

OBTENCIÓN Y EVALUACIÓN DE MEZCLAS DE POLIPROPILENO CON FIBRAS DE RAQUIS DE BANANO (*Musa AAA*)

José Carlos Mora, Marianelly Esquivel, Marlen Durán, Roy Zamora*

Laboratorio de Investigación de Polímeros (POLIUNA), Escuela de Química, Universidad Nacional, 86–3000 Heredia, Costa Rica. Correo electrónico: zamoraroy@yahoo.com

Recibido: Octubre 2014; Aceptado: Febrero de 2015

RESUMEN

El uso de las fibras naturales (como relleno de un termoplástico), en sustitución de las fibras sintéticas tradicionales, presenta interesantes alternativas de producción a bajo costo, ventajas ecológicas y ambientales. Por medio de un proceso de extrusión se elaboraron materiales reforzados (MC) a partir de material fibroso de raquis de banano con tamaño menor a un milímetro en diferentes porcentajes y polipropileno virgen. Se compararon las propiedades con el polipropileno virgen (PP). Los materiales compuestos se evaluaron por medio de análisis de índice de fluidez (IF), análisis termogravimétrico (TGA), resistencia a la tensión y flexión, calorimetría diferencial de barrido (DSC), difracción de rayos X (RX) y microscopía de barrido electrónica (SEM). El TGA reveló que la incorporación de la fibra de raquis de banano dentro de la matriz produce una reducción de su estabilidad térmica. La resistencia a la tensión y a la elongación en ruptura decrece al aumentar el contenido de fibra y son menores comparados con el polipropileno virgen, pero sus módulos se incrementan. Mediante los análisis DSC y RX se determinó que la cristalinidad de los materiales compuestos disminuye al aumentar el contenido de fibra. Mediante el análisis SEM se observó una disminución en la transferencia de esfuerzos entre la fibra y matriz. El uso del raquis para la obtención de nuevos materiales compuestos podría ser una alternativa importante para nuevas aplicaciones; a partir de un desecho biomásico y una resina sintética como el polipropileno.

Palabras claves: Fibras de raquis, materiales compuestos, extrusión, polipropileno

ABSTRACT

The use of natural fibers (such as a thermoplastic filler) to replace traditional synthetic fibers, presents interesting alternative low-cost production, ecological and environmental advantages. Through an extrusion process were developed composite materials (MC) fibrous material from banana rachis smaller than a millimeter in different percentages and virgin polypropylene. The composites materials were evaluated with virgin polypropylene (PP). The composites were tested by analysis of melt flow index (FI), thermogravimetric analysis (TGA), tensile and flexural, differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (RX) and Scanning Electronic Microscopy (SEM). TGA revealed that the incorporation of banana rachis fibers within the matrix causes a reduction in thermal stability. The tensile strength and elongation at break decreases with increasing fiber content and are minor compared to the virgin polypropylene, but its modules increases. By DSC analysis and RX determined that the crystallinity of composites decreases with increasing fiber content. By SEM analysis showed a decrease in stress transfer between the fiber and matrix. The use of the rachis to obtain new composite materials could be an important alternative for new applications from a biowaste and a synthetic resin such as polypropylene.

Keywords: Rachis fiber, composite materials, extrusion, polypropylene

INTRODUCCIÓN

Fibras naturales. El raquis o pinzote forma parte de la planta de banano (*Musa AAA*), es el denominado tallo floral el cual sostiene al racimo durante la cosecha del banano. Está constituida esencialmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. El raquis posee entre 5–8% de fibra, con una longitud de fibra aproximada de 2,86 mm [1].

En estudios realizados, se muestran las siguientes dimensiones anatómicas para el raquis de

Musa AAA, bajo las condiciones de pulpeo mecánico: longitud de fibra de 2,02 mm; diámetro tangencial de 26 μm , diámetro del lumen de 21 μm y pared celular de 2,3 μm [2].

Los productos celulósicos se obtienen principalmente de la madera, no obstante, existe un gran número de fuentes no maderables a partir de los residuos fibrosos de la agricultura como la paja de arroz, el raquis de banano, el coco y la palma africana. Las características mecánicas de las fibras naturales dependen de la longitud de ruptura de las fibras y de sus características morfológicas, físicas y químicas.

Las fibras naturales, como la del raquis de banano, son materiales que poseen fibrillas de celulosa densamente empacadas y en haces paralelos. Estas fibrillas se hallan aglutinadas por hemicelulosa, pectina y extensina, además de lignina que es la responsable de la rigidez del sistema. Asimismo, la celulosa aporta la resistencia estructural. Normalmente, las fibras se emplean en los procesos de producción de hilos, textiles y producción de papel. Es importante tener en cuenta que las propiedades de las fibras naturales son influenciadas por la variedad de la planta, el clima, la altitud y las condiciones de cultivo [3].

Según Gómez [3] las fibras naturales se pueden obtener mediante raspado mecánico, con ayuda de cuchillas metálicas o por procesos biológicos que a través de la inmersión permiten su extracción por acción bacteriana.

Polipropileno (PP). El polipropileno (PP) es un termoplástico cuya producción y uso tiene un importante crecimiento a nivel mundial, sólo superado por el polietileno (PE) y el policloruro de vinilo (PVC). Con el PP es posible fabricar desde parachoques, tuberías, fibras, cajas, envases, etcétera, hasta el tejido que recubre la parte exterior de los pañales. Algunas de las aplicaciones más importantes obtenidas mediante el proceso de extrusión son: soplado (botellas), productos estirados (fleje, rafia) y productos no estirados (tubería, perfiles) [4].

La estructura molecular espacial del polipropileno comercial es una hélice en la que los grupos metilos, debido a su volumen, están obligados a adoptar posiciones espaciales giradas 120° respecto al anterior; provocando un empaquetamiento de las cadenas que deja muchos huecos. Esto genera un polímero comercial de menor densidad.

Los huecos pueden ser ocupados por partículas ajenas de un tamaño adecuado sin alterar la estructura cristalina y por tanto, mantener sus propiedades mecánicas [4]. La ubicación espacial de los grupos metilo determina los diferentes tipos de polipropileno que se producen:

La mayor parte del PP comercial para fabricar cuerdas es de tipo isotáctico pues presenta excelentes propiedades mecánicas. El polipropileno utilizado en este estudio es isotáctico, de grado rafia para hacer filamentos utilizado como rafia y en extrusión.

Rellenos y refuerzos empleados en los materiales compuestos. Un relleno es un material

relativamente inerte que se incorpora a una matriz y que puede modificar su resistencia mecánica, estabilidad, propiedades de uso u otras características o para reducir su precio. Un refuerzo es un material que aporta propiedades de resistencia muy superiores a las del material original [5].

En general los rellenos son relativamente baratos y pueden ser adicionados en altos porcentajes a matrices como plásticos, pinturas, y papeles, ajustando su volumen, masa, costos y desempeño técnico.

Los rellenos para plásticos pueden ser divididos en inactivos y activos. Estos últimos son frecuentemente conocidos como rellenos funcionales. Los rellenos inactivos son usados principalmente para reducir costos, mientras rellenos funcionales producen un cambio especial en las propiedades que el compuesto principalmente requiera o demande. En muchos casos, el plástico modificado por los rellenos funcionales es más caro que la matriz polimérica [6].

Los rellenos afectan en alguna medida las propiedades de la matriz. Primero, durante la formulación se debe tomar en cuenta el efecto que se necesita, después se pueden ajustar las propiedades mediante cambios de cantidad de relleno, aditivos, variando la matriz o tratando la superficie del relleno, entre otras.

Muchos rellenos afectan las propiedades de tensión pues provocan un incremento del módulo, resistencia y un decrecimiento de la elongación a la ruptura. Por otra parte, las propiedades mecánicas pueden disminuir producto de bajas cargas de relleno, mala dispersión, presencia de aglomerados, débil unión a la matriz y cambios en la matriz [6].

Se han reportado tanto la utilización de rellenos minerales como orgánicos, algunos ejemplos de rellenos minerales con interés comercial son el sulfato de calcio, la sílice y el grafito. Otros rellenos incluyen fibras cerámicas, polvos y óxidos metálicos. Entre los rellenos orgánicos se tienen las fibras naturales, derivados de la celulosa, aserrín, α -celulosa, el almidón, y los rellenos de origen proteínico y otros [6]. La industria de polímeros en los *Estados Unidos de América* utiliza aproximadamente 40.000 toneladas de rellenos celulosicos al año.

Como refuerzos de alta resistencia para materiales compuestos se han utilizado fibras de vidrio cortas orientadas aleatoriamente, también nylon y aramidas. En los Estados Unidos de América se fabrica anualmente más de 500.000 toneladas de materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio [5].

Entre los refuerzos a partir de fibras agro-vegetales se pueden mencionar el yute que tiene características de alto módulo, baja elongación a la ruptura y baja densidad, por lo que se emplea en la fabricación de cuerdas y embalaje de productos agrícolas. Otras fibras empleadas son las que provienen del sisal, del lino y del *kenaf* [7].

Las desventajas del uso de las fibras naturales para la obtención de materiales compuestos

son: su carácter hidrofílico, baja estabilidad dimensional y térmica, la luz ultravioleta, ácidos fuertes, bases fuertes y la tendencia a la inflamabilidad [3]. Sin embargo, la industria incorpora materiales de origen natural en una gran cantidad de productos debido a que ofrecen también grandes ventajas entre las que se destacan: amplia disponibilidad, diversidad, renovabilidad, reciclabilidad, biodegradabilidad, bajos consumos energéticos para su obtención, costo competitivo, baja densidad y sustancias escasamente abrasivas, entre otras.

Aplicación de los materiales reforzados. Los MC en la industria de los polímeros y actualmente una gran cantidad de productos industriales para los usos más diversos son materiales a los cuales se les incorporan otros elementos con el fin de mejorar sus propiedades. Esto crea un área del conocimiento y tecnología donde la obtención de nuevos materiales y el estudio de sus propiedades constituyen un reto muy interesante para la industria.

Los plásticos reforzados se utilizan ampliamente en la industria del automóvil, donde están remplazando a algunos de los componentes tradicionales del auto como son el parachoques, los refuerzos en las puertas y las partes internas de los autos. Otra aplicación se da en la industria aeronáutica al emplear polímeros de baja densidad, en algunas partes de los aviones, debido a que es una de las propiedades más importantes en el momento de construir una nave.

Por otro lado, al existir polímeros con valores bajos de resistencia y rigidez, los requerimientos del sector obligan a mezclarlos con materiales de refuerzo para mejorar sus propiedades [8].

Algunos ejemplos de estudios realizados de MC son los siguientes: PP reforzado con fibras cortas de sisal para aplicaciones de moldeo por inyección del automóvil [9]; PP reforzado con fibra agrovegetal (sisal, lino, yute y *kenaf*) para la posible aplicación de componentes para la automoción [7]. Estos estudios tienen como objetivo principal la búsqueda de nuevos materiales con mejores prestaciones que los existentes.

Tomando en cuenta los datos de producción nacional y exportación de la agroindustria del banano así como la magnitud de los volúmenes de desechos que ésta genera, existe un gran interés en utilizarlos, no solamente para cumplir requerimientos ambientales y de calidad sino en la búsqueda de darle un mayor valor agregado a un material biomásico con ciertas características para ser utilizado en la obtención de materiales compuestos.

La obtención de los MC se puede realizar por los procesos conocidos para la fabricación de polímeros como son la extrusión y la inyección. En esta propuesta se obtendrán "pellets" o gránulos mediante el proceso industrial conocido como extrusión.

Interés del estudio a realizar. En el *Laboratorio de Polímeros* de la *Universidad Nacional* se han realizado trabajos en este campo de los materiales compuestos utilizando diferentes fibras. Se

han obtenido materiales tales como poliésteres reforzados con fibras de piña, poliuretanos rígidos y en forma de espumas reforzados con bagazo, piña y raquis de banano [10].

Con base en esta trayectoria se estableció una relación con la *Corporación Bananera Nacional (CORBANA)*, quién solicitó un estudio para utilizar el raquis y el polipropileno como un aporte al desarrollo de nuevos materiales que pudieran contribuir a generar un avance tecnológico en el país y una solución a la problemática ambiental.

Para analizar las posibilidades de obtener estos nuevos materiales y sus características, en el presente trabajo se utilizó material fibroso de raquis de banano y resina virgen de PP con el objeto de obtener un MC al que se le estudiaron las propiedades mecánicas, físicas y morfológicas.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales. En este trabajo se elaboraron materiales compuestos a partir de polipropileno virgen comercial (ATOFINA 3365) y de material fibroso del raquis de banano (*Musa AAA*) en porcentajes de 0, 2, 5, 10, 20, y 30% en peso. Se evaluaron las propiedades físicas, térmicas, mecánicas, difracción de rayos X (RX) y se utilizó la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la microscopía óptica para analizar la adhesión interfacial fibra /matriz, además, la distribución del sustrato en la matriz.

Preparación del sustrato. El material fibroso del raquis de banano (*Musa AAA*) obtenido mediante un pulpeo mecánico, fue donado por la *EARTH (Escuela de Agricultura de la Región Tropical Húmeda)*, ubicada en *Guácimo* en la zona atlántica de *Costa Rica*. El raquis se secó en una estufa de aire circulante y se molvió en un molino pulverizador a un tamaño de partícula menor o igual a 1 mm.

Preparación de las mezclas de MC. Nomenclatura utilizada

PP = Polipropileno.

PP2R= 2% en masa de material fibroso de raquis en una matriz de PP.

PP5R= 5% en masa de material fibroso de raquis en una matriz de PP.

PP10R= 10% en masa de material fibroso de raquis en una matriz de PP.

PP20R= 20% en masa de material fibroso de raquis en una matriz de PP.

PP30R= 30% en masa de material fibroso de raquis en una matriz de PP.

Materiales y equipo: Balanza marca *AND HF-2000* y extrusora de 35 mm de diámetro de tornillo L/D 26/1. Modelo *HSF-35PR*.

Procedimiento. Se elaboraron mezclas de 250 g de PP virgen con material fibroso del raquis (≤ 1 mm) previamente secado por 24 h a 70°C. Se prepararon muestras en porcentajes de 2, 5, 10, 20, y 30% en peso de fibra y se utilizó como lubricante el aceite de girasol 1% con base en el

contenido de fibra. Se pesó primero el PP con el aceite y se agitó manualmente por un minuto; luego se adicionó el raquis agitando la mezcla durante un minuto; el material así preparado se procesó en la extrusora.



Figura 1. Fotografías de sustrato y matriz polimérica para la elaboración del MC.

Obtención de gránulos o “pellets”. Para la preparación de las mezclas y la elección de los parámetros de operación de la extrusora se tomaron en cuenta las recomendaciones de la literatura y se adaptaron a las condiciones determinadas experimentalmente para el tipo de extrusora utilizada en este estudio. El perfil de temperatura de proceso que se escogió fue de 180°C para las zonas 1, 2, y 185°C para la zona 3; la temperatura en el cabezal (zona 4) fue de 180°C. La velocidad del tornillo fue de 30 rpm. El material extruído fue pasado por un baño de agua a una temperatura aproximada de 25°C. Finalmente, el material extruído se pasó por una “pelletizadora” para obtener los gránulos o “pellets” (Figura 2).

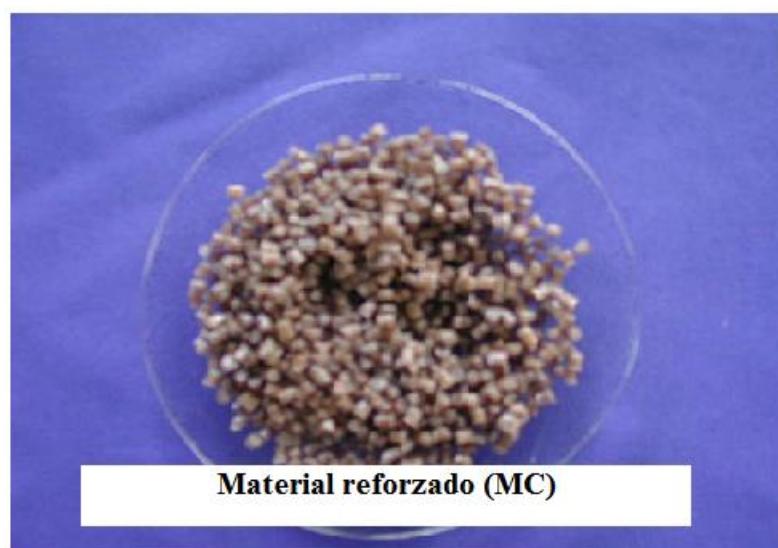


Figura 2. Fotografía de gránulos del material reforzado (MC).

Técnicas de caracterización.

Determinación de la gravedad específica. La determinación de la gravedad específica se realizó según el ASTM D 792.

Propiedades mecánicas. Preparación de las láminas para análisis mecánicos.

Materiales y equipo. Molde: Tipo positivo de aluminio de forma cuadrada. Con dimensiones de 12·12 cm², prensa de laboratorio hidráulica marca CARVER, placas de calentamiento, estufa de aire circulante VWR 1350 FD, balanza marca AND HF -2000, papel de aluminio, acetona para limpieza, polipropileno (PP) 3365 ATOFINA, gránulos de mezclas de PP–material fibroso del raquis en porcentajes 2, 5, 10, 20, y 30% en peso de raquis.

Procedimiento. Se siguió la norma ASTM 4703–00 (ASTM, 2001) modificada (la prensa utilizada no posee sistema de enfriamiento y se utilizó en MC). Los gránulos plásticos fueron secados durante 24 ±1 horas a 70°C en la estufa de aire circulante. Se limpió un molde cuadrado de 12 cm de lado con acetona y se le colocó papel de aluminio para facilitar el despegue posterior de la placa plástica. Se colocaron 33,60 ± 0,01 g de muestra en el molde y se calentó en la prensa de 180–200°C durante 5 minutos sin aplicar presión. Después se aplicó una presión a 6,9 MPa (1.000 psi) durante 1 minuto y en seguida se elevó la presión durante 30 segundos a 13,8 MPa (2.000 psi). Se procedió a realizar una descompresión. Después se aumentó la presión hasta 20,7 MPa (3.000 psi) durante 30 segundos. El material se dejó dentro de la prensa por aproximadamente 45 minutos sin calentamiento. Finalmente, se liberó la presión de la prensa y se dejó reposar durante 15 minutos antes de la apertura del molde.

Preparación de probetas

Materiales y equipo. Sierra mecánica rotatoria marca SKILSAW.

Procedimiento. Para los análisis mecánicos se cortaron láminas con una sierra mecánica en especímenes de análisis o probetas con dimensiones de aproximadamente de 110–120 mm de largo, con ancho de 12 – 15 mm y un grosor de 2 – 3 mm.

Análisis de tensión. Materiales y equipo.

- Analizador mecánico universal Tensilon RTH–100 Orientec Corporation con celda de carga de 250 kgf, micrómetro digital Mitutoyo, probetas a analizar con dimensiones aproximadas de 12,0 cm de largo, 1,5 cm de ancho y 0,3 cm de grosor.

Procedimiento. A las probetas de los MC de 2, 5, 10, 20, y 30 por ciento en peso de material fibroso del raquis y al PP virgen, se le hicieron pruebas de tensión según el método ASTM D3039. Las condiciones de análisis de los especímenes de muestra fueron las siguientes: separación inicial de mordazas 50 mm, velocidad de papel 50 mm/min., velocidad de las mordazas 5 mm/min y un intervalo del 100%.

Análisis de flexión

Materiales y equipo

- Analizador mecánico universal *Tensilon RTH-100 Orientec Corporation*.
- Micrómetro digital *Mitutoyo*.
- Probetas a analizar con dimensiones aproximadas de 12,0 cm de largo, 1,5 cm de ancho y 0,3 cm de grosor.

Procedimiento. A las probetas de los MC de 2, 5, 10, 20, y 30% en peso de material fibroso del raquis y al PP virgen, se le hicieron pruebas de flexión según la norma ASTM D 790 utilizando el método I (Análisis en tres puntos). Las condiciones de análisis de los especímenes de muestra utilizadas fueron las siguientes: velocidad de papel 50 mm/min, velocidad de la máquina 5 mm/min y un intervalo del 4%.

Propiedades reológicas y térmicas

Determinación del índice de fluidez (IF).

Materiales y equipo. Se utilizaron los siguientes equipos: *Melt Flow Indexer Modelo MFI 2*, y una balanza analítica *Mettler AE 200*, así como gránulos de PP y mezclas de PP– material fibroso del raquis en porcentajes 2, 10 en peso de raquis.

Procedimiento. La determinación del IF se realizó según el método ASTM D 1238, reportando los resultados en gramos de material extruido en 10min.

Se utilizaron aproximadamente 5 g de muestra con una temperatura de 230°C y una carga de 2,16 kg. Después de colocar el pistón con la pesa en el plastómero se dejó calentar el material durante 6 minutos. Se realizaron entonces los cortes del material extruído cada 60 segundos y se pesaron a continuación.

Determinación de análisis termogravimétrico (TGA)

Materiales y equipo. Se utilizó un DSC de la casa *Perkin Elmer Modelo Pyres TGA-6* y muestras de gránulos de polipropileno, material fibroso de raquis (malla N° 40 (425 µm)) y gránulos de mezclas de polipropileno con material fibroso del raquis en porcentajes 2, 5, 10, 20, y 30% en peso de raquis.

Procedimiento. El análisis se realizó con un equipo *Perkin Elmer Pyres TGA-6*. Se utilizaron muestras cortadas en pequeñas piezas de pesos entre 9 –11 mg, que se colocaron en cápsulas de porcelana abiertas. Las condiciones del análisis fueron: caudal de nitrógeno de 20 mL/min, temperatura de análisis entre 70 hasta 600°C con una velocidad de calentamiento de 20°C/min. Al inicio de cada análisis se mantuvo una temperatura de 50°C durante un minuto.

Determinación de análisis calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Materiales y equipo. Se utilizó un DSC *Perkin Elmer* modelo: Pyres DSC-6, muestras de

gránulos de polipropileno y gránulos de mezclas de polipropileno con material fibroso del raquis en porcentajes de 2, 10, y 30% en peso de raquis.

Procedimiento. El análisis de calorimetría diferencial de barrido se realizó según el manual del modelo *Perkin Elmer Pyres DSC-6* (*Pyres*, 2001); bajo una atmósfera de gas nitrógeno con un caudal de 20 mL/min. Las muestras fueron cortadas en pequeños trozos y se pesaron cerca de 6–10 mg en cápsulas de aluminio selladas. Para eliminar la historia térmica las muestras fueron calentadas durante un minuto a una temperatura de 50°C y posteriormente se calentaron desde 50 hasta 200°C, con una velocidad de calentamiento de 20°C/min. El procedimiento se repitió una segunda vez, y se registró el resultado del análisis.

Determinación de la cristalinidad por difractometría de rayos X.

Materiales y equipo. Se empleó un difractómetro de rayos X marca *Rigaku tipo Geingerflex* 2013, una estufa de aire circulante VWR 1350 FD, y un desecador.

Muestras a analizar.

Procedimiento. Utilizando difractometría de rayos X se analizó las probetas de los MC de 2, 10, 30% en peso de material fibroso del raquis y PP virgen, previamente secadas durante 24 ± 1 horas, a 70°C, en la estufa de aire circulante, y se colocaron en desecador. Este análisis se realizó bajo las siguientes condiciones: velocidad de barrido 20/min, voltaje de tubo 40 kV, intervalo 20 kcps, corriente de tubo 20 mA, ancho vertical de ventanilla 3, ancho horizontal de ventanilla 5, colimador 2 mm diámetro, constante de tiempo 1 segundo, velocidad de papel 20 mm/min y tarjeta de cobre.

Caracterización morfológica.

Materiales y equipo. Microscopio electrónico de barrido *Hitachi S-570*.

Muestras a analizar.

Procedimiento. La superficie fracturada de las probetas del análisis de tensión de los materiales compuestos con 2 y 30% en peso de material fibroso del raquis y PP virgen, se analizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM). Las superficies de las probetas fueron recubiertas con oro de una pureza 99,9% (el grosor del recubrimiento fue de 30 nm) y analizadas a 15 kV con un aumento de X60. El tratamiento de las muestras y las pruebas se realizaron en el *Centro de Investigación en Estructuras Microscópicas de la Universidad de Costa Rica (CIEMIC)*.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Condiciones de procesamiento. Las condiciones iniciales de procesamiento en la extrusora del *Laboratorio de Polímeros* se determinaron con referencia a la literatura. Por ejemplo, *Tajvidi et al.* [14] utilizaron una temperatura de 190°C fija en las diferentes zonas de calentamiento y 30 rpm del tornillo. Después de varios ensayos y observando la calidad de los gránulos obtenidos, se

encontró que el mejor perfil de temperatura de proceso fue de 180°C para las zonas 1, 2, y 185°C para la zona 3 y de 180°C para el cabezal. La velocidad del tornillo fue de 30 rpm. Se escogieron estas condiciones de trabajo, debido a que el material se funde bien, además de que se obtuvo un gránulo con pocas burbujas y liso (sin piel de tiburón).

Fabricación de las probetas. El procedimiento establecido para la elaboración de las placas (Figura 3) de MC permitió obtener probetas de análisis aparentemente con pocas burbujas (aire atrapado) y muy homogéneas en cuanto a la distribución del raquis en la matriz polimérica.



Figura 3. Fotografía de placas de PP y MC.

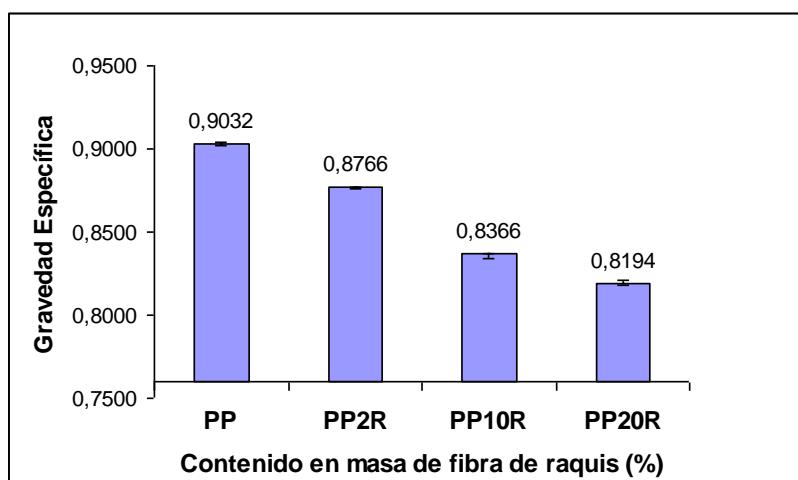


Figura 4. Efecto del porcentaje en masa de la fibra de raquis en la gravedad específica del polipropileno.

Efecto del contenido de fibra en la gravedad específica. Uno de los objetivos de adicionar un relleno o refuerzo a una matriz es disminuir la densidad del material compuesto por que permiten disminuir el peso de las estructuras, aptas para cumplir varias funciones. En la Figura 4, se muestra los valores de gravedad específica para el PP, PP2R, PP10R y PP20R utilizadas para observar una tendencia. Se encontró una disminución de este parámetro conforme se aumenta el contenido de

material fibroso de raquis de banano, debido probablemente a que ese material es menos denso que la resina de PP. Estos resultados son similares a los reportados por *Lee, Armando y McDonald* [11]; que estudiaron materiales compuestos de polipropileno con de fibra de sisal.

En general es deseable que los materiales compuestos con fibras naturales presenten una baja densidad, lo que los hace atractivos para muchas aplicaciones como por ejemplo piezas internas y externas para vehículos, en comparación con la fibra de vidrio cuya densidad es aproximadamente del doble que las naturales [12]. Por lo tanto, los MC obtenidos en este trabajo presentan el comportamiento esperado y deseable para este tipo de procesos en los cuales se utilizan fibras naturales.

Análisis mecánicos. La incorporación de un relleno dentro de una matriz polimérica no necesariamente mejora las propiedades mecánicas de los MC. La calidad de la adhesión interfacial, es determinada por varios factores como son la naturaleza de la fibra y los componentes poliméricos, la orientación de la fibra, la metodología de procesamiento y el tratamiento del polímero o fibra. La tendencia en los resultados obtenidos para los MC, demuestran un aumento de la rigidez al aumentar la cantidad de fibra [13].

El hecho de trabajar con fibras naturales afecta la reproducibilidad en las propiedades mecánicas de los materiales ya que son altamente variables y dependientes de las condiciones de cultivo. En las propiedades mecánicas tales como el módulo de elasticidad y la deformación máxima, no solo se relacionan con la composición química de la fibra, sino también con la estructura interna [12].

En la Figura 5, se presentan los resultados de la resistencia a la ruptura de los MC sintetizados. Se observa claramente un decrecimiento en dicha propiedad en los materiales compuestos con el aumento del contenido de fibra de raquis. Todos los valores son menores que el obtenido con el PP virgen que tuvo una resistencia de 33,7 MPa.

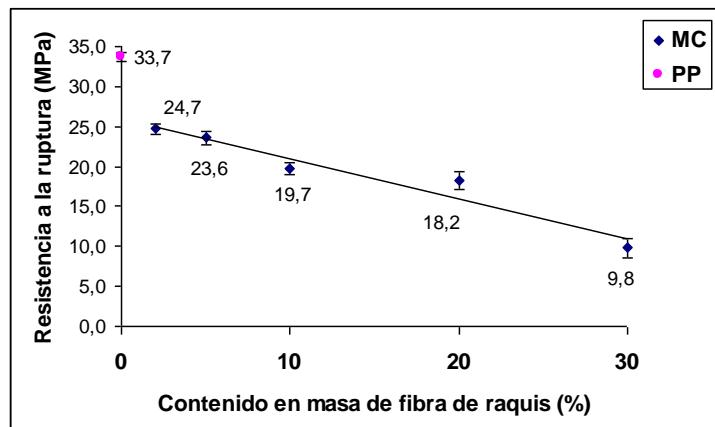


Figura 5. Efecto del porcentaje en masa de la fibra de raquis en resistencia a la ruptura.

Lee et al. [11] para materiales compuestos de polipropileno virgen con 10 y 20% en masa de fibra de sisal reporta el mismo comportamiento con valores de 18,9 y 17,9 MPa, respectivamente, a la resistencia a la tensión, muy similares a los obtenidos en esta investigación. También *Tajvidi et al.* [14] en su estudio de materiales reforzados de varios rellenos celulósico con polipropileno, reporta una reducción en la resistencia

a la tensión al aumentar el contenido de relleno. Según Velasco [15] estos resultados pueden deberse al hecho de que conforme se da un incremento en el contenido de relleno en el material compuesto, se disminuye la sección transversal efectiva del material que soporta el esfuerzo de tracción, evidenciando una adhesión interfacial pobre, lo que produce una deficiente transmisión eficaz de tensiones entre la matriz del polipropileno y las fibras.

Los resultados de elongación a la ruptura se muestran en las Figura 6, son similares a los obtenidos en el análisis anterior. La elongación a la ruptura disminuyó con el contenido de raquis de banano y mostró un decrecimiento significativo con respecto al polipropileno virgen. Es decir, los MC son más rígidos que el PP virgen, Lee encontró también un comportamiento similar con fibras de eucalipto y sisal [11].

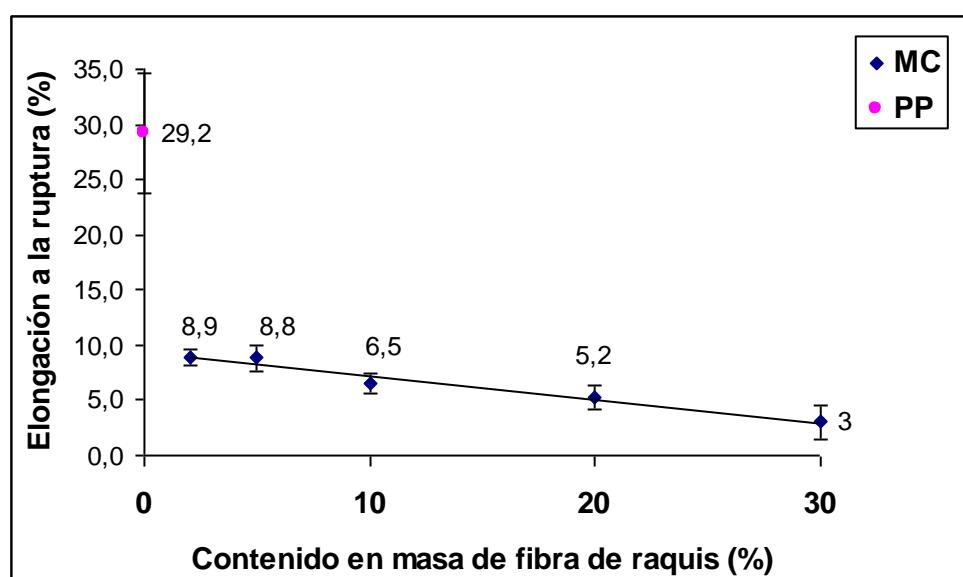


Figura 6. Efecto del porcentaje en masa de la fibra de raquis en elongación a la ruptura.

Cuando se analizó el efecto del contenido de fibra en el módulo de tensión (Figura 7) se observó que este parámetro tiende a aumentar cuando se adiciona el material fibroso de raquis de banano resultado que es coincidente con el mostrado en la Figura 4.

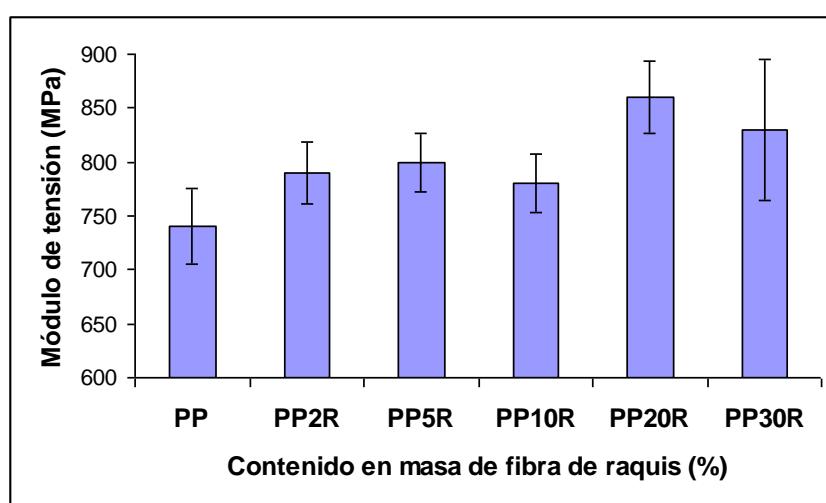


Figura 7. Efecto del porcentaje en masa de la fibra de raquis en el módulo de tensión.

Con base en la literatura se puede concluir que los MC obtenidos de PP y material fibroso de raquis de banano, se pueden clasificar como rígidos por cuando presentan un módulo superior a 700 MPa [16].

En las Figuras 8 y 9 se presentan los resultados de la resistencia y el módulo en el análisis de flexión en tres puntos determinados a una deformación del 5% respecto a la posición inicial. En el primer caso (Figura 5), se puede observar una disminución de los valores de resistencia del material al aumentar el contenido de fibra y un pobre desempeño con respecto al polipropileno virgen mientras que, en la Figura 6 se nota que el módulo no presenta tendencia entre los diversos materiales.

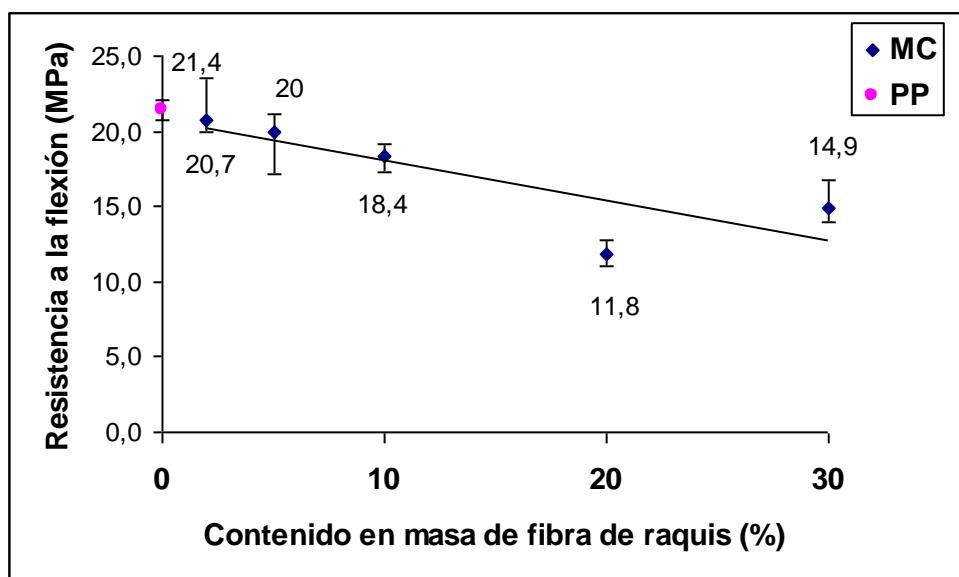


Figura 8. Efecto del porcentaje en masa de la fibra de raquis en la resistencia a la flexión.

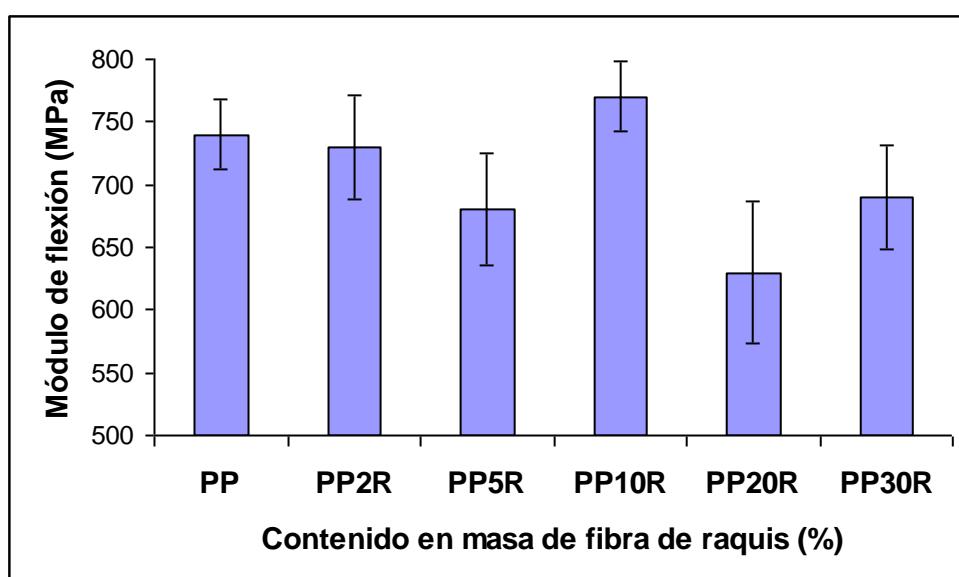


Figura 9. Efecto del porcentaje en masa de la fibra de raquis en el módulo de flexión.

Estos resultados permiten concluir que al añadir material fibroso del raquis de banano al PP virgen se obtiene un MC con menores propiedades mecánicas que la matriz. Este efecto ya había sido reportado por

varios autores [11]. Los resultados han sido interpretados con base que el material fibroso, por su naturaleza polar, tiende a aglomerarse por lo que no realiza una adecuada transmisión de tensiones y además no existe interacción entre la matriz polimérica no polar y el relleno fibroso. En esta investigación también se ha demostrado que la adición de fibras al PP afecta su cristalinidad lo que podría afectar la resistencia mecánica de los MC como veremos más adelante.

Análisis reológicos y térmicos. Para la caracterización térmica tanto de la matriz polimérica virgen, como de los diferentes MC se emplearon las técnicas de análisis: el TGA y el DSC y para el análisis reológico el IF.

Los resultados del análisis de reología del IF se muestran en la Figura 10. Para el PP se obtuvo un valor de $3,86 \pm 0,04$ g/10 min similar al reportado en la ficha técnica del fabricante que es de 3,80 g/10 min. Al adicionar el raquis, PP2R y PP10R, se observó una tendencia a aumentar el IF pero que no es significativa debido a la dispersión de los valores, lo cual es normal en este tipo de análisis [17]. Las muestras de PP20R y PP30R presentaron problemas para ser analizadas pues, debido a la alta concentración de fibras, no fluyeron de manera adecuada en el plastómetro. Esta dificultad se presentó también en el proceso de extrusión de gránulos de MC pues conforme se aumentó el contenido de raquis a más de 30% fue imposible obtener un material adecuado, lo que corrobora lo observado por Sanz [4], que utiliza el IF como un indicador de la procesabilidad de un material.

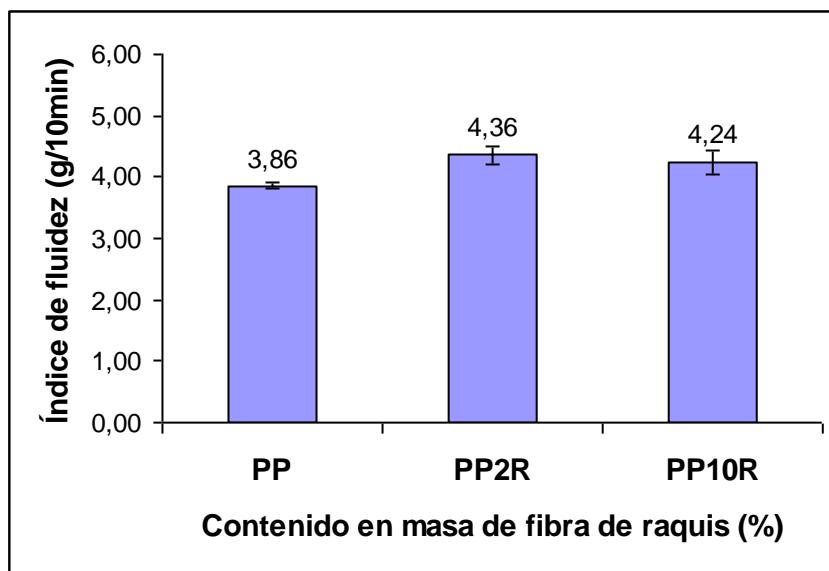


Figura 10. Efecto del porcentaje en masa de la fibra de raquis en el Índice de fluidez.

En el estudio de TGA se determinó el efecto del contenido de raquis en la estabilidad térmica de los MC (Tabla 1). Se encontró que la temperatura inicial de descomposición, estimada cuando ocurre una pérdida de masa de 2% ($T_{-2\%}$), disminuye conforme aumenta el contenido de fibra, pues pasa de 384°C para el PP a 284°C para PP30R. Estos resultados se presentan en la Figura 11. La disminución de la estabilidad térmica puede ser atribuida a que la fibra de raquis empieza a descomponerse a 221°C y tendría un efecto en los MC desde las primeras etapas de la

descomposición lo cual coincide con los estudios de *Tjong* [18] para polipropileno con fibra de metilcelulosa.

Se observó también que a medida que aumenta el contenido de raquis se incrementa la masa residual a 550°C que corresponde al aporte en este residuo que hace el material fibroso pues el PP no presenta residuo a esa temperatura. Resultados similares fueron obtenidos por *Bhattacharyya et al.* [19] al analizar muestras de PP con nanotubos de carbón.

Tabla 1. Evaluación termogravimétrica del raquis, polipropileno y los materiales compuestos PP-R.

| Muestra | Masa residual (%) | $T_{-2\%}(\text{°C}) (\pm 0,001)$ |
|---------|-------------------|-----------------------------------|
| Raquis | 34,07 | 221,21 |
| PP | 0,00 | 384,29 |
| PP2R | 0,85 | 353,49 |
| PP5R | 0,91 | 331,37 |
| PP10R | 2,30 | 298,29 |
| PP20R | 4,48 | 292,72 |
| PP30R | 4,83 | 284,78 |

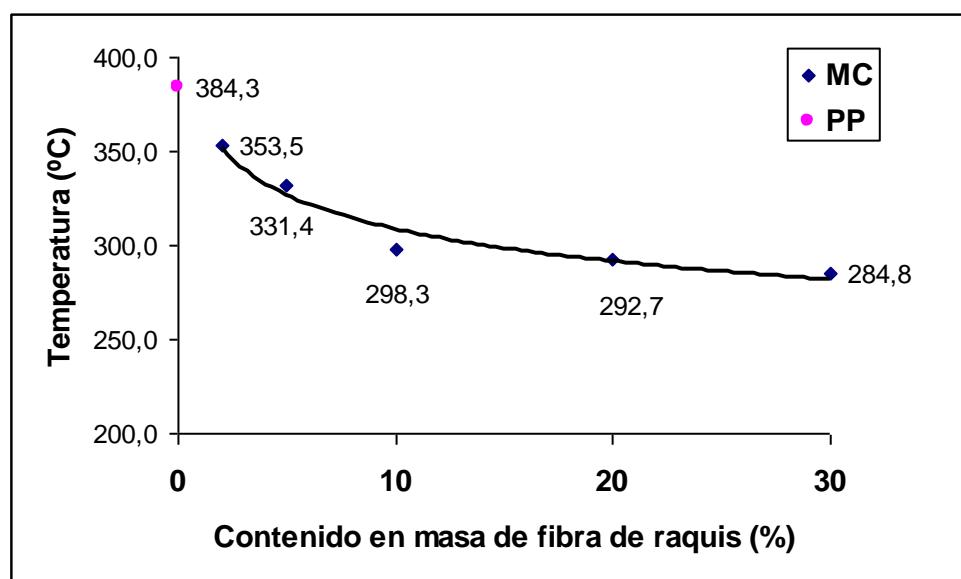


Figura 11. Efecto del contenido de fibra de raquis en la temperatura inicial de descomposición.

El punto de fusión del PP virgen utilizado en este estudio fue 164,7°C que es similar al reportado en la ficha técnica del fabricante de resina que es de 165°C. No se observó ningún efecto significativo del contenido de fibra en la temperatura de fusión de los MC.

Por medio del DSC se determinaron las temperaturas y las entalpías de fusión del PP y de los MC y, con base en estas últimas, se estimó la cristalinidad relativa de los materiales compuestos con respecto a la matriz de polipropileno virgen. Esta estimación no es un valor absoluto y depende de la técnica empleada [20].

Con los datos de ΔH_{fus} obtenidos de los análisis de DSC fue posible estimar una disminución en la cristalinidad en los materiales compuestos conforme aumenta el contenido de fibras como se muestra en la tabla 2. Estos resultados se pueden explicar si consideramos que se está agregando un material amorfico como el raquis de banano a una matriz semicristalina como el PP. En un estudio realizado por Godshall de mezclas PP con otros polímeros, obtuvo variación en el contenido cristalinidad en sus materiales compuestos utilizando la técnica DSC [21]. Resultados similares se obtuvieron cuando se estimó la cristalinidad de los MC utilizando la técnica de difractometría de RX.

Tabla 2. Cristalinidad relativa del polipropileno en función del porcentaje en masa de fibra de raquis, determinada mediante DSC.

| Muestra | ΔH_{fus} (J/g) | Cristalinidad relativa |
|---------|------------------------|------------------------|
| PP | 69,034 | 100,0 |
| PP2R | 64,351 | 93,2 |
| PP10R | 63,341 | 91,8 |
| PP30R | 51,800 | 75,0 |

Análisis de difracción de rayos X. El polipropileno isotáctico contiene tres modificaciones de cristal conocidas como: α , β y δ y cinco tipos diferentes de esferulitas [22] y presenta cinco picos a 20 de 14, 17, 19, 21, y 22° [19] como se muestra en la Figura 12. No se observó ninguna variación significativa en la posición de los picos al agregar el material fibroso del raquis al PP (Figura 12).

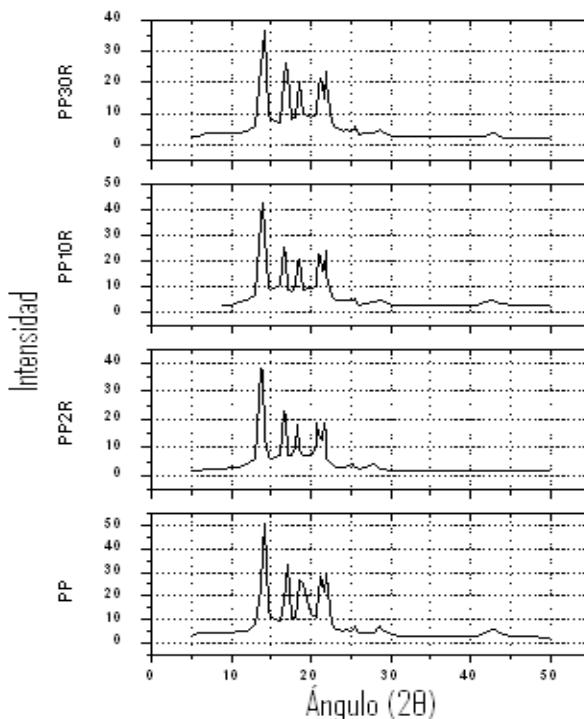


Figura 12. Difractogramas de rayos X de PP y MC

Para el estudio del efecto de la adición de fibra de raquis en la cristalinidad del PP se calculó el área del pico característicos de los cristales α situado entre 2θ de 12 y 15° . La medición del área se realizó con la técnica descrita por Skoog [23], donde se relaciona el área del pico con la masa correspondiente del mismo. Para la estimación de la cristalinidad relativa se utiliza al polipropileno virgen como referencia, evaluándose el cambio en el área del pico a aumentar el contenido de raquis.

Tabla 3. Cristalinidad relativa del polipropileno en función del porcentaje en masa de fibra de raquis, determinada mediante el RX.

| Muestra | Área del pico (mm^2) | Cristalinidad relativa |
|---------|---------------------------------|------------------------|
| PP | 672,8 | 100,0 |
| PP2R | 522,4 | 77,6 |
| PP10R | 504,0 | 74,9 |
| PP30R | 465,7 | 69,2 |

Como se muestra en la Tabla 3, también con esta técnica la cristalinidad relativa disminuye con el incremento en el contenido de la fibra de raquis. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 13.

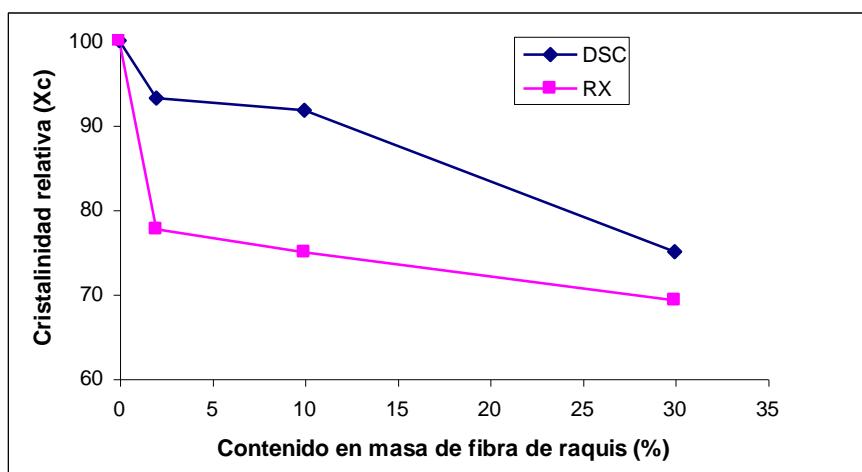


Figura 13. Cristalinidad relativa del polipropileno en función del porcentaje en masa de fibra de raquis, determinada usando Rayos X y el DSC.

Casi todas las propiedades mecánicas son afectadas fuertemente por el grado de cristalinidad [24] se puede concluir que la adición de fibras al PP produce una modificación en las propiedades [5]. Los resultados obtenidos mediante estas técnicas, coinciden con lo observado en las propiedades mecánicas, y lo reportado en la literatura, donde se asocian una disminución de la resistencia al esfuerzo y tenacidad con el decrecimiento de la cristalinidad [25].

Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM). El examen de la superficie de la fractura de los materiales compuestos por SEM proporciona información acerca de su morfología y

la interacción fibra–matriz. Cuando se observa en las micrografías la presencia de huecos o fibras expuestas que no han sido fracturadas es indicación de una pobre adhesión [26]. La adhesión de la fibra–matriz y la mala distribución del relleno son los principales factores que afecta las propiedades mecánicas pues una débil de interacción fibra– matriz o la formación de grumos reducirá la eficiencia de transferencia de esfuerzos de la matriz a los componentes reforzadores y una baja resistencia puede ser anticipada [26].

En las fotos 14, 15 y 16 se presentan las micrografías de la superficie fracturada por el análisis de tensión de PP, PP2R y PP30R. En primer lugar se puede observar la aparición de grumos conforme aumenta el contenido de raquis. En concordancia con lo modelo generado a computadora por *Hobbs y Watkins* [27] esta situación correspondería a una distribución no uniforme; esto implica que, con aumento de fibra se produzca una disminución en la resistencia a la ruptura en los MC de PP con material fibroso del raquis de banano pues, no se produce una eficaz transferencia de las cargas entre las fibras y la matriz.

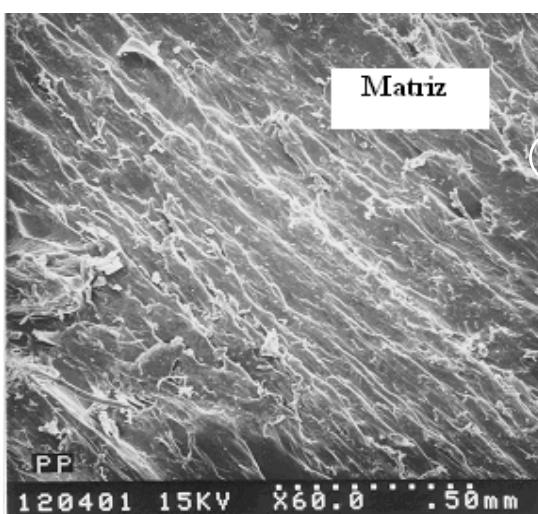


Figura 14. Micrografía de PP en la superficie de fractura (SEM x 60X).

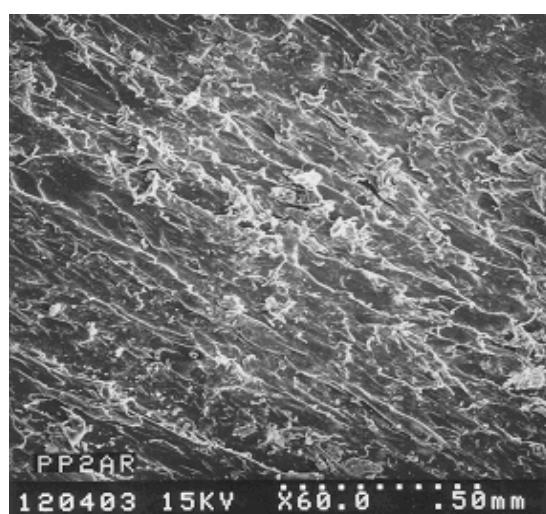


Figura 15. Micrografía de PP2R en la superficie de fractura (SEM x 60X).

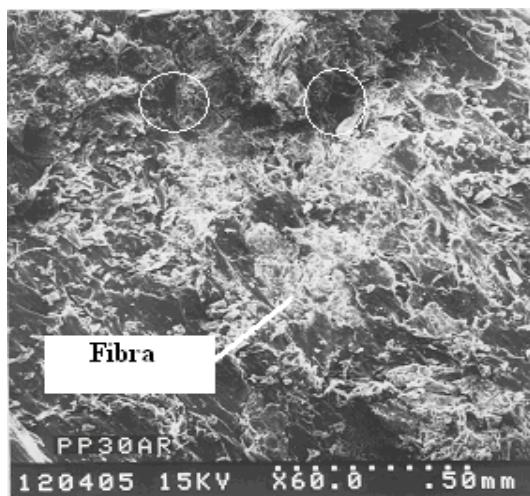


Figura 16. Micrografía de PP30R en la superficie de fractura le muestra encerrados en un círculo los huecos dejados por la extracción de la fibra (SEM x 60X).

En la Figura 17 se muestra una fotografía de la zona de fractura de una probeta de MC de PP y raquis. Se puede observar que algunas de las fibras son arrancadas lo que es indicación de una interacción fibra–matriz deficiente.

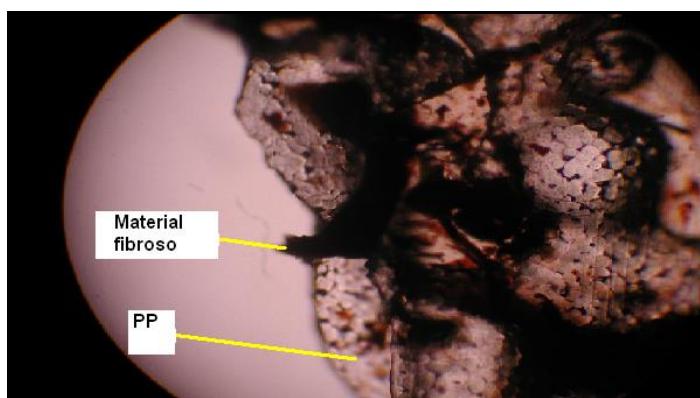


Figura 17. Evaluación por microscopio óptico de la superficie fracturada del PP30R (tipo de lente 10/0,25 y con un factor 0,0050).

En resumen, en este estudio se demostró que es posible obtener un MC de PP con el material fibroso de raquis de banano obtenido mediante pulpeo mecánico. Este MC se obtuvo por medio de extrusión lo que facilita su procesamiento en forma continua. Las propiedades térmicas y mecánicas del PP disminuyeron por la adición de fibras lo que fue interpretado en función de la baja estabilidad térmica de las fibras de raquis en el primer caso y en la disminución de la cristalinidad y/o a la pobre interacción fibra–matriz en el segundo caso, por lo que se concluye que, en este caso, el raquis actúa como un relleno y no como un refuerzo.

CONCLUSIONES

Se logró elaborar gránulos de MC, por medio de la técnica de extrusión, utilizando como

matriz PP virgen con material fibroso de raquis en porcentajes de 2, 5, 10, 20, y 30% en masa. La incorporación del material fibroso de raquis a la matriz de PP provoca una disminución proporcional, al contenido de fibra de la gravedad específica. Conforme aumenta el contenido del material fibroso de raquis la resistencia a la ruptura, el porcentaje de elongación y resistencia a la flexión decrecen. Por otro lado, el módulo de tensión aumenta; lo que indica que el material es más rígido. La disminución de la resistencia de M.C. puede ser explicado en términos de una pobre interacción fibra–matriz, mala distribución del material fibroso y/o una disminución de cristalinidad, observada en DSC y rayos X. Según la técnica TGA la incorporación del material fibroso de raquis facilita la degradación oxidativa de los MC. En las micrografías de SEM, se observó una distribución no uniforme de la fibra en la matriz. Además, al aumentar en el contenido del material fibroso de raquis, se observó la formación de grumos, lo que no provee una buena transferencia de esfuerzos entre la matriz y la fibra. Esto concuerda con los datos obtenidos en el estudio de las propiedades mecánicas.

Agradecimientos. Por todo el financiamiento y colaboración del Proyecto FC07–02 Fondos Concursables CORBANA (*Corporación Bananera Nacional*)–POLIUNA (*Laboratorio de Polímeros de la Universidad Nacional*)–MICIT (*Ministerio de Ciencia y Tecnología*) – CONICIT (*Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología*)–FUNA *Fundación Universidad Nacional* y a la Red TECVADESA CYTED.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Alpízar M. 1997. Evaluación de la pulpa mecánica obtenida a partir de la mezcla de fibras del raquis de banano y fibras secundarias para la producción de pulpas para papeles de embalaje. U.C.R. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería química. p. 160.
- [2] Amador G “*Estudio de alternativas para el tratamiento y utilización del Raquis de banano*”. U.C.R. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería química, 1992
- [3] Gómez J, Jarones C, Gañan P, Refuerzos naturales para materiales plásticos, *Revista de Plásticos Modernos*, **76**, 183 (1998)
- [4] Sanz S, PP: el mismo polímero, sus nuevas aplicaciones y desarrollos, *Revista de Plásticos Modernos*, **75**, 365 (1998)
- [5] Seymour R Jr, Carraher Ch “*Introducción a la Química de los Polímeros*”. Tercera edición. Editorial REVERTÉ, España, 1995
- [6] Zweifel H “*Plastics additives Handbook*”. 5^a edition. Hanser publishers. Munich (Alemania), 2001
- [7] Villareal N, Gobernado I, Merino J, Soto P, Desarrollo de materiales termoplásticos reforzados con fibras agrovegetales para la obtención de componentes de automoción, *Revista de Plásticos Modernos*, **85**, 552 (2003)
- [8] Prolongo M, Salom C, Masegosa R, Fibras de Refuerzo de Materiales Compuestos en la Industria Aeronáutica, *Revista de Plásticos Modernos*, **85**, 561 (2003)
- [9] Arribas J, Navarro J, Perea J, Rial C, Compuestos de polipropileno reforzado con fibras vegetales. Una alternativa ecológica para la industria del automóvil, *Revista de Plásticos Modernos*, **81**, 467 (2001)
- [10] Quesada K “*Utilización del Rastrojo de Piña (Ananas comusus) como Refuerzo de una Resina Poliéster Comercial*”. U.N.A. POLIUNA. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Escuela de Química. 2003
- [11] Lee B, Armando G, Mc Donald B, Influence of fiber lenght on the mechanical properties of wood–fiber/polypropylene prepreg sheets, *Mat Res Innovat.*, **4**, 97 (2001)
- [12] Wambua P, Ivens J, Verpoest I, Natural Fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?, *Composites Science technology*, **63**, 1259 (2003)
- [13] Miguez JC, Coutinho F, Sydenstricher T “*SEM studies of tensile fracture surfaces of polypropylene Sawdust composites*”, Elsevier, 2003

- [14] Tajvidi M, Ebranhimi G, Water uptake and mechanical characteristics of natural filler-polypropylene composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 941 (2003)
- [15] Velasco J, Morhain C, Arencón D, Sánchez M, Martínez A, Evaluación del refuerzo del talco en compuestos inyectados de polipropileno, *Revista de Plásticos Modernos*, **75**, 265 (1998)
- [16] Cuadrado TR “*Propiedades Mecánicas*” en: Biomateriales. Sastre R, Aza S.1^a edición. Editorial FAENZA. Italia. 2004
- [17] Rauwendaal C, Extrusión de compuestos con un solo tornillo, *Tecnología del plástico*. **133**, 20 (2003)
- [18] Tjong SC, Xu Y, Meng YZ, Composites based on Maleated Polypropylene and Methyl Cellulosic fiber: Mechanical and Thermal Properties, *J. Appl. Polymer Scie.*, **72**, 1647 (1999)
- [19] Bhattacharyya A, Sreekumar T, Liu T, Kumar S, Ericsson L, Hauge R, Smalley R, Crystallization and orientation studies in polypropylene/single wall carbon nanotube composite, *Polymer*, **44**, 2373 (2003)
- [20] Hatakeyama T, Quinn F “Thermal analysis fundamental and application to polymer science”. 2^a edición. Wiley, Tokyo, Japon 1999
- [21] Godshall D. 1999. Production and structure / properties of nylon – 6 core / isotactic polypropylene sheath bicomponent fibers suitable for use in carpenting applications. Chemical engineering. Blackburg, VA. p.89.
- [22] Thomann R, Kressler J, Setz S, Wang C, Mülhaupt R, Morphology and phase behaviour of blends of syndiotactic and isotactic polypropylene: 1. X– ray scattering, light microscopy, atomic force microscopy, and scanning electron microscopy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 2627 (1996)
- [23] Skoog D, Leary J “*Análisis Instrumental*”. Cuarta edición. Editorial Mc Graw– Hill 1998
- [24] Kroschwitz J “*Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*”. Second edition. Wiley, 1990.
- [25] Billmeyer F “*Textbook of Polymer Science*”. Third Edition. Wiley. New York, U.S.A. 1984
- [26] Oksman K, Clemons C, Mechanical properties and morphology of impact modified polypropylene – wood flour composites, *J. Appl. Polymer Sci.*, **67**, 1503 (1998)
- [27] Hobbs SY, Watkins VH “*Morphology Characterization by Microscopic Methods*”. General Electric Research and Development Center. U.S.A. 1997