos muestras con cáscara de maíz, y en la 4.21 dos muestras con bagazo, en ambos casos una sin haber estado sumergida y otra expuesta al agua. En ellas puede observarse la degradación del refuerzo, y aunque podría esperarse un deterioro en la interfase refuerzo-matriz, esto no es apreciable en las micrográficas. Sin embargo, en el caso de la cáscara de maíz puede observarse que ésta se encuentra aún

más contraída en sí misma luego de la exposición al agua, lo que finalmente puede estar afectando a su interacción con el polímero.

Figura 4.20: Micrografías de las muestras A) Compuesto HDPE-20% cáscara de maíz sin exposición al agua; B) Híbrido cáscara de maíz-bagazo sumergido 80 días en agua

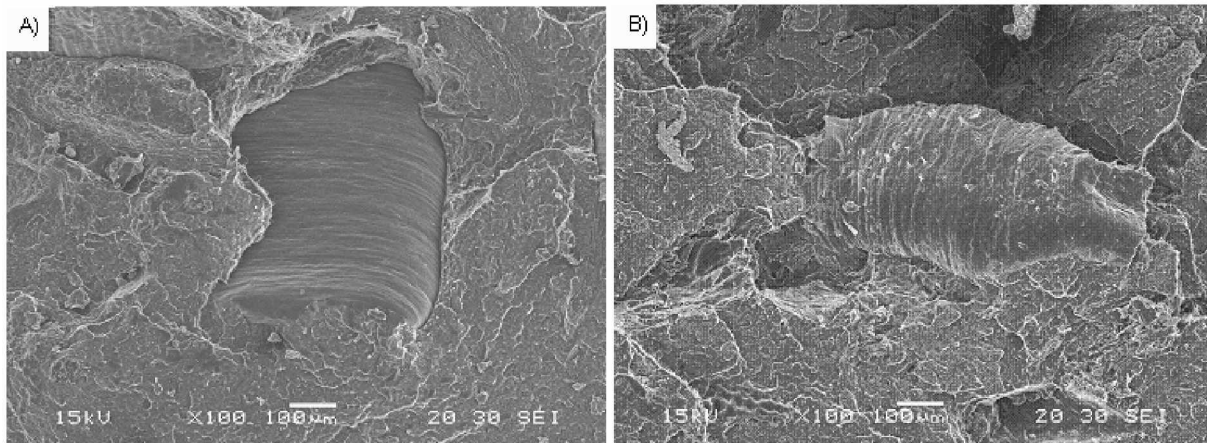
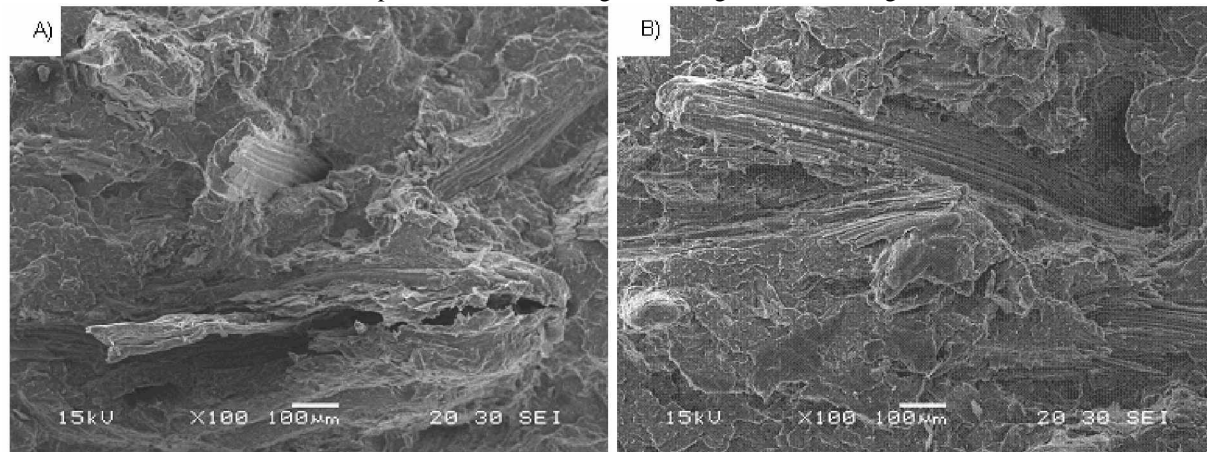


Figura 4.21: Micrografías de las muestras A) Híbrido cáscara de maíz-bazazo sin exposición al agua; B) Compuesto HDPE-20% bagazo sumergido 80 días en agua



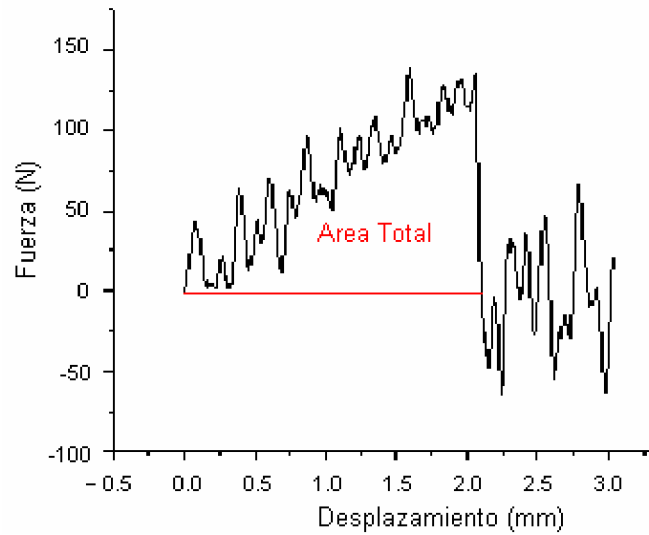
#### 4.6 Propiedades a impacto

Se realizaron ensayos de impacto tipo Charpy a temperatura ambiente, utilizando una velocidad de impacto de 1 m/s y una masa de 28.6 Kg. (14.3 joules). Como se explicó en el capítulo dos, la distancia entre apoyos utilizada fue de 7.4 cm., y las muestras presentaban una entalla de 12,5 % del ancho de la muestra.

Los resultados de fuerza y desplazamiento obtenidos fueron graficados, de manera de poder integrar el área bajo la curva obtenida y conocer así las energías implicadas. Dado que las dimensiones de las muestras fueron las mismas en todos los casos, los valores encontrados no fueron divididos por el espesor. Debido a esto, los datos se presentan en unidades de mJ. (Newton x milímetro).

En la figura 4.22 se observa un esquema de los resultados obtenidos para todas las muestras ensayadas.

Figura 4.22: Fractograma genérico



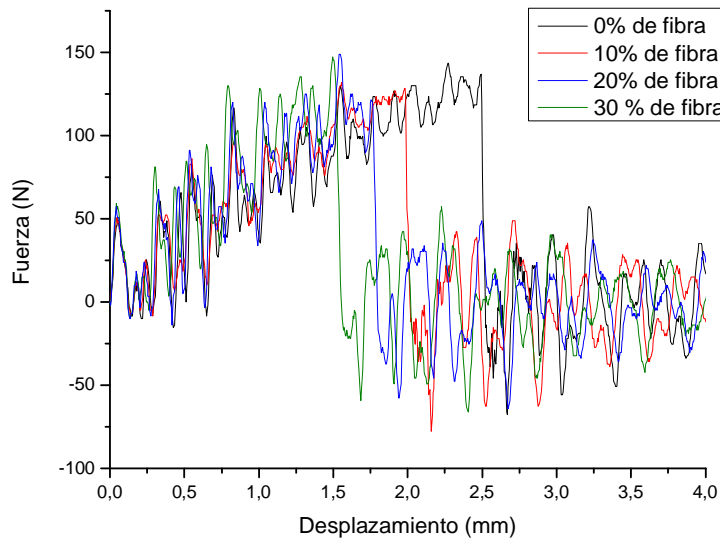
Como puede observarse, el tipo de fractura que se produce es frágil, de manera tal que la energía total utilizada para romper las muestras no puede ser dividida en iniciación y propagación. Por esta razón, los valores evaluados y comparados fueron los correspondientes a la energía total utilizada para romper la muestra.

#### **4.5.1 Influencia del porcentaje de fibras**

##### ***4.5.1.1 Compuestos HDPE-bagazo/ HDPE-cáscara de maíz***

Se ensayaron seis probetas por muestra, obteniéndose en todos los casos resultados similares. En la figura 4.23 pueden observarse los fractogramas obtenidos para el caso de la cáscara de maíz, obteniéndose gráficos similares para los casos con el mismo refuerzo pulpado, y para el caso del bagazo.

Figura 4.23: Fractogramas para los compuestos HDPE-cáscara de maíz





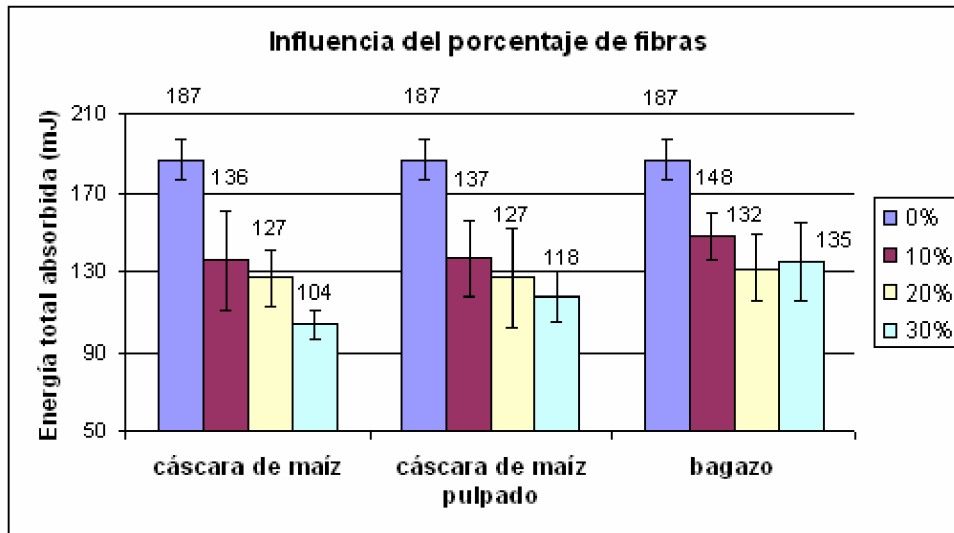
Como puede observarse el ruido presente en el ensayo es bastante importante, por lo que no fue posible distinguir diferencias significativas en la energía máxima alcanzada. Sin embargo fue posible identificar diferencias importantes en el área bajo las curvas obtenidas, variando la misma conforme aumenta el porcentaje de fibras en los compuestos.

Los valores obtenidos luego de la integración de los fractogramas se encuentran en la tabla 4.8, y fueron graficados en la figura 4.24 (energía total absorbida vs tipo de fibra, para los diferentes porcentajes en peso del refuerzo en el compuesto).

Tabla 4.8: Energía total absorbida para la fractura

Porcentaje	Cáscara de maíz (mJ.)	Bagazo (mJ.)	Cáscara de maíz pulpado (mJ.)
0%	187 ±10	187 ±10	187 ±10
10%	136 ±25	148 ±19	137 ±12
20%	127 ±14	132 ±25	127 ±17
30%	104 ±7	135 ±13	118 ±20

Figura 4.24: Energía total absorbida para la fractura



Es necesario tener en cuenta que los valores encontrados presentaron una dispersión bastante elevada, lo que puede deberse al ruido encontrado en el ensayo. Sin embargo, es posible notar que para los tres tipos de refuerzo la energía total absorbida en el impacto disminuye a medida que aumenta el porcentaje de fibras en las muestras, a excepción del bagazo en donde para 30% de fibras el valor promedio obtenido es levemente superior al de 20% (diferencia prácticamente despreciable dado el error encontrado).

En todos los casos fue posible observar que la energía de impacto para el HDPE fue mayor que para todos los compuestos. Esto puede entenderse por la mayor rigidez que presentan las fibras en comparación con el polietileno, de manera que al presentar un mayor módulo de Young su deformación será menor, y consecuentemente la energía absorbida en el impacto también lo será.

La disminución de la resistencia dentro de un mismo tipo de compuesto puede justificarse debido al aumento de la interfase matriz-refuerzo, la cual debido a su baja adhesión genera habitualmente una disminución en la energía de iniciación consumida en el impacto. Esto tendrá una influencia directa en la energía total consumida en el proceso, debido a que en estos casos no se observaron mecanismos de propagación que contribuyan a aumentar la resistencia al impacto (figura 4.22).

Si bien en muchos trabajos se han encontrado mejoras en las propiedades a impacto por el agregado de un agente compatibilizador que mejore la interfase matriz-refuerzo, la tendencia negativa sigue presentándose. Esto se debe a que la eficacia del mismo se encuentra fuertemente relacionada con el porcentaje agregado, así como también por su peso molecular  $M_w$  (A. K. Bledzki, O. Faruk, 2004; H. Yang y colaboradores, 2006; H. Kim y colaboradores, 2007). En este caso, el hecho de que se haya agregado a todas las muestras una cantidad constante de agente compatibilizador, independiente de la cantidad de fibras presentes en las mismas, puede estar influyendo directamente en la disminución de la energía de impacto a medida que aumenta el porcentaje de fibras presente.

Dados entonces los valores encontrados, puede decirse que los compuestos reforzados con bagazo son los que presentan el mejor comportamiento, en comparación con aquellos con cáscara de maíz y cáscara de maíz pulpado. Incluso, a pesar de que existen mayores diferencias en la variabilidad encontrada (tabla 4.8), las muestras con 20% y 30% de refuerzo presentan una energía de impacto muy similar. Estos resultados pueden atribuirse a la mejor adhesión que presenta el bagazo en comparación con la de la cáscara de maíz (figura 4.17 B, se observan las fibras de bagazo en contacto con la matriz) así como también por su mayor relación de esbeltez, por lo que la transferencia de carga desde la matriz al refuerzo es más efectiva.

Se han encontrado publicaciones en donde el comportamiento a impacto de muestras sin entallar de PP-bagazo, presentan una tendencia inversa a la encontrada en este trabajo (M. Jane y colaboradores, 2002; Y. Cao y colaboradores, 2006). Si bien las diferencias existentes son remarcables, estos resultados junto a los expuestos anteriormente estarían posicionando al bagazo como una buena variable para el reemplazo de la fibra de vidrio en algunas aplicaciones industriales.

Finalmente podemos decir que para el caso de la cáscara de maíz puede observarse que para bajos porcentajes el comportamiento de las muestras con refuerzo pulpado y sin pulpar es muy similar, aunque se evidencia en ambos una alta variabilidad. En cambio, para aquellas con 30% de fibras existe una diferencia significativa, de forma tal que el compuesto con cáscara de maíz previamente molida requiere de mayor energía para su ruptura. Estos resultados indican entonces que el tamaño del refuerzo influye en la resistencia al impacto, y que una disminución en el mismo mejoraría los resultados para altos porcentajes. Resultados similares encontró J. L. Julson (2004) para diferentes tipos de fibras y tamaños de malla. Esto puede deberse en parte a una distribución más eficiente del refuerzo, lo que aumentaría levemente la dificultad para avanzar de la fisura, así como también a una mayor relación de esbeltez del refuerzo previamente molido. Otro factor que puede estar influyendo es la mayor probabilidad de encontrar un peor mojado de las fibras por parte del HDPE, conforme aumenta su tamaño y su porcentaje en el compuesto. Es decir, dada la estructura envolvente de esta fibra, puede pensarse que para el caso sin pulpar existen zonas dentro del compuesto donde el mojado del refuerzo por el HDPE es más difícil, lo que aumentaría la probabilidad de encontrar “espacios” entre el refuerzo y la matriz.



**4.5.1.2 Compuestos híbridos HDPE-bagazo/cáscara de maíz**

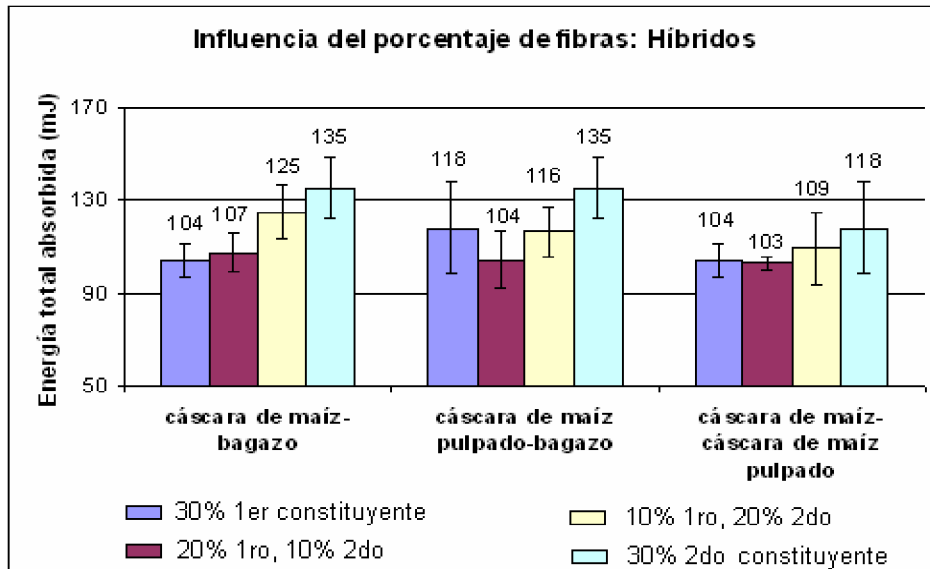
En la tabla 4.9 se encuentran los resultados obtenidos en los ensayos de impacto para los compuestos híbridos, graficados luego en la figura 4.25.

Tabla 4.9: Energía de impacto para compuestos híbridos

Muestra	Energía (mJ.)	Muestra	Energía (mJ.)	Muestra	Energía (mJ.)
30% M	104 ±7	30% MP	118 ±20	30% M	104 ±7
20% M-10% B	107 ±8	20% MP-10% B	104 ±12	20% M-10% MP	103 ±3
10% M-20% B	125 ±11	10% MP-20% B	116 ±11	10% M-20% MP	109 ±15
30% B	135 ±13	30% B	135 ±13	30% MP	118 ±20

M= cáscara de maíz  
 B= Bagazo  
 MP= cáscara de maíz pulpado

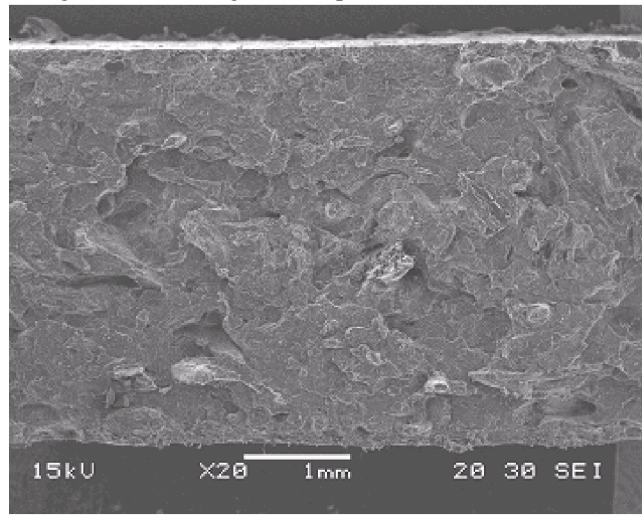
Figura 4.25: Energía total absorbida para la fractura



- Híbrido cáscara de maíz-bagazo: puede observarse que a medida que la cáscara de maíz es reemplazada por el bagazo, la energía total absorbida en el ensayo de impacto aumenta, pero siempre a valores menores al correspondiente a 30% de bagazo. Estos resultados concuerdan con los hallados en el punto 4.5.1.1, donde la mayor adhesión de este último refuerzo en comparación con el de maíz y su mayor relación de esbeltez, le proporcionan mejores propiedades finales al compuesto.
- Híbrido cáscara de maíz pulpado-bagazo: en este caso se observa una disminución importante en las propiedades del híbrido 20% MP-10% B, resultado contrario al esperado. Al observar la micrografía de la superficie de fractura (figura 4.26), pueden observarse varios huecos e imperfecciones, lo que estaría indicando una menor adhesión entre el refuerzo y la matriz (y consecuentemente una menor energía de fractura). Esto puede deberse a una

mala interacción entre ambos refuerzos pulpados, lo que puede estar generando una ineficiente distribución tanto del refuerzo como del agente compatibilizador.

Figura 4.26: Micrografía compuesto híbrido 20% MP-10%



- Híbrido cáscara de maíz-cáscara de maíz pulpado: en este caso se produce un aumento en la energía absorbida conforme aumenta el porcentaje de fibras a las cuales se les realizó el proceso de pulpado, a excepción del compuesto 20% M-10%MP donde se produce una disminución de 1 mJ. (despreciable dada la variabilidad existente). Estos resultados indican un mejor rendimiento conforme disminuye el tamaño del refuerzo, lo que puede deberse a un mejor mojado de la fibra y una distribución más eficiente del refuerzo molido.

#### **4.5.2 Influencia del agua absorbida**

##### ***4.5.2.1 Compuestos HDPE-bagazo/ HDPE-cáscara de maíz***

Se ensayaron las muestras a impacto a los veinte días, a los cuarenta días y a los ochenta días de estar sumergidas en agua. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.10 para los compuestos reforzados con bagazo, 4.11 para aquellos con cáscara de maíz, y 4.12 para los que tienen cáscara de maíz pulpado. Además, dichos valores fueron graficados en las figuras 4.27, 4.28, 4.29 respectivamente.

Tabla 4.10: Influencia del agua en la energía de impacto para el HDPE-bagazo

Porcentaje	Cero días (mJ.)	20 días (mJ.)	40 días (mJ.)	80 días (mJ.)
10%	148 ±19	136 ±16	134 ±7	168 ±5
20%	132 ±25	117 ±2	141 ±23	143 ±7
30%	135 ±13	125 ±3	123 ±16	128 ±7

Figura 4.27: HDPE-bagazo

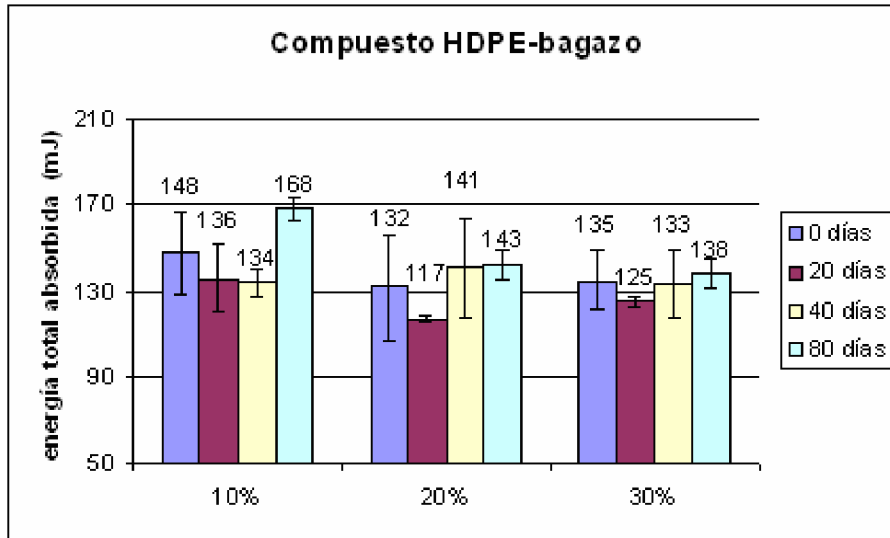


Tabla 4.11: Influencia del agua en la energía de impacto para el HDPE-cáscara de maíz

Porcentaje	Cero días (mJ.)	20 días (mJ.)	40 días (mJ.)	80 días (mJ.)
10%	136 ±25	109 ±6	122 ±7	159 ±21
20%	127 ±14	117 ±5	117 ±14	168 ±1
30%	104 ±7	99 ±8	127 ±10	174 ±25

Figura 4.28: HDPE-cáscara de maíz

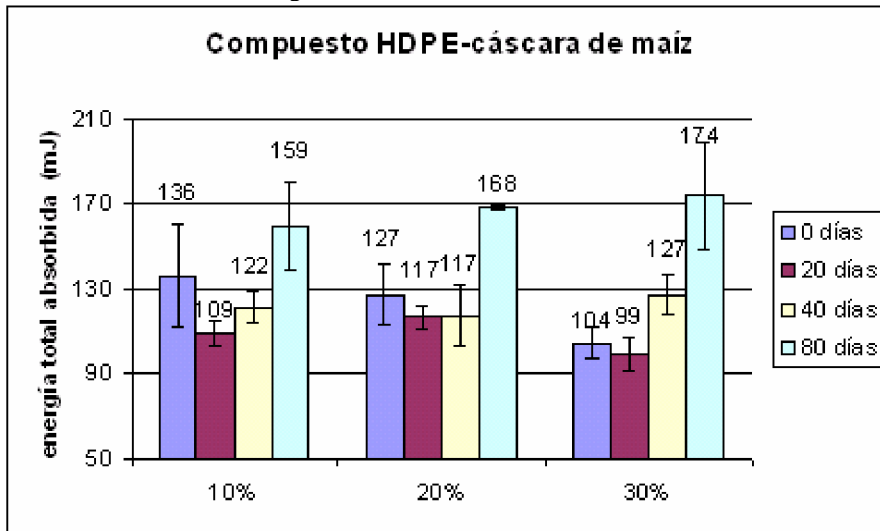
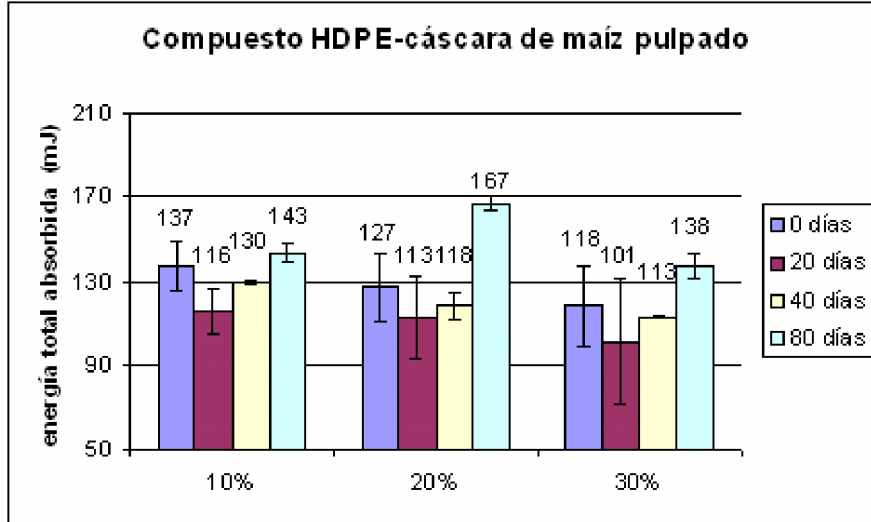


Tabla 4.12: Influencia del agua en la energía de impacto para el HDPE-cáscara de maíz pulpado

Porcentaje	Cero días (mJ.)	20 días (mJ.)	40 días (mJ.)	80 días (mJ.)
10%	137 ±12	116 ±11	130 ±1	143 ±4
20%	127 ±17	113 ±19	118 ±6	167 ±3
30%	118 ±20	101 ±30	113 ±1	138 ±6

Figura 4.29: HDPE-cáscara de maíz pulpado



Puede notarse que en la mayoría de los casos existen tendencias similares, observándose una disminución en la energía absorbida en el impacto a los veinte días de inmersión, y un aumento de la misma para los tiempos posteriores.

Estos resultados pueden explicarse teniendo en cuenta la influencia del agua no sólo en la estructura de las fibras, sino también en las propiedades de la interfase matriz-refuerzo. Una vez que el agua penetra en el compuesto, tanto la cáscara de maíz como el bagazo tienden a hincharse y a degradarse a medida que pasa el tiempo. Estos sucesos traen como consecuencia el debilitamiento de la interfase, principalmente por la pérdida de eficiencia del agente compatibilizador. Debido a esto, a los veinte días de inmersión puede observarse una clara disminución en las propiedades a impacto de los compuestos. Sin embargo, para mayores tiempos de exposición los resultados obtenidos se ven influenciados principalmente por la elevada cantidad de agua absorbida, que comienza a actuar como plastificante de las fibras y favorece su deformación (R. G. Raj y colaboradores, 1990; P.V. Joseph y colaboradores, 2002; A. Espert, 2004). A la vez, el ya elevado hinchamiento de los refuerzos producto del líquido retenido hace que disminuyan los espacios entre las fibras y la matriz, mejorando la transferencia de carga e incluso haciendo que surjan fuerzas de corte entre ambos constituyentes. De esta forma, independientemente de la mayor degradación que presentan las fibras, para los ensayos realizados a 40 y 80 días la resistencia al impacto encontrada es en los tres casos incluso mayor que la encontrada para los compuestos secos.

Es entonces necesario aclarar que en estos casos existen factores contrapuestos que actúan sobre las propiedades finales del compuesto. Es decir, existe un aumento en la energía de impacto por la plastificación de las fibras, la disminución de los gaps y la aparición de fuerzas de corte; así como también una disminución de la misma por la pérdida de eficiencia del compatibilizador y la degradación del refuerzo. Debido a esto, existirá una relación de competencia dependiente de las características propias de cada muestra, pudiéndose entonces ver efectos distintos tanto para el bagazo como para la cáscara de maíz pulpado y sin pulpar; así como también dentro de un mismo tipo de muestra (se observan en muchos casos, altas dispersiones).

A partir de estas observaciones y de los gráficos anteriores puede decirse que en el caso de la cáscara de maíz el efecto positivo es más importante que el negativo, ya que para altos tiempos de exposición se observaron grandes aumentos en la energía final

absorbida, incluso en algunos casos mayores cuanto mayor es el porcentaje de fibras presente en el compuesto. Principalmente se distinguen estos resultados luego de los ochenta días de inmersión y para el caso sin pulpar, el cual a su vez fue el que mayor cantidad de agua absorbió. Puede pensarse entonces que en estos compuestos se produce una elevada plastificación, a la vez de un mayor hinchamiento de las fibras por la gran cantidad porcentual de líquido retenido (lo que lleva a disminuir los gaps y generar fuerzas de corte).

En el caso de los materiales reforzados con bagazo puede pensarse que como la adherencia de las fibras en las muestras secas es relativamente buena, es en estos compuestos donde el efecto negativo de la pérdida de eficiencia del compatibilizador es más significativo. Además, dada la menor cantidad de agua porcentual absorbida por estos materiales, puede considerarse que la influencia positiva debida a la retención de líquido no es tan importante como en el caso de la cáscara de maíz. Esto explicaría el menor aumento de las propiedades finales a impacto para los 80 días de inmersión en comparación a los obtenidos para los otros dos refuerzos.

Finalmente comparando los resultados obtenidos para los compuestos con cáscara de maíz pulpado y sin pulpar, puede observarse que para el segundo caso la resistencia al impacto es mayor que para el primero. Esto puede atribuirse a la mayor cantidad de agua absorbida por las muestras con el refuerzo sin moler, de manera que el efecto positivo final es más importante.

**4.5.2.2 Compuestos híbridos**

Al igual que para los compuestos anteriores, se ensayaron tres muestras a 20, 40 y 80 días de inmersión. Los resultados obtenidos se encuentran en las figuras 4.30, 4.31 y 4.32.

Figura 4.30: Híbrido HDPE- cáscara de maíz/bagazo

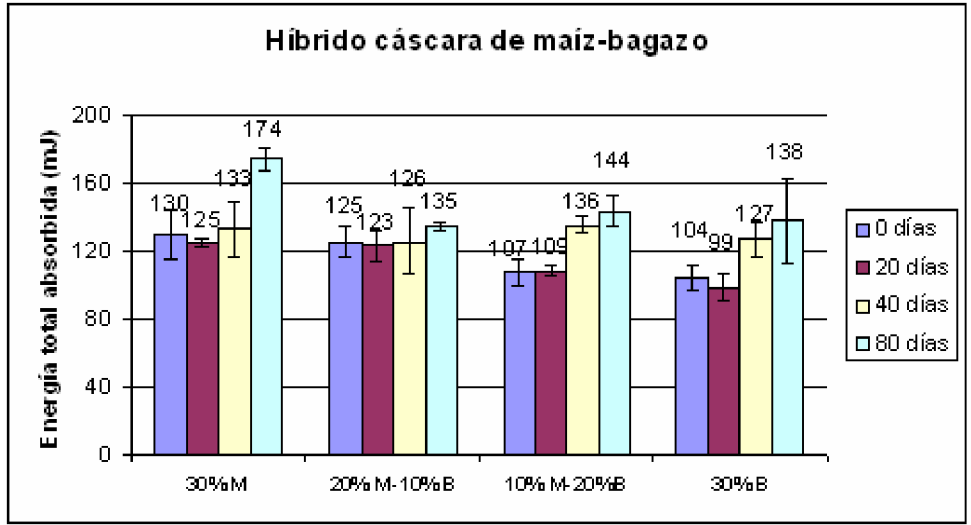


Figura 4.31: Híbrido HDPE- cáscara de maíz pulpado/bagazo

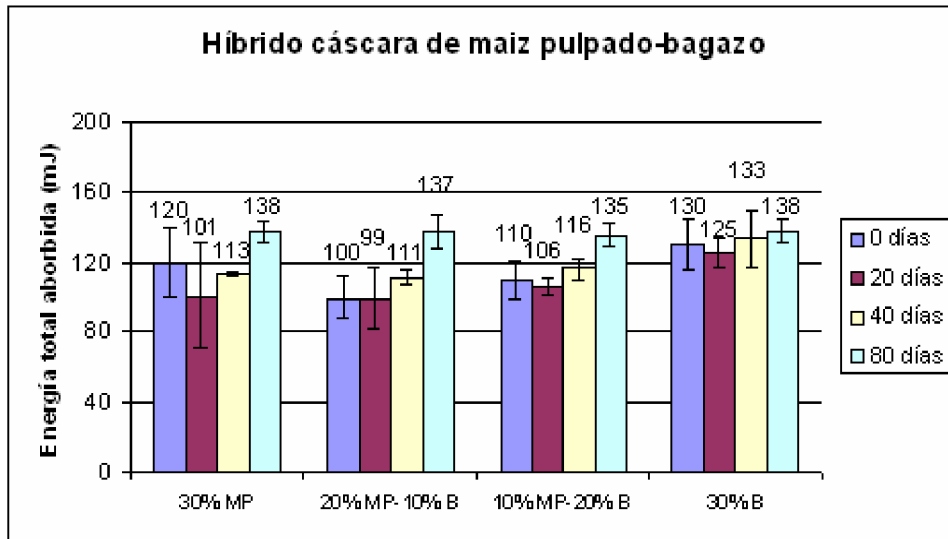
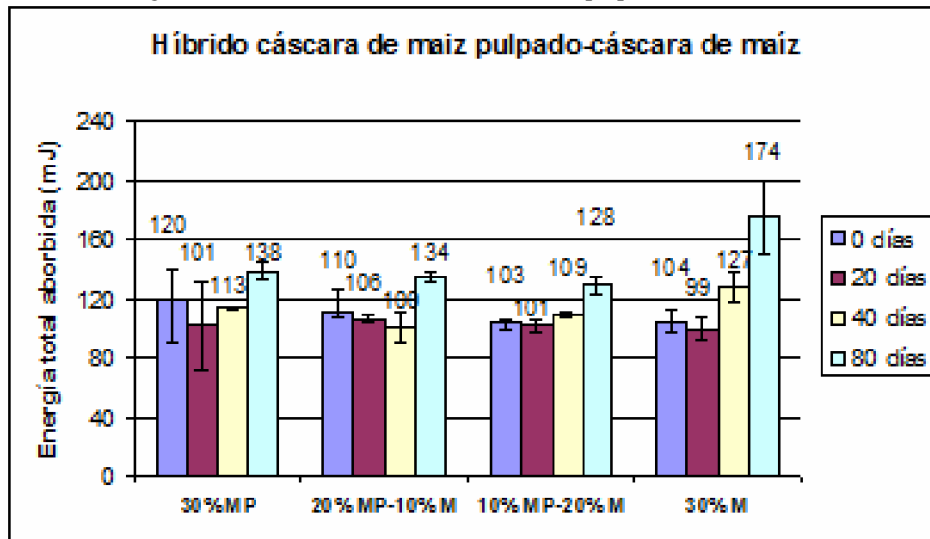


Figura 4.32: Híbrido HDPE- cáscara de maíz pulpado/cáscara de maíz



En estos gráficos pueden distinguirse nuevamente las mismas tendencias encontradas en el punto 4.5.2.2, aunque las diferencias encontradas entre los diferentes compuestos son menos marcadas dado que todas las muestras presentaban el mismo porcentaje final de fibras (30%). Las observaciones realizadas fueron las siguientes:

- En el caso de los híbridos cáscara de maíz/ bagazo (figura 4.30), puede observarse que a medida que aumenta el porcentaje de bagazo presente en el compuesto, menor es la energía de impacto. Esto es consecuente con las observaciones anteriores, en donde se consideró que el bagazo presenta una menor plastificación e hinchamiento que la cáscara de maíz.
- En el caso de los híbridos cáscara de maíz pulpado/ bagazo (figura 4.31) la tendencia es menos marcada que en el híbrido anterior. Esto podría entenderse

por la menor cantidad de agua retenida por el refuerzo pulpado, en comparación con el sin pulpar.

- En el caso de los híbridos cáscara de maíz pulpado/ cáscara de maíz (figura 4.32), puede observarse nuevamente la mayor energía absorbida para aquellos compuestos con un mayor porcentaje de fibras sin pulpar, principalmente a los ochenta días de inmersión.

### 4.5.3 Ciclos agua-secado

Se realizaron ensayos de las muestras sometidas a un ciclo de inmersión-secado, con el fin de comprobar si los efectos producidos por el agua eran reversibles. Para esto, se realizaron ensayos de impacto luego de que las muestras fueron sumergidas durante 100 días en agua, previamente sometidas a dos tipos de secado distintos. En el primer caso, las probetas fueron secadas a temperatura y humedad ambiente durante dos semanas, y luego fueron ensayadas. En el segundo caso, éstas fueron sometidas al mismo proceso que las anteriores pero antes de realizar el ensayo fueron secadas en estufa a 65° C, hasta lograr peso constante. Los resultados encontrados se muestran en las figuras 4.32, 4.33 y 4.34. Cabe aclarar que puede existir un error desconocido en los valores obtenidos, dada la baja cantidad de muestras ensayadas.

Figura 4.32: HDPE-cáscara de maíz

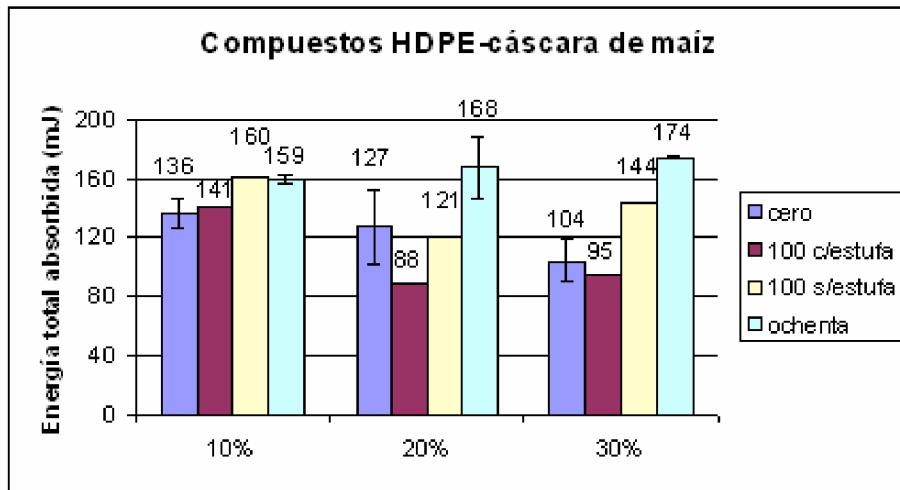


Figura 4.33: HDPE-cáscara de maíz pulpado

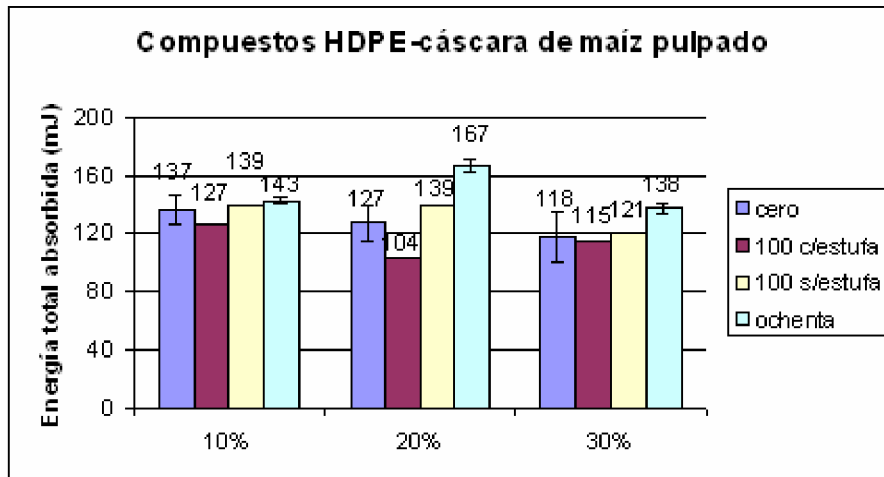
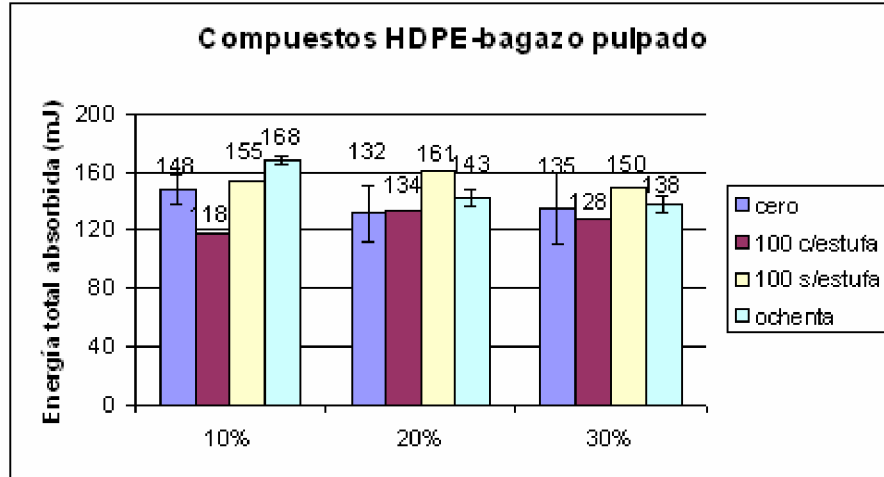


Figura 4.34: HDPE-bagazo



A partir de los gráficos anteriores pudieron realizarse las siguientes observaciones:

- En todos los casos la energía de impacto correspondiente a las muestras sometidas al tipo de secado número uno (sin estufa) es mayor que para el caso número dos. Esto puede explicarse dado que luego de ser secadas en estufa, las fibras presentes en los compuestos no se encuentran bajo el efecto plastificante del agua, mientras que para el primer caso éstas siguen reteniendo parte de su humedad.
- La energía absorbida en el ensayo para las muestras secadas en estufa es en general menor que para aquellas que no fueron sumergidas en agua. Esto puede deberse a la menor adherencia que presentan las fibras con la matriz, luego de haberse hinchado y finalmente contraído. Además, como pudo observarse en las micrografías realizadas en el SEM, los refuerzos se encuentran debilitados por su degradación, habiéndose producido incluso pérdidas de material (tabla 4.13).

Tabla 4.13: Mediciones de peso de las muestras

Muestra	Peso inicial	Peso secado n°1	M% (secado n°1)	Peso secado n°2	M% (secado n°2)
10% cáscara de maíz	3,1931	3,1999	0,21	3,1868	-0,2
20% cáscara de maíz	3,3323	3,3337	0,04	3,3034	-0,87
30% cáscara de maíz	3,3755	3,474	2,92	3,2766	-2,93
10% bagazo	3,256	3,2695	0,41	3,255	-0,03
20% bagazo	3,3504	3,3765	0,78	3,3482	-0,07
30% bagazo	3,4762	3,519	1,23	3,4742	-0,06
10% cáscara de maíz pulpado	3,2345	3,2479	0,41	3,2318	-0,08
20% cáscara de maíz pulpado	3,3574	3,3585	0,03	3,3345	-0,68
30% cáscara de maíz pulpado	3,44	3,4592	0,56	3,401	-1,13



En esta tabla también es posible notar que la pérdida de peso de las muestras reforzadas con bagazo es mucho menor que la de aquellas reforzadas con cáscara de maíz, lo que puede entenderse dado la menor degradación que presenta el primer tipo de fibra respecto al segundo.

- En el caso de las muestras reforzadas con cáscara de maíz, aquellas secadas a temperatura y humedad ambiente presentan una energía menor a las ensayadas luego de 80 días de inmersión. Esto estaría indicando una pérdida de humedad por parte de los compuestos durante las dos semanas expuestas al aire libre, disminuyéndose así el efecto plastificante del agua.
- Al contrario de lo que ocurre para el caso de HDPE-cáscara de maíz (pulpado y sin pulpar), para los compuestos HDPE-bagazo la energía de impacto es en general mayor para los compuestos sometidos a dos semanas de secado al aire libre, que para aquellas ensayadas luego de 80 días de inmersión. Esto daría a entender que la migración del agua en los materiales con bagazo es menor que para los otros dos casos, por lo que el efecto plastificante del agua se sigue manteniendo para tiempos más largos de exposición al aire libre. Observando nuevamente la tabla 4.13, puede notarse que el valor de M% luego del secado n°1 es en general mayor para el caso del bagazo que para los otros dos casos, comprobando la teoría planteada (la excepción es para 30% de cáscara de maíz, pero esto puede entenderse dado la alta cantidad de agua que este compuesto absorbió).

## Capítulo 5: Conclusiones

1. A partir de un análisis visual fue posible asegurar una buena calidad superficial de las muestras, aunque luego de la inmersión pudo notarse la aparición de ampollas o granos superficiales en aquellas que fueron sumergidas durante largos períodos. Estas imperfecciones se consideraron debidas al hinchamiento de las fibras a causa de la absorción de agua, observándose una mayor cantidad para aquellos compuestos reforzados con cáscara de maíz en comparación con los que contenían bagazo. Además, dentro de un mismo tipo de refuerzo la densidad de ampollas encontradas aumentaron conforme mayor fue el porcentaje de fibras.
2. Luego de ochenta días de inmersión se encontró una mayor degradación para las muestras con cáscara de maíz como refuerzo en comparación con aquellas con bagazo, observándose el agua turbia y detectándose la presencia de olores y hongos en algunas probetas. Se concluyó que los porcentajes relativos de celulosa, hemicelulosa y lignina de las fibras son los que marcaron la velocidad de degradación, siendo menor cuanto mayor es el porcentaje de lignina y menor los de celulosa y hemicelulosa. En el caso del bagazo su alto porcentaje del primero (20-22%) lo protegió de la degradación.
3. La densidad de los compuestos se mantuvieron siempre a valores bajos y menores a los compuestos HDPE-fibra de vidrio, aumentando a medida que se incrementó el porcentaje de fibras. En el caso de la cáscara de maíz, la densidad final obtenida fue aún algo menor que para el caso de los compuestos reforzados con bagazo.
4. Los valores obtenidos para la densidad de las muestras se aproximaron a aquellos obtenidos a partir de la regla de las mezclas. Esto indicó que los métodos de procesamiento fueron los adecuados, dado que no se encontraron indicios de la presencia de porosidad interna.
5. De los resultados obtenidos por calorimetría, puede decirse que no existen diferencias significativas en los valores encontrados en la cristalinidad del HDPE al encontrarse como matriz de los compuestos, en comparación con los valores obtenidos para el polímero solo.
6. La cantidad de agua absorbida por parte de todas las muestras aumentó con el tiempo de inmersión, tendiendo a llegar a un valor constante de M%. Dicho valor fue notoriamente mayor para los compuestos con refuerzo de cáscara de maíz (pulpado y sin pulpar) que para aquellos con fibras de bagazo. Esto se debió al mayor porcentaje de celulosa y hemicelulosa presente en los primeros, además que el alto porcentaje de lignina presente en el segundo actuó como un aislante natural de la fibra.
7. La cantidad de agua que absorbió el compuesto con cáscara de maíz sin pulpar, fue mayor que para el compuesto con el refuerzo pulpado. Esto se debió a la mayor homogeneidad y menor tamaño de la fibra previamente pulpada, lo que generó no sólo una mejor distribución del refuerzo en el seno y superficie de la

probeta, sino que también aumentó la probabilidad que este refuerzo se encuentre bien mojado y encapsulado por el polietileno.

8. Se observó un aumento en la absorción de agua conforme mayor era el porcentaje de fibras presentes en el material, debido no sólo al aumento del constituyente hidrofílico, sino también a factores como la mayor probabilidad de encontrar fibras en la superficie de las muestras, y la posibilidad de que éstas a su vez se encuentren aglomeradas (mediante micrografías se distinguió la presencia de aglomerados para ambos refuerzos). Además, otro factor influyente es la cantidad de agente compatibilizador agregado a las muestras, cuyo valor porcentual en peso fue de 5% para todos los casos.
9. Para los compuestos híbridos, el agregado de bagazo o cáscara de maíz pulpado a los compuestos con cáscara de maíz sin pulpar produjo una disminución en la cantidad de agua absorbida, siendo menor para el agregado del primero en comparación con el agregado del segundo. De forma similar, al incorporar el refuerzo sin pulpar a los otros dos, la cantidad medida aumentó.
10. Los valores obtenidos para los coeficientes de difusión disminuyeron a medida que aumentaba el porcentaje de fibras para los compuestos con cáscara de maíz, mientras que en el caso del bagazo los valores encontrados se pudieron suponer prácticamente constantes. Esto se debió a la polaridad de los grupos presentes en la celulosa y la hemicelulosa, los cuales funcionaron como puntos de “anclaje” para las moléculas de agua, y limitaron la difusión de la misma en los compuestos.
11. En las micrografías obtenidas en el SEM se encontraron superficies indicativas de ruptura frágil, pudiéndose observar también que a mayor porcentaje de fibras, la superficie de fractura se vuelve más irregular; con aumentos en la cantidad de huecos e imperfecciones provenientes del refuerzo desprendido o arrancado. En el caso de la cáscara de maíz, se consideró que existe una baja adhesión que lleva al desprendido sin arrancado de la fibra. En el caso del bagazo los pequeños huecos encontrados se consideraron como indicativo de la presencia de pull-out, demostrándose además una relativamente buena adhesión por la presencia de algunas fibras fracturadas.
12. Los compuestos reforzados con bagazo pulpado son los que presentaron el mejor comportamiento a impacto, en comparación con aquellos con cáscara de maíz y cáscara de maíz pulpado. La razón de estos resultados se atribuyó a la mejor adhesión que presenta el primero en comparación con el segundo, así como también a su mayor relación de esbeltez.
13. De los resultados obtenidos para el refuerzo pulpado y sin pulpar se vio que el tamaño del refuerzo influye en la resistencia al impacto, y que una disminución en el mismo mejora los resultados (principalmente para altos porcentajes de fibra).
14. A los veinte días de inmersión se observó una clara disminución en las propiedades a impacto, producto de la pérdida de eficiencia del compatibilizador. Para mayores tiempos de exposición los resultados obtenidos

se vieron principalmente influenciados por la gran cantidad de líquido retenido, siendo el agua causante de la plastificación e hinchamiento de las fibras. De esta forma las mismas se hicieron menos rígidas, y dado el aumento en su volumen se produjo una disminución en los gaps entre los refuerzos y la matriz, pudiendo aparecer incluso fuerzas de corte. Todo esto llevó a un aumento en la energía absorbida por impacto a los 40 y 80 días de inmersión.

15. Para altos tiempos de inmersión se observaron mayores aumentos en la energía final absorbida en el caso de la cáscara de maíz, que en el caso del bagazo, lo que se debió principalmente a la menor absorción de agua que éste último presentó. Comparando los resultados obtenidos para los dos compuestos con cáscara de maíz, pudo observarse que para el caso sin pulpar la resistencia al impacto es mayor que para el caso pulpado, lo que se atribuyó a la mayor cantidad de agua absorbida.
16. La energía de impacto para las muestras sometidas a un ciclo agua-secado en estufa fue en general menor que para aquellas que no fueron sumergidas en agua. Esto se debió a la menor adherencia que presentan las fibras con la matriz luego de haberse hinchado y finalmente contraído.
17. La energía absorbida en el ensayo de impacto para las muestras secadas en estufa fue siempre menor que para aquellas secadas únicamente a temperatura y humedad ambiente, debido a la retención de la humedad que éstas últimas presentaron.

## **Dificultades encontradas**

El planteo inicial de este trabajo incluía la realización de ensayos de impacto, flexión y tracción para cero, cuarenta y ochenta días de inmersión en agua; contándose con un número suficiente de muestras para todas las mediciones planificadas. Sin embargo, por problemas en un equipo no fue posible realizar todos los ensayos, superándose los tiempos de inmersión y perdiéndose las muestras sumergidas en agua destinadas a tracción y flexión.

## **Posibles trabajos futuros**

- Analizar la degradación de las muestras, detectando la presencia, cantidad y características de microorganismos que puedan producir la descomposición de las fibras. A partir de esto establecer la verdadera influencia de sus diferentes componentes en la velocidad de degradación.
- Comprobar la influencia del agente compatibilizador tanto en la absorción de agua como en las propiedades a impacto, realizando ensayos de las muestras con y sin el agente, y para diferentes porcentajes del mismo.
- Realizar ensayos de tracción y flexión para diferentes tiempos de exposición al agua, y correlacionarlos con los obtenidos a impacto.

## Bibliografía

### Libros y Publicaciones

- A. Billeb de Sinibaldi, R. Bressani; “Características de cocción por nixtamalización de once variedades de maíz”. Archivos Latinoamericanos de Nutrición, vol.51 no.1 suppl.51, 2001.
- A. Espert, F. Vilaplana, S. Karlsson; “Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties”. Composites, Part A 35, 1267–1276, 2004.
- A. K. Bledzki, o. Faruk; “Creep and impact properties of wood fibre–polypropylene composites: influence of temperature and moisture content”. Composites Science and Technology 64 693–700, 2004.
- B. Bax, J. Müssig; “Impact and tensile properties of PLA/Cordenka and PLA/flax composites”. Composites Science and Technology, 2008.
- B. Wunderlich; “Macromolecular Physics”. New York Academic Press, Vol. 3, 1980.
- C. Hartig, L. Orbeehr, “Phenomenological Principles of Microbial Lignin Degradation”. Acta Biotechnol. 13, 1, 31-40, 1993.
- C. N. Zárate, M. Reboredo, M. Aranguren; “Materiales compuestos de matriz fenólica reforzados con fibras vegetales”. Tesis de Magíster en ciencia y Tecnología en Material, UNMdP, 2002.
- Colección FAO; “El maíz en la nutrición humana”. Alimentación y nutrición, N°25 (1993) ISBN 92-5-303013-5.
- Crawford, “*Lignin Biodegradation and Transformation*”. New York: John Wiley. 1981.
- E. O. Afoakwa, S. Sefa-Dedeh; “Changes in cell wall constituents and mechanical properties during post-harvest hardening of trifoliolate yam *Dioscorea dumetorum* (Kunth) pax tubers”. Food Research International 35 429–434, 2002.
- H Yang, H. Kim, H. Park, B. Lee, T. Hwang; “Water absorption behavior and mechanical properties of lignocellulosic filler–polyolefin bio-composites”. Composite Structures 72, 429–437, 2006.
- H. Kim, B. Lee, S. Choi, S. Kim, H. 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.

- J. L. Julson, G. Subbarao, D. D. Stokke, H. H. Gieselman, K. Muthukumarappan; “Mechanical Properties of Biorenewable Fiber/Plastic Composites”. Wiley InterScience, 2004.
- K. Joseph, R. Días de Toledo Filho, B. James, S. Thomas y L. H. De Carvalho; “A review on sisal fibre reinforced polymer composites”, *Engenharia Agrícola e ambiental*, v.3, n.3, p 367-379, 1999.
- L. Zhou, L. Dai, H. Gu, L. Zhong, “Review on the decomposition and influence factors of coarse woody debris in forest ecosystem”. *Journal of Forestry Research*, 18(48 1): 48–54, 2007.
- M. Tajvidi, G. Ebrahimi; “Water Uptake and Mechanical Characteristics of Natural Filler-Polypropylene Composites”. *Applied Polymer Science*, vol 88, 941-946, 2003.
- M. Jane, F. Paiva, E. Frollini; “Sugarcane Bagasse Reinforced Phenolic and Lignophenolic Composites”. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 83, 880–888, 2002.
- N. E. Marcovich, M. M. Reboredo, M. I. Aranguren; “Moisture diffusion in polymer-woodflour composites”. *Polymer* 40, 7313-7320, 1999.
- N. W. Desrosier; “Elementos de Tecnología de alimentos”, 1998. Páginas 155 - 166.
- P.V. Joseph, M. S. Rabell, L.H.C. Mattoso, K. Joseph, S. Thomas; “Environmental effects on the degradation behaviour of sisal fibre reinforced polypropylene composites”. *Composites Science and Technology* 62, 1357–1372, 2002.
- R. S. Rivacoba1, R. B. Morín; “Caña de azúcar y sustentabilidad; Enfoques y experiencias cubanas”. *Desarrollo Alternativo*, A. C. (DESAL), 2005.
- R. G. Raj, B. V. Kokta, C. Daneault; “A Comparative Study on the Effect of Aging on Mechanical Properties of LLDPE-Glass Fiber, Mica, and Wood Fiber Composites”. *Journal of Applied Polymer Science*, vol 40, 645-655, 1990.
- S. M. Luz, A. R. Goncalves, A. P. Del Arco Jr.; “Mechanical behavior and microstructural analysis of sugarcane bagasse fibers reinforced polypropylene composites”. *Composites: part A* 38, 1455-1461, 2007.
- V. Álvarez, A. Vázquez; “Relación entre la absorción de agua a cortos tiempos y las propiedades mecánicas de mezclas de almidón/celulosa modificada y sus compuestos con fibra sisal cortas”. *Jornadas SAM/CONAMET/Simposio Materia* 2003.
- V.N. Hristov, R. Lach, W Grellmann; “Impact fracture behavior of modified polypropylene/Wood fibre composites”. *Polymer Testing* 23 581-589, 2004.

## Bibliografía

---

- W. D. Broker, “Natural fibre Composites: where can flax compete with glass?”, *sample Journal*, V.36, n.6. 1823, 2000.
- W. Gindl, H.S. Gupta, C. Grünwald; “Lignification of spruce tracheid secondary cell walls related to longitudinal hardness and modulus of elasticity using nano-indentation”. NRC Research Press, 2002.
- W. Gindl, H.S. Gupta, Schöberl, H. C. Lichtenegger; “Mechanical Variability of the S2 Layer in Wood Cell Walls by Nanoindentation”. *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Symposium on Wood Machining*, 45-51, 2004.
- Y. Cao, S. Shibata, I. Fukumoto; “Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with bagasse fibre before and after alkali treatments”. *Composites: Part A* 37, 423–429, 2006.

## *Páginas de internet*

- Alejandro Manzano Ramírez, “Materiales compuestos, los materiales del siglo XXI”.  
[http://qro.cinvestav.mx/web/Materiales/docs/investigadores/manzano/Materiales Comp.pdf](http://qro.cinvestav.mx/web/Materiales/docs/investigadores/manzano/Materiales%20Comp.pdf)
- “Enciclopedia del plástico 2000”.  
<http://www.aniq.org.mx/cipres/clasificacion.asp>
- <http://www.fibra-salud.com/.%5CObra%5C3.htm>
- [www.kometra.es](http://www.kometra.es)
- <http://prospector.ides.com>
- Universidad Nacional de Cuyo, Facultad de Ingeniería.  
[http://fing.uncu.edu.ar/catedras/industrial/cmateriales/archivos/cmateriales/Unidad%202010\\_Materiales%20Compuestos.pdf](http://fing.uncu.edu.ar/catedras/industrial/cmateriales/archivos/cmateriales/Unidad%202010_Materiales%20Compuestos.pdf)



### **Fe de erratas**

Página 41, primer párrafo: “Como puede observarse el ruido presente en el ensayo es bastante importante, por lo que no fue posible distinguir diferencias significativas en la energía máxima alcanzada.”

Página 41, anteúltimo párrafo: “Es necesario tener en cuenta que los valores encontrados presentaron una dispersión bastante elevada, lo que puede deberse al ruido encontrado en el ensayo.”

Las oscilaciones en la señal obtenida en el impacto no son ruidos del ensayo, puesto que se observa un alto grado de repetitividad para los mismos tipos de muestra. Es posible decir entonces que las curvas fuerza-tiempo obtenidas muestran los efectos de inercia y resonancia en el sistema percusor-probeta-apoyos, característicos de este tipo de prueba (V. Pettarin, 2002). La dispersión observada se debe entonces a la variabilidad de las distintas muestras, debido al proceso de conformado y/o a la poca repetibilidad en las propiedades mecánicas de las fibras naturales.

### **Bibliografía**

V. Pettarin; “Análisis de la información de ensayos de impacto instrumentados sobre materiales poliméricos”. Trabajo de tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias de Materiales, 2002.