

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE COSTA RICA
ESCUELA DE QUÍMICA
CARRERA DE INGENIERÍA AMBIENTAL

Proyecto Final de Graduación para optar por el grado de Licenciatura en Ingeniería
Ambiental

“Estudio del biocompuesto Ácido poliláctico-fibra de hoja de piña”

Amanda Infante Alfaro

CARTAGO, diciembre, 2017



“Estudio del biocompuesto Ácido poliláctico-fibra de hoja de piña”

Informe presentado a la Escuela de Química del Instituto Tecnológico de Costa Rica como requisito parcial para optar por el título de Ingeniero Ambiental con el grado de licenciatura

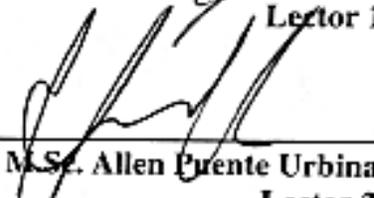
Miembros del tribunal



Dr. Róger Moya Roque
Director



Dr. Ricardo Starbird Pérez
Lector 1



M.Sc. Allen Puente Urbina
Lector 2



M.Sc. Diana Zambrano Plamba
Coordinadora COTRAFIG



Dra. Floria Roa Gutiérrez
Directora Escuela de Química

M.Sc. Ana Lorena Arias Zúñiga
Coordinadora Carrera de Ingeniería Ambiental

DEDICATORIA

Gracias Amma.

AGRADECIMIENTOS

A los profesores, Róger Moya Roque, Ricardo Starbird Pérez y Allen Puentes Urbina, por guiarme y apoyarme en todo el camino de la investigación, por la paciencia y dedicación que cada uno tuvo conmigo.

A la ayuda del personal del laboratorio de biomateriales de la Escuela de Ingeniería Forestal.

Al personal del Centro de Investigación y de Servicios Químicos y Microbiológicos (CEQIATEC) y del Centro de Investigación para la Protección Ambiental (CIPA).

Al profesor Guillermo Jiménez Villalta, del Laboratorio de Polímeros de la Universidad Nacional de Costa Rica (POLIUNA) por brindarme la disposición de los equipos del laboratorio.

Al personal del Centro de Investigación y Extensión de Ingeniería de los Materiales (CIEMTEC).

TABLA DE CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN.....	1
2	OBJETIVOS.....	2
2.1	<i>Objetivo general</i>	2
2.2	<i>Objetivos específicos.....</i>	2
3	REVISIÓN DE LITERATURA	3
3.1	<i>Problemática actual con los plásticos sintéticos</i>	3
3.2	<i>Biopolímeros.....</i>	4
3.3	<i>Fibras en los materiales compuestos.....</i>	6
3.4	<i>Bioplúmero ácido poliláctico</i>	8
3.5	<i>Material compuesto PLA-fibra hoja de piña</i>	11
3.5.1	<i>Fibra de hoja de piña (PALF).....</i>	12
4	MATERIALES Y MÉTODOS	16
4.1	<i>Primera formulación.....</i>	16
4.1.1	<i>Preparación de la fibra.....</i>	16
4.1.1.1	<i>Preparación de fibra larga</i>	16
4.1.2	<i>Fabricación de las probetas</i>	17
4.1.3	<i>Primera formulación de probetas con fibra larga</i>	17
4.1.4	<i>Primera formulación de probetas con lignina.....</i>	18
4.1.5	<i>Mezcla del material en extrusor de materiales</i>	18
4.1.6	<i>Mezcla del material en extrusor POLIUNA</i>	19
4.2	<i>Segunda formulación.....</i>	19
4.2.1	<i>Preparación de fibra corta.....</i>	19
4.2.2	<i>Mezcla del material en mezclador (Tipo Brabender)</i>	19
4.2.3	<i>Triturado de mezcla con nitrógeno líquido.....</i>	20
4.2.4	<i>Triturado de mezcla en molino.....</i>	20
4.2.5	<i>Termo formado del PLA, primer tratamiento.....</i>	21
4.2.6	<i>Preparación probetas con fibra corta</i>	22
4.2.7	<i>Mediciones de densidad aparente</i>	22
4.2.8	<i>Prueba de tensión ASTM D638.....</i>	23
4.2.9	<i>Prueba de flexión ASTM D790</i>	23
4.2.10	<i>Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....</i>	23
4.2.11	<i>Prueba termogravimétrica (TGA)</i>	24

4.2.12	Prueba de microscopía electrónica de barrido (SEM).....	26
4.2.13	Análisis estadístico.....	26
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	27
5.1	<i>primera formulación.....</i>	27
5.1.1	Tensión.....	27
5.1.2	Flexión.....	27
5.2	<i>segunda formulación.....</i>	29
5.2.1	Característica física.....	29
5.2.1.1	Densidad aparente.....	29
5.2.2	Caracterización mecánica.....	30
5.2.2.1	Prueba de tensión.....	30
5.2.2.2	Prueba de flexión.....	31
5.2.3	Propiedad térmica del material compuesto.....	32
5.2.3.1	Calorimetría diferencial de barrido, DSC.....	32
5.2.3.2	Análisis termogravimétrico, TGA.....	34
5.2.4	Análisis SEM.....	37
6	CONCLUSIONES.....	40
7	RECOMENDACIONES.....	41
8	REFERENCIAS.....	42
9	APÉNDICES.....	49
9.1	<i>Apéndice 1: Procedimiento para crear los tratamientos.....</i>	51
9.2	<i>Apéndice 2: Punto de falla en pruebas preliminares y tratamientos.....</i>	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Ciclo de vida ideal de los polímeros biodegradables procedentes de fuentes renovables (adaptado de Brito et al., 2011).....	6
Figura 3.2 Estructuras químicas de a. D-, b. meso- y c. L-ácido láctico (Adaptado de Gandini, A., & Belgacem, M. N., 2008).....	9
Figura 4.1 Dimensiones probetas para pruebas de a. tensión y b. flexión.....	17
Figura 4.2 Probetas para las pruebas mecánicas a. tensión y b. flexión.....	17
Figura 4.3 Mezcla en distintos puntos del proceso a. mezclado en mezclador (tipo Brabender), b. partido con cuchilla y c. molido.	21
Figura 4.4 a. Molde de aluminio utilizado, b. PLA en el molde antes de la termo formación.	22
Figura 4.5 Resumen del procedimiento realizado para obtener las mezclas caracterizadas.	26
Figura 5.1 Probetas con fibra larga y lignina según código.	28
Figura 5.2 Densidad de los materiales según tratamiento.	29
Figura 5.3 a. Módulo de elasticidad y b. módulo de ruptura en prueba de flexión por tratamiento.	32
Figura 5.4 Curvas DSC por tratamiento en a. primer barrido y b. segundo barrido.	34
Figura 5.5 a. % masa vs temperatura, b. DTG % masa vs temperatura.	36
Figura 5.6 Micrografías SEM de los compuestos a. PLA, b. PALF 2, c. PALF 6, d. PALF 11 y e. PALF 22.....	37
Figura 5.7 Micrografías SEM con mayor aumento en los tratamientos a. PLA, b. PALF 2, c. PALF 6, d. PALF 11 y e. PALF 22.	38

LISTA DE CUADROS

Cuadro 3.1 Potencial de sustitución de algunos polímeros de fuentes fósiles por biopolímeros (adaptado de Brito et al., 2011).	5
Cuadro 3.2 Comparación de algunas propiedades del PLA, PET, PS. (Tomado de Serna & Albán, 2011; Auras, 2010)	10
Cuadro 3.3 Composición química de fibras importantes, peso seco. (Tomado de Jose, Salim & Ammayappan, 2016; Mwaikambo & Ansell, 2002)	14
Cuadro 4.1 Porcentaje de PLA, PALF y lignina según código.	18
Cuadro 4.2 Composición de los tratamientos a caracterizar.	20
Cuadro 5.1 Resultados pruebas de tensión en la primera formulación.	27
Cuadro 5.2 Resumen de prueba de flexión de la primera formulación.	28
Cuadro 5.3 Módulo de Young, elongación en el límite plástico y módulo elástico respectivamente, en la prueba de tensión según tratamiento.....	30
Cuadro 5.4 Características térmicas por tratamiento en primer y segundo barrido DSC.....	33
Cuadro 5.5 Principales características térmicas por tratamiento.....	36

LISTA DE SIGLAS Y ACRÓNIMOS

ASTM	Sociedad Americana de Materiales de Prueba
CH ₄	Metano
CO ₂	Dióxido de carbono
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DTG	Primera derivada termogravimétrica
FAO STAT	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
H ₂ O	Vapor de agua
LFA	Mezcla PLA+lignina+ fibra larga acetilada
LP	Límite plástico
MOE	Módulo de elasticidad
MOR	Módulo de ruptura
NFRC	Compuesto de refuerzo de fibra natural
O ₂	Oxígeno
PA	Poliamida
PALF	Fibra de hoja de piña
PBS	Polibutileno succinato
PC	Policarbonato
PCL	Policaprolactona
PEAD	Polietileno de alta densidad
PEBD	Polietileno de baja densidad
PET	Polietileno tereftalato
PHA	Polihidroxicanoatos
PHB	Polihidroxi butirato
PHB-HV	Polihidroxi butirato-co-valerato
PHBHx	Polihidroxi butirato-co-polihidroxi hexanoato
PLA	Ácido poliláctico
PLLA	Ácido L-poli láctico
PMMA	Polimetilmetacrilato
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVC	Cloruro de polivinilo
T _g	Temperatura de transición vítrea
T _m	Temperatura de fusión

RESUMEN

Existe una importante producción de piña en Costa Rica, aproximadamente 40 mil hectáreas, las cuales producen un aproximado de 70 toneladas de biomasa luego de la cosecha de la fruta. Uno de los productos que se puede extraer de este residuo es la fibra de la hoja de piña (PALF por sus siglas en inglés). El uso de fibras naturales, como PALF, es viable técnicamente debido a su suministro continuo, manejo fácil y seguro, además de su naturaleza biodegradable. Con esta fibra es posible producir compuestos de PALF con variedad de aplicaciones, ya que el PALF puede afectar las propiedades mecánicas, térmicas y biológicas de los productos finales. En este estudio, se utilizó PALF en la formulación de un compuesto basado en ácido poliláctico (PLA). Se produjeron cuatro tipos de mezcla con 2%, 6%, 11% y 22% (masa seca) de fibra en una matriz de PLA. La mezcla de PLA y PALF fue mezclada mediante un mezclador tipo Brabender) y luego el material fue molido, para posteriormente hacer las probetas de prueba por termo formado. Se evaluaron las propiedades físicas, mecánicas y térmicas para compararlas con PLA puro. Además, se realizaron análisis de microscopía electrónica (SEM) para estudiar la compatibilidad entre las fibras y la matriz de PLA. Los resultados mostraron que las propiedades mecánicas y térmicas mejoraron con la adición de fibra, sin una diferencia significativa entre los tratamientos con fibra, mientras que las micrografías SEM muestran una buena distribución de la fibra. La interacción PLA-PALF se analizó con DSC, mostrando buenos resultados. El compuesto PLA-PALF mostró propiedades satisfactorias para probarse como material biodegradable.

Palabras clave: Bioplástico, Biocompuesto, PLA, PALF.

ABSTRACT

There is an important production of pineapple in Costa Rica, approximately 40 thousand hectares, which produce 70 tons of biomass after harvesting the fruit. One of the products that can be extracted from this waste is the pineapple leaf fiber (PALF). The use of natural fibers, such as PALF, is technically viable due to its continuous supply, easy and safe handling and biodegradable nature. With this fiber it is possible to produce PALF composites with a variety of applications, since the PALF can affect the mechanical, thermal and biological properties of the final products. In this study, PALF was used in the formulation of a composite based on polylactic acid (PLA). Four types of mixtures were produced with 2%, 6%, 11% and 22% (dry weight) fiber in a PLA matrix. The mixture of PLA and PALF was mixed by means of a Brabender mixer and then the material was milled, to then make the test tests by thermocompression. Physical, mechanical and thermal properties were evaluated for comparison with pure PLA. In addition, scanning electronic microscopy (SEM) analysis was performed to study the compatibility between the fibers and the PLA matrix. The results showed that mechanical and thermal properties improve with the addition of fiber, without a significant difference between fiber treatments, while the SEM micrographs show good fiber distribution. The PLA-PALF interaction was analyzed with DSC, showing good results. The PLA-PALF composite showed satisfactory properties to be tested as a biodegradable material.

Key words: Bioplastic, Biocomposite, PLA, PALF.

1 INTRODUCCIÓN

El uso intensificado de polímeros en la industria, combinado con una creciente conciencia ambiental mundial, le ha dado lugar a la incorporación de materiales basados en biopolímeros (Thakur & Gupta, 2014). El ácido poliláctico (PLA) puede satisfacer muchos de los criterios ambientales, varios productos que no requieren un alto rendimiento, como bolsas de plástico, envases de alimentos, cubiertos y vasos desechables, entre otros (Kaewpirom & Worrarat, 2014). Sin embargo, sus propiedades mecánicas además de un precio más alto en comparación con los polímeros derivados del petróleo, limitan el uso del PLA (Kaewpirom, & Worrarat, 2014).

Por otra parte, una fibra natural lignocelulósica de bajo costo, como la fibra de hoja de piña (PALF) en los países tropicales brinda una oportunidad única para explorar la posibilidad de su utilización en la síntesis de materiales compuestos biodegradables de bajo costo para diversas aplicaciones (Smitthipong et al., 2015). Estas fibras lignocelulósicas tienen densidades más bajas, cuestan relativamente menos para producir, consumen menos energía durante la producción, presentan baja abrasión en las máquinas y carecen de riesgos para la salud cuando se inhalan; además de estar ampliamente disponibles, son renovables y biodegradables, y son fibras neutras en CO₂. A pesar de las ventajas mencionadas anteriormente, siguen siendo las fibras menos estudiadas, y las hojas de piña se desechan principalmente a través del compostaje. (Sapuan et al., 2011).

En el caso de Costa Rica, los procesos agrícolas y agroindustriales proporcionan una gran cantidad de biomásas, incluidos los residuos de piña (Puente-Urbina et al., 2017). La incorporación de estas fibras de desecho en matrices poliméricas no solo mejorará sus propiedades mecánicas, sino que también reduce el costo de los materiales (Shih et al., 2014) y forma un compuesto verde que incluye beneficios ambientales. Por lo tanto, la presente investigación incluye un análisis experimental de compuestos de polímeros de PLA reforzados con fibras de hoja de piña en distintas formulaciones, se incluye el procesamiento y caracterización mecánica, térmica y microscópica de dichos materiales.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Investigar el desarrollo de un bioplástico fabricado a partir de recursos naturales renovables con ácido poliláctico como matriz y fibra de hoja de piña como refuerzo, en distintos porcentajes de mezcla m/m.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Seleccionar el procesamiento de mezcla del ácido poliláctico y la fibra de hoja de piña, en un tamaño y proporción específico.

Estudiar mediante pruebas físicas, mecánicas, térmicas y por microscopía electrónica de barrido, el material compuesto a base de ácido poliláctico y fibra de hoja de piña en distintas mezclas.

3 REVISIÓN DE LITERATURA

3.1 PROBLEMÁTICA ACTUAL CON LOS PLÁSTICOS SINTÉTICOS

Debido al crecimiento de la industria del plástico, utilizado principalmente en empaques y aplicaciones agrícolas, una gran cantidad de estos materiales petroquímicos se ha acumulado en el ambiente causando altos niveles de contaminación (Merchán et al., 2009). Así mismo la escasez de los recursos del petróleo, la crisis energética y la contaminación por residuos sólidos instan a reemplazar a los plásticos convencionales derivados del petróleo con materiales renovables, de preferencia biológicos y biodegradables (Kumar et al., 2016; Kengkhetkit & Amornsakchai, 2014).

Una gran cantidad de plásticos basados en combustibles fósiles se están descartando en el medio ambiente como residuos post consumo en todo el mundo (Jandas, Mohanty, & Nayak, 2012). La tasa de acumulación mundial de los materiales plásticos es de 25 millones de toneladas por año, pero el principal problema radica en la baja densidad de estos materiales involucrando un gran espacio para su deposición (Merchán et al., 2009). Estos materiales terminan siendo desechos no degradables, contribuyendo así en gran medida a la contaminación global (Jandas, Mohanty & Nayak, 2012).

La contaminación causada por estos materiales es considerable, no sólo porque son materiales poco degradables sino también porque para disminuir su cantidad, gran parte son incinerados produciendo gases contaminantes a la atmósfera (Merchán et al., 2009). Las nuevas tendencias a la sostenibilidad y las consideraciones medioambientales han dado lugar a un incremento en la demanda de materiales de origen biológico para reemplazar los materiales obtenidos a partir de recursos no renovables, por lo tanto, nuevos materiales de alta calidad deben ser diseñados y otras combinaciones de materiales necesitan ser probados (Anwer et al., 2015; Graupner, 2008). Investigaciones recientes se han enfocado en la síntesis de recursos renovables basados en materiales ecológicos para sustituir el recurso existente, principalmente por medio del desarrollo y uso de polímeros biodegradables (Jandas, Mohanty & Nayak, 2012; Merchán et al., 2009).

3.2 BIOPOLÍMEROS

Los biopolímeros, que también son llamados polímeros renovables, se pueden clasificar en dos tipos: los provenientes directamente de organismos vivos y los que requieren ser sintetizados pero su procedencia es de un recurso renovable (Cruz-Morfin, Martínez-Tenorio & López-Malo, 2013). El primer tipo incluye a proteínas (colágeno, queratina, gelatina, gluten de maíz o de trigo, proteínas de leche o de soya), polisacáridos (almidón, derivados de celulosa, quitosano, alginatos, carragenatos y pectinas), lípidos (ceras, ácidos grasos y monoglicéridos) (Cruz-Morfin, Martínez-Tenorio & López-Malo, 2013). En el segundo grupo se encuentra el ácido poli láctico (PLA), así como algunos poliésteres microbianos (poli hidroxí alcanosatos o PHA, polihidroxitirato o PHB y al polihidroxitirato-co-valerato o PHB-HV) (Cruz-Morfin, Martínez-Tenorio & López-Malo, 2013; Brito, G. et al. 2011).

Cuando se habla de fuentes renovables son las conocidas por tener un ciclo de vida más corto comparado con fuentes fósiles como el petróleo que lleva miles de años para formarse (Brito et al., 2011). Algunos biopolímeros presentan un gran potencial para sustituir en determinadas aplicaciones los polímeros procedentes de fuentes fósiles (Brito et al., 2011). El Cuadro 3.1 presenta la posibilidad de sustituir algunos polímeros provenientes de fuentes fósiles por biopolímeros. Los biopolímeros presentados en la tabla son el almidón, el ácido poliláctico o PLA, el polihidroxitirato o PHB, y el polihidroxitirato-co-polihidroxihexanoato o PHBHx (Brito et al., 2011).

Las películas a base de almidón exhiben propiedades físicas similares a las películas de polímeros sintéticos; son transparentes, no tienen olor ni sabor, son semipermeables al dióxido de carbono y resistentes a la transmisión de oxígeno (Cruz-Morfin, Martínez-Tenorio & López-Malo, 2013). Además, son biodegradables, con una buena disponibilidad y bajo costo (Cruz-Morfin, Martínez-Tenorio & López-Malo, 2013). A pesar de ello, por sí solas no presentan las propiedades físicas que la industria de empaques requiere (Cruz-Morfin, Martínez-Tenorio & López-Malo, 2013). Uno de los polihidroxi-alcanosatos (PHA) más conocidos es el poli-3-hidroxitirato, producido por una variedad de especies bacterianas,

tal como *Bacillus megaterium*, pero hay muchos otros polímeros en el grupo, incluyendo al poli-3-hidroxivalerato (Cruz-Morfin, Martínez-Tenorio & López-Malo, 2013).

Cuadro 3.1 Potencial de sustitución de algunos polímeros de fuentes fósiles por biopolímeros (adaptado de Brito et al., 2011).

Polímero	PVC	PEAD	PEBD	PP	PS	PMMA	PA	PET	PC
Almidón	-	+	+	+	+	-	-	-	-
PLA	-	+	-	+	+	-	+	+	-
PHB	-	+	-	++	+	-	-	-	-
PHBHx	+	++	++	++	+	-	-	+	-

++Sustitución completa; + sustitución parcial; - sin sustitución.

Los biopolímeros formados con PHA son los bioplásticos más versátiles, completamente biodegradables y con propiedades similares a las de plásticos convencionales de origen no renovable (Cruz-Morfin, Martínez-Tenorio & López-Malo, 2013). El principal inconveniente físico de los PHA como materiales de envasado es que sus propiedades mecánicas no cumplen con los requerimientos de algunos productos de la industria alimentaria (Cruz-Morfin, Martínez-Tenorio & López-Malo, 2013). Otra desventaja de este tipo de biopolímeros es su elevado costo de producción (Cruz-Morfin, Martínez-Tenorio & López-Malo, 2013). La introducción de estos plásticos ha creado la necesidad de métodos para evaluar la biodegradación de estos materiales, en campos de cultivo y en plantas de tratamiento de residuos sólidos (Merchán et al., 2009). Los plásticos biodegradables son polímeros en los que la degradación resulta de la acción de microorganismos de ocurrencia natural como bacterias, hongos y algas, pudiendo ser consumidos en semanas o meses bajo condiciones favorables de biodegradación (Brito et al., 2011).

Entre los polímeros biodegradables, los que han atraído más atención son los obtenidos a partir de fuentes renovables, debido al menor impacto ambiental causado con relación a su origen, el balance positivo de dióxido de carbono (CO₂) después del compostaje, y la posibilidad de formación de un ciclo de vida cerrado (Brito et al., 2011), como se muestra en la Figura 3.1. El concepto de polímeros sostenibles difiere de los anteriores, pues durante su síntesis, procesamiento o degradación producen menor impacto ambiental que los polímeros convencionales (Brito et al., 2011). El proceso de biodegradación es rápido cuando existen condiciones apropiadas de humedad, temperatura, pH y disponibilidad de oxígeno para la

correcta acción de microorganismos. La biodegradación puede ocurrir tanto en presencia como en ausencia de oxígeno, siendo estas biodegradación aeróbica y anaeróbica respectivamente (Brito et al., 2011). Estos procesos se representan por la ecuación 1 y la ecuación 2.

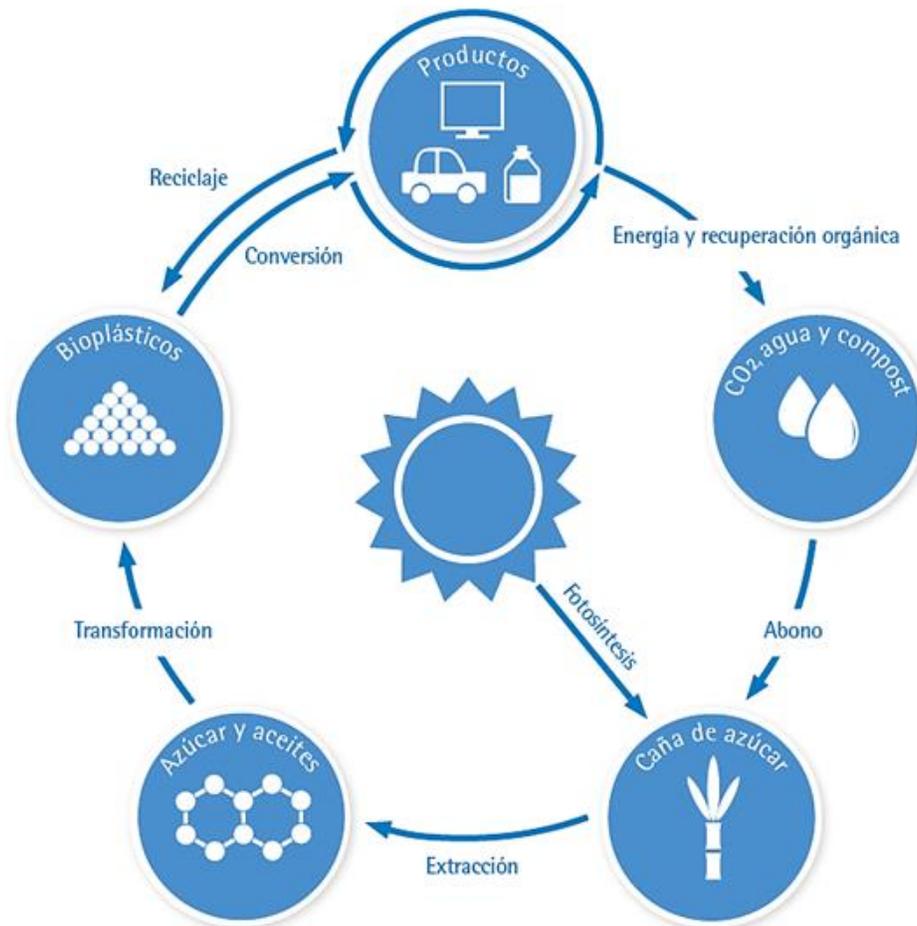
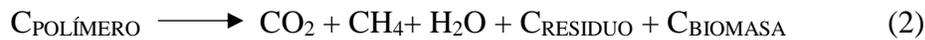


Figura 3.1 Ciclo de vida ideal de los polímeros biodegradables procedentes de fuentes renovables (adaptado de Brito et al., 2011).

3.3 FIBRAS EN LOS MATERIALES COMPUESTOS

Las fibras lignocelulósicas han surgido como una alternativa de refuerzo en matrices poliméricas para obtener compuestos para una amplia variedad de aplicaciones (Jose, Salim

& Ammayappan, 2016). "Materiales compuestos verdes" es el término comúnmente utilizado para referirse a materiales compuestos preparados a partir de fibras naturales y un polímero de base biológica como matriz (Hu & Guo, 2015). Se cree que la mezcla de biomasa con polímeros biodegradables es un proceso más barato y menos costoso, y modifica tanto las propiedades como las tasas de degradación biológicas (Kumar et al., 2016). Estas cualidades colocan compuestos de fibra naturales entre los compuestos de alto rendimiento que tienen ventajas económicas y ambientales (Huda et al., 2008).

Los materiales compuestos verdes son adecuados para aplicaciones no duraderas, productos a corto plazo, o aplicaciones de interior (Kumar et al. 2016). Los compuestos naturales reforzados con fibra se pueden aplicar en las industrias de plásticos, muebles para usos de maquinaria, automóviles y embalajes para reducir el costo de los materiales (Asim et al. 2015). Dichos materiales compuestos ofrecen varias ventajas, por ejemplo, renovabilidad, biodegradabilidad, y menores costos de fabricación, al mismo tiempo que conserva la mayor parte de las propiedades deseadas (Hu & Guo, 2015; Huda et al., 2008). Los materiales compuestos o compuestos verdes utilizan polímeros basados en la agricultura y rellenos biodegradables a base de plantas (Kumar et al., 2016). Los compuestos verdes ofrecen nuevas oportunidades para el desarrollo de alternativas a mezclas convencionales, materiales compuestos y materiales a base de petróleo (Kumar et al., 2016).

Existen varias dificultades asociadas con la incorporación de las fibras naturales en las matrices termoplásticas, el problema principal es la interacción fibra-matriz polimérica; afectando directamente la capacidad de carga máxima (Asim et al., 2015; Jandas, Mohanty & Nayak, 2012). La modificación de la fibra es un término general que se utiliza para denotar un cambio específico en la composición estructural, que puede conducir a una mejora en las propiedades de la fibra (Jose, Salim & Ammayappan, 2016).

Los rellenos naturales tales como fibras en refuerzos para PLA tienen ventajas tales como renovabilidad, biodegradabilidad, baja densidad, bajo coste, alta resistencia específica, disponibilidad regional, abundancia y carecen de riesgos para la salud (Kumar et al., 2016; Shih et al., 2014; Asim et al., 2015). Generalmente, los materiales agrícolas y los productos

forestales producen entre un 30 y un 40% de materiales de desecho, que pueden utilizarse en el procesamiento de materiales con valor añadido como su corta vida útil y la biodegradabilidad (Asim et al., 2015).

Generalmente la biodegradación de un material ocurre cuando el mismo se utiliza como nutriente por un determinado conjunto de microorganismos (por ejemplo: bacterias, hongos o algas), los cuales deben poseer enzimas adecuadas para romper algunas de las conexiones químicas de la cadena principal del polímero, siendo necesarias condiciones favorables de temperatura, humedad, pH y disponibilidad de oxígeno, para la actuación de los microorganismos (Brito et al., 2011). El grado de biodegradación del polímero en un ecosistema se ve afectado diversos factores microbiológicos y ambientales, estos factores son todos interdependientes.

3.4 BIOPLÍMERO ÁCIDO POLILÁCTICO

Uno de los polímeros más prometedores en el ámbito ambiental es el ácido poliláctico (PLA por sus siglas en inglés), ya que está hecho a partir de productos agrícolas y es fácilmente biodegradable (Yang et al., 2015; Jandas, Mohanty & Nayak, 2012). En la última década, se ha observado un creciente interés en la fabricación de materiales compuestos que utilizan fibras naturales y biopolímeros termoplásticos tales como el PLA (Hu & Guo, 2015). El ácido poliláctico (PLA), como un tipo de bioplástico, ha sido destacado recientemente debido a sus excelentes propiedades mecánicas y la disponibilidad a partir de recursos vegetales renovables, así como vida útil suficiente para mantener las propiedades mecánicas sin una hidrólisis rápida (Song et al., 2013; Jandas, Mohanty & Nayak, 2012). El PLA ha atraído considerable interés en los últimos años debido al menor precio y mejores propiedades de procesamiento térmico en comparación con otros polímeros biodegradables (Kumar et al., 2016). Según Anwer et al. (2015), el PLA es un polímero de origen biológico que ha demostrado ser prometedor debido a las buenas propiedades mecánicas, procesabilidad, biodegradabilidad.

El ácido poliláctico es un poliéster alifático, hidrófobo, termoplástico, semicristalino o amorfo, biocompatible y biodegradable, obtenido de la fermentación de materias primas renovables basadas en la agricultura (por ejemplo, papa, maíz, remolacha, trigo y caña de azúcar) seguido de la polimerización del ácido láctico (Kumar et al., 2016). El ácido láctico es una molécula quiral existente como dos estereoisómeros, L- y D- ácido láctico, que puede ser biológicamente o químicamente sintetizado (Brito et al., 2011). El ácido láctico sintetizado biológicamente produce casi exclusivamente el L-ácido láctico, llevando la producción del L-poliácido láctico - PLLA, con bajo peso molecular. Por otro lado, el proceso químico lleva a varias tasas de L- y D- ácido láctico (Brito et al., 2011). En la Figura 3.2 se muestran las estructuras químicas de L-, meso- y D-ácido láctico respectivamente.

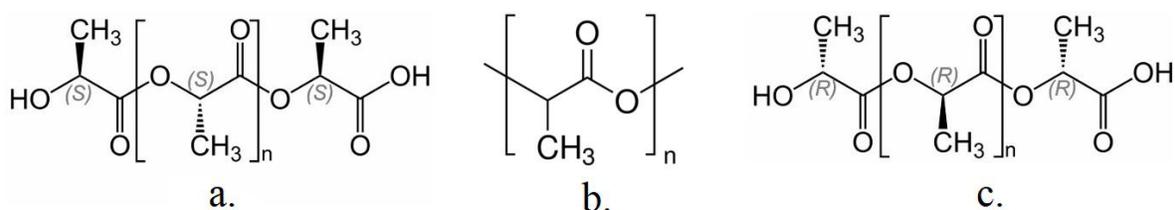


Figura 3.2 Estructuras químicas de a. D-, b. meso- y c. L-ácido láctico (Adaptado de Gandini, A., & Belgacem, M. N., 2008).

El PLA puede ser fácilmente procesado en estado fundido por debajo de la temperatura de degradación de muchos materiales naturales, abriendo oportunidades para el desarrollo de materiales compuestos totalmente basado en biomateriales (Anwer et al., 2015). Yang et al. (2015) aseguran que el PLA parece ser uno de los materiales más atractivos para aplicaciones en sectores de la agricultura y de envasado de alimentos, debido a su fácil disponibilidad, una buena biodegradabilidad y buenas propiedades mecánicas. El interés en este bioplástico respecto a su posible aplicación se fundamenta en que además de ser termoplástico, biodegradable y compostable, es producido a partir de recursos renovables (Cruz-Morfin, Martínez-Tenorio & López-Malo, 2013).

Se ha encontrado que la degradación de PLA depende de un rango de factores, tales como peso molecular, cristalinidad, pureza, temperatura, pH, presencia de grupos carboxilo o hidroxilo terminales, permeabilidad al agua y aditivos que actúan catalíticamente que pueden

incluir enzimas, bacterias o cargas inorgánicas (Nampoothiri, Nair & John, 2010). En lo que respecta a la biodegradabilidad, se ha confirmado que el PLA se degrada naturalmente en el suelo o el compost; sin embargo, existen polímeros alifáticos con mayor rapidez de biodegradabilidad en el medio natural como la poli (ε-caprolactona) (PCL) (Nampoothiri, Nair & John, 2010).

El PLA es biodegradable en abono, agua y el suelo durante un período de varios meses a 2 años, y los productos de degradación son dióxido de carbono (CO₂), vapor de agua (H₂O) y metano (CH₄), y pueden ser totalmente asimilados por microorganismos tales como hongos o bacterias (Kumar et al., 2016; Nampoothiri, Nair & John, 2010). El PLA también se dice que se descompone en un "ambiente de compostaje controlado" en menos de 90 días bajo condiciones de laboratorio (Nampoothiri, Nair & John, 2010). En condiciones normales de uso, el PLA es muy estable y mantiene su masa molar y propiedades físicas durante años (Brito et al., 2011).

El PLA muestra un comportamiento en propiedades mecánicas, térmicas y de barrera comparable al de los polímeros sintéticos más utilizados como el poliestireno (PS) y el polietileno tereftalato (PET) (Cruz-Morfin, Martínez-Tenorio & López-Malo, 2013). Una breve comparación de algunas propiedades del PLA contra el PS y el PET se muestra en el Cuadro 3.2. Al igual que otros plásticos a base de petroquímica, el PLA puede ser procesado por diversos procedimientos tales como moldeo por inyección, extrusión de láminas, moldeo por soplado, y termoformado (Yang et al., 2015). Sus propiedades térmicas y mecánicas son superiores a los otros poliésteres alifáticos biodegradables, como el polibutileno succinato (PBS), el polihidroxibutirato (PHB) y la policaprolactona (PCL) (Brito et al., 2011).

Cuadro 3.2 Comparación de algunas propiedades del PLA, PET, PS. (Tomado de Serna & Albán, 2011; Auras, 2010)

Polímero	Fuerza de Tensión (MPa)	Módulo de Tensión (GPa)	T₅₀ (°C)	Barrera contra agua (x 10⁻¹⁴)
PLA (L+)	40 - 60	3 - 4	395	1,75
PET	68,9	2,8 - 4,1	450	0,11
PS	41,3 - 51,7	3,1	363	0,67

Aunque el PLA es ampliamente utilizado en envases industriales, así como en la producción de dispositivos médicos biocompatibles / bioabsorbibles, se considera demasiado quebradizo para muchas aplicaciones comerciales, y la propiedad térmica es pobre (Song et al., 2013; Cruz-Morfin, Martínez-Tenorio & López-Malo, 2013; Huda et al., 2008). Sin embargo, la principal desventaja sigue siendo el costo de producción, que se considera aproximadamente 20% mayor que el de los plásticos convencionales (Cruz-Morfin, Martínez-Tenorio & López-Malo, 2013).

Una posible manera de mejorar las propiedades mecánicas y térmicas de PLA es el relleno o refuerzo mediante fibras naturales (Song et al., 2013; Huda et al., 2008). El interés en compuestos naturales reforzados con fibra de polímero está creciendo rápidamente (Huda et al., 2008). El PLA a menudo es mezclado con almidón para aumentar la biodegradabilidad y reducir los costos (Cruz-Morfin, Martínez-Tenorio & López-Malo, 2013).

3.5 MATERIAL COMPUESTO PLA-FIBRA HOJA DE PIÑA

En estudios preliminares, los compuestos de PLA reforzados con fibra de celulosa se produjeron con cáñamo y kenaf (hilos de fibras), algodón (fibra de siembra) y lyocell (fibra de celulosa regenerada) (Spiridon et al., 2015; Faludi et al., 2013; Graupner et al., 2013; Song et al., 2013). Las propiedades de la fibra de refuerzo y de la matriz polimérica tienen una influencia decisiva en las características y la calidad de un compuesto (Graupner et al., 2013; Jandas, Mohanty & Nayak, 2012; Graupner, 2008). El comportamiento viscoelástico, la resistencia a la tracción, la resistencia a la flexión y el impacto dependen de la longitud de la fibra, la relación de matriz y la posición de fibras (Asim et al., 2015). Una unión débil entre las fibras y la matriz conduce a una baja resistencia a la tracción de los materiales compuestos y una unión demasiado fuerte puede conducir a una fragilidad de los materiales compuestos (Graupner et al., 2013). La adhesión fibra-matriz es un proceso complejo con muchos factores que interactúan entre sí (Graupner, 2008) y puede verse afectada por la elección de materiales, métodos de fabricación, parámetros de procesamiento, tratamientos superficiales de las fibras o por aditivos como agentes adhesivos (Graupner, 2008).

Varios investigadores han explorado el potencial de refuerzo de las fibras naturales para desarrollar compuestos termoplásticos y termoestables a través de diversas técnicas de procesamiento (Song et al., 2013). Los métodos de procesamiento de compuestos termoplásticos reforzados con PALF incluyen: moldeo por fusión e inyección intercalado con moldeo por compresión, mezclado interno por fusión y moldeo por compresión, y extrusión y moldeo por compresión (Sapuan, Mohamed, Siregar & Ishak, 2011). La mayoría de estos estudios adoptaron el moldeo por compresión en caliente para fabricar los materiales laminados de material compuesto. Sin embargo, para la mayoría de los procesos de mezcla, es muy importante un material de alimentación granulado que pueda procesarse adicionalmente (Song et al., 2013). Algunos autores mencionan la adición de agentes acoplantes como sílica o silano para mejorar la unión de la fibra y la matriz (Wisittanawat, Thanawan & Amornsakchai, 2014; Jones, 2010). La temperatura de mezcla de fibras naturales con matrices termoplásticas también se debe tener en cuenta pues debe llevarse a cabo a menos de 200°C para no perder las propiedades mecánicas (Sapuan, Mohamed, Siregar & Ishak, 2011).

3.5.1 Fibra de hoja de piña (PALF)

Existen muchas fibras vegetales disponibles que tienen potencial para ser aplicadas en industrias como materias primas tales como piña, kenaf, coco, abacá, sisal, algodón, yute, bambú, plátano, palmira, cáñamo y flex (Asim et al., 2015). Para algunas fibras, todavía hay un debate sobre el beneficio de la huella de carbono de usar fibra natural de plantas cultivadas (Kengkhetkit & Amornsakchai, 2014). Se pueden aprovechar fibras naturales de residuos agrícolas como la hoja de piña, el coco, el banano, la cáscara de arroz y el bagazo (Kengkhetkit & Amornsakchai, 2014).

La piña es la tercera fruta tropical de importancia económica. En el 2013, la producción de piña mundial fue de 24,8 millones de toneladas en todo el mundo, donde Costa Rica fue el mayor productor seguido por Filipinas, Brasil, Tailandia, India y China (FAOSTAT, 2013), los cuales representan el 55% del total de la producción (López-Herrera, WingChing-Jones & Rojas-Bourrillón, 2014).

La actividad de la producción de la piña genera más desechos agroindustriales que cualquier otro cultivo (Alpizar-Cordero et al., 2013). Por cada hectárea de cultivo de piña cosechada quedan entre 200 y 250 toneladas de material verde (planta entera) que no tiene uso comercial (López-Herrera, WingChing-Jones & Rojas-Bourrillón, 2014). Las hojas de piña son desechadas después de la cosecha de la fruta debido a la brecha tecnológica que existe en la extracción de fibra y la falta de conocimiento sobre la adición de valor de la fibra (Jose, Salim & Ammayappan, 2016). Se hace necesario y urgente buscar soluciones y usos a tanta biomasa, que eventualmente llegará a contaminar los suelos, ríos y ambiente en general de las comunidades aledañas a los terrenos dedicados a la plantación de la piña (Alpizar-Cordero et al., 2013). Comercialmente los frutos de piña son muy importantes y las hojas se consideran como materiales de desecho que se podría utilizar para producir fibras naturales (Asim et al., 2015). Además de su disponibilidad, la fibra de hoja de piña (PALF) también es atractiva en términos de sus propiedades mecánicas y se puede aplicar en la fabricación de compuestos poliméricos reforzados (Asim et al., 2015; Kengkhethkit & Amornsakchai, 2014).

La hoja de piña contiene alrededor del 2,5-3,5% de fibra natural, cubierta por una capa cerosa hidrófoba debajo de la capa externa (Moya et al., 2013). Estas fibras son multicelulares y lignocelulósicas, que se extraen de las hojas de la planta *Ananus cosomus* pertenecientes a la familia Bromeliaceae por procesos mecánicos con maquina tipo “scraper” para despojarla del tejido parenquimatoso (Moya & Camacho, 2014). La composición química de PALF constituyen holocelulosa (70-82%), lignina (5-12%) y ceniza (1,1%) (Asim et al., 2015; Huda et al., 2008). Un mayor contenido de celulosa está ligado a propiedades mecánicas superiores en general (Neto et al., 2015). Además, la celulosa es térmicamente más estable que la hemicelulosa, por lo que la temperatura inicial de degradación de PALF podría aumentar si se reduce el contenido de hemicelulosas y aumentando el contenido de celulosa (Neto et al., 2015). En la pared celular de la planta, la lignina tiene una función de refuerzo y siempre se encuentra en combinación con celulosa (Graupner et al., 2013). Las células de fibra se estructuran en diferentes capas, formadas esencialmente por grupos de cadenas de celulosa de nanoescala (fibrillas) que se extienden helicoidalmente a lo largo del eje de las células de

fibra e interconectadas por regiones amorfas compuestas de lignina y hemicelulosa (Neto, 2013).

En Costa Rica Moya y Camacho (2014) determinaron que una planta de piña puede producir alrededor de 100 g de fibra por planta, con una longitud de 60 a 120 cm. Una comparación con otras fibras vegetales se presenta en el Cuadro 3.3. Las propiedades mecánicas superiores de la fibra de piña están asociadas con su alto contenido en celulosa y comparativamente bajo ángulo microfibrilar (Devi, Bhagawan & Thomas, 1997). Puede utilizarse como materia prima en envases y otras industrias basadas en la celulosa (Huda et al., 2008). Ha habido relativamente poca investigación llevada a cabo sobre las fibras de la hoja de la planta de piña y su introducción en usos industriales es reciente en comparación con otras fibras lignocelulósicas como el yute, el lino y el sisal (Neto, 2013). Por esta razón en la planta de piña la mayor parte del material vegetal, con excepción de su fruta, se descarta debido a la falta de conocimiento de su potencial económico (Neto, 2013). La obtención de este tipo de materiales a partir de sustratos residuales pone de manifiesto el potencial aprovechamiento de los recursos generados por el país para la producción de materiales de alto valor agregado (Moya et al., 2016). Un beneficio adicional de PALF como el relleno es la reducción del coste global del biocompuesto (Huda et al., 2008). El impacto producido no sólo es económico sino ambiental, ya que se le estaría dando un mayor y mejor uso a los recursos generados por el país y a la vez se reduciría algunos de los problemas de contaminación que ocasionan los desechos agroindustriales en el medio (Moya et al., 2016).

Cuadro 3.3 Composición química de fibras importantes, peso seco. (Tomado de Jose, Salim & Ammayappan, 2016; Mwaikambo & Ansell, 2002)

Fibra	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)	Pectina (%)
Algodón	82-96	2-6	0.5-1	<1
Piña	70-82	16-19	4.6-12	1-3
Hemp (cáñamo)	70-92	18-22	3-5	0.9
Lino	72-81	14-16	0.6-5	3
Ramina	68-76	13-15	0.6-15-10	1.9-2
Banano	60-65	6-19	5-13	3.5
Jute	51-72	12-20	13	<1

Los plásticos suplen gran cantidad de necesidades a la población, pero dejan a su paso impactos ambientales que perduran por decenios. A la misma velocidad con que los plásticos se demandan, también se desechan. Son productos cuya utilización como material de empaque para todo tipo de elementos ha sido muy exitosa, lo cual les representa una vida útil muy corta y, por lo tanto, un alto volumen de eliminación. Los estudios anteriormente mencionados sobre la posibilidad de sintetizar materiales compuestos biológicos, proporcionan una nueva dirección para desarrollar polímeros biodegradables a partir de recursos renovables, debido al menor impacto ambiental de las fibras naturales y matriz de PLA durante su producción y tiempo de vida de uso, así como al final de su vida (Yang et al., 2015; Hu & Guo, 2015). Ya se conoce a nivel mundial el potencial de estos materiales compuestos de PLA y refuerzos con fibras; sin embargo, en Costa Rica estas técnicas son poco conocidas y estudiadas.

En Costa Rica, el desarrollo de materiales por la combinación de PLA con fibras naturales podría ser una manera conveniente para producir material compostable, por lo tanto, el estudio de la estructura y propiedades de tales materiales compuestos es de gran interés científico y práctico (Faludi, et al. 2013) desarrollados con materias primas presentes en este país. De esta manera, los materiales compuestos de PLA y fibra de piña tienen ventajas como la capacidad de renovación, biodegradabilidad, bajo costo, alta resistencia específica y abundancia (Kumar Singla, et al. 2016). Es por esto, y las razones mencionadas en este capítulo, que esta investigación busca profundizar la posibilidad de darle un mejor uso a los residuos generados en Costa Rica, ricos en fibras lignocelulósicas. Para ello, en esta investigación se desarrolló un bioplástico fabricado a partir de recursos naturales renovables como lo son la fibra de la hoja de piña y el ácido poliláctico; como refuerzo y matriz respectivamente en distintos porcentajes de mezcla m/m (2%, 6%, 11% y 22%), con el principal propósito que cuando se deseché dicho compuesto no genere impactos negativos sobre el medio ambiente, siendo el compostaje la principal vía de tratamiento. Dicho bioplástico se caracterizó por pruebas físicas, térmicas y microscópicas.

4 MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 PRIMERA FORMULACIÓN

En esta sección se presenta una descripción de todos los procedimientos realizados, se encuentran también aquellos que no cumplieron con las características suficientes para proceder con la totalidad de las pruebas, pero que cumplen como base importante en el aprendizaje de esta investigación y que por lo tanto es fundamental explicar tanto el procedimiento como sus resultados.

4.1.1 Preparación de la fibra

La extracción de la fibra de la hoja de piña se realizó de acuerdo con el método propuesto por Moya y Camacho (2014), el cual se basa en el uso de una máquina tipo “scrapper”. En esta máquina, las puntas de 4 a 6 las hojas de piña se introducen hacia delante en la máquina, hasta la mitad de su longitud, para luego tirar hacia atrás. En este momento, las fibras de la hoja de piña se despojaron de su tejido parenquimatoso. Luego, las hojas de piña se introducen por la parte posterior. En este punto, se eliminaron las hojas, extrayendo así por completo la fibra. La fibra se lavó con agua para eliminar cualquier clorofila remanente y luego se secó al aire hasta alcanzar una humedad aproximadamente de 12%.

4.1.1.1 Preparación de fibra larga

Una vez seca la fibra se procedió a cortar con tijera a un tamaño entre 5 mm y 10 mm. Posteriormente se procedió a acetilar la fibra siguiendo el procedimiento reportado por Arib et al. (2006). Para esto se tomó 10 g de fibra de piña, se remojó en ácido acético glacial al 95% durante 1 hora a temperatura ambiente, se decantó y luego se remojó en anhídrido acético (50 ml al 95%) con 10 ml de ácido sulfúrico concentrado (98%) durante 5 min. La fibra se filtró y se lavó con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro. Luego del tratamiento de acetilación, la fibra se secó al aire durante 24 h, hasta alcanzar nuevamente el 12% de contenido de humedad.

4.1.2 Fabricación de las probetas

Para las pruebas mecánicas fueron construidas 10 probetas para cada una de las mezclas del material compuesto. La forma y el tamaño fueron establecidos de acuerdo con los estándares ASTM D638 y ASTM D790. Las dimensiones de las probetas son detalladas en la Figura 4.1 y en la Figura 4.2 se muestra una probeta para cada prueba.

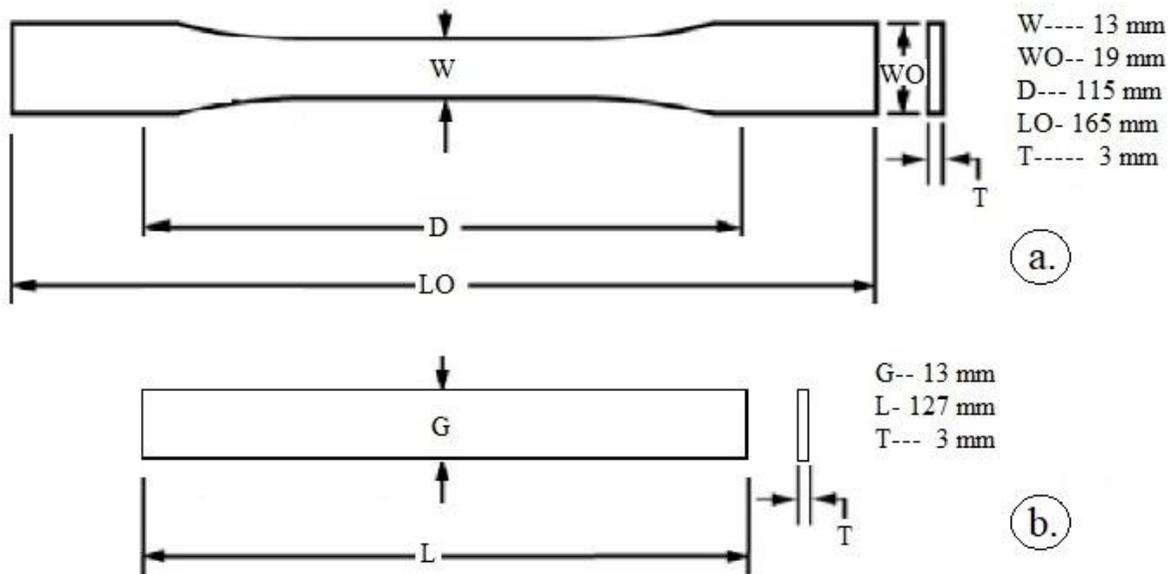


Figura 4.1 Dimensiones probetas para pruebas de a. tensión y b. flexión.

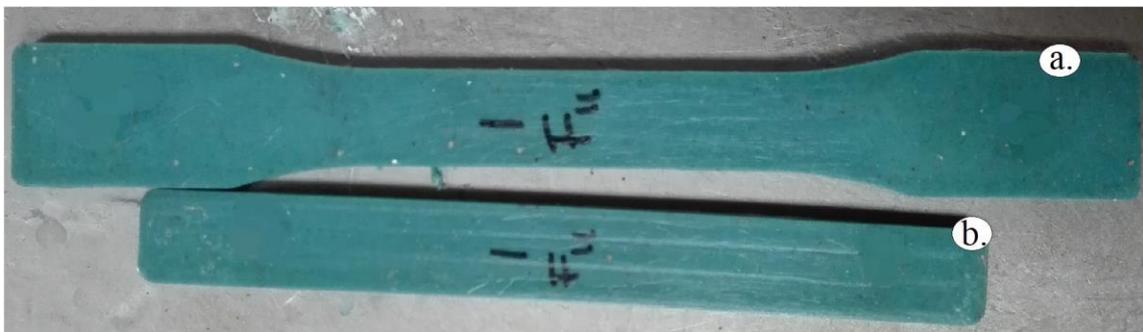


Figura 4.2 Probetas para las pruebas mecánicas a. tensión y b. flexión.

4.1.3 Primera formulación de probetas con fibra larga

Como primera formulación de probetas se realizaron probetas con matriz PLA y fibra acetilada con un largo de 5 mm y porcentajes de esta fibra de mezclas: 10%, 20%, 30% y 40% (m/m) denotadas como: F 10, F 20, F 30 y F 40 respectivamente. En la selección de esta cantidad fue tomado como referencia los estudios de Pratumshat, Soison & Ross (2015);

Wisittanawat, Thanawan & Amornsakchai (2014); Kengkhetkit & Amornsakchai (2012) y Sapuan et al. (2011); quienes presentan un rango de fibra lignicelulósica entre 5% y 30%. Dichas probetas se moldearon por compresión siguiendo el procedimiento indicado detalladamente en el apartado 4.2.5. En este caso se diferencia debido a que las fibras se alinearon manualmente.

4.1.4 Primera formulación de probetas con lignina

En la primera formulación de probetas con lignina se realizaron con matriz PLA, fibra larga (5 mm) y lignina kraft en polvo; los porcentajes de cada material se basaron en referencias de Kumar Singla, Maiti & Ghosh (2016); Gordobil et al. (2015); Domenek et al. (2013) y Graupner et al. (2013). Esta prueba se realizó debido a que la lignina mejora la estabilidad térmica del compuesto y funciona como antioxidante (Kumar Singla, Maiti & Ghosh, 2016; Gordobil et al., 2015; Domenek et al., 2013; Graupner et al., 2013). Los autores mencionan mezclas con lignina desde 0,5% hasta 30% (m/m). Nuevamente en este caso se trabajó en la fabricación de las probetas haciendo que la fibra se ubique paralelo al eje de la probeta, acomodada manualmente y la lignina en polvo fue dispersada sobre la probeta. Los porcentajes de cada material y sus códigos se muestran en el Cuadro 4.1.

Cuadro 4.1 Porcentaje de PLA, PALF y lignina según código.

Código	LFA 5 (%)	LFA 10 (%)	LFA 15 (%)	LFA 20 (%)
PLA	90	80	70	60
PALF	5	10	15	20
Lignina	5	10	15	20

4.1.5 Mezcla del material en extrusor de materiales

Debido al poco éxito en las pruebas preliminares, se buscó mejor la mezcla de los materiales en las probetas, para ello se utilizó una extrusora tipo Flextruder, plastic extruder (The J. Clytel MFG). Dicha máquina trabajó a una temperatura de 157°C, con una única velocidad automática. La máquina utilizada, perteneciente a la Escuela de Ciencia e Ingeniería de los Materiales del ITCR. Sin embargo, se tuvo un problema eléctrico con esta por lo cual no se pudo seguir usando.

4.1.6 Mezcla del material en extrusor POLIUNA

Se buscó un extrusor monotornillo marca MITASA modelo HSF-35PR de dos etapas con desgasificado con 4 zonas de calentamiento, las cuales se trabajaron a 160°C y una velocidad del tornillo a 10,2 M/min, equipo que fue facilitado por el POLIUNA. Este procedimiento no tuvo resultados positivos pues la capacidad de carga del equipo excedía la cantidad de material a mezclar. Además, no se produce una mezcla homogénea como la buscada, esto se observó pues la coloración y textura cambió conforme se alimentó. Existe pérdida de material a lo largo del tornillo, de modo que no se mantiene la composición de los distintos porcentajes deseados a trabajar, por lo que se descartó la opción de mezclar el material con este equipo.

4.2 SEGUNDA FORMULACIÓN

La segunda formulación de probetas es la que se caracterizó más ampliamente y se discute en la sección de resultados.

4.2.1 Preparación de fibra corta

Otro lote de fibra extraído como se describe en la sección 4.1.1, no fue acetilada. Esta fue molida en un molino universal de impacto de laboratorio (MF 10 basic, IKA), que a su vez tamiza la fibra a un mesh de 0.25 mm. A este tratamiento se le llamó fibra corta o sin ningún tratamiento químico. Posteriormente la fibra corta sin acetilar fue mezclada con la matriz polimérica en distintos porcentajes, como se explica más adelante.

4.2.2 Mezcla del material en mezclador (Tipo Brabender)

Los componentes (PLA molido y fibra corta) se homogenizaron utilizando un mezclador interno (ATR Plasti-Corder C.W. Brabender) a 175°C, 60 rpm durante 10 min cada tratamiento. Se realizaron 4 mezclas de material compuesto, conteniendo 2%, 6%, 11% y 22% de peso seco en PALF, respectivamente. Las composiciones de los materiales compuestos se describen en el Cuadro 4.2. Dentro de la formulación se añadió 0,5% (respecto a la masa de fibra) de ácido esteárico en polvo como agente lubricante, de acuerdo a Leu et al. (2012); Jiao et al. (2011); Jones (2010) y Harper & Wolcott (2004). La selección de los

porcentajes y el procedimiento fue basada en estudios previos de Spiridon et al. (2015); Shih et al. [2014(a)]; Shih et al. [2014(b)] y Faludi et al. (2013).

Cuadro 4.2 Composición de los tratamientos a caracterizar.

Código	PALF 2	PALF 6	PALF 11	PALF 22
PLA	98%	94%	89%	78%
PALF	2%	6%	11%	22%

Las mezclas resultantes con este procedimiento son las que se procedieron a utilizar para realizar las probetas y posteriormente las pruebas de caracterización.

4.2.3 Triturado de mezcla con nitrógeno líquido

Posterior a la mezcla en caliente que se realizó en el mezclador (tipo Brabender), el material compuesto presentaba un tamaño con el cual se dificultaba trabajar en las siguientes etapas, por lo cual se decidió triturar el compuesto en frío con ayuda de nitrógeno líquido. Este procedimiento no obtuvo resultados positivos pues la temperatura de transición vítrea (T_g) del PLA es baja (55°C), por lo que el material rápidamente volvía a temperatura ambiente de 25°C , de modo que triturar las mezclas por este método no fue posible.

4.2.4 Triturado de mezcla en molino

El material se logró partir manualmente con una cuchilla hasta alcanzar el tamaño ideal de trabajo del molino, con motor marca General Electric Motor. Una vez procesado por este equipo, la mezcla tiene tamaño de mesh 10 mm, los cuales se pueden utilizar en el molde de aluminio para la creación de probetas. La Figura 4.3 muestra la mezcla en distintos puntos del procedimiento.



Figura 4.3 Mezcla en distintos puntos del proceso a. mezclado en mezclador (tipo Brabender), b. partido con cuchilla y c. molido.

4.2.5 Termo formado del PLA, primer tratamiento

El primer tratamiento se llamó “testigo” que consiste en probetas de 100% PLA para poder comparar los demás tratamientos con esta matriz pura. El PLA fue adquirido en forma de filamento de 1.75mm de grosor y con un color base azul. Para poder realizar las probetas correctamente, el filamento se cortó en un molino con motor marca General Electric Motor, tamizado en un tamaño de mesh 10 mm, de esta manera el polímero se podía utilizar en el molde.

Las probetas fueron fabricadas con la ayuda de un molde que contenía bajo relieve la forma de las probetas (Figura 4.4 a.). En el rebajo donde tiene la forma de la probeta se le colocó mezcla y se le colocó la tapa superior que es totalmente lisa. Luego las dos planchas se colocaban sobre una prensa termo-hidráulica capaz de aplicar presión y calentamiento controlado tanto a las placas superior como inferior. La prensa tiene una fuerza de presión nominal de 80000 kN, una temperatura máxima de 300°C y una base de compresión de 60 x 60 cm². La temperatura se ajustó a 180°C con una etapa de pre-prensado de 10 min y una etapa de prensado de 15 min. Antes del desmolde, las placas se dejaron enfriar a aproximadamente a 50°C. La Figura 4.4 muestra el molde con el PLA molido antes de ser termo formado.



Figura 4.4 a. Molde de aluminio utilizado, b. PLA en el molde antes de la termo formación.

4.2.6 Preparación probetas con fibra corta

Con las mezclas trituradas se procedió a realizar las probetas según los moldes anteriormente mencionados. La prensa termo-hidráulica utilizada fue la misma que se usó para el tratamiento testigo. La temperatura se ajustó a 185°C con una etapa de pre-prensado de 10 min seguida por una etapa de prensado por 15 min. Antes del desmolde, las placas se dejaron enfriar a aproximadamente 50°C. Estas condiciones son las mismas para los cuatro tratamientos con fibra corta.

4.2.7 Mediciones de densidad aparente

Se midieron las densidades de las muestras moldeadas por compresión de PLA-PALF con fibra corta, a temperatura ambiente tomando las mediciones de masa y volumen (con vernier) de tres muestras rectangulares representativas para cada composición.

4.2.8 Prueba de tensión ASTM D638

El ensayo de tracción de un material consiste en someter a una probeta normalizada a un esfuerzo axial de tracción creciente hasta que se produce la rotura de la misma. Para dicho ensayo de tracción, se probaron 10 muestras estándar (tipo 1) por tratamiento según lo especifica la norma ASTM D638.

Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente en un dispositivo de prueba de tracción (TINIUS OLSEN) a una velocidad de carga de 5 mm/min como se especifica en la norma. La resistencia a la falla se tomó como la carga a la falla normalizada sobre el área de la sección transversal de la longitud de la muestra. Esta prueba fue realizada a los 4 tratamientos y el testigo (PALF 2, PALF 6, PALF 11, PALF 20 y PLA), así como a las dos pruebas preliminares.

4.2.9 Prueba de flexión ASTM D790

La prueba de flexión se realizó a temperatura ambiente de acuerdo con ASTM D790, a una velocidad de carga de 1.5 mm/min, con 2 puntos de apoyo, con longitud entre los mismos de 80 mm. El equipo utilizado para esta prueba es marca TINIUS OLSEN. Las 10 probetas rectangulares por tratamiento tenían 127 mm de longitud, 12,7 mm de ancho y 3 mm de grosor. El módulo de flexión y la resistencia a la flexión se determinaron al 5% de tensión para ambos. Esta prueba fue realizada a los 4 tratamientos y el testigo (PALF 2, PALF 6, PALF 11, PALF 20 y PLA), así como a las dos pruebas preliminares.

4.2.10 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El comportamiento de fusión y cristalización de la matriz y los materiales compuestos se estudiaron utilizando un calorímetro de barrido diferencial, DSC 250 Discovery series, equipado con un accesorio de refrigeración, bajo una atmósfera de nitrógeno. Se utilizó una muestra de aproximadamente 10 mg. Las muestras se sellaron en crisoles de aluminio y las muestras selladas se colocaron en una superficie de calentamiento en horno junto con una bandeja de aluminio de referencia vacía. Los datos se recolectaron en un rango de temperatura de 30°C a 180°C a una velocidad de calentamiento constante de 5°C/min, se mantuvieron durante 1 min para eliminar la historia térmica y luego se enfriaron a 10°C a

una velocidad de 10°C/min, y se recalentó nuevamente a 180°C con la misma rapidez inicial (5°C/min). El flujo de calor y los cambios de energía se registraron con referencia a una bandeja de aluminio vacía. Se obtuvo la temperatura de fusión correspondiente (T_m), la temperatura de transición vítrea (T_g), la entalpía de fusión (ΔH_m), entalpía de cristalización (ΔH_c) y el grado de cristalinidad (X_C) del PLA y los biocompuestos a partir de la segunda curva de calentamiento.

El grado de cristalinidad (X_C) de PLA en el material compuesto se evaluó a partir del calor de fusión (ΔH_m) a partir de los segundos barridos de calentamiento para cada muestra compuesta utilizando la ecuación 3.

$$X_C = \frac{\Delta H_m}{f * \Delta H_{m0}} * 100 \quad (3)$$

donde f es la fracción en peso del PLA en el compuesto, ΔH_m es la entalpía de fusión, y ΔH_{m0} es la entalpía de fusión del PLA 100% puro tomado como 93,7 J/g (Kumar, Maiti & Ghosh, 2016; Song et al., 2013), asumiendo que el polímero es completamente cristalino.

Otro parámetro calculado fue el porcentaje de cristalización como la entalpía de cristalización de los tratamientos con fibra en el primer barrido, sobre la entalpía de cristalización obtenida por el PLA en el segundo barrido, mostrado en la ecuación 4. De este modo se obtiene la cristalización de los tratamientos con respecto a la cristalización máxima obtenida en la matriz pura.

$$X_{\Delta H_C} = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_{c \text{ PLA}}} * 100 \quad (4)$$

donde ΔH_C es la entalpía de cristalización de las mezclas en el primer barrido y $\Delta H_{c \text{ PLA}}$ es la entalpía de cristalización en el segundo barrido del PLA.

4.2.11 Prueba termogravimétrica (TGA)

Para obtener las curvas de degradación, se realizaron análisis de TGA a presión atmosférica en un ambiente inerte, utilizando aproximadamente 10 mg de una muestra representativa de cada tratamiento. Esta prueba se realizó en un analizador termogravimétrico TA Instruments, modelo SDT Q600, con una velocidad de calentamiento de 20°C / min en una atmósfera de nitrógeno (N_2 de ultra alta pureza a 100 ml/min), alcanzando una temperatura de 600°C. Los

datos TGA y su primera derivada (DTG) se analizaron utilizando el software TA Instruments Universal Analysis 2000. El TGA proporciona valores para la pérdida de masa en relación con la temperatura, a partir de la cual se obtiene el DTG, y así se puede determinar claramente la posición y la temperatura en que se produce la degradación de la muestra. Para cada tratamiento se determinó la temperatura máxima de descomposición (Tmax), rapidez a la temperatura máxima (Rmax), porcentaje de masa remanente a la temperatura máxima (WTmax), temperatura al 50% de masa remanente (T50), rapidez al 50% de masa remanente (R50), temperatura inicial (Ti) y final de descomposición (Tf) y la energía de activación (E).

Un método matemático simple y ampliamente utilizado para derivar el factor preexponencial y la energía de activación basada en experimentos TGA se basa en la constante de velocidad de reacción, que se supone que sigue la función de Arrhenius mostrada en la ecuación 5. Suponiendo que la pérdida de peso con la curva de tiempo es el resultado de una o más reacciones de primer orden (Saddawi et al., 2009). Vale la pena señalar que los valores calculados de k se basan en una masa terminal elegida, y pueden desviarse mucho dependiendo de qué valor de masa se elija como terminal (M_{∞}). La evaluación de A y E es directa usando la ecuación 6. Doyle sugirió una aproximación lineal a la integral de temperatura, que se muestra en la ecuación 7 y es la utilizada en esta investigación.

$$K = A * e^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} \quad (5)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = \ln\left(\frac{AE}{BR}\right) - 1,0518 \frac{E}{RT} - 5,33 \quad (7)$$

donde A: el factor pre-exponencial, E la energía de activación, R la constante gaseosa, T la temperatura y B la velocidad de calentamiento.

Sabiendo la tasa de calentamiento utilizada se puede realizar una regresión lineal para encontrar la E con el intercepto. En el estudio de Saddawi et al. (2009) se explica con mayor profundidad como obtener E desde la intersección y la pendiente de una gráfica del lado izquierdo de la ecuación 7 versus 1/T. Se aplicó esta aproximación pues según la literatura y los datos reportados por los autores Puente-Urbina et al. (2017), Oza et al. (2014) y Oyedun

et al. (2014), es el modelo que mejor se ajusta a los datos presentados en esta investigación; además de ser estudios en campos similares.

4.2.12 Prueba de microscopía electrónica de barrido (SEM)

El equipo utilizado fue SEM TM 3000, con un recubrimiento de oro-paladio por 120 s, equipo que se encuentra en el Laboratorio Institucional de microscopía, ITCR. Se tomaron dos muestras representativas por cada tratamiento.

La Figura 4.5 muestra el procedimiento realizado que obtuvo como resultado final las probetas a analizar PALF 2, PALF 6, PALF 11 y PALF 22.

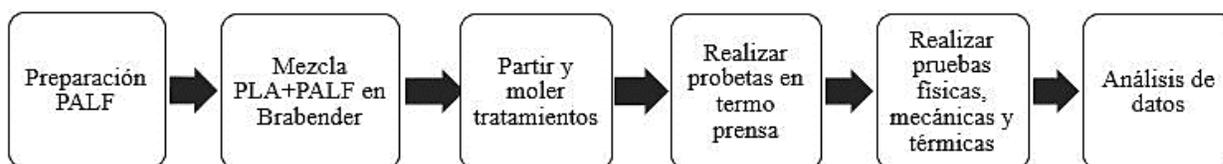


Figura 4.5 Resumen del procedimiento realizado para obtener las mezclas caracterizadas.

4.2.13 Análisis estadístico

Un análisis descriptivo (media y desviación estándar) se desarrolló de los parámetros obtenidos en las propiedades evaluadas de los materiales compuestos. Además, se comprobó si las variables cumplen los supuestos de distribución normal, comparación de las varianzas y la presencia de datos extremos. Posteriormente, se aplicó un análisis de varianza (ANDEVA) con un nivel de confianza del 95% de los datos recolectados. Luego fueron determinadas las diferencias estadísticas entre las medias por medio de una prueba de Tukey en un nivel de confianza del 95%. Para el estadístico se utilizó el programa SAS y se hizo una comparación entre las medias, para las figuras y cuadros se utilizó Excel 2016.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 PRIMERA FORMULACIÓN

5.1.1 Tensión

Se puede observar en el Cuadro 5.1 el resumen los resultados en la prueba de tensión para las pruebas preliminares, comparando el rendimiento con el testigo, donde la tendencia general es la disminución del rendimiento con respecto al testigo. Los resultados a estas probetas tanto de fibra larga como fibra larga con lignina, en las pruebas de tensión mostraron una disminución significativa en la resistencia a la falla. Además, las probetas no presentaban homogeneidad, por lo que se le atribuyó el fallo a los puntos de esfuerzo donde no había una interacción fibra-matriz, sino fibra-fibra. El tamaño y porcentaje de la fibra también se consideraron como factores importantes al empobrecimiento de las propiedades mecánicas. Además, la lignina en este caso no está bien mezclada con la matriz, por lo que también generó puntos de falla.

Cuadro 5.1 Resultados pruebas de tensión en la primera formulación.

Tratamiento	Carga en LP (MPa)	% elongación en LP	MOE en LP (GPa)
PLA	24,58 ($\pm 3,68$) ^A	1,24 ($\pm 0,21$) ^A	1,99 ($\pm 0,13$) ^A
F 10	10,39 ($\pm 5,37$) ^B	0,64 ($\pm 0,36$) ^B	0,84 ($\pm 0,20$) ^B
F 20	10,75 ($\pm 4,66$) ^C	1,52 ($\pm 1,15$) ^C	0,71 ($\pm 0,12$) ^B
F 30	9,09 ($\pm 2,24$) ^C	1,46 ($\pm 0,67$) ^C	0,62 ($\pm 0,16$) ^B
F 40	4,57 ($\pm 2,50$) ^C	0,85 ($\pm 0,80$) ^B	0,54 ($\pm 0,38$) ^B
LFA 5	11,96 ($\pm 3,11$) ^C	1,35 ($\pm 1,21$) ^C	0,88 ($\pm 0,39$) ^B
LFA 10	8,87 ($\pm 2,38$) ^C	1,38 ($\pm 0,96$) ^C	0,64 ($\pm 0,46$) ^B
LFA 15	5,08 ($\pm 2,59$) ^C	1,08 ($\pm 0,87$) ^D	0,47 ($\pm 0,18$) ^B
LFA 20	6,01 ($\pm 1,43$) ^C	1,47 ($\pm 1,06$) ^C	0,45 ($\pm 0,21$) ^B

Nota: Letras distintas significa datos estadísticamente diferentes.

5.1.2 Flexión

La tendencia general de estas probetas PLA- fibra larga y PLA-fibra larga-lignina, es a disminuir tanto en el módulo de ruptura como en el módulo de elasticidad, lo que comprueba que estas pruebas preliminares no cumplen con las características deseadas para un material compuesto. En el Cuadro 5.2 se resume el comportamiento de las pruebas preliminares de

flexión comparadas con el testigo. Estos materiales no son homogéneos y las propiedades mecánicas disminuyeron considerablemente. Se consideró que el procedimiento de mezcla no es el óptimo, debido a que en la termo formación no hay movimiento de los componentes durante el aumento de la temperatura de los mismos, lo que genera la heterogeneidad claramente visible en el resultado final (Figura 5.1).

Cuadro 5.2 Resumen de prueba de flexión de la primera formulación.

Tratamiento	MOR (MPa)	MOE en LP (GPa)
PLA	47,76 ($\pm 1,16$) ^A	4,25 ($\pm 0,10$) ^A
F 10	36,24 ($\pm 3,62$) ^B	4,37 ($\pm 0,46$) ^B
F 20	23,08 ($\pm 5,86$) ^C	3,70 ($\pm 0,29$) ^C
F 30	18,80 ($\pm 6,64$) ^D	4,05 ($\pm 0,34$) ^B
F 40	22,35 ($\pm 7,13$) ^C	4,14 ($\pm 0,48$) ^B
LFA 5	23,08 ($\pm 6,86$) ^C	3,38 ($\pm 0,25$) ^C
LFA 10	14,20 ($\pm 5,84$) ^E	3,51 ($\pm 0,38$) ^C
LFA 15	7,10 ($\pm 3,45$) ^F	3,20 ($\pm 0,32$) ^C
LFA 20	10,65 ($\pm 3,91$) ^F	3,79 ($\pm 0,22$) ^C

Nota: Letras distintas significa datos estadísticamente diferentes.



Figura 5.1 Probetas con fibra larga y lignina según código.

5.2 SEGUNDA FORMULACIÓN

5.2.1 Característica física

5.2.1.1 Densidad aparente

La densidad promedio obtenida por tratamiento se muestra en la Figura 5.2. Se puede observar que hay una tendencia al aumento del valor de la densidad con el aumento de porcentaje de fibra añadida al material compuesto, esto puede explicarse pues la densidad aparente de la fibra es menor que la del PLA, por lo que al hacer las mezcla con mayor porcentaje de fibra se va a necesitar compactar más. El análisis estadístico de las medias de la densidad indicó que los compuestos que contienen fibra presentan una densidad mayor al compuesto de PLA sin fibra, pero entre los tratamientos de PALF no hay una diferencia significativa entre las medias de cada tratamiento. Por lo que, sin importar la cantidad de fibra en la mezcla, estadísticamente no hay variación en el valor de la densidad aparente con respecto al testigo.

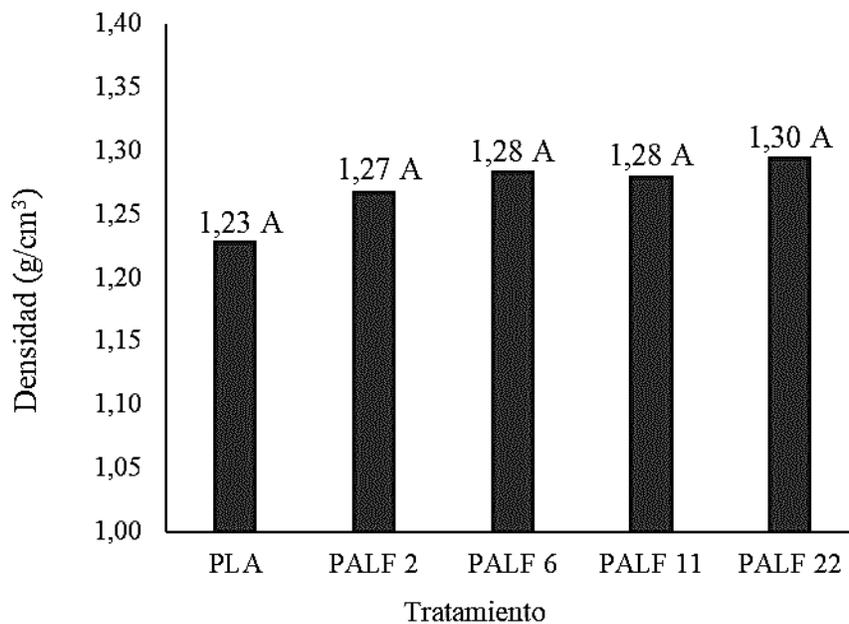


Figura 5.2 Densidad de los materiales según tratamiento.
Nota: Letras distintas significa datos estadísticamente diferentes.

5.2.2 Caracterización mecánica

5.2.2.1 Prueba de tensión

Los datos comparativos por tratamiento en la prueba de tensión (Cuadro 5.3) reflejan que existe una diferencia significativa en el comportamiento de la matriz pura contra los tratamientos que contienen fibra. La carga en el límite plástico (o módulo de Young) y el porcentaje de elongación en el límite plástico se observa un descenso con forme aumenta la fibra, sin embargo, no hay diferencia estadística entre los tratamientos con fibra corta. Smitthipong, Tantatherdtam & Chollakup (2015); Pratumshat, Soison & Ross (2015), también hallaron que la tensión del material compuesto disminuye con el aumento de la fibra, pues se vuelve más rígido (en concentraciones de fibra de 2 a 8% para el primer caso).

En el módulo de elasticidad, definido como el cociente de la carga y la elongación, tiende a aumentar conforme aumenta el porcentaje de fibra en la mezcla, pero nuevamente no llega a ser estadísticamente diferente entre los tratamientos con fibra. Es importante mencionar que la carga refleja la tensión máxima que puede resistir el material sin deformarse permanentemente, mientras que el módulo denota la carga máxima conforme se deforma de manera reversible. En el módulo de elasticidad, el promedio del tratamiento PALF 2 aumentó un 22%, en el tratamiento PALF 6 aumentó un 12%, en el tratamiento PALF 11 aumentó un 27% y en el tratamiento PALF 22 aumentó un 28%; con respecto a la media del tratamiento testigo. En el módulo de elasticidad la tendencia es que conforme aumenta el porcentaje de fibra en la mezcla, aumenta el valor del módulo; mismo resultado que hallaron Kengkhetkit & Amornsakchai (2012), al trabajar en un rango de 5 a 30% de fibra añadida.

Cuadro 5.3 Módulo de Young, elongación en el límite plástico y módulo elástico respectivamente, en la prueba de tensión según tratamiento.

Tratamiento	Módulo Young (MPa)	% elongación en LP	MOE en LP (GPa)
PLA	24,58 ($\pm 3,68$) ^A	1,24 ($\pm 0,21$) ^A	1,99 ($\pm 0,13$) ^A
PALF 2	14,36 ($\pm 3,62$) ^B	0,59 ($\pm 0,13$) ^B	2,44 ($\pm 0,13$) ^B
PALF 6	13,57 ($\pm 2,74$) ^B	0,63 ($\pm 0,14$) ^B	2,23 ($\pm 0,18$) ^B
PALF 11	14,06 ($\pm 1,27$) ^B	0,57 ($\pm 0,10$) ^B	2,53 ($\pm 0,34$) ^B
PALF 22	13,88 ($\pm 2,04$) ^B	0,55 ($\pm 0,09$) ^B	2,56 ($\pm 0,46$) ^B

Nota: Letras distintas significa datos estadísticamente diferentes.

Se observa que el tratamiento PALF 22 es el que presenta mayor módulo de elasticidad en el límite plástico, tratamiento que es estadísticamente igual a los tratamientos PALF 2, PALF 6 y PALF 11, por lo tanto; se puede trabajar en todo ese rango de porcentaje de refuerzo con un aumento significativo en el módulo de elasticidad en el límite plástico, comparado con la matriz pura; contrario a lo que encontraron Smitthipong, Tantatherdtam & Chollakup (2015), asegurando que la resistencia a la tracción disminuye más allá del 8% en peso de fibra debido al alto volumen de fibra. Mientras que Mishra et al. (2002) afirman que con un 50% de fibra aún se puede lograr un aumento del 18,4% en la tracción con respecto al biopolímero BAK 1095 puro.

5.2.2.2 Prueba de flexión

En ambos casos el análisis de varianza mostró que hay una diferencia significativa con un 95% de confianza, entre la media del PLA y los tratamientos con fibra corta, siendo estos últimos iguales estadísticamente; lo que indica que es posible trabajar con compuestos en ese rango de porcentaje de mezcla sin afectar significativamente esta propiedad. En la Figura 5.3, se muestra el módulo de elasticidad y el módulo de ruptura por tratamiento respectivamente en la prueba de flexión. En el módulo de elasticidad no hay una tendencia clara; y sólo en el caso del PALF 22 hay un incremento (5%) con respecto al PLA, que no es significativamente diferente a los tratamientos con fibra. Sapuan et al. (2011) encontraron que se puede aumentar la flexión hasta un 32% con la adición de 20% en peso de PALF, pero con la fibra orientada y tratada químicamente para mejorar la adhesión fibra-matriz.

En el módulo de ruptura sí hay una tendencia a la disminución conforme aumenta el porcentaje de fibra en la mezcla, esto se puede explicar por el aumento en la dureza o tenacidad del material con la adición de PALF (Sapuan et al., 2011). El análisis estadístico muestra que la diferencia entre los tratamientos con fibra corta no es significativa al 95% de confianza, por lo que se tiene un rango de mezcla de fibra en la que no cambia la propiedad del módulo a la rotura entre ellos.

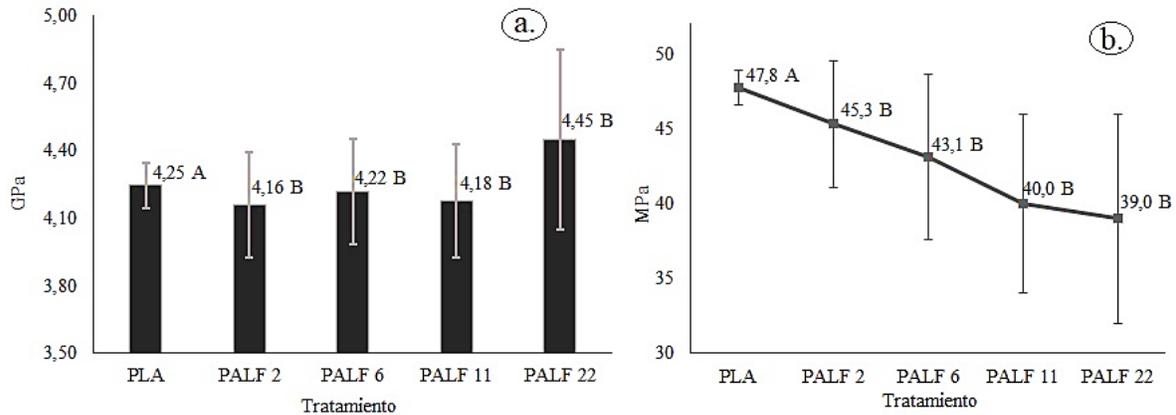


Figura 5.3 a. Módulo de elasticidad y b. módulo de ruptura en prueba de flexión por tratamiento.

5.2.3 Propiedad térmica del material compuesto

5.2.3.1 Calorimetría diferencial de barrido, DSC

En el primer barrido de los tratamientos (Figura 5.4 a) es evidente que las muestras presentan un estado cristalino y se logra observar que no hay cambio significativo en la T_g (Cuadro 5.4), logrado en el proceso de fabricación de las probetas. Esto implica que las muestras presenten propiedades mecánicas asociadas a este estado (alta tenacidad y poca flexibilidad). Sin embargo, luego de eliminar el historial térmico en las muestras (Figura 5.4.b), no presentan ese proceso de cristalización, indicando que la presencia de la fibra afecta la formación de esferulitas. Los materiales presentan una T_g en el primer barrido que desaparece en el segundo barrido, lo que implica una buena interacción entre la matriz porque no hay una cristalización típica del PLA, como si ocurre en la muestra sin fibra, es decir que el material se comporta como uno solo.

La entalpía de fusión (ΔH_m) y la temperatura de fusión (T_m) aumentan en todos los tratamientos con fibra con respecto a la matriz pura; este aumento está asociado a una buena interacción fibra-matriz (Jandas, Mohanty & Nayak, 2012) y ocurre tanto en el primer como en el segundo barrido. El material compuesto se funde en un menor rango de temperatura (Figura 5.4 b), lo que podría indicar que la mezcla es uniforme (Kumar, Maiti & Ghosh, 2016). La ausencia de cristalización en el segundo barrido puede explicar el aumento en la T_m , por la interacción combinada que hay de la fibra y el reordenamiento por un

calentamiento lento. El efecto térmico de la fibra es positivo pues hay un aumento significativo en la T_m . El porcentaje de cristalinidad aumenta en los tratamientos con fibra, comparado con la matriz pura, lo que podría explicar que la elongación sea menor en el compuesto por el aumento en la tenacidad. El X_{HC} puede indicar que todos los tratamientos se fabricaron bajo las mismas condiciones térmicas y que las características mecánicas están asociadas a un mismo estado.

Cuadro 5.4 Características térmicas por tratamiento en primer y segundo barrido DSC.

Tratamiento	T_g (°C)	ΔH_m (J/g)	T_m (°C)	X_c (%)	ΔH_c (J/g)	X_{HC} (%)
PLA	54,80	28,34	151,97	30,25	22,48	-
PALF 2	54,19	50,48	166,46	54,97	12,03	53,53
PALF 6	54,20	47,25	166,23	53,65	10,84	48,21
PALF 11	54,03	45,78	165,96	54,90	10,66	47,42
PALF 22	54,24	40,57	166,15	55,51	11,87	52,78

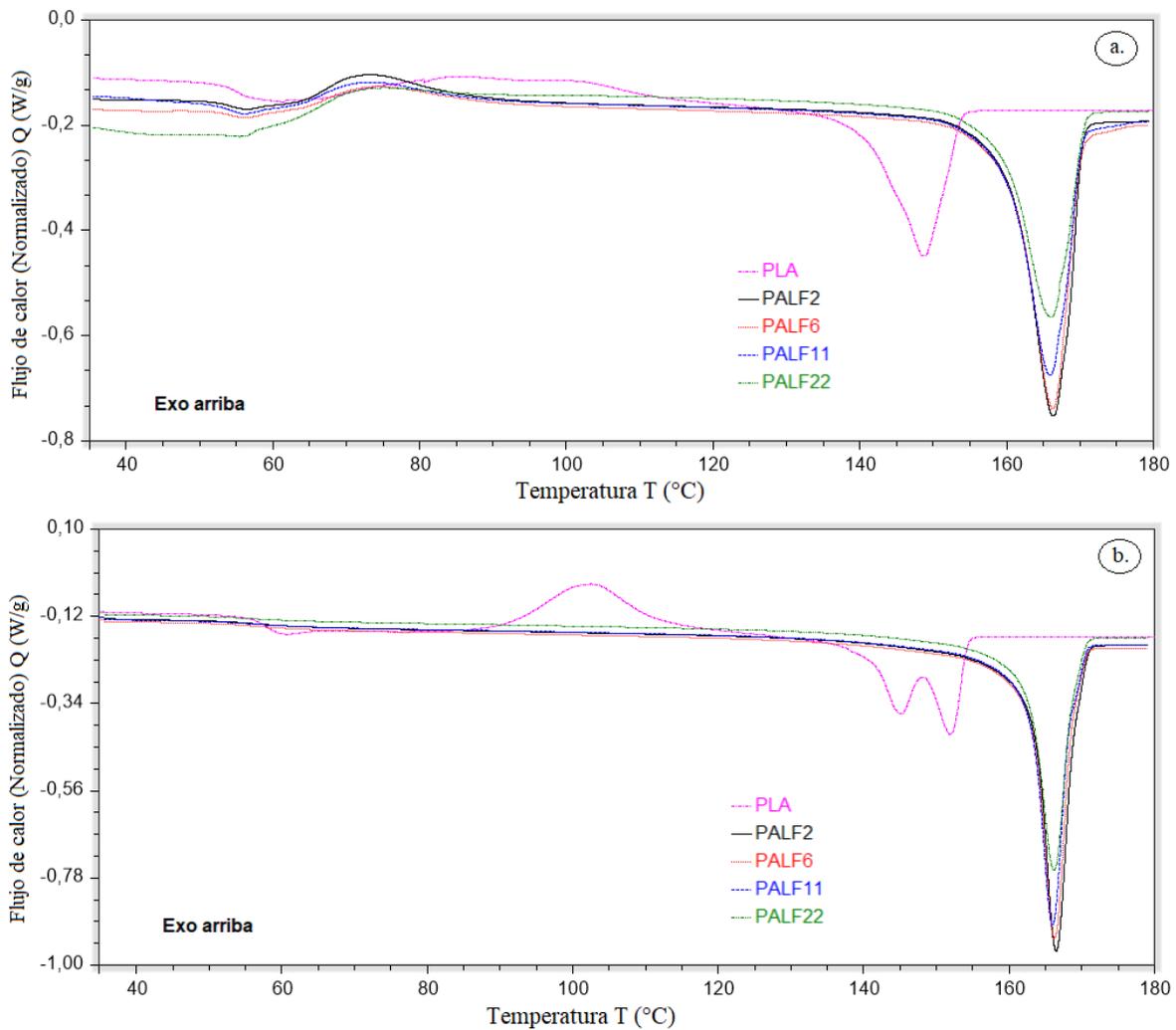


Figura 5.4 Curvas DSC por tratamiento en a. primer barrido y b. segundo barrido.

5.2.3.2 Análisis termogravimétrico, TGA

La temperatura al 50% de masa restante (T_{50}), rapidez al 50% de masa remanente (R_{50}), temperatura máxima de descomposición (T_{max}), rapidez en la temperatura máxima de descomposición (R_{max}), porcentaje de masa remanente en la temperatura máxima (WT_{max}), temperatura de inicio de descomposición (T_i) y temperatura final de descomposición (T_f) y la energía de activación (E) obtenidas en el análisis TGA se muestran en el Cuadro 5.5. En el caso de la T_{50} , la T_{max} y T_i , el mayor cambio se presenta entre los tratamientos PLA y PALF 22. Mientras que en la T_f el cambio fue menor y también sucede entre los tratamientos PLA y PALF 22.

El comportamiento térmico de los tratamientos se muestra en los gráficos de la Figura 5.5. En la Figura 5.5 a. se puede observar que hay una tendencia de desplazamiento a temperaturas menores conforme aumenta el porcentaje de fibra en la mezcla, esto quiere decir que con una temperatura menor se descompone más porcentaje del material compuesto; hay una pérdida de masa asociada a los componentes de la fibra (principalmente hemicelulosa), el cambio no necesariamente es por la interacción fibra-matriz. Lo anterior se afirma en la Figura 5.5 b. en donde la tendencia es la misma, con ligeros cambios en la temperatura inicial de descomposición; en esta misma figura se observa que las temperaturas finales de descomposición de los distintos tratamientos recaen casi en un mismo punto, mientras que en la temperatura máxima sí se denota una diferencia entre el testigo y los tratamientos con fibra corta. La tendencia general en el comportamiento térmico es que conforme aumenta el porcentaje de fibra en el material compuesto, disminuye el máximo de rapidez de descomposición, siendo el PALF 22 y el PLA los que representan menor y mayor resistencia térmica respectivamente.

Según la energía de activación, se observa una tendencia decreciente en la estabilidad térmica conforme aumenta el porcentaje de fibra, siendo la hemicelulosa el compuesto menos estable térmicamente (Oza et al., 2014). Sin embargo, el propósito del material formulado no es darle un tratamiento térmico sino más bien aprovechar las propiedades biodegradables de los materiales en un proceso de compostaje, por lo que el valor de energía de activación se muestra para efectos comparativos teóricos a futuro.

Cuadro 5.5 Principales características térmicas por tratamiento.

Tratamiento	T50 (°C)	R50 (%/°C)	Tmax (°C)	Rmax (%/°C)	WTmax (% masa)	Ti (°C)	Tf (°C)	Factor pre-exponencial A (min ⁻¹)	Energía de activación E (kJ/mol)	Coefficiente de variación R
PLA	366,48	2,822	370,83	2,966	37,21	296,3	397,8	1,41 x 10 ²²	235,0	0,995
PALF 2	362,20	2,130	367,79	2,279	37,45	283,8	401,8	9,63 x 10 ¹⁹	207,1	0,997
PALF 6	359,31	2,251	364,51	2,360	37,82	295,2	396,1	4,82 x 10 ¹⁸	191,3	0,995
PALF 11	347,68	2,056	353,83	2,220	36,58	276,5	397,8	3,35 x 10 ¹⁶	162,7	0,991
PALF 22	341,16	2,242	344,67	2,357	41,75	280,4	397,8	1,39 x 10 ¹⁶	157,5	0,986

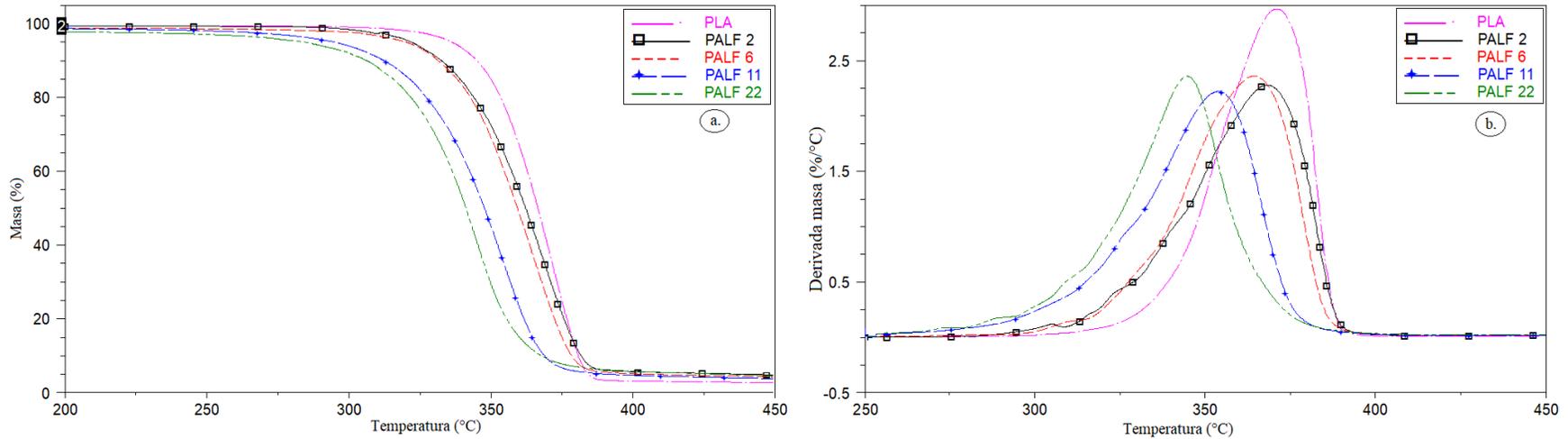


Figura 5.5 a. % masa vs temperatura, b. DTG % masa vs temperatura.

5.2.4 Análisis SEM

Las micrografías de los materiales compuestos se muestran en la Figura 5.6 donde se puede observar la orientación que tomó la fibra.

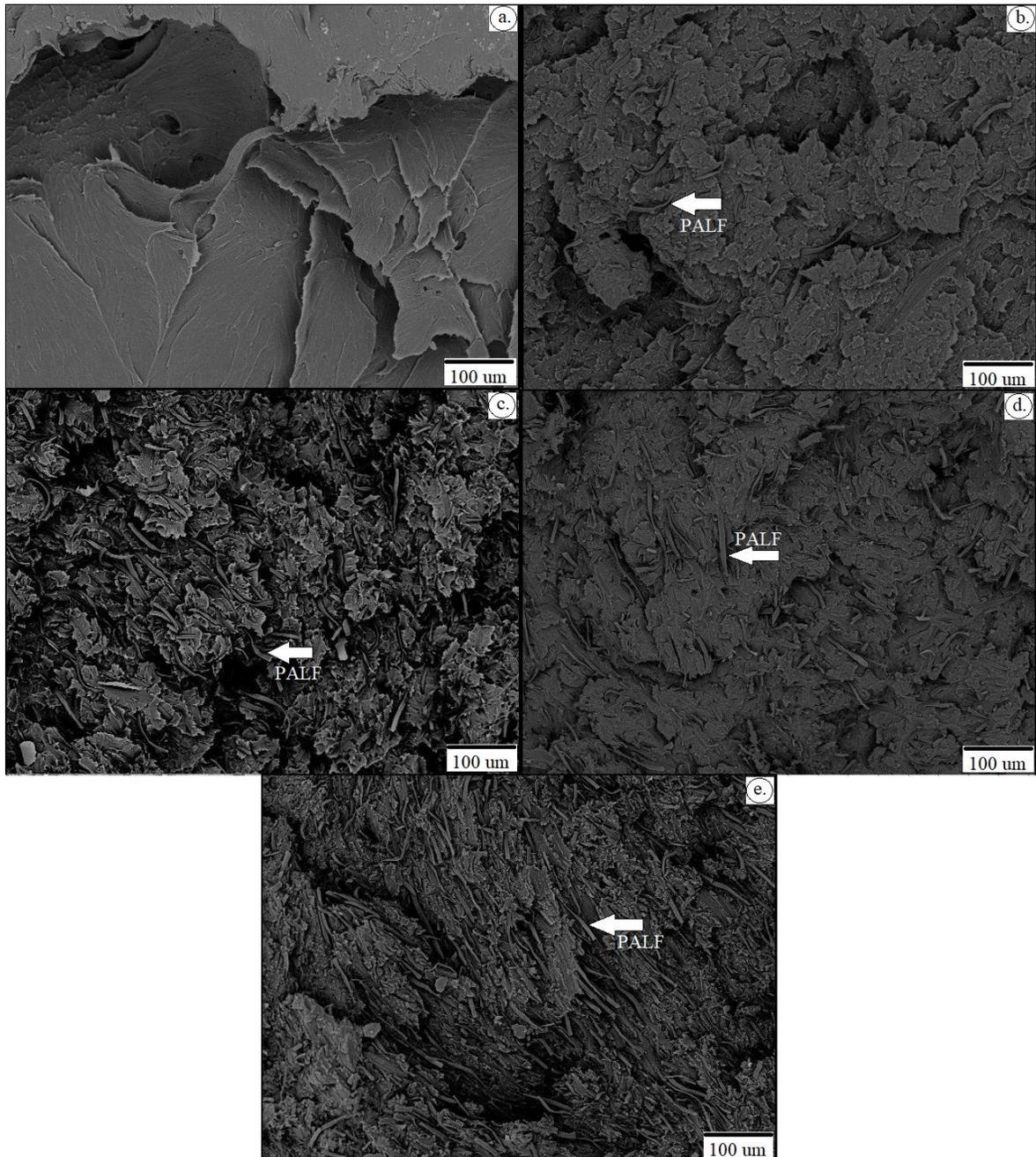


Figura 5.6 Micrografías SEM de los compuestos a. PLA, b. PALF 2, c. PALF 6, d. PALF 11 y e. PALF 22.

En el análisis microscópico se pudo observar que la fibra se dispersó de manera homogénea en la matriz en los distintos tratamientos, el desplazamiento de la fibra comprueba que la

fibra refuerza la matriz y comparte la carga hasta cierto punto (carga máxima). Tal como se presenta en la Figura 5.7, micrografías SEM con una mayor magnificación permiten observar la interacción fibra-matriz más fácilmente, además del comportamiento de la fibra en el punto de falla. En todos los tratamientos se observa que la fibra mantiene su forma y sobresale de la matriz, lo que podría indicar que existe una mayor fuerza fibra-fibra que fibra-matriz.

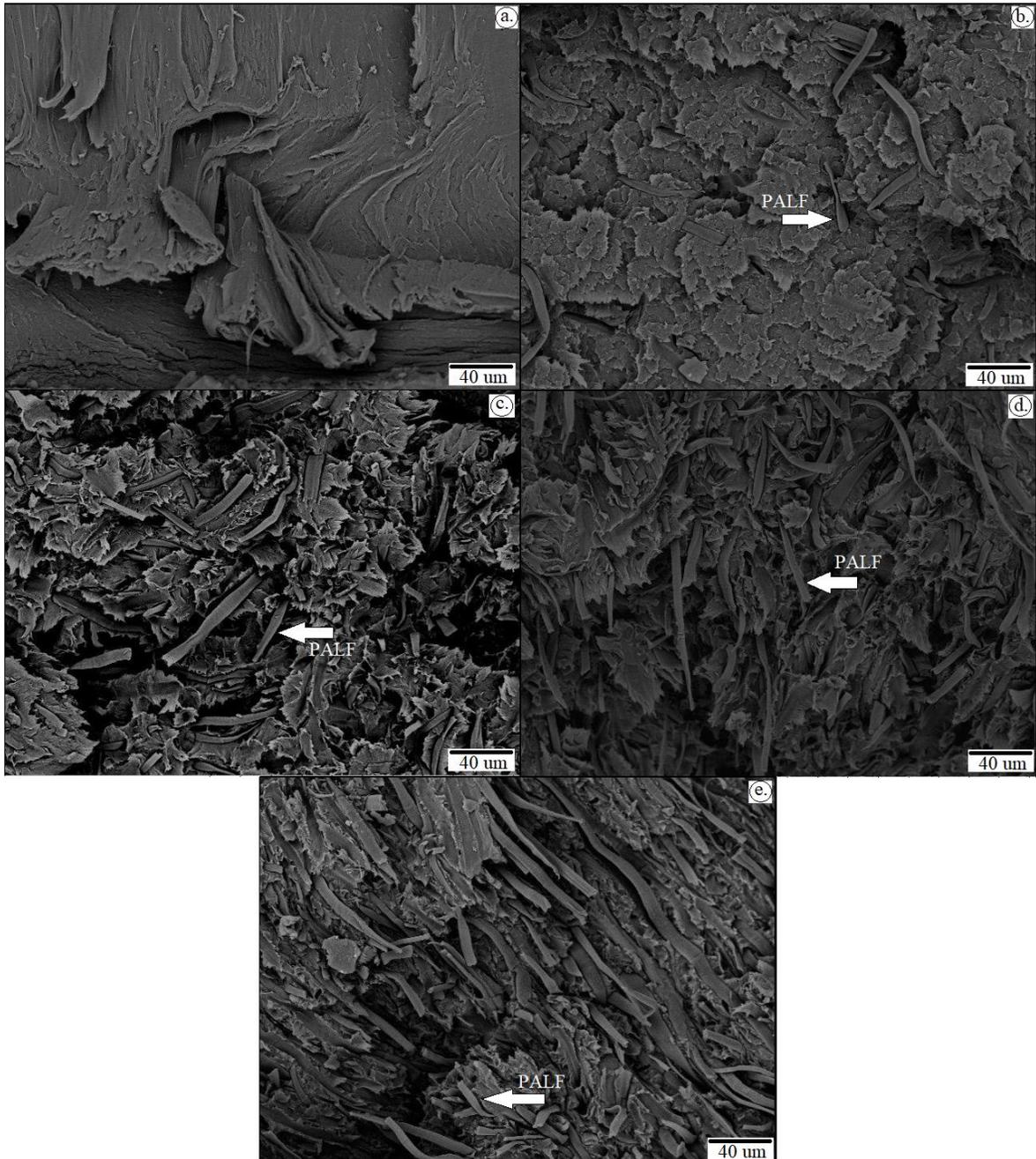


Figura 5.7 Micrografías SEM con mayor aumento en los tratamientos a. PLA, b. PALF 2, c. PALF 6, d. PALF 11 y e. PALF 22.

La interacción biomasa-polímero se puede mejorar mediante tratamientos químicos en la fibra, como tratamientos alcalinos, acetilados, entre otros; que en esta investigación no fueron estudiados a profundidad. La estabilidad en la forma de la fibra mostrada en las imágenes señala que el PALF soporta bien la carga ejercida (Wisittanawat, Thanawan & Amornsakchai, 2014), y que en el caso del tratamiento PALF 22 donde hay una tendencia a la orientación de la fibra es en donde se ven mejoradas las propiedades mecánicas con respecto al PLA. En las imágenes de la Figura 5.7 se observa que hay una buena dispersión de las fibras, logrado en el tipo de mezclado, cumpliendo con el primer objetivo específico.

Los resultados mostrados en las micrografías SEM señalan que se puede mejorar la interacción fibra-PLA alcanzada en este estudio, y se corrobora en el segundo barrido del análisis DSC donde se ve afectado el proceso de cristalización. Además, la buena dispersión observada en las micrografías SEM y el primer barrido del análisis DSC, explican el aumento en el MOE en LP y el comportamiento tenaz en los tratamientos con fibra respectivamente. De esta manera se cumplen los objetivos específicos planteados, con una buena mezcla de los componentes y una caracterización con resultados estrechamente relacionados.

En Costa Rica los residuos de piña son ampliamente disponibles, y su fibra presenta una serie de ventajas que la vuelven muy atractiva para realizar materiales compuestos pues son renovables y biodegradables además de ser fibras neutras en CO₂ y consumir menos energía durante la producción. La incorporación de estas fibras de desecho en matrices poliméricas no solo mejorara sus propiedades mecánicas y térmicas, sino que también podría reducir el costo de los materiales y formar un compuesto verde que incluye beneficios ambientales.

6 CONCLUSIONES

Los materiales compuestos producidos con PLA y PALF en porcentajes de 2-22 (%m/m) en fibra pueden sustituir aplicaciones del PLA puro, mientras se encuentre bajo los límites presentados en esta investigación (MOE en límite proporcional 2-3 GPa, MOE de flexión 4-4,5 GPa, temperatura de fusión 166°C, temperatura de descomposición 345-368°C). Las propiedades del material compuesto dependen directamente del procesamiento y del método de mezcla que se les haya dado en la fabricación. Por lo tanto, se debe seleccionar la aplicación determinada para realizar el tratamiento específico. Para garantizar un material homogéneo, se debe optar por mezclar el PALF y el PLA en seco y a temperatura de fusión de la matriz; siendo el mezclador tipo Brabender el mejor método de mezcla de los componentes en este caso.

Las pruebas de caracterización señalan que las propiedades mecánicas y térmicas mejoraron en los tratamientos con fibra, mientras que las micrografías SEM muestran que hay una buena dispersión de la fibra. Esto se comprueba con el análisis DSC, en donde se observa en el segundo barrido que tanto la ΔH_m y la T_m aumentan en los tratamientos con fibra, por lo que hay una buena interacción fibra-matriz. Las propiedades físico-mecánicas de cualquier material compuesto con fibra natural dependen de la adhesión fibra-matriz, la orientación y la eficiencia de transferencia de tensión en la interfaz. Las propiedades térmicas demostraron una alta y buena interacción PALF-PLA; el adicionar fibra aumenta la temperatura de fusión, por lo tanto, se afirma que hay una buena interacción entre los materiales. El aumento en la propiedad mecánica muestra que la matriz no ha llegado a saturarse con fibra, y se demuestra en las micrografías SEM donde se presenta una buena dispersión. Por lo que se podría analizar tratamientos con mayor porcentaje de fibra en el compuesto, para encontrar el límite de refuerzo sin perder las propiedades mecánicas.

7 RECOMENDACIONES

El material compuesto se puede reformular para aplicaciones específicas con ayuda de estabilizantes, plastificantes, entre otros. Se deben llevar a cabo estudios para determinar los factores más influyentes en la calidad de los compuestos con PALF y permitir una sistematización del proceso, como por ejemplo buscar mejorar la interacción fibra-matriz con tratamientos térmicos y químicos para lograr una mayor adhesión, orientar la fibra para mejorar las propiedades mecánicas y dosis de agente lubricante.

La evaluación ambiental y económica con una investigación de ciclo de vida o huella de carbono al compuesto PLA-PALF, pueden sugerir con indicadores específicos la posible sustitución a materiales con aplicaciones comerciales.

El material puede aprovecharse como sustrato para los microorganismos dado que el PALF posee alto contenido de holocelulosas (hasta un 88%) y el PLA también presenta características biodegradables. Además, se recomienda realizar un estudio sobre el efecto de la fibra en la matriz de PLA en un proceso de compostaje de laboratorio.

8 REFERENCIAS

- Alpizar Cordero, J. R., Villegas Peñaranda, L. R., Madrigal Carballo, S., & Sibaja Ballester, M. (2013). Utilización de la biomasa residual del cultivo de la piña (*Ananas Comosus*) para la desproteinización enzimática de desechos de la actividad camaronera. *Uniciencia*, 27(1).
- Anwer, M. A., Naguib, H. E., Celzard, A., & Fierro, V. (2015). Comparison of the thermal, dynamic mechanical and morphological properties of PLA-Lignin & PLA-Tannin particulate green composites. *Composites Part B: Engineering*, 82, 92-99.
- Arib, R. M. N., Sapuan, S. M., Ahmad, M. M. H. M., Paridah, M. T., & Zaman, H. K. (2006). Mechanical properties of pineapple leaf fibre reinforced polypropylene composites. *Materials & Design*, 27(5), 391-396.
- Asim, M., Abdan, K., Jawaid, M., Nasir, M., Dashtizadeh, Z., Ishak, M. R., & Hoque, M. E. (2015). A review on pineapple leaves fibre and its composites. *International Journal of Polymer Science*, 2015.
- ASTM D638-14, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014, www.astm.org
- ASTM D790-17, Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, www.astm.org
- Auras, R. (2010). *Poly (lactic acid)*. John Wiley & Sons, Inc.
- Brito, G. F., Agrawal, P., Araújo, E. M., & Mélo, T. J. A. (2011). Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 6(2), 127-139.
- Cruz-Morfin, R., Martínez-Tenorio, Y., & López-Malo, A. (2013). Biopolímeros y su integración con polímeros convencionales como alternativa de empaque de alimentos. *Temas de Selección de Ingeniería de Alimentos*, 7(2), 42-52.
- Devi, L. U., Bhagawan, S. S., & Thomas, S. (1997). Mechanical properties of pineapple leaf fiber-reinforced polyester composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 64(9), 1739-1748.

- Domenek, S., Louaifi, A., Guinault, A., & Baumberger, S. (2013). Potential of lignins as antioxidant additive in active biodegradable packaging materials. *Journal of Polymers and the Environment*, 21(3), 692-701.
- Faludi, G., Dora, G., Renner, K., Móczó, J., & Pukánszky, B. (2013). Biocomposite from polylactic acid and lignocellulosic fibers: Structure–property correlations. *Carbohydrate Polymers*, 92(2), 1767-1775.
- FaoStat, F. A. O. (2013). Agriculture data. *Agricultural production*.
- Gandini, A., & Belgacem, M. N. (2008). *Furan derivatives and furan chemistry at the service of macromolecular materials* (pp. 115-152). Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
- Gordobil, O., Delucis, R., Egüés, I., & Labidi, J. (2015). Kraft lignin as filler in PLA to improve ductility and thermal properties. *Industrial Crops and Products*, 72, 46-53.
- Graupner, N. (2008). Application of lignin as natural adhesion promoter in cotton fibre-reinforced poly (lactic acid) (PLA) composites. *Journal of Materials Science*, 43(15), 5222-5229.
- Graupner, N., Fischer, H., Ziegmann, G., & Müssig, J. (2013). Improvement of fibre/matrix adhesion of regenerated cellulose fibre reinforced PP-, MAPP-and PLA-composites by the use of lignin. In *Proceedings of the Fourth International Conference on Innovative Natural Fibre Composites for Industrial Applications, Rome, Italy*.
- Harper, D., & Wolcott, M. (2004). Interaction between coupling agent and lubricants in wood–polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 35(3), 385-394.
- Hu, J. P., & Guo, M. H. (2015). Influence of ammonium lignosulfonate on the mechanical and dimensional properties of wood fiber biocomposites reinforced with polylactic acid. *Industrial Crops and Products*, 78, 48-57.
- Huda, M. S., Drzal, L. T., Mohanty, A. K., & Misra, M. (2008). Effect of chemical modifications of the pineapple leaf fiber surfaces on the interfacial and mechanical properties of laminated biocomposites. *Composite Interfaces*, 15(2-3), 169-191.
- Jandas, P. J., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2012). Renewable resource-based biocomposites of various surface treated banana fiber and poly lactic acid: characterization and biodegradability. *Journal of Polymers and the Environment*, 20(2), 583-595.

- Jiao, D., Zheng, S., Wang, Y., Guan, R., & Cao, B. (2011). The tribology properties of alumina/silica composite nanoparticles as lubricant additives. *Applied Surface Science*, 257(13), 5720-5725.
- Jones, F. R. (2010). A review of interphase formation and design in fibre-reinforced composites. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 24(1), 171-202.
- Jose, S., Salim, R., & Ammayappan, L. (2016). An Overview on Production, Properties, and Value Addition of Pineapple Leaf Fibers (PALF). *Journal of Natural Fibers*, 13(3), 362-373.
- Kaewpirom, S., & Worrarat, C. (2014). Preparation and properties of pineapple leaf fiber reinforced poly (lactic acid) green composites. *Fibers and Polymers*, 15(7), 1469-1477
- Kengkhetkit, N., & Amornsakchai, T. (2012). Utilisation of pineapple leaf waste for plastic reinforcement: 1. A novel extraction method for short pineapple leaf fiber. *Industrial Crops and Products*, 40, 55-61.
- Kengkhetkit, N., & Amornsakchai, T. (2014). A new approach to “Greening” plastic composites using pineapple leaf waste for performance and cost effectiveness. *Materials & Design*, 55, 292-299.
- Kumar Singla, R., Maiti, S. N., & Ghosh, A. K. (2016). Crystallization, morphological, and mechanical response of poly (lactic acid)/lignin-based biodegradable composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55(5), 475-485.
- Leu, S. Y., Yang, T. H., Lo, S. F., & Yang, T. H. (2012). Optimized material composition to improve the physical and mechanical properties of extruded wood–plastic composites (WPCs). *Construction and Building Materials*, 29, 120-127.
- López-Herrera, M., WingChing-Jones, R., & Rojas-Bourrillón, A. (2014). Meta-Análisis de los subproductos de piña (*Ananas comosus*) para la alimentación animal. *Agronomía Mesoamericana*, 25(2).
- Merchán, J. P., Ballesteros, D., Jiménez, I. C., Medina, J. A., & Álvarez, O. (2009). Estudio de la biodegradación aerobia de almidón termoplástico (TPS). *Suplemento de la RLMM*, 1(1), 39-44.
- Mishra, S., Tripathy, S. S., Misra, M., Mohanty, A. K., & Nayak, S. K. (2002). Novel eco-friendly biocomposites: biofiber reinforced biodegradable polyester amide composites

- fabrication and properties evaluation. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 21(1), 55-70.
- Moya, M., Sibaja, M., Durán, M., & Vega, J. (2016). Obtención potencial de polímeros biodegradables. Estudio de la disolución de la cáscara de piña en PEG. *Uniciencia*, 12(1), 39-43.
- Moya, R., Muñoz, F., Mata, J., Soto, R., (2013). An anatomic comparison between bunch and fruit of oil palm with pineapple leaf and three woods from plantations in Costa Rica. *Journal of Oil Palm Research* 25(1) 138-148.
- Moya, R., & Camacho, D. (2014). Production of natural fiber obtained from the leaves of pineapple plants (*Ananas comosus*) cultivated in Costa Rica. *In Biomass and Bioenergy* (pp. 111-124). Springer International Publishing.
- Mwaikambo, L. Y., & Ansell, M. P. (2002). Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. *Journal of applied polymer science*, 84(12), 2222-2234.
- Nampoothiri, K. M., Nair, N. R., & John, R. P. (2010). An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource technology*, 101(22), 8493-8501.
- Neto, A. R. S., Araujo, M. A., Souza, F. V., Mattoso, L. H., & Marconcini, J. M. (2013). Characterization and comparative evaluation of thermal, structural, chemical, mechanical and morphological properties of six pineapple leaf fiber varieties for use in composites. *Industrial Crops and Products*, 43, 529-537.
- Oyedun, A. O., Tee, C. Z., Hanson, S., & Hui, C. W. (2014). Thermogravimetric analysis of the pyrolysis characteristics and kinetics of plastics and biomass blends. *Fuel processing technology*, 128, 471-481.
- Oza, S., Ning, H., Ferguson, I., & Lu, N. (2014). Effect of surface treatment on thermal stability of the hemp-PLA composites: Correlation of activation energy with thermal degradation. *Composites Part B: Engineering*, 67, 227-232.
- Puente-Urbina, A., Moya, R., Gaitán-Álvarez, J., & Rodríguez-Zúñiga, A. (2017). Torrefaction analysis of woody biomasses from fast-growing plantations of costa rica. 25th European Biomass Conference and Exhibition.

- Pratumshat, S., Soison, P., & Ross, S. (2015). Mechanical and Thermal Properties of Silane Treated Pineapple Leaf Fiber Reinforced Polylactic Acid Composites. *Key Engineering Materials*, 659, 446.
- Saddawi, A., Jones, J. M., Williams, A., & Wojtowicz, M. A. (2009). Kinetics of the thermal decomposition of biomass. *Energy & Fuels*, 24(2), 1274-1282.
- Sapuan, S. M., Mohamed, A. R., Siregar, J. P., & Ishak, M. R. (2011). Pineapple Leaf Fibers and PALF-Reinforced Polymer Composites. In *Cellulose Fibers: Bio-and Nano-Polymer Composites* (pp. 325-343). Springer Berlin Heidelberg.
- Serna, L., & Albán, F. (2011). Ácido poliláctico (PLA): Propiedades y aplicaciones. *Ingeniería y competitividad*, 5(1), 16-26.
- Shih, Y. F., Chang, W. C., Liu, W. C., Lee, C. C., Kuan, C. S., & Yu, Y. H. (2014). Pineapple leaf/recycled disposable chopstick hybrid fiber-reinforced biodegradable composites. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(4), 2039-2046.
- Shih, Y. F., Huang, R. H., & Yu, Y. H. (2014). Preparation and characterization of sol-gel-modified pineapple leaf fiber/polylactic acid composites. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 70(3), 491-499
- Smitthipong, W., Tantatherdtam, R., & Chollakup, R. (2015). Effect of pineapple leaf fiber-reinforced thermoplastic starch/poly (lactic acid) green composite: mechanical, viscosity, and water resistance properties. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 28(5), 717-729.
- Song, Y., Liu, J., Chen, S., Zheng, Y., Ruan, S., & Bin, Y. (2013). Mechanical properties of poly (lactic acid)/hemp fiber composites prepared with a novel method. *Journal of Polymers and the Environment*, 21(4), 1117-1127.
- Spiridon, I., Leluk, K., Resmerita, A. M., & Darie, R. N. (2015). Evaluation of PLA-lignin bioplastics properties before and after accelerated weathering. *Composites Part B: Engineering*, 69, 342-349.
- Thakur, V. K., Thakur, M. K., & Gupta, R. K. (2014). Raw natural fiber-based polymer composites. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 19(3), 256-271.

- Wisittanawat, U., Thanawan, S., & Amornsakchai, T. (2014). Mechanical properties of highly aligned short pineapple leaf fiber reinforced–nitrile rubber composite: effect of fiber content and bonding agent. *Polymer Testing*, 35, 20-27.
- Yang, W., Fortunati, E., Dominici, F., Kenny, J. M., & Puglia, D. (2015). Effect of processing conditions and lignin content on thermal, mechanical and degradative behavior of lignin nanoparticles/polylactic (acid) bionanocomposites prepared by melt extrusion and solvent casting. *European Polymer Journal*, 71, 126-139

9 APÉNDICE

APÉNDICE 1: PROCEDIMIENTO PARA CREAR LOS TRATAMIENTOS

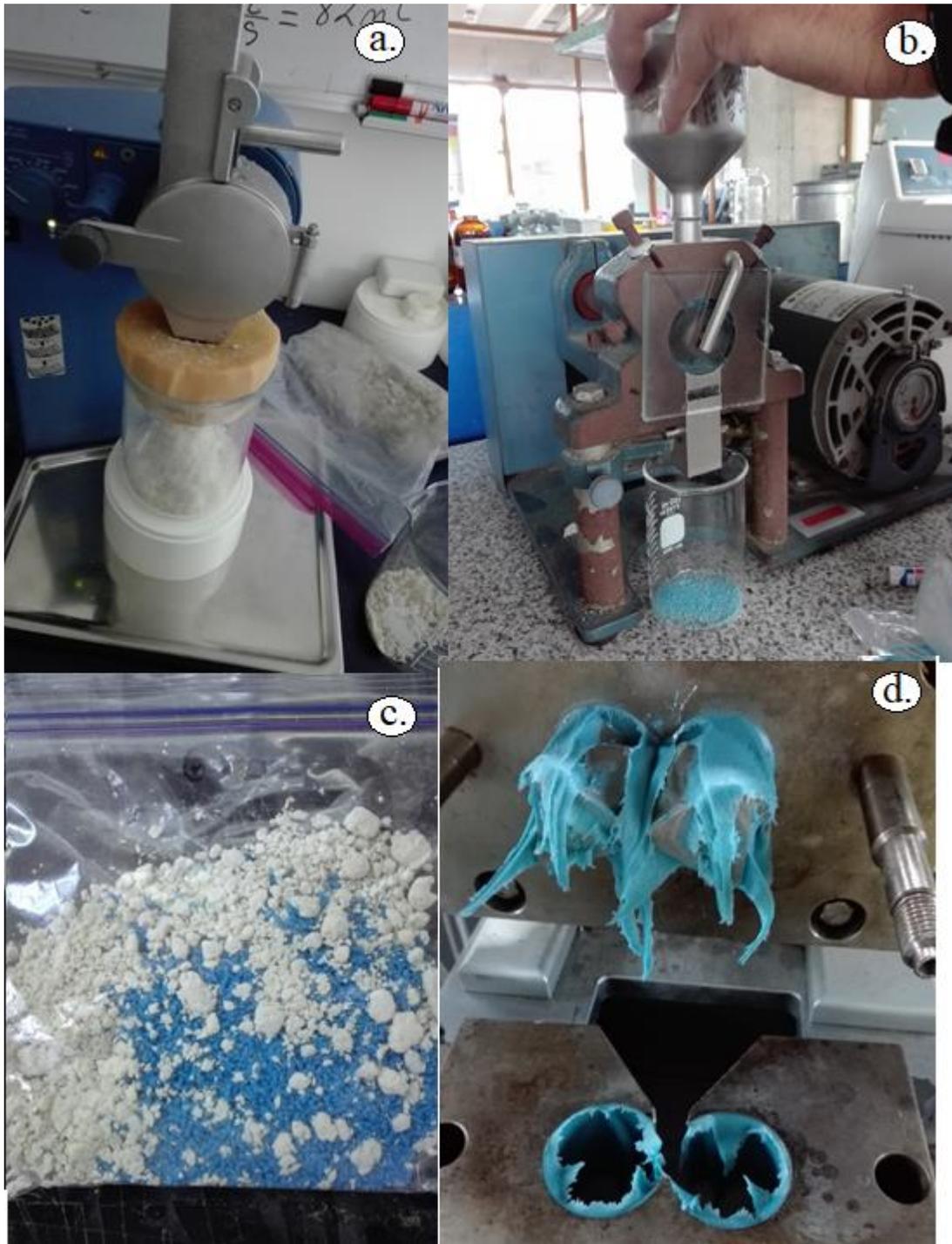


Figura A.1.1 a. Molido de fibra, b. molido de PLA, c. materiales en frío y d. mezcla en mezclador (tipo Brabender).

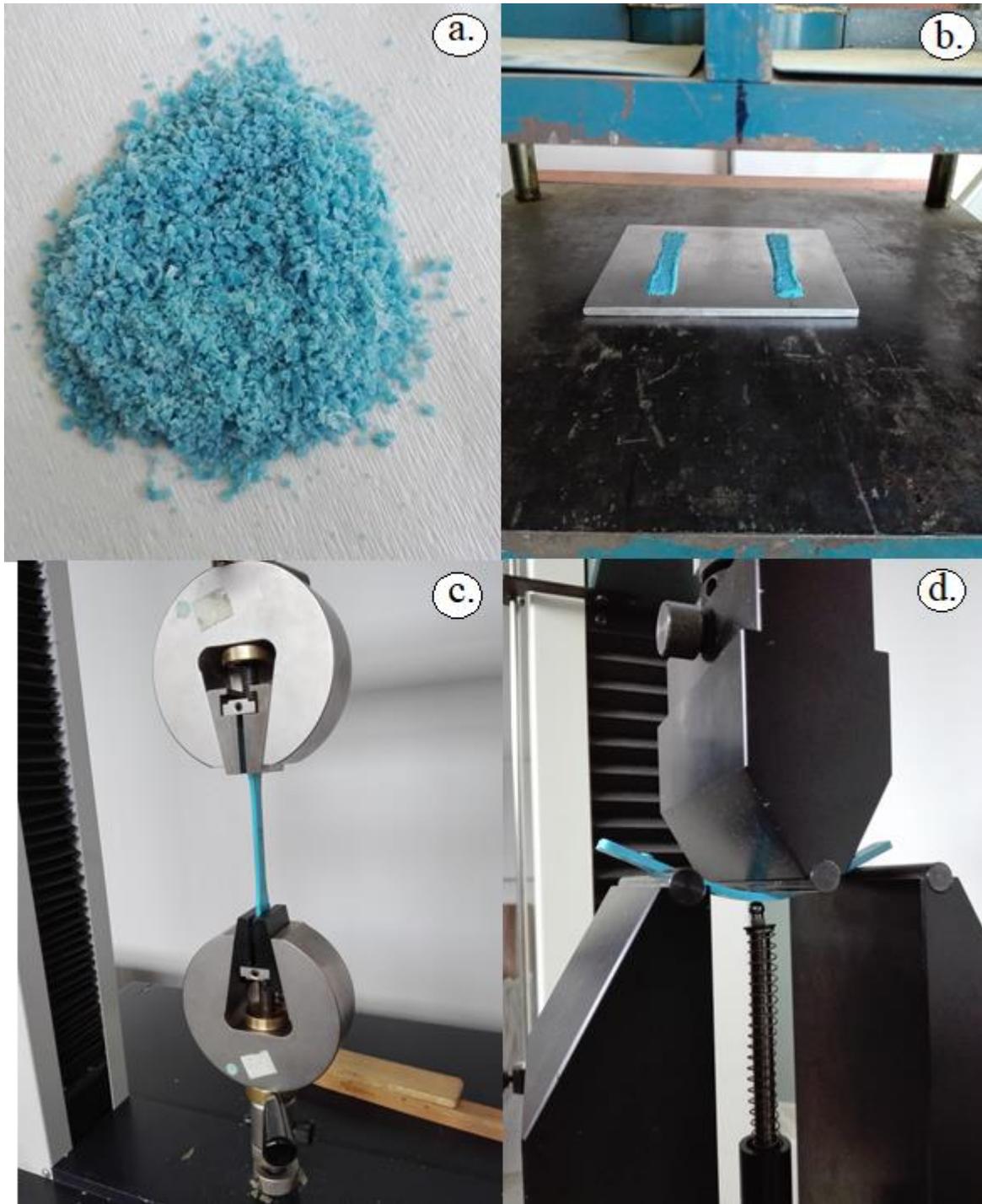


Figura A.1.2 a. Tamaño de mezcla mesh 10 mm, b. termo formado, c. prueba tensión y d. prueba flexión.

9.1 APÉNDICE 2: PUNTO DE FALLA EN PRUEBAS PRELIMINARES Y TRATAMIENTOS



Figura A.2.1 Punto de falla en a. pruebas preliminares, b. tratamientos con fibra corta.