



Universitat de Girona

VALORACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS DE HDPE REFORZADOS CON FIBRAS DE AGAVE SISALANA. APROXIMACION A UN PARADIGMA DE GEOMETRÍA FRACTAL PARA LAS FIBRAS

Jordi BAYER RESPLANDIS

Dipòsit legal: Gi. 1668-2013

<http://hdl.handle.net/10803/125714>

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

WARNING. Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.



Universitat de Girona

TESIS DOCTORAL

*Valoración de materiales compuestos de HDPE
reforzados con fibras de Agave sisalana.
Aproximación a un paradigma de geometría
fractal para las fibras*

Jordi Bayer Resplandis

2013



Universitat de Girona

TESIS DOCTORAL

***Valoración de materiales compuestos de HDPE
reforzados con fibras de Agave sisalana.
Aproximación a un paradigma de geometría
fractal para las fibras***

Jordi Bayer Resplandis

2013

Programa de doctorado en tecnología (Informática, Automática, Agroalimentaria, Textil y
Papelería, Materiales y Estructuras, Polímeros e Innovación)

Dirigida por:

**Dra. Fabiola Vilaseca Morera
Dr. Francisco Javier Espinach Orus**

*MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL TÍTULO DE DOCTOR
POR LA UNIVERSITAT DE GIRONA*



Universitat de Girona

La *Dra. Fabiola Vilaseca Morera*, profesora agregada del Departamento “Enginyeria Química, Agrària i Tecnologia Agroalimentària” (EQATA), y el *Dr. Francisco Javier Espinach Orus*, profesor colaborador permanente doctor, del Departamento “Organització, Gestió Empresarial i Disseny del Producte” de la Universitat de Girona,

DECLARAMOS:

Que el trabajo titulado “Valoración de materiales compuestos de HDPE reforzados con fibras de *Agave sisalana*. Aproximación a un paradigma de geometría fractal para las fibras”, que presenta *Jordi Bayer Resplandis* para la obtención del título de doctor ha sido realizado bajo nuestra dirección.

Y para que así conste y tenga los efectos oportunos, firmamos el presente documento.

Firmas,

Girona, 04 de Septiembre de 2013

“Dedicat a l’avi Joan”

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis doctoral ha sido desarrollada en el departamento de EQATA de la Universitat de Girona, y en concreto, en la sección de Ingeniería Química, a la cual agradezco el hecho de que me brindara la posibilidad de su realización.

Ante todo querría expresar mi agradecimiento a las personas e instituciones que me han ayudado en la realización de esta tesis:

Agradezco al Dr. Pere Mutjé i Pujol sus consejos y maestría, y a todo el grupo de investigación LEPAMAP por su colaboración.

A los profesores Dra. Fabiola Vilaseca y Dr. Xavier Espinach por todo el apoyo prestado en el proceso y consecución de los objetivos, y en la dirección de la misma.

Al profesor de la Universidad de Coimbra Dr. Paolo Ferreira, quien me ha facilitado la obtención de las superficies mediante BET.

Al profesor del CCIT de la Universidad de Barcelona Dr. Jordi Díaz Marcos por su colaboración en los ensayos de AFM.

A los “Serveis Tècnics de Recerca del Parc Científic de la UdG” por su destacada colaboración en los ensayos de microscopía electrónica, SEM y TEM.

A mis padres, Àngela i Jordi por su cálido y perseverante impulso en la consecución de la presente tesis.

A mis suegros, Francisco y Encarna por su inestimable colaboración, con la familia e hijos, durante la realización de la tesis.

Con mi más intenso cariño a mi esposa Paqui y mis hijos: Jordi y Laia, quienes han estado incansablemente a mi lado durante este largo proceso.

Y muy especialmente a mis queridos abuelos maternos: Carmen y Pere, y a los abuelos paternos, recientemente traspasados: Dolors y Joan. Para éste último un recuerdo muy entrañable ya que sé que le hubiera encantado poder estar presente en estos momentos.

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 2-1: Rolls Royce Silver Ghost (1916)..... 14

Fig. 2-2: Ejemplos de compuestos reforzados con fibras naturales para tarima y techos..... 15

Fig. 2-3: Comparación de la resistencia a tracción y módulo de Young de distintos materiales (Hull & Clyne, 1996). 16

Fig. 2-4: Agave sisalana, planta de donde se extrae la fibra de sisal. 23

Fig. 2-5: Sección de una hoja de sisal (Chand et al., 1988). 24

Fig. 2-6: Países de mayor producción de sisal (FAO, 2009). 27

Fig. 2-7: Filamento de sisal una vez cortada, secada y limpiada la hoja. 28

Fig. 2-8: Esquema del principio de actuación del MAPE (Hull & Clyne, 1996). 31

Fig. 2-9: Curva típica esfuerzo-deformación de un material compuesto (Bowyer & Bader, 1972)..... 49

Fig. 2-10: Material compuesto con las fibras orientadas uniaxialmente (Hull & Clyne, 1996)..... 52

Fig. 2-11: Representación de los esfuerzos sobre la fibra en función de su longitud (Kelly & Tyson, 1966). 53

Fig. 4-1: Diagrama de flujo del procesado del compuesto HDPE20FV. 63

Fig. 4-2: Diagrama de temperaturas de inyección compuesto HDPE20FV. 64

Fig. 4-3: Diagrama de flujo del procesado del compuesto HDPE40S. 64

Fig. 4-4: Diagrama de temperaturas de inyección de HDPE40FSI. 65

Fig. 4-5: Granza de polietileno de alta densidad (Izq.) y HDPE modificado con anhídrido maleico -MAPE-(Der.) 66

Fig. 4-6: Guillotina para realizar el primer corte en la fibra de sisal..... 67

Fig. 4-7: Molino de cuchillas AGRIMSA 68

Fig. 4-8: Estufa Dycometal..... 68

Fig. 4-9: Mecanismo de mezcla en un mezclador termocinético y segundo plano la unidad de control. 70

Fig. 4-10: Molino de cuchillas para granza..... 70

Fig. 4-11: Aparato de medición de la viscosidad MFQI..... 71

Fig. 4-12: Máquina de inyección de plástico METEOR-40. 72

Fig. 4-13: Molde de inyección. 73

Fig. 4-14: Cámara climática DYCOMETAL..... 74

Fig. 4-15: Máquina universal para ensayos mecánicos Instron 1122. 75

Fig. 4-16: Dimensiones probetas inyección a tracción según Norma ISO - 527:2003 (a) y según a flexión según ISO 178:2003 (b) 76

Fig. 4-17: Soxhlet utilizado para extracción de fibras del compuesto. 78

Fig. 4-18: Corte transversal de una probeta a tracción y definición de direcciones. 79

Fig. 4-19: Distribucion del fluido en el frente de avance entre las dos paredes del molde (Tadmor, 1974). 79

Fig. 4-20: Orientación relativa de las fibras cortas en una pieza de inyección. 80

Fig. 4-21: Eje longitudinal y transversal de las probetas de inyección (a) y descripción de las cuatro zonas de observación (b)..... 80

Fig. 4-22: Esquema de las regiones skin, shell y core en una probeta de inyección (plano XY en cada profundidad Z). 81

Fig. 4-23: Clasificación de las múltiples metodologías que se pueden emplear para la caracterización de la topografía de una superficie en la escala micrométrica y/o nanométrica. 82

Fig. 4-24: Diagrama de proceso de análisis SEM y MS EXCEL..... 83

Fig. 4-25: Diagrama de proceso de análisis TEM..... 85

Fig. 4-26: Diagrama de proceso de análisis AFM y traslado a software 3D. 86

Fig. 4-27: Gráfico de BET. 88

Fig. 4-28: ASAP 2000 - Aparato para determinación de superficie de BET..... 89

Fig. 5-1: Evolución de las resistencias máximas a tracción y flexión. 96

Fig. 5-2: Superficie de ruptura de una probeta a tracción del compuesto HDPE 40%Sisal sin MAPE. 97

Fig. 5-3: Interfase filamento de lino y algodón..... 98

Fig. 5-4: Superficie de ruptura de una probeta a tracción del compuesto HDPE 40% Sisal con MAPE. 98

Fig. 5-5: Efecto de la polaridad en filamentos de sisal tratados con fenil-isocianatos y sin tratar.	99
Fig. 5-6: Histograma de distribución de longitudes de las fibras de sisal del compuesto HDPE+40% SISAL sin MAPE.	101
Fig. 5-7: Histograma de distribución de diámetros de las fibras de sisal del compuesto HDPE+40% SISAL sin MAPE.	102
Fig. 5-8: Gráfica de evolución de la resistencia de filamentos de sisal bajo carga a tracción.	104
Fig. 5-9: Observación óptica de la superficie (skin) de una probeta de HDPE reforzado con un 40% de sisal.	105
Fig. 5-10: Observación óptica de la parte central (shell) de una probeta de HDPE reforzado con un 40% de sisal.	106
Fig. 5-11: Observación óptica de la parte interna (core) de una probeta de HDPE reforzado con un 40% de sisal.	106
Fig. 5-12: Situación de cada región en el eje Z (a) y porcentaje en profundidad de cada región (b).	109
Fig. 5-13: Gráfica resistencia-factor de acoplamiento.	114
Fig. 5-14: Evolución de los factores FTSF y FFSF con el % de MAPE.	117
Fig. 5-15: Imágenes SEM de fibras de Sisal libres transversales 1000 y 100 μm	120
Fig. 5-16: Imágenes SEM de fibras de sisal libres longitudinales a 50 y 10 μm	121
Fig. 5-17: Sección transversal de fibras de sisal libres.	121
Fig. 5-18: Compuesto de HDPE+ Sisal 40% sin MAPE a 200 y 50 μm	123
Fig. 5-19: Compuesto HDPE + 40% Sisal con 4% de MAPE a 100 y 20 μm	123
Fig. 5-20: Imágenes del SEM de fibra de vidrio E libres a 200 y 40 μm	124
Fig. 5-21: Imágenes del SEM de fibra de vidrio E libres a 4 μm	125
Fig. 5-22: Micrografías de la FV dentro del compuesto HDPE+20% FV a 400 y 90 μm	126
Fig. 5-23: Análisis cuantitativo de micrografías SEM de la fibra de Sisal en estado libre.	128
Fig. 5-24: ANÁLISIS cuantitativo de micrografías SEM de la fibra de Sisal(40%) dentro del compuesto HPDE. Sin agente de acoplamiento.	128
Fig. 5-25: Area de las secciones elípticas fuera y dentro del compuesto. Unidades en μm	131
Fig. 5-26: Dimensiones del perímetro de la sección de sisal (vh^{f_0} y vw^{f_0}).	132
Fig. 5-27: Distribución de longitudes de la fibra de sisal dentro del compuesto. Método MORFI.	134
Fig. 5-28: Distribución de anchos de las fibras de sisal dentro del compuesto. Método MORFI.	135
Fig. 5-29: Análisis cuantitativo de micrografías SEM de la fibra de vidrio en estado libre.	136
Fig. 5-30: ANÁLISIS cuantitativo de micrografías SEM de la fibra de vidrio dentro del compuesto HDPE+20%FV.	136
Fig. 5-31: Distribución de longitudes de la fibra de vidrio dentro del compuesto. Método MORFI.	138
Fig. 5-32: Distribución de anchos de la fibra de vidrio dentro del compuesto. Aparato MORFI.	139
Fig. 5-33: Representación de la sección transversal de una fibra de sisal fuera del compuesto como elipse. Unidades en μm	141
Fig. 5-34: Modelización de la sección transversal de una fibra de sisal como elipse estriada fuera del compuesto. Unidades en μm	142
Fig. 5-35: Modelización de una sección transversal de fibra de sisal como elipse estriada dentro del compuesto. Unidades en μm	143
Fig. 5-36: Micrografías de sección transversal de fibras de sisal mediante TEM.	144
Fig. 5-37: Micrografías de microscopia AFM de la fibra de sisal fuera del compuesto. Resoluciones, (A): 20x20 micras, (B): 10x10 micras, (C): 3x3 micras y (D): 1x1 micras.	145
Fig. 5-38: Micrografia de la fibra de sisal con resolución de 500x500 nm.	146
Fig. 5-39: Sección de las fibras de sisal de las micrografías de AFM. Arriba: 3x3 μm , abajo: 1x1 μm	146
Fig. 5-40: Sección de las fibras de sisal de las micrografías de AFM a resolución de 0.5x0.5 μm	147
Fig. 5-41: Micrografías de microscopia AFM de la fibra de vidrio fuera del compuesto. (A): 30x30 micras, (B): 5x5 micras, (C): 5x5 micras. (D): 1x1 micras.	147
Fig. 5-42: Superposición de la rugosidad mediante AFM de la fibra de sisal(rojo) y la fibra de vidrio (azul). Dimensiones 25x25 μm	148
Fig. 5-43: Superposición tridimensional de la fibra de vidrio y la fibra de sisal, obtenidas por mapa de alturas de los datos de microscopia AFM de ambas fibras.	149
Fig. 5-44: Estimación circular de superficie subyacente en la fibra de vidrio.	149
Fig. 5-45: Estimación de superficie lisa subyacente en la fibra de sisal.	150

Fig. 5-46: Representación porcentual de las variaciones de área mediante resoluciones AFM de FVE y FSI.....	151
Fig. 5-47: Superposición de la FVE(azul) y la FSI(roja) tomando una superficie de $1 \times 1 \mu\text{m}$	152
Fig. 5-48: Curva de Koch.	154
Fig. 5-49: Conjunto de Cantor.....	155
Fig. 5-50: Pirámide de Sierpinski.....	156
Fig. 5-51: Conjunto de Mandelbrot.....	156
Fig. 5-52: Fractal generado con una descarga eléctrica.....	156
Fig. 5-53: Ejemplo de planta fractal.	158
Fig. 5-54: Árbol de pitágoras.	158
Fig. 5-55: Fractal de brócoli.	158
Fig. 5-56: Helecho de Barnsley.....	159
Fig. 5-57: Romanesco Broccoli, estructura fractal creada (izq.) y copos de nieve vistos al microscopio, figuras fractales en base a semilla (Der.).	159
Fig. 5-58: Micrografía de fibra de sisal dentro del compuesto. Observación de su rugosidad en valles y montes.	161
Fig. 5-59: Aproximación geométrica en base al paradigma fractal. Medidas en μm	163
Fig. 5-60: Área de la sección transversal en función de los niveles de rugosidad N_{ri}	165
Fig. 5-61: Perímetro de la sección transversal en función de los niveles de rugosidad N_{ri}	165
Fig. 5-62: Diámetros d^{FS} y d^{FP} en función de los niveles de rugosidad considerados.	166
Fig. 5-63: Representación de los d^{FP} y d^{FS} junto al modelo de fibra de elipse estriada.....	167
Fig. 5-64: Representación tridimensional de la modelización de una fibra de sisal en forma de elipse estriada, con nivel N_{r2}	168
Fig. 5-65: Método de medición del aparato MORFI.	169
Fig. 5-66: Evolución de los parámetros d^{FP} y d^{FS} respecto a d^F en función de los niveles de rugosidad fractal.....	170
Fig. 5-67: Comparación de modelos de fibra: elíptico estriado(N_{ri}) vs modelo cilíndrico (NC).....	171
Fig. 5-68: Relación de d^{FP} y d^{FS} respecto a d^F tomando valores límite de d^F	173
Fig. 5-69: Correlación de los diámetros equivalentes d^{FP} y d^{FS} en función de la distribución de longitudes.....	174
Fig. 5-70: Material compuesto con las fibras orientada uniaxialmente.	177
Fig. 5-71: Evolución de la superficie específica en función de los niveles fractales.	182
Fig. 5-72: Comparativa porcentual entre los valores de IFSS y χ_1 en HDPE40FSI4M respecto a NC.	186

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1: Propiedades de las fibras de sisal (Chakravarty, 1969; Mukherjee & Satyanarayana, 1984).....26

Tabla 2-2: Propiedades mecánicas de algunas fibras naturales y la fibra de vidrio E. Sombreadas las utilizadas en esta tesis (Li et al., 2000).....29

Tabla 2-3: Parámetros estandar de la ecuación de Halpin-Tsai para compuestos de fibra corta (Tabla 2 del artículo de Tucker et al. (1999).33

Tabla 2-4: Valores de K_R según el modelo Shear-Lag (Tucker & Liang, 1999).34

Tabla 2-5: fuente: tabla 8 del artículo de Facca et al. (2007).46

Tabla 4-1: Normativa aplicada en los ensayos a tracción y flexión.61

Tabla 4-2: Formulación de los materiales utilizados en el compuesto.62

Tabla 4-3: Parámetros de procesamiento del compuesto HDPE con fibra de Vidrio E.63

Tabla 4-4: Parámetros de procesamiento del compuesto HDPE con 40% de FSI.65

Tabla 4-5: Propiedades de la fibra de vidrio E (FVE).67

Tabla 4-6: Características técnicas del Melt Flow Quick Index (MFQI).....71

Tabla 4-7: Datos técnicos de la máquina de inyección72

Tabla 4-8: Características técnicas de la máquina universal de ensayo Instron modificada modelo 1122.....76

Tabla 4-9: Parámetros del SEM.83

Tabla 4-10: Características microscopio AFM.85

Tabla 4-11: Factores de escalado de las nanografías AFM.87

Tabla 5-1: Intervalo de confianza (95%) para la media de resistencia a tracción y flexión.95

Tabla 5-2: Longitudes medias de la distribución de fibras de sisal102

Tabla 5-3: Medidas experimentales a tracción de filamentos de sisal según Norma ASTM.103

Tabla 5-4: Coeficiente de orientación de las cuatro zonas definidas en cada región, skin, shell y core, en el compuesto HDPE40FSIOM.107

Tabla 5-5: Coeficiente de orientación ponderado de cada región, en el compuesto HDPE40FSIOM.....108

Tabla 5-6: Coeficientes de orientación experimentales para HDPE40FSI2M.....110

Tabla 5-7: Coeficientes de orientación experimentales para HDPE40FSI4M.....110

Tabla 5-8: Coeficientes de orientación experimentales para HDPE40FSI6M.....111

Tabla 5-9: Resumen de los factores de orientación experimentales en función del % MAPE.....111

Tabla 5-10: Resultados experimentales y factores de acoplamiento calculados con distintos % de MAPE.113

Tabla 5-11: Resultados de FTSF y FFSF en base a los datos experimentales117

Tabla 5-12: Cálculos de f_cF , χ^2 y f^cF , χ^2 para los distintos compuestos estudiados.118

Tabla 5-13: Comparación de parámetros en ec. KT y mROM.118

Tabla 5-14: Resultados de modelización mediante ecuación de KT con resolución de Bowyer-Bader.118

Tabla 5-15: Resumen estadístico de datos ancho de la sección transversal de fibras de sisal mediante la observación de las micrografías SEM.129

Tabla 5-16: Prueba t para dos variables (w^{fi} y w^{fo}).....130

Tabla 5-17: Resumen estadístico de datos de alto la sección transversal de fibras de sisal mediante la observación de las micrografías SEM.130

Tabla 5-18: Prueba t para dos variables (h^{fi} y h^{fo}) suponiendo varianzas desiguales.....131

Tabla 5-19: Resumen estadístico de las dimensiones de los valles fuera del compuesto.133

Tabla 5-20: Resumen estadístico de diámetros de fibras de vidrio mediante la observación de las micrografías SEM.137

Tabla 5-21: Prueba t para dos variables (ϕ^{fo} y ϕ^{fi}) suponiendo varianzas desiguales.....137

Tabla 5-22: Datos para la representación de la sección de una fibra de sisal como elipse.141

Tabla 5-23: Medidas de los parámetros para la modelización de una fibra de sisal como elipse estriada fuera del compuesto.142

Tabla 5-24: Medidas de los parámetros para la modelización de una fibra de sisal como elipse estriada dentro del compuesto (HDPE+40%Sisal).143

Tabla 5-25: Comparación de áreas reales y estimadas lisas de la fibra de vidrio E (FVE) y la fibra de sisal (FSI), en diversas escalas de escaneo AFM.150

<i>Tabla 5-26: Comparativa entre geometría euclídea y fractal.....</i>	<i>153</i>
<i>Tabla 5-27: Resultados de perímetro y área de la sección de fibra de sisal en función de los niveles de rugosidad.</i>	<i>164</i>
<i>Tabla 5-28: Perímetro y área de la sección transversal de la fibra medido mediante MORFI.....</i>	<i>169</i>
<i>Tabla 5-29: Resultados comparativos de Área envolvente (Ae) y Volumen (V) de fibra. Tomando $L_i=300 \mu m$.....</i>	<i>172</i>
<i>Tabla 5-30: Factor de variación de d^{FP} y d^{FS} en función de Nr_i.....</i>	<i>174</i>
<i>Tabla 5-31: Parámetros comparados entre las ecuaciones mROM, KT y nueva ec. KT generalizada.</i>	<i>180</i>
<i>Tabla 5-32: Tabla de superficies específicas de fibras naturales (Cordeiro et al., 2011) -tabla 5, pág. 115-.</i>	<i>180</i>
<i>Tabla 5-33: Superficie específica del sisal en función de los niveles de rugosidad.</i>	<i>182</i>
<i>Tabla 5-34: resultados empíricos de superficie específica (BET) de FVE y FSI.</i>	<i>183</i>
<i>Tabla 5-35: Tabla de superficies específicas teóricas corregidas.</i>	<i>184</i>
<i>Tabla 5-36: Resultados de IFSS con la fórmula clásica de Kelly-Tyson y Bowyer-Bader.</i>	<i>185</i>
<i>Tabla 5-37: Resultados al 4% de MAPE.</i>	<i>185</i>
<i>Tabla 5-38: Resultados al 0% de MAPE.</i>	<i>185</i>

ÍNDICE DE CONTENIDO

RESUMEN	1
1 INTRODUCCIÓN	5
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	9
2.1 LOS MATERIALES COMPUESTOS	9
2.1.1 COMPUESTOS REFORZADOS CON FIBRAS NATURALES: ANTECEDENTES	14
2.1.2 LAS FIBRAS.....	17
2.1.2.1 Fibras de origen sintético	18
2.1.2.2 Fibras de origen vegetal	19
2.1.2.3 La fibra de sisal	23
2.1.3 LA COMPATIBILIDAD MATRIZ POLIMÉRICA-FIBRAS LIGNOCELULOSAS.....	29
2.1.3.1 El agente de acoplamiento.....	30
2.2 MODELIZACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS EN MATERIALES COMPUESTOS.....	32
2.2.1 MODELOS EXISTENTES PARA LA MODELIZACIÓN MICROMECAÍNICA.....	32
2.2.1.1 Ecuación de Halpin-Tsai.....	32
2.2.1.2 Modelo Shear-Lag	34
2.2.1.3 Teoría de compuestos con orientación aleatoria de fibras.....	35
2.2.1.4 Aproximación por el factor de eficiencia de la fibra	35
2.2.1.5 Modelo de Christensen y Waals.....	37
2.2.1.6 Modelo de aproximación de Manera.....	37
2.2.1.7 Modelo del Pan: Función de densidad de la fibra	38
2.2.1.8 Regla de las mezclas modificada	40
2.2.1.9 Ecuación de Chen	41
2.2.1.10 Predicción Basada en el Criterio de Tsai-Hill	42
2.2.1.11 Modelo de Hahn para rotura dúctil progresiva.....	43
2.2.1.12 Compuestos discontinuos parcialmente alineados.....	44
2.2.1.13 Optimización de Facca et al.....	45
2.2.1.14 Modelo de Virk para secciones de fibra no circulares.....	46
2.2.2 ANÁLISIS MICROMECAÍNICO: MODELO DE KELLY TYSON Y SOLUCIÓN DE BOWYER-BADER.....	47
2.2.2.1 Modelización de la resistencia a tracción	47
2.2.2.2 Modelización del Módulo de elasticidad.....	50
2.2.2.3 Deducción teórica de la longitud crítica de las fibras (<i>L_{cf}</i>).....	52
3 OBJETIVOS.....	57
4 MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES	61
4.1 INTRODUCCIÓN	61
4.2 MATERIALES	62

4.2.1	FORMULACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS	62
4.2.1.1	Parámetros de proceso del compuesto HDPE con fibra de vidrio	63
4.2.1.2	Parámetros de proceso del compuesto HDPE con fibras de sisal	64
4.2.2	POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE).....	65
4.2.3	POLIETILENO MODIFICADO CON ANHÍDRIDO MALEICO (MAPE)	66
4.2.4	FIBRAS DE REFUERZO.....	66
4.2.4.1	Fibra de sisal.....	66
4.2.4.2	Fibra de vidrio tipo E	66
4.3	MÉTODOS Y EQUIPOS PARA PRODUCCIÓN DE COMPUESTOS	67
4.3.1	GUILLOTINA	67
4.3.2	MOLINO DE CUCHILLAS	67
4.3.3	ESTUFA	68
4.3.4	MEZCLADORA TERMOCINÉTICA GELIMAT	69
4.3.5	MOLINO DE CUCHILLAS 2.....	70
4.3.6	MELT FLOW QUICK INDEX (MFQI)	71
4.3.7	INYECTORA DE PLÁSTICOS MATEO & SOLÉ	72
4.3.8	CÁMARA CLIMÁTICA.....	74
4.4	MÉTODOS, EQUIPOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS	75
4.4.1	MÁQUINA UNIVERSAL PARA ENSAYOS MECÁNICOS INSTRON.....	75
4.4.2	MORFI COMPACT	77
4.4.3	EXTRACCIÓN DE LAS FIBRAS DEL COMPUESTO (SOXHLET)	77
4.4.4	DETERMINACIÓN DEL FACTOR DE ORIENTACIÓN DE LAS FIBRAS.	78
4.5	MÉTODOS, EQUIPOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES PARA EL ANÁLISIS DE IMÁGENES	82
4.5.1	MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM).....	83
4.5.2	MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN (TEM)	85
4.5.3	MICROSCOPIO DE FUERZAS ATÓMICAS (AFM).....	85
4.5.4	DETERMINACIÓN DE SUPERFICIE ESPECÍFICA MEDIANTE LA TEORÍA DE BET	87
4.6	MÉTODO DE CÁLCULO POR ITERACIÓN PARA RESOLVER LA IFSS	91
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	95
5.1	CARACTERIZACIÓN DEL COMPUESTO HDPE CON FIBRAS DE SISAL	95
5.2	MODELIZACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS.....	100
5.2.1	MORFOLOGÍA DE LAS FIBRAS DE SISAL DENTRO DEL COMPUESTO	101
5.2.2	PROPIEDADES INTRÍNSECAS DE LAS FIBRAS DE SISAL	103
5.2.3	DETERMINACIÓN DEL FACTOR DE ORIENTACIÓN DE LAS FIBRAS	104
5.2.4	MODELIZACIÓN DE RESISTENCIA A TRACCIÓN MEDIANTE LA REGLA DE LAS MEZCLAS MODIFICADA.....	112
5.2.4.1	Comportamiento a tracción	112
5.2.4.2	Comportamiento a flexión	115
5.2.4.3	Relación entre el comportamiento a tracción y flexión	115

5.2.5	MODELIZACIÓN DE RESISTENCIA A TRACCIÓN MEDIANTE EC. DE KELLY-TYSON.....	118
5.3	ESTUDIO DE LA SECCIÓN TRANSVERSAL DE LAS FIBRAS NATURALES DE SISAL Y LAS DE VIDRIO.....	119
5.3.1	ANÁLISIS MORFOLÓGICO CUALITATIVO DE LAS FIBRAS.....	119
5.3.1.1	Fibras de sisal – Fuera del compuesto.....	120
5.3.1.2	Fibras de sisal – Dentro del compuesto	122
5.3.1.3	Fibras de vidrio E – Fuera del compuesto	124
5.3.1.4	Fibras de vidrio E – Dentro del compuesto	125
5.3.1.5	Conclusiones del análisis morfológico cualitativo de las fibras.....	126
5.3.2	ANÁLISIS MORFOLÓGICO CUANTITATIVO DE LAS FIBRAS	127
5.3.2.1	Fibras de sisal	127
5.3.2.2	Fibras de Vidrio E.....	135
5.3.2.3	Conclusiones del análisis morfológico cuantitativo	139
5.3.3	CONCLUSIONES DEL ANÁLISIS MORFOLÓGICO CUANTITATIVO Y CUALITATIVO.....	140
5.3.4	MODELIZACIÓN DE LA FIBRA DE SISAL FUERA DEL COMPUESTO. SECCIONE TRANSVERSAL	141
5.3.5	MODELIZACIÓN DE LA FIBRA DE SISAL DENTRO DEL COMPUESTO. SECCIÓN TRANSVERSAL	142
5.3.6	RUGOSIDAD SUPERFICIAL DE LAS FIBRAS NATURALES DE SISAL.....	144
5.3.6.1	Análisis de superficie de Fibra de sisal	145
5.3.6.2	Análisis cualitativo de superficie de fibra de Vidrio E	147
5.3.6.3	Análisis cuantitativo comparativo de la rugosidad entre superficie de sisal y la fibra de vidrio E	148
5.3.7	NUEVOS CONCEPTOS DERIVADOS DE LOS ANÁLISIS MORFOLÓGICOS Y RUGOSIDAD	152
5.3.7.1	Teoría fractal aplicada a la superficie de las fibras.....	152
5.3.8	MODELIZACIÓN DE LA SECCIÓN TRANSVERSAL DE UNA FIBRA DE SISAL NO CIRCULAR	160
5.3.8.1	Aproximación a un paradigma de sección fractal de la fibra de sisal.....	160
5.3.8.2	Comparación del modelo fractal con el modelo clásico de fibra cilíndrica	168
5.3.8.3	Extrapolación de los resultados para una distribución de fibras	172
5.4	GENERALIZACIÓN DE LA EC. DE KT PARA FIBRAS NATURALES NO CILÍNDRICAS	175
5.4.1	NUEVA LONGITUD CRÍTICA.....	177
5.4.2	CRITERIOS Y CONSIDERACIONES	179
5.4.3	COMPARACIÓN DE LAS ECUACIONES MROM, KT Y KT GENERALIZADA.....	180
5.4.4	VERIFICACIÓN DEL MODELO ELÍPTICO FRACTAL CON LA SUPERFICIE ESPECÍFICA EMPÍRICA.....	180
5.4.5	RESOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN PARA EL CÁLCULO DE IFSS CON EL NUEVO MODELO FRACTAL.	185
5.5	ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS	187
5.5.1	LÍNEAS DE FUTURO.....	188

6	CONCLUSIONES	191
7	BIBLIOGRAFÍA	195
8	ANEXO - RESULTADOS DE SUPERFICIE ESPECÍFICA BET.....	207

RESUMEN

Las fibras naturales han sido usadas en un tiempo reciente para el refuerzo de polímeros. La presente tesis estudia las características mecánicas del compuesto polietileno de alta densidad (HDPE) con fibra de sisal, con diferentes porcentajes de agente de acoplamiento. Profundiza en el cálculo de la tensión de la interfase matriz-fibra (IFSS). Una vez realizado el cálculo estándar mediante la modelización de Kelly-Tyson (KT), se adentra al estudio de la fibra de sisal a nivel nanométrico, mediante microscopio de fuerzas atómicas (AFM), microscopio de electrónico de transmisión (TEM) y microscopio electrónico de barrido (SEM) y descubre la rugosidad superficial de la fibra. Se comparan la fibra natural con la fibra de vidrio, dentro y fuera del compuesto, para finalmente proponer un modelo fractal acorde con la rugosidad observada en la fibra natural. Se realiza una generalización de la ecuación de KT bajo el principio de la fractalidad superficial de la fibra y se compara el resultado de IFSS obtenido mediante el estudio clásico de KT y la nueva expresión generalizada.

ABSTRACT

Natural fibers have been used recently as reinforcement of polymer-matrix based composites. The present thesis examines the mechanical properties of high density polyethylene (HDPE) composite reinforced with sisal fiber, at different percentages of coupling agent. It extends the study of matrix-fiber's interfacial shear strength (IFSS). Firstly, a standard modelization by Kelly-Tyson method is done. Later on, a deeper study of sisal fiber at nanometric level is carried out using microscope techniques such as atomic force microscopy (AFM), transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM) to sort out the real surface roughness of the sisal fiber inside the composite. Fiberglass has been used to compare with. According to the obtained results, a fractal roughness model is proposed for sisal fibers and extrapolated to all natural fibers, which do not have a circular cross section. Moreover, the fractal model is introduced in the standard KT model. Finally, the interfacial shear strength (IFSS) of the composite from the classical model is compared with the one from proposed model.

1-INTRODUCCIÓN

1 INTRODUCCIÓN

Tradicionalmente, las cargas naturales y la fibra de vidrio han sido los materiales empleados para elaborar el conjunto carga-refuerzo de matrices termoplásticas en materiales compuestos para mejorar las propiedades de los materiales base, especialmente enfocadas a la mejora de resistencia a tracción e impacto.

Existen numerosos estudios de modelización de las propiedades mecánicas de estos compuestos relacionados con distintas aproximaciones y teorías de rotura a tracción y flexión: unas para materiales con fibra uniaxial, otras, para fibras no orientadas y proceso de compresión, otras para fibras discontinuas, otras para fibras largas, etc. Todas ellas aproximaciones para predecir teóricamente las propiedades del compuesto mediante las propiedades individuales de los componentes, matriz y refuerzo. Se podría decir que las teorías son buenas o malas aproximaciones en función de varios parámetros difícilmente cuantificables dentro del compuesto: interacción fibra-matriz y orientación real de las fibras.

Las ecuaciones de las teorías más sólidas y más referenciadas parten de la idea de que el refuerzo es un cilindro, o como mucho un paralelepípedo, todo ello derivado porque los primeros estudios provinieron de las fibras de vidrio como refuerzo, partiendo de la geometría euclídea simplificada para desarrollar la teoría, y con herramientas de experimentación y medición con la precisión de medida de los años 60.

La presente tesis investiga un enfoque nuevo e innovador de una de las teorías más citadas para la modelización de compuestos termoplásticos mediante refuerzos de fibras naturales: la modelización de Kelly-Tyson para el estudio de la tensión interfacial entre matriz y refuerzo (IFSS), con la resolución de Bowyer-Bader.

Se ha utilizado el compuesto polietileno de alta densidad (HDPE) reforzado con fibras de sisal en un 40% en peso como ejemplo de cualquier compuesto de características similares. Y se han utilizado las más modernas herramientas de medición de geometría superficial: AFM (*atomic force microscope*), SEM (*scanning electron microscope*), TEM (*transmission electron microscope*), junto con las técnicas más avanzadas de diseño asistido por ordenador (CAD) para la representación tridimensional de la fibra, para observar su rugosidad y geometría real fuera y dentro del compuesto. Todo ello enfocado a poder aplicar la ecuación de Kelly-Tyson a cualquier forma de sección transversal de la fibra.

La presente tesis pretende ser una aproximación más a una realidad observable en el momento en que se dispone de herramientas suficientemente potentes para alcanzar mayores resoluciones. Uniendo la observación a la teoría fractal que Mandelbrot desarrolló

en los años 70, se propone una nueva fórmula que generaliza de la Kelly-Tyson para geometrías no circulares de secciones transversales de fibra.

Utilizando las últimas computadoras con procesadores i7 y las últimas generaciones de herramientas CAD de 64 bits, se llega a una nueva aproximación geométrica de la sección transversal de la fibra natural de sisal desarrollando un modelo fractal de la superficie de la fibra, que después servirá para cuestionarse el concepto de tensión cortante de la interfase (IFSS) en fibras naturales y en fibras sintéticas.

2-FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 LOS MATERIALES COMPUESTOS

Los materiales compuestos se pueden definir como la combinación de dos o más materiales que permanecen en fases separadas y que se encuentran mezclados homogéneamente, comportándose como un material único. Los valores de tracción y flexión del compuesto suelen ser generalmente superiores a las de los dos componentes por separado (Hull & Clyne, 1996). Esta es una de las razones por las que, de forma industrial, se trata de obtener materiales compuestos que tengan las características adecuadas para nuevas aplicaciones, cuando los materiales tradicionales no cumplen las exigencias requeridas en cada caso.

Los materiales compuestos constan fundamentalmente de una matriz o fase continua, plástica, metálica o cerámica, y un relleno o refuerzo, compuesto por partículas de pequeñas dimensiones o fibras de elevada relación longitud/diámetro. Es decir, la fabricación de materiales compuestos está relacionada con tres elementos básicos: matriz, refuerzo e interfase. De esta manera, la combinación de dos fases bien diferenciadas en un mismo material ha posibilitado que las ventajas inherentes a ambos componentes se conjuguen para dar lugar a un material con nuevas propiedades.

Dentro del sector de los compuestos plásticos reforzados, los materiales compuestos que presentan mayor difusión son los de matriz polimérica con refuerzos que pueden ser tanto de origen sintético (fibras de vidrio, aramida, carbono, entre otras) como natural (fibras de algodón, de sisal, de bambú, entre otras).

La matriz polimérica confiere al material compuesto, entre otros, la gran ventaja de su bajo peso. El objetivo de la matriz es proteger el relleno o refuerzo, y transferirle las tensiones externas a las que se ve sometida. Además, la matriz confiere ductilidad al material compuesto, mientras que las fibras de refuerzo son las encargadas de soportar las tensiones a las que se ve sometido el material.

En comparación con los materiales termoplásticos sin reforzar (Hull & Clyne, 1996; Rösler, Harders, & Bäker, 2007), los reforzados ofrecen las siguientes ventajas:

- Mejores propiedades mecánicas, mayor resistencia a tracción, compresión, flexión y cizallamiento.
- Mayores temperaturas de deformación por el calor.
- Buena estabilidad dimensional y poca expansión térmica.

- Baja contracción por moldeo.

Dado que para la fabricación de artículos con polímeros termoplásticos el método preferido era el moldeo por inyección, se pensó desde un principio en aprovechar las ventajas de esta técnica de moldeo (la automatización y la producción de largas series) para obtener artículos termoplásticos reforzados.

El desarrollo de los materiales compuestos ha sido muy importante en los últimos años, llegando a conseguir materiales con unas propiedades tales que están en condiciones de competir con los materiales de construcción tradicionales como el acero y el aluminio; e incluso en campos punteros como la aeronáutica, que son insustituibles, debido a su inmejorable relación propiedad/peso (Rösler, Harders, & Bäker, 2007). Estos materiales son los llamados materiales compuestos de alto rendimiento, constituidos por una matriz polimérica como la poliariletercetona (Paek), polieterimida (PEI), etc. y fibras largas de elevada resistencia como son las fibras de cobre, de carbono, etc. (Strong, 1993). Sin embargo, el precio de estos materiales compuestos resulta tan elevado que fuera de ciertos campos industriales muy punteros donde el precio juega un papel secundario en contraposición a las propiedades que se pretenden conseguir, no son en absoluto competitivos.

Pero frente a estos materiales están los llamados materiales compuestos de ingeniería, que están constituidos por matrices menos avanzadas tecnológicamente y fibras de menor resistencia. Generalmente, se trata de matrices termoplásticas como polietileno (PE), poliestireno (PES) o polipropileno (PP), reforzadas con fibras cortas de vidrio (GF) o de carbono (CF), por ejemplo, utilizadas para producir objetos de formas complejas a un elevado ritmo de producción mediante extrusión o moldeo por inyección. Este campo es amplísimo y tienen una gran cantidad de aplicaciones, desde palas de helicóptero hasta raquetas de tenis, pasando por partes de carrocería de automóviles, etc.

En los materiales compuestos, además de la matriz y las fibras cabe destacar la interfase, parte de la matriz que rodea la superficie de las fibras y que presenta propiedades locales diferentes al resto de la matriz. Su tamaño y tipo varía dependiendo de la naturaleza y superficie de las fibras y de la matriz polimérica empleada.

Generalmente, la transferencia de los esfuerzos en los materiales compuestos tiene lugar a través de la interfase, teniendo en cuenta que el resultado de unas buenas propiedades mecánicas en los materiales depende fundamentalmente de la eficacia de la transferencia de los esfuerzos desde la matriz polimérica a las fibras. Es importante conseguir una óptima adhesión entre el refuerzo y la matriz para finalmente obtener unas propiedades mecánicas satisfactorias (Hull & Clyne, 1996).

Como explican Mukhopadhyay y otros colaboradores, una interfase fuerte da lugar a un material que presenta una elevada rigidez y resistencia pero es de naturaleza frágil, con una fácil propagación de la grieta a través de la matriz y las fibras (Mukhopadhyay, Deopura, & Alagiruswamy, 2003). Por otra parte, una interfase débil, reduce la eficiencia de la transferencia del esfuerzo desde la matriz a las fibras y por tanto, ni su rigidez ni resistencia son elevadas (Mutjé et al., 2006; Vilaseca et al., 2010).

Tal y como explicaron Zafeiropoulos et al. (2002) una interfase débil es ventajosa cuando las propiedades de rotura de los materiales compuestos son un criterio importante. Una propagación transversal de la grieta a través del material compuesto es más apropiada para desviar su trayectoria y crecimiento a través de la interfase fibra-matriz si la interfase es débil, dando lugar a la salida y rotura de unión de las fibras. Ambos mecanismos contribuyen a un aumento en la rotura. Por lo tanto la optimización de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos requiere un conocimiento extenso del comportamiento de las interfaces y su efecto sobre las propiedades mecánicas.

Un material compuesto estándar suele estar formado por dos fases: la matriz que es continua y rodea a la otra fase que se denomina dispersa. Las propiedades resultantes dependen de las proporciones en las que participan la matriz y la fase dispersa, además de la morfología de esta última (Hashin & Shtrikman, 1962).

Los compuestos que utilizan fibras como fase dispersa pretenden conseguir, entre otras, mayor rigidez, mayor resistencia a la tracción o flexión y bajo peso específico. Si estas características se expresan como el cociente respecto a su peso específico, se habla entonces de las propiedades específicas del material (Cox, 1952). Los materiales plásticos permiten su transformación mediante diferentes procesos para la obtención de piezas logradas por inyección, o termo conformado. Estos materiales de naturaleza polimérica permiten la dispersión de fibras en su masa dando lugar a materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibras. Si la matriz pertenece al grupo de los termoplásticos darán lugar a materiales que pueden ser transformados varias veces con la ayuda de procesos térmicos (Kerner, 1956).

Las fibras de refuerzo o fase dispersa en una matriz polimérica tienen como objeto soportar tanto como sea posible el esfuerzo aplicado al conjunto, mientras que a la matriz polimérica le corresponde transmitir de forma efectiva las sollicitaciones al refuerzo (Sato & Furukawa, 1962).

Está ampliamente documentado que se alcanza el mejor resultado del refuerzo cuando se cumple este principio general (Cox, 1952; Krock & Broutman, 1967; Nielsen, 1966). Mientras que los principios generales son bien aceptados, es muy difícil efectuar un

tratamiento teórico cuantitativo de las relaciones y mecanismos que lo comprenden, por la complejidad de los sistemas físicos que representan los materiales termoplásticos reforzados.

Está generalmente aceptado que el principal efecto del refuerzo es aumentar la rigidez y la resistencia del polímero (Lees, 1968). Los principales factores a considerar en cualquier tratamiento teórico sobre la estructura y comportamiento de los materiales termoplásticos reforzados con fibras son (Titow, 1984):

1. Propiedades de la matriz
2. Características de las fibras
3. Contenido de matriz y fibras en el compuesto
4. Interfase entre la matriz y las fibras

El contenido de las fibras de refuerzo se expresa como relación en volumen o en peso. Para un determinado grado de condiciones en la interfase, el contenido del refuerzo determina el grado según el cual se desplazan las propiedades del compuesto, desde las de la matriz hacia las del refuerzo (Aveston & Kelly, 1973).

Cuando las fibras son de una longitud "infinita" se acepta que el esfuerzo se transmite de la matriz a las fibras por un mecanismo de cizallamiento (Narkis, 1976). De este planteamiento se llega al concepto de la mínima longitud que debe tener una fibra para que pueda aceptar que la carga en la fibra sea igual a la carga de rotura por tracción (Nielsen, 1967).

Una fibra "infinita" presenta una superficie "infinita" de anclaje con la matriz, en estas condiciones, difícilmente matriz y fibra se romperán antes de alcanzar la resistencia máxima de rotura de la fibra. Si la fibra no es "infinita", se la denomina "corta" y la superficie de anclaje que ofrece es menor en esta situación. Dado que la fibra soporta mayor carga que la matriz, casi siempre ésta empieza a acusar los efectos de la carga antes que la fibra. En este caso, primero se agrieta la matriz e inmediatamente después rompe la fibra. A esta mínima longitud de fibra, que está relacionada con su propio diámetro, se la conoce con el nombre de *longitud crítica*, y se la considera como la mínima longitud que debe tener la fibra para ofrecer toda su capacidad de refuerzo a la matriz.

En diferentes citas bibliográficas se sugiere que en referencia a la aportación de resistencia a la matriz, en el caso de fibras de carbono y de vidrio, la longitud óptima se sitúa alrededor de 1 a 2 mm (Hull & Clyne, 1996). Se acepta que la eficacia del aprovechamiento de la rigidez de las fibras de refuerzo crece con el aumento de la relación que existe entre el módulo de la fibra y el de la matriz.

También se acepta que una relación 50:1 es la óptima entre los módulos de fibra/matriz. Se aconseja el uso de fibras de vidrio de unos 0,005 mm de diámetro para obtener la máxima resistencia del compuesto (Lee, 1969). El rasgo más importante de la interfase es la adhesión del material de la matriz al refuerzo (Plueddemann, 1974), en ausencia de esta adhesión las fibras serán arrancadas de la matriz sin romperse, lo cual anula el efecto del refuerzo (Chamis, 1974; Ehrburger et al., 1980).

No obstante, el desarrollo profundo de la teoría sobre materiales compuestos se basa en el empleo de las fibras largas con las que se pueden realizar proyectos de ingeniería considerando la totalidad de las exigencias del diseño (isotropía de condiciones, reducción del peso, alta carga y alto módulo). La utilización de las fibras cortas como refuerzo tiene una limitación mayor, su aplicación más importante es la fabricación de piezas por inyección (Arencon & Velasco, 2002). En este tipo de aplicación, la orientación unidireccional de las fibras es difícil de alcanzar y las piezas resultantes suelen presentar anisotropía de las propiedades, alcanzándose mejor resultado en la misma dirección que ha entrado el material en el molde, debido al cierto grado de orientación de las fibras al situarse en la masa de flujo del material, ya que tienden a situarse de forma que opongan la mínima resistencia al avance del flujo (Hashin, 1979).

En las piezas inyectadas, el material al entrar en la cavidad del molde experimenta campos de deformación a la compresión y al alargamiento. El material solidifica en contacto con la pared del molde formando una o más capas que a partir de ese instante se llenan del material que fluye por la región central hacia el frente que avanza. La solidificación del material al entrar en la cavidad del molde no es instantánea, de manera que se forman distintas capas. Esas capas se van formando con un cierto paralelismo a las paredes del molde. Diferentes autores avalan la teoría según la cual se produce una orientación preferencial de las libras en el sentido de quedar paralelas a la dirección del flujo en las capas exteriores del moldeado y una distribución más arbitraria en el núcleo (Hashin & Rosen, 1964). El grado de orientación de las fibras y la caracterización de las capas que se desarrollen dependerá de:

1. Las dimensiones y forma del molde.
2. La temperatura del molde.
3. La temperatura del material inyectado.
4. La presión de inyección.
5. Las dimensiones de las fibras.

2.1.1 COMPUESTOS REFORZADOS CON FIBRAS NATURALES: ANTECEDENTES

El término *fibra natural* se maneja en la literatura técnica de forma indistinta tanto para elementos de origen mineral (asbesto), como animal (fibras de cuero) o vegetal (yute, sisal, etc.). Sin embargo, el término *fibra natural* hará referencia exclusivamente a las fibras vegetales, ya que son las que presentan mayor diversidad y ofrecen algunas de las mejores características tanto a nivel técnico como ambiental.

Después de una época en que el surgimiento de refuerzos sintéticos, como fibras de vidrio, carbono o aramida, desplazaron a los naturales porqué ofrecían mejores prestaciones mecánicas, eléctricas o térmicas; en las últimas décadas las cargas y refuerzos vegetales han despertado el interés de los investigadores y diseñadores, por sus ventajas técnicas, económicas, ecológicas (Joshi, Drzal, Mohanty, & Arora, 2004; Saheb & Jog, 1999).

Los primeros compuestos formulados con madera eran termoestables, se comercializaron con el nombre de "baquelita" en 1900 y se basaban en resinas fenol-formaldehído y serrín. Parece que la primera aplicación industrial fue una empuñadura de la palanca de cambios de marchas para Rolls Royce en 1916.



Fig. 2-1: Rolls Royce Silver Ghost (1916).

Los compuestos termoplásticos con madera y fibras vegetales se vienen fabricando en EE.UU. desde hace unas décadas y aunque han tenido una actividad relativamente escasa fuera de la industria del automóvil, han crecido de forma espectacular durante los últimos años. El tamaño de este mercado es aún pequeño respecto a la industria tradicional de compuestos de madera pero está evolucionando rápidamente atrayendo simultáneamente el interés tanto de las industrias plásticas como de las madereras, las cuales han caminado separadas históricamente con diferentes perspectivas y objetos. Así, la nueva tendencia a utilizar fibras naturales como refuerzo en materiales compuestos para aplicaciones técnicas se hace especialmente destacable en la industria automovilística, en la de embalajes y en la construcción. Además, las investigaciones con este tipo de materiales han demostrado que podrían sustituir el amianto en los discos de frenos de los automóviles

y que podrían utilizar en puertas, paneles laminados, tarimas y techos (Fig. 2-2). Estos materiales se conocen como “*wood plastic composites*” o “*wpc*” en la bibliografía común.

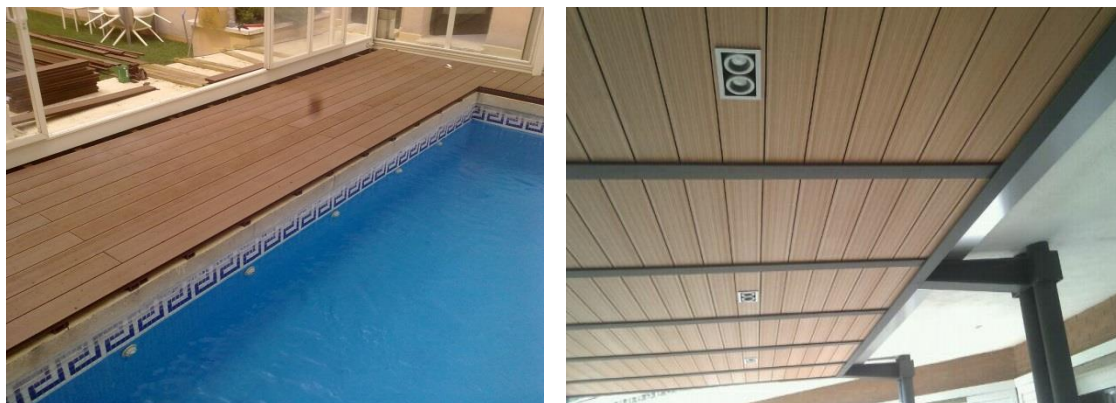


Fig. 2-2: Ejemplos de compuestos reforzados con fibras naturales para tarima y techos.

La búsqueda y utilización de materiales compuestos de matriz termoplástica y fibras naturales tiene un gran interés debido a una serie de ventajas frente a las fibras sintéticas. Así cabe destacar (Joshi et al., 2004; Saheb & Jog, 1999):

- **Amplia disponibilidad, diversidad y naturaleza renovable:** el mercado de las fibras naturales es amplio, por lo que es posible disponer de materiales de todo tipo y en las más variadas formas: desde fibras secundarias o desechos de procesos industriales de hilatura o trenzado, pasando por fibras largas, hasta presentaciones tipo tejido. Gracias a la enorme variedad de fibras naturales derivadas de la madera y de las plantas, existe la posibilidad de escoger aquella que más se adecúe a las necesidades del material compuesto que se pretende obtener o aquella materia prima que presente una mayor disponibilidad.
- **Reciclabilidad:** son materiales completamente reciclables y habitualmente provienen también de residuos de polímeros y fibras que han tenido un primer uso, por lo que se consideran materiales provenientes de reciclados y al mismo tiempo, reciclables.
- **Bajas exigencias energéticas en la transformación:** uno de los mayores costes en cuanto a la fabricación de fibras sintéticas está relacionado con el consumo energético. Las fibras naturales son extraídas de las plantas mediante procesos con un consumo energético bajo respecto a la fabricación de fibras sintéticas.
- **Coste competitivo:** en general las fibras naturales presentan un coste competitivo frente a las fibras sintéticas tradicionales, incluso si han de ser sometidas a procesos adicionales de recubrimiento para su protección.

- **Baja densidad:** los materiales compuestos de fibras vegetales presentan una menor densidad que los obtenidos a partir de otras fibras de diferente origen, como son las fibras de vidrio. Las fibras de vidrio han sido ampliamente utilizadas como refuerzo en materiales compuestos destinados a la obtención de diferentes piezas de vehículos, llegando incluso a fabricarse piezas enteras de la carrocería. Sin embargo, además de su precio, la densidad de las fibras de vidrio es muy superior a la de las fibras de origen vegetal (2,5 g/ml vs 5,1 g/ml).

Así pues, la utilización de fibras de origen vegetal, como las fibras de celulosa, puede dar lugar a una reducción importante de peso y de precio de las piezas con respecto a las obtenidas a partir de fibras de vidrio, lo cual no deja de ser un argumento de peso en cuanto a su posible utilización en sectores como la automoción y el transporte porque permitirá reducir el consumo de combustible.

- **Propiedades mecánicas adecuadas** como resistencia a tracción y flexión, flexibilidad y resistencia al impacto si se incluyen un contenido adecuado de refuerzo. En la Fig. 2-3 se observan los distintos grupos de materiales posicionados en relación a sus propiedades mecánicas a tracción.

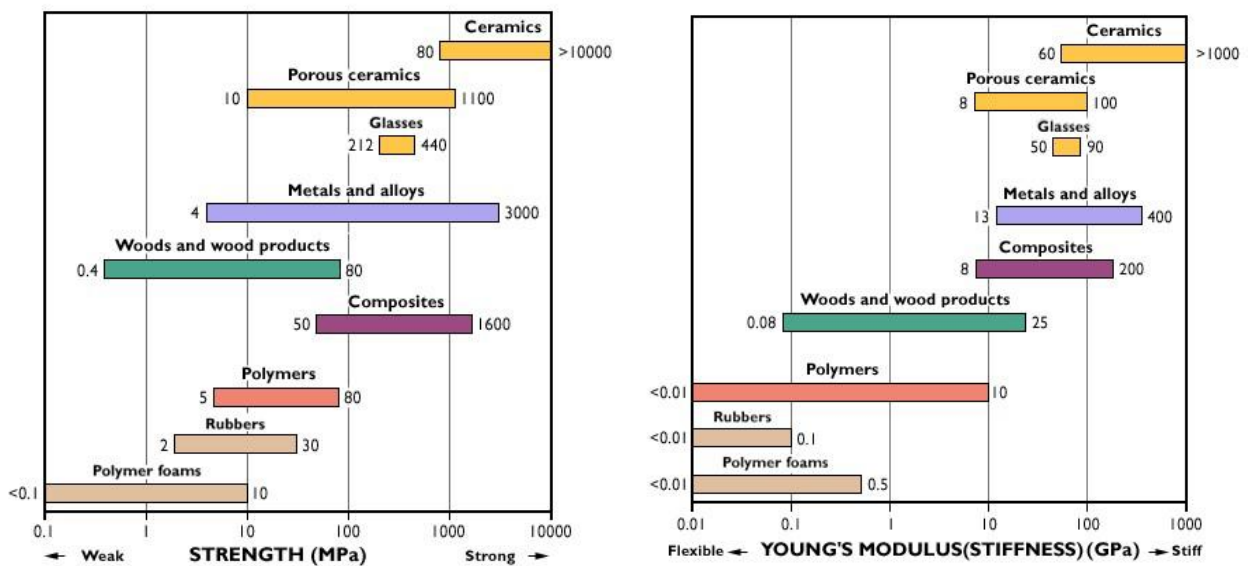


Fig. 2-3: Comparación de la resistencia a tracción y módulo de Young de distintos materiales (Hull & Clyne, 1996).

- **Baja abrasión de las propias fibras** que evita desgastes prematuros de los materiales y permite obtener piezas con superficies suaves y agradables al tacto.
- **Muy baja abrasión de las partes metálicas** de las máquinas de transformación (gran ventaja frente a la fibra de vidrio).

Así, el bajo coste teórico, la densidad y la naturaleza de las fibras permiten altos niveles de refuerzo sin que se produzca un excesivo daño en los equipos de procesado y moldeo, al contrario de lo que sucede cuando se utilizan refuerzos de carácter inorgánico, como por ejemplo fibras de vidrio o minerales. Esto comporta una reducción del precio final del material en los mercados (Felix & Gatenholm, 1991; Sanadi, Calufield, & Rowell, 1994).

Por todas estas razones, en los últimos años se han hecho esfuerzos para fabricar “compuestos termoplásticos” reforzados con fibras naturales para competir con los estándares de mercado de naturaleza sintética. Sin embargo, la disponibilidad de muchas de estas fibras es a veces limitada, con lo que sus precios sufren fuertes oscilaciones. Además, al igual que con las fibras de vidrio, sus precios dependen de los métodos específicos de tratamiento y preparación, limitando en gran medida la sustitución de las fibras de origen sintético por fibras naturales. De hecho, Mutjé et al. (2006) comentan que si se pudiera disponer de una fuente abundante y barata de fibras naturales, posiblemente estos materiales compuestos podrían competir en costes con los que utilizan fibras de vidrio.

2.1.2 LAS FIBRAS

Las propiedades físicas, mecánicas y térmicas de los materiales compuestos con refuerzo de fibras cortas están muy influenciadas por el tipo, la proporción y la morfología de la fibra corta de refuerzo, así como por la adhesión interfacial entre la matriz y la fibra.

La morfología de las fibras, incluyendo la longitud y su orientación, está determinada por las condiciones de procesamiento utilizadas durante la obtención del material compuesto y especialmente en la etapa de moldeo por inyección. El conocimiento en profundidad de estos factores puede dar lugar a una mejora en las propiedades de los materiales compuestos obtenidos.

En principio, las consideraciones a tener en cuenta para elegir un tipo de fibra para integrarlo en el seno de una matriz polimérica son su resistencia y módulo específico, en consonancia con las propiedades exigidas al material compuesto resultante. Sin embargo, la interacción entre la superficie de la fibra y la de la matriz plástica también es un punto a considerar. Por último, hay que tener en cuenta las consideraciones económicas, la relación precio/propiedades para cada tipo de fibra y si el objetivo es la producción de un material compuesto de bajo coste o con un cierto nivel de propiedades específicas.

Entre las fibras cortas utilizadas para la obtención de materiales compuestos de matriz plástica, cabe destacar dos grandes grupos:

- Fibras de origen mineral:
 - Fibras de vidrio
 - Fibras de aramida
 - Fibras de carbono

- Fibras de origen vegetal
 - Filamentos de plantas lignocelulósicas anuales
 - Fibras lignocelulósicas

2.1.2.1 **Fibras de origen sintético**

Fibras de aramida (poliamida aromática): son fibras sintéticas con unas propiedades mecánicas y térmicas excepcionales. Destacan su elevada resistencia mecánica, baja densidad, su módulo de elasticidad, resistencia al impacto, a la fatiga y, sobre todo, su extraordinaria capacidad para soportar temperaturas extremas sin la pérdida de sus propiedades. De hecho, su resistencia y módulo de elasticidad específicos son tan elevados que han convertido esta familia de fibras en una referencia para el resto. Por el contrario, presentan una baja resistencia a la compresión, y una relativamente baja fuerza de adhesión entre la matriz plástica y las fibras de aramida, lo que ha reducido su aplicación potencial en el campo de los materiales compuestos. Además, la obtención de fibras cortas a partir de las fibras continuas producidas de forma industrial presenta algunos problemas derivados de la falta de efectividad en el corte, lo que hace muy difícil obtener fibras cortas sin defectos.

Fibras de vidrio: constituyen uno de los materiales de refuerzo más utilizados tanto para materiales compuestos a partir de fibras continuas como de fibras cortas. Estas fibras tienen un gran número de ventajas, como son una elevada resistencia a la degradación química y medioambiental, estabilidad térmica (debido a su elevado punto de fusión), así como una gran resistencia mecánica y elasticidad. Por otro lado, la tecnología para su fabricación es bien conocida, de manera que se ha logrado obtener a precios muy competitivos. Por el contrario, los materiales compuestos reforzados con fibras de vidrio presentan baja rigidez si se comparan con los materiales compuestos con fibras de aramida o carbono, a la vez que presentan una menor resistencia y una mayor densidad (Chang, 1982).

Estos materiales compuestos reforzados con este tipo de fibras sintéticas retienen bien las propiedades mecánicas después de ser sometidos a procesos acelerados de envejecimiento. Esto se comprobó sometiendo a un proceso acelerado de envejecimiento en diferentes materiales compuestos de polietileno lineal de baja densidad (LDPE) reforzados con fibras de vidrio y de celulosa. Este proceso consistió en exponer las probetas a 105 °C durante 7 días y someterlas a inmersión en agua hirviendo durante 4 horas (Chang, 1982).

Los resultados obtenidos revelaron que los materiales compuestos con fibras de vidrio presentan una mínima pérdida de propiedades mecánicas (resistencia a la tracción, alargamiento a resistencia máxima a tracción y resistencia al impacto) después de dos procesos de envejecimiento. Por el contrario, los materiales compuestos a partir de fibras de

celulosa tienen una baja estabilidad dimensional en comparación con los otros materiales compuestos de fibras de vidrio, debido fundamentalmente al carácter altamente hidrófilo de las fibras de celulosa (Sain, Imbert, & Kokta, 1993). Un efecto negativo que tiene la utilización de las fibras de vidrio, utilizado como refuerzo en materiales compuestos de matriz plástica, es que en la superficie de estas fibras cataliza la degradación térmica a baja temperatura de la matriz plástica, tanto en un medio inerte (nitrógeno) como oxidante (aire), debido al carácter ácido de la superficie de las fibras de vidrio. Este fenómeno se puede controlar si se introduce en la formulación un agente de acoplamiento adecuado, tipo organosilanos (Larena, De La Orden, & Martínez Urreaga, 1992).

Fibra de carbono: tienen unas propiedades mecánicas muy importantes, de manera que se han hecho un hueco en el campo de la fabricación de materiales compuestos de altas prestaciones, fundamentalmente en la industria aeroespacial. Actualmente el sector de la automoción en la mayoría de las aplicaciones estructurales basadas en polímero, utiliza la fibra de vidrio como elemento de refuerzo. En otros sectores como el aeronáutico, la fibra de carbono es la más utilizada por su excelente relación propiedades/peso, pero su elevado coste no es asumible por un sector de grandes series como es el de la automoción. A pesar de su extendido uso, la fibra de carbono puede ser potencialmente peligrosa para la salud y, debido a su alto poder abrasivo, puede dañar el equipamiento donde es procesada. Teniendo en cuenta estas consideraciones, se plantea la necesidad de buscar nuevas alternativas para el refuerzo de materiales plásticos que, por un lado, garanticen los requerimientos técnicos necesarios y por otro, aseguren el cumplimiento de los objetivos de la Unión Europea, cada día más estrictos en materia de seguridad laboral de los trabajadores, reciclabilidad y sostenibilidad. Esta nueva alternativa son los refuerzos de origen natural (2005).

2.1.2.2 Fibras de origen vegetal

De una forma general se pueden clasificar en serrines o harinas procedentes de fibras lignocelulósicas procedentes de la madera o del reciclado de papel y residuos agroforestales, filamentos de plantas anuales (cáñamo, abacá, yute, sisal, etc.).

Las fibras lignocelulósicas procedentes de la madera o del papel reciclado imparten en los materiales compuestos resistencias similares a las de los filamentos, aunque son más difíciles de dispersar en la matriz. En cuanto al módulo elástico (E) es un poco inferior al de los filamentos. En cambio, la resistencia al impacto es superior sobre todo con agente de acoplamiento (Franco-Marques et al., 2010; López et al., 2012; Mutjé et al., 2006).

El serrín y las harinas agroforestales se utilizan como carga y pueden sustituir a las cargas minerales tipo talco o carbonato de calcio, pudiéndose utilizar con o sin agente de

acoplamiento. Se caracterizan por mejorar el módulo elástico, pero no aumentan substancialmente la resistencia a rotura del material compuesto con respecto a la matriz y en función de su granulometría la resistencia al impacto es variable. Tienen un precio similar al de las cargas minerales.

Los filamentos de plantas anuales, si se utilizan sin agente de acoplamiento, mejoran ligeramente la resistencia de materiales compuestos respecto a la matriz y provocan un sensible aumento del módulo, pero presentan resultados pobres en lo que respecta a resistencia a impacto. En cambio, cuando se utilizan con agente de acoplamiento, la resistencia de los materiales compuestos se incrementa sensiblemente respecto a los de la matriz. En valor absoluto pueden llegar a un 70-80% de la resistencia de los materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio a igual porcentaje en peso de refuerzo, a pesar de que las propiedades intrínsecas de cada uno de ellos son diferentes y muy favorables a la fibra de vidrio. Sin embargo, es posible llegar a las propiedades mecánicas de los materiales compuestos con fibra de vidrio utilizando mayor cantidad de refuerzo vegetal.

Así por ejemplo, la resistencia de un material compuesto reforzado con un 45% de filamento y agente de acoplamiento equivale a la de un material compuesto, con la misma matriz, reforzado con un 30% de fibra de vidrio (Franco-Marquès et al., 2011; López et al., 2012; Vallejos et al., 2006). La presencia de un agente de acoplamiento mejora sensiblemente la resistencia al impacto, mientras que el módulo elástico es prácticamente insensible a la presencia del mismo tal como indican López et al. (2011; 2012).

Los filamentos de plantas lignocelulósicas anuales han sido utilizados de forma intensiva en los últimos años como agentes reforzantes en diferentes matrices termoplásticas. Sus características las hacen especialmente atractivas para el desarrollo de nuevos materiales compuestos: baja densidad, gran abundancia, carácter renovable y biodegradable, bajo coste y baja abrasión de los equipos de procesamiento y transformación, así como la presencia de una superficie relativamente reactiva. Además, cabe destacar la ausencia de riesgos para la salud en el proceso de su manipulación, así como el hecho de que su poca rigidez puede ser una ventaja durante el procesamiento, ya que las fibras se pueden doblar en lugar de romperse como ocurre con otro tipo de fibras sintéticas (Bledzki & Gassan, 1999; Gatenholm, Bertilsson, & Mathiasson, 1993; Geotler, 1993).

Las fibras lignocelulósicas son estructuras biológicas compuestas principalmente de celulosa, hemicelulosa y lignina. La finalidad de la hemicelulosa y la lignina consiste en establecer una matriz para proteger las fibras de celulosa de las agresiones externas y al mismo tiempo transmitir las tensiones a las que se somete al conjunto del material. De

hecho, la estructura de las fibras naturales se considera un modelo perfecto de material compuesto, donde la celulosa es la que le aporta resistencia (Cruz-Ramos & Bos, 1986).

Sin embargo, hay dificultades intrínsecas en la utilización de las fibras de celulosa como agentes reforzantes en nuevos materiales compuestos, como por ejemplo, la dificultad de conseguir una buena dispersión de las fibras en el seno de la matriz, la gran capacidad de absorción de agua y baja resistencia a la degradación biológica y una limitada resistencia térmica, si se las compara con las fibras sintéticas, antes mencionadas (A. K. Mohanty, Misra, & Hinrichsen, 2000).

Se han propuesto posibles relaciones entre la estructura y las propiedades de los compuestos de fibras lignocelulosas y matrices termoplásticas, como por ejemplo:

- Baja compatibilidad entre la fibra de madera y la matriz polimérica.
- Inestabilidad de la fibra a temperaturas cercanas a 200°C.
- Pobre dispersión de la fibra en el polímero fundido.
- Elevada absorción de humedad de las fibras de materia prima.

Se puede comprobar que los posibles efectos beneficiosos de la incorporación de fibras vegetales se ven reducidos drásticamente a altos porcentajes de fibra, incluso empeorando las propiedades de la propia matriz. En este caso la presencia de las fibras actúa no como refuerzo, sino como un defecto en el compuesto, disminuyendo a la vez notablemente el grado de cristalinidad de la matriz (Mutjé et al., 2006; Vilaseca et al., 2007).

Por lo tanto, la utilización de estos refuerzos de fibras naturales como refuerzos de materiales compuestos termoplásticos no está exenta de ciertos inconvenientes, en especial su baja estabilidad dimensional y baja resistencia térmica.

Las fibras piden bajas temperaturas de procesado para que no se degraden térmicamente. La lignina y otros polisacáridos presentes en la madera se degradan a temperaturas relativamente bajas (alrededor de 200°C) mientras que las fibras de celulosa aguantan temperaturas superiores. Es por esta razón que, la utilización de fibras de pasta de celulosa sin lignina, procedentes del proceso de producción de pasta de papel conduce a un material compuesto con una mayor resistencia térmica. Esta degradación térmica de los diferentes componentes de las fibras lignocelulosas conduce a la liberación de volátiles (H₂O, CO, CO₂), lo que puede dar lugar a la formación de huecos y burbujas en el material compuesto.

Hay que tener en cuenta que para que se produzca el proceso de mezclado de la matriz termoplástica con las fibras, el proceso debe alcanzar al menos la temperatura mínima de reblandecimiento de esta matriz. Por tanto, la posible degradación térmica de las

fibras de refuerzo es un problema que conviene minimizar (Woodhams, Thomas, & Rodgers, 1984). Sin embargo, algunos autores afirman que los productos de degradación de las fibras lignocelulosas pueden oxidar parcialmente a la matriz termoplástica y el refuerzo, contribuyendo al aumento de la fuerza de adhesión entre las fibras y la matriz (Sapieha, Pupo, & Schreiber, 1989). Por todo ello, las fibras determinan:

- El rango máximo de temperatura para fundir el polímero.
- La degradabilidad, por la presencia de microorganismos, la luz ultravioleta, ácidos y bases fuertes, lo que puede ser negativo desde el punto de vista del mantenimiento de las propiedades de los materiales con el tiempo (Sain et al., 1993).
- La tendencia a la inflamabilidad.
- La elevada captación de humedad de las fibras debido a su carácter hidrofílico.
- La falta de compatibilidad entre la superficie de las fibras y la matriz. Lo que puede ocasionar propiedades del material insatisfactorias. Este hecho ha limitado su uso en aplicaciones estructurales (Czarnecki & White, 1980; Sanadi et al., 1994).

La superficie de las fibras de celulosa es altamente polar, mientras que los materiales termoplásticos más comúnmente utilizados como matriz son apolares, lo que trae como consecuencia que la interfase fibra-matriz presente una débil unión interfacial. Los enlaces que existen entre la superficie de las fibras de celulosa y la matriz se rompen con facilidad ante un determinado esfuerzo debido a esta diferencia de hidrofilia e hidrofobia de las partes implicadas.

Algunos de estos aparentes inconvenientes, como la biodegradabilidad, se encuentran a su vez asociados a propiedades que en ciertas aplicaciones pueden ser positivas desde el punto de vista medioambiental, pero negativas desde el punto de vista de su estabilidad a lo largo del tiempo. Todos estos problemas se están estudiando y tratando de corregir a través de numerosas investigaciones, utilizando sistemas de protección y/o acoplamiento para las fibras. Así, por ejemplo, la humedad contenida en el compuesto de matriz termoplástica con refuerzo natural y los cambios dimensionales asociados pueden ser reducidos notablemente si las fibras se encapsulan completamente en el plástico y se consigue una buena adhesión entre la fibra y la matriz (Gironès et al., 2011; Vilaseca et al., 2010).

2.1.2.3 La fibra de sisal

El sisal o henequén o, en lengua maya “*ki*”, es una planta utilizada para fines comerciales, cultivada en regiones miáridas. Se usa principalmente la fibra de las hojas, que se procesan especialmente para fabricar cuerdas, cordeles, sacos, telas y tapetes.

Su nombre botánico es *Agave sisalana*. Pertenece al género *Agave* y la familia *Agavaceae*. La planta es originaria de Yucatán, México, y recibió su nombre porque el puerto de donde salía para el mundo tiene el nombre de Sisal, que en la época de esplendor de la agroindustria henequenera en Yucatán era el principal puerto, hoy sustituido por el puerto de Progreso; en Yucatán y en todo (México) recibe el nombre de henequén, aunque también puede tratarse de variedades diferentes (*Agave sisalana* y *Agave fourcroydes*) y contribuyó para que en los primeros años del siglo XX Yucatán y su capital Mérida tuvieran una gran riqueza, aunque ésta estuviera concentrada en unas cuantas familias.

A principios del siglo XX el cultivo se trasladó también a Florida, a las Antillas, a Israel y a algunos países de África, como Kenia y Tanzania. Finalmente el cultivo se estableció en Brasil, que es actualmente el mayor productor y exportador del mundo. Como el lino, abacá, *Crotalaria juncea* y otras agrofibras es la del sisal la base de una industria económicamente importante. La producción anual de la fibra de sisal es la segunda, como agrofibra, después del algodón (FAO, 2009).

El sisal es una planta monocotiledónea. El tallo o tronco es el eje principal de las hojas y de la flor. Las hojas crecen desde la base de la planta, y a medida que van aumentando su longitud, se abren hacia fuera como una piña. Como adaptación importante a las condiciones desérticas, la distribución de sus hojas tiene forma de un embudo que recoge y canaliza el agua a una zona donde están la mayoría de las raíces. El exterior de sus hojas, a pesar de estar recubierto de una bien desenvuelta epidermis que tiene una cutícula cerosa, es capaz de absorber vapor de agua. Además, la planta es capaz de almacenar el agua durante épocas de lluvia y consumirla en períodos de sequía, en los que sus hojas llegan a tocar el suelo. Otra ventaja de la planta de sisal es que es menos



Fig. 2-4: *Agave sisalana*, planta de donde se extrae la fibra de sisal.

susceptible a enfermedades que otros cultivos.

El sisal es un monocarpio perenne, sólo florece una vez en la vida, en unos cuantos años, tras lo cual muere. Cuando la planta tiene de 6 a 10 años, el tallo de la flor crece hasta una altura de 3 a 7 metros. Posteriormente el tallo se ramifica y produce flores y después bulbos y semillas. Esta es su forma de reproducción natural, aunque para la agricultura es más utilizada la técnica de esquejes.

La agroindustria del sisal a gran escala se inició en Yucatán aproximadamente en 1850. Esto ocurría gracias a varios factores concurrentes en el tiempo:

- a) El cultivo extensivo de una planta propia y natural de la región, impulsado por la propiedad latifundista de las haciendas.
- b) La abundante mano de obra campesina ofrecida por la población maya de la región sometida a los propietarios de los terrenos.
- c) El desarrollo de maquinaria industrial (el "tren de raspa") que facilitó el proceso de desfibración.
- d) El desarrollo de maquinaria agrícola (la engavilladora MacCormik) que permitió el uso intensivo de los hilos de sisal en su aplicación más exitosa.

Estructura y Propiedades

La mayoría de plantas fibrosas, incluido el sisal, se componen de celulosa, hemicelulosa y lignina, aunque también se encuentran en ellas otros constituyentes tipo pectinas, ceras, sales inorgánicas, sustancias nitrogenadas y pigmentos (Chand, Tiwary, & Rohatgi, 1988). La planta de sisal contiene un 4% en bruto de fibras, 0,75% de cutícula, 8% de residuo seco y un 87,25 % de agua (Bisanda, 2000; Mukherjee & Satyanarayana, 1984).

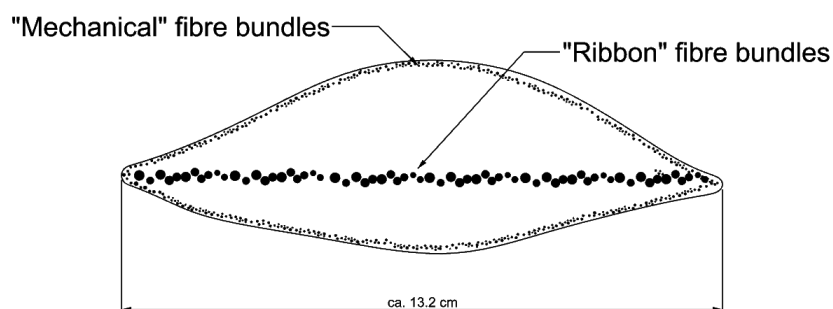


Fig. 2-5: Sección de una hoja de sisal (Chand et al., 1988).

Las fibras son multicelulares, con pequeños agregados de celdas unidad. Una fibra sola de sisal tiene un ancho de 20 μm y unos 3 mm de largo; y el agregado de fibras puede llegar a un ancho de 400 μm y un largo de 1000 mm. Estas celdas actúan como refuerzo de las matrices de hemicelulosa y lignina. Además, la pared de las celdas es una estructura compuesta de material lignocelulósico reforzado por bandas helicoidales de microfibrillas de celulosa (Li, Mai, & Ye, 2000). El contenido total de celulosa y lignina en las fibras de sisal es de 67% y 12%, respectivamente (Mukherjee & Satyanarayana, 1984).

Las fibras de edades diferentes, de diversas fuentes, y de distintas partes de la planta exhiben estructuras distintas. La hoja de sisal contiene tres tipos de fibra, llamadas mecánica, cinta y del xilema, tal como se muestra en la Fig. 2-5 (Li et al., 2000; Mwaikambo & Ansell, 1999; Silva & Chawla, 2008). Las fibras mecánicas son las estructurales, se encuentran en la periferia de la hoja, mientras que las fibras de cinta están orientadas junto a los tejidos conductivos en el centro de la hoja. Finalmente, las fibras del xilema están orientadas contra las fibras cinta (Bisanda & Ansell, 1991; Martins & Joekes, 2003). Las fibras mecánicas son raramente circulares, más bien con una sección ancha en forma de herradura y son difíciles de separar en el proceso de extracción.

Los agregados de fibras cinta, también denominadas agregados o paquetes de arco de fibras, recorren la planta desde la base hasta la parte superior, y son los agregados más largos, que son fácilmente separables durante el proceso de extracción (Bisanda & Ansell, 1991). Las fibras del xilema forman un paquete compuesto desde la línea opuesta a las fibras cinta, y tienen una forma irregular cuando se separan de los paquetes vasculares. Las fibras del xilema tienen paredes delgadas y por ello se rompen fácilmente en el proceso de extracción (Mwaikambo & Ansell, 1999).

La longitud de los paquetes de fibras de sisal extraídos es de 1,0 a 1,5 m, y los diámetros son de 100 a 300 μm . Con una densidad media de 1,26 \pm 0,03 g/cm^3 (Li, Pickering, & Farrell, 2009; Martins & Joekes, 2003), aunque otros autores han reportado una densidad de 1,45 g/cm^3 (Mukherjee & Satyanarayana, 1984).

Las propiedades mecánicas de las fibras de sisal varían en cada planta y en cada cultivo, y dependen de las condiciones climáticas, de la calidad del suelo de la región donde crecen. La Tabla 2-1 muestra una compilación de propiedades mecánicas de los paquetes de fibras de sisal reportadas por diversos autores (Chakravarty, 1969; Mukherjee & Satyanarayana, 1984).

Tabla 2-1: Propiedades de las fibras de sisal (Chakravarty, 1969; Mukherjee & Satyanarayana, 1984).

Propiedad	Unidad	Valor
<i>Diámetro de paquete</i>	<i>mm</i>	<i>50-200</i>
<i>Densidad</i>	<i>g/cm³</i>	<i>1,45</i>
<i>Contenido de humedad a 65%HR</i>	<i>%</i>	<i>11</i>
<i>Resistencia a tracción</i>	<i>MPa</i>	<i>412-640</i>
<i>Módulo de Young</i>	<i>MPa</i>	<i>9400-15200</i>
<i>Alargamiento</i>	<i>%</i>	<i>2,5-5,0</i>
<i>Módulo a flexión</i>	<i>N/m²</i>	<i>12,5-17,6</i>
<i>Contenido en Celulosa</i>	<i>%</i>	<i>66-78</i>
<i>Contenido lignina</i>	<i>%</i>	<i>8-14</i>

Mukherjee y de Andrade Silva (1984; 2008) realizaron estudios sistemáticos sobre las propiedades de la fibra de sisal a varias velocidades, y los resultados han sido justificados usando microscopía electrónica en términos de la estructura fina de la fibra como la estructura de las células, el ángulo de las micro fibrillas y otros defectos. El mecanismo de rotura de una fibra de sisal bajo carga se atribuyó a la rotura de enrollamiento de las microfibrillas acompañado por un tirón hacia fuera y el desgarró de las paredes celulares.

Las propiedades mecánicas de los paquetes de fibras de sisal fueron ensayadas a elevadas temperaturas (Chand & Hashmi, 1993) y reportaron que la resistencia a la tracción y el módulo decrecen con el incremento de la temperatura.

Diversificación geográfica de la industria

La actividad industrial de la extracción de sisal de la planta tuvo un carácter monopólico en Yucatán durante más de 70 años, hasta que, mediante la exportación ilegal (estaba prohibida) de los vástagos o hijos del *agave*, se logró adaptar, no sin dificultades, su cultivo a otras regiones del mundo: La Florida primero, Cuba, Israel, algunos países de África, principalmente Tanzania y Kenia, y finalmente Brasil, donde se logró con mucho éxito su adaptación al suelo y clima de la región. En este último caso fue por medio de un proceso de hibridación de las plántulas originales, como se obtuvo el material vegetativo que pudo arraigarse en el medio ecológico brasileño, con ventajas competitivas importantes.

A partir de la segunda mitad del siglo XX la competitividad de la industria henequenera yucateca declinó severamente -no sólo por razones técnicas del cultivo y del proceso industrial, sino también como consecuencia de un complejo proceso de descomposición vinculado con aspectos políticos y sociales en la región de origen de la industria-, con relación a otros países, particularmente Brasil, tomando éste el liderato industrial en toda la gama de productos que se elaboran.

El sisal es cultivado para fibra en Brasil, China, Cuba, Kenia, Haití, Madagascar y México. Los patrones de producción difieren entre países. En Tanzania y Kenia el sisal es predominantemente un cultivo de plantación, mientras que en Brasil es mayormente a pequeña escala.

Producción y comercio

La producción mundial de sisal y de una fibra de *agave* similar, el henequén, está estimada en alrededor de 300.000 toneladas, valoradas en 75 millones de dólares. Los mayores productores son Brasil (120.000 toneladas), Tanzania (30.000) y Kenia (25.000). Brasil exporta alrededor de 100.000 toneladas. Kenia exporta cerca de 20.000 toneladas y Tanzania 15.000 toneladas.

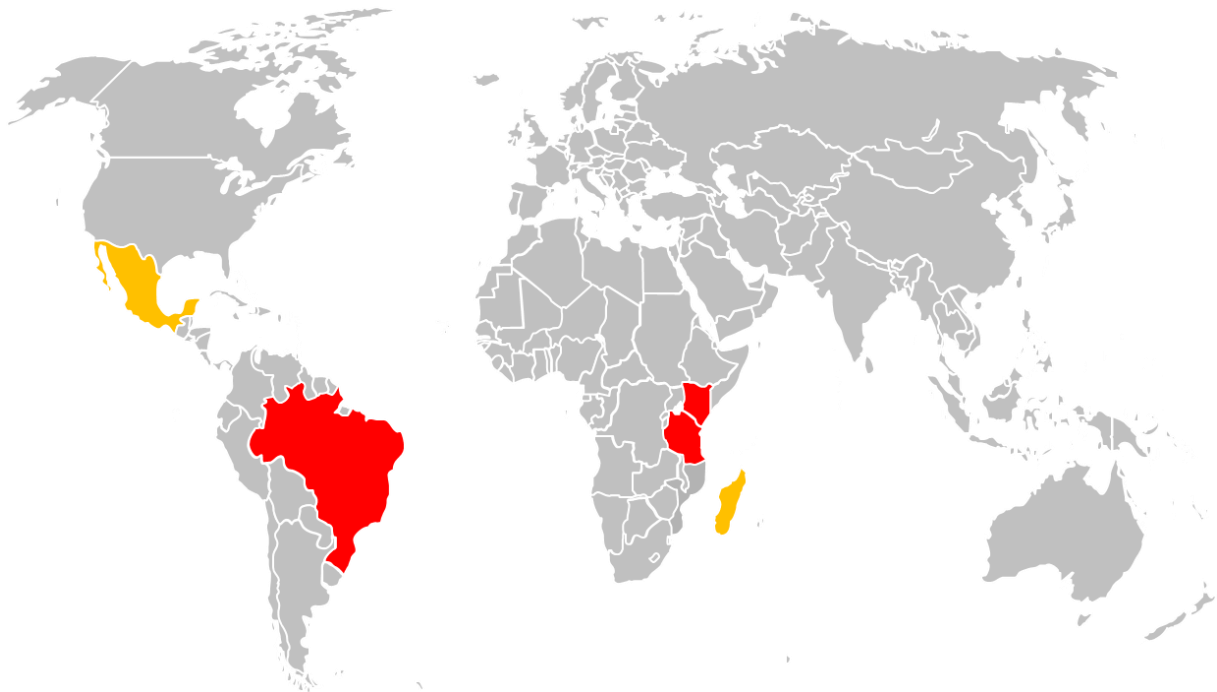


Fig. 2-6: Países de mayor producción de sisal (FAO, 2009).

La extracción de fibras de la planta de sisal se hace cortando la hoja y luego lavando, secando y limpiando la fibra. La productividad está entre 800 y 2000 kg/ha, dependiendo de la variedad de la planta y de las técnicas empleadas por los granjeros. Brasil es el mayor productor de fibra de sisal, con más de un millón de personas dependiendo de sus cultivos. Es notable destacar que el sisal es casi el único cultivo que puede resistir al clima semiárido siendo económicamente factible para las regiones pobres (Bledzki & Gassan, 1999).

Las fibras de sisal son unas de las más resistentes, poseen una alta resistencia a la rotura y un elevado módulo elástico. Una fibra de sisal alcanza una media de 2,1 metros. Generalmente contiene de 700 a 1400 fibras técnicas por hoja, siendo de dos tipos: mecánicas y de cinta, tal como comenta Joseph et al. (1999; Mwaikambo & Ansell, 2002).



Fig. 2-7: Filamento de sisal una vez cortada, secada y limpiada la hoja.

Las fibras mecánicas se encuentran en la zona periférica bajo la epidermis donde están dispuestas en tres o cuatro filas. Estas fibras refuerzan la hoja, ayudando a mantenerla rígida y están presentes en un número de unas 770 fibras por hoja. Su sección transversal muestra que están distribuidas de forma redonda o en forma de herradura, variando en longitud. Las fibras de cinta se encuentran en la línea media que corre a través de la hoja de un margen al otro. Estas fibras protegen los conductos internos de la planta.

Una única fibra de sisal está construida de numerosas células fusiforme alargadas que se estrechan al final. Estas son conocidas como fibras últimas, y en la fibra técnica están bien empaquetadas e hiladas de manera que no queden espacios intercelulares.

Las fibras últimas de las fibras de sisal varían considerablemente en tamaño, siendo de 1,5 a 4 mm en longitud y diámetro de 10 a 30 micrómetros.

La composición química promedio (en seco) es: Celulosa 78% en peso; Carbohidratos, hemicelulosas y pectinas 10%; lignina 8%; Ceras y resinas 2%; Cenizas y pérdidas 2%. El contenido normal de humedad después del secado se encuentra entre un 10 y un 12%. El contenido de lignina en la fibra parece que tiene que ver de una manera directamente proporcional con la rigidez de la fibra, de tal modo que al variar del 6 al 12% el contenido en lignina a medida que nos acercamos al tallo, la fibra es más rígida (Mwaikambo & Ansell, 2002). La espina de la punta tiene un 33% de lignina en promedio. El efecto de los rayos ultravioletas en la lignina hace que el color blanco original de la fibra vaya amarilleándose.

En la Tabla 2-2 se muestran las propiedades del sisal comparativamente con otros filamentos de plantas anuales y la fibra de vidrio.

Tabla 2-2: Propiedades mecánicas de algunas fibras naturales y la fibra de vidrio E. Sombreadas las utilizadas en esta tesis (Li et al., 2000).

Fibra	Densidad (g/cm ³)	Resistencia a rotura (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Elongación a rotura (%)	Módulo específico (-)
Cañamo	1,48	600-1100	32-70	1,6	47
Lino	1,54	344-1035	27-80	2,7-3,2	43-57
Sisal	1,45	510-850	9-38	2,0-2,5	9-29
Yute	1,3-1,5	393-1000	10-59	1,5-1,8	7-38
Algodón	1,50-1,60	287-597	5,5-12,6	7,0-8,0	-
Ramio	1,5	400-398	24-128	3,6-3,8	-
Coco	1,20-1,44	175	4-6	30,0	-
Conífera Kraft	1,5	1000	40	-	-
Bagazo	1,25	290	17	-	-
Bambú	1,50	575	27	3,0	-
Banana	1,35	500	12	5,9	-
Fibra de vidrio tipo E	2,5	2000-3500	70-73	2,5	28-29

2.1.3 LA COMPATIBILIDAD MATRIZ POLIMÉRICA-FIBRAS LIGNOCELULOSAS

Cuando se utilizan fibras naturales como refuerzo de matriz termoplástica aparece como principal problema la pobre adhesión interfacial entre el polímero hidrofóbico y la fibra hidrofílica. Ésta es una de las razones principales para el uso limitado de la fibra de madera o celulosa como refuerzo tal como comenta Gironès et al. (2010) entre otros autores (López et al., 2012; Mutjé et al., 2006).

Esta pobre adhesión puede contribuir a una transmisión insuficiente del esfuerzo entre la matriz y el refuerzo, a una limitada dispersión de las fibras en el termoplástico y un débil enlace interfacial fibra-matriz como consecuencia de la baja compatibilidad, lo que puede dar lugar a unas propiedades físicas y mecánicas finales de los materiales producidos no satisfactorias. Obviamente, aumentar la compatibilidad entre la matriz termoplástica y el refuerzo lignocelulósicos es una tarea necesaria si se quieren conseguir materiales compuestos medianamente competitivos.

Para superar este problema de compatibilidad existen diferentes estrategias que consisten en modificar la fibra y/o la matriz polimérica para mejorar la adhesión interfacial, como pueden ser:

- **El tratamiento de la superficie de las fibras.** se utiliza el tratamiento de la superficie de las fibras siguiendo diferentes procesos con el injerto de monómeros vinilo o el recubrimiento con polímeros. Así se han tratado superficialmente las fibras de celulosa en materiales compuestos de polietileno de alta y baja densidad, mediante la utilización de aditivos como el

peróxido de benzoílo o de dicumilo. En el caso del tratamiento con peróxidos se ha conseguido un aumento importante en el valor de la resistencia a la tracción de hasta un 70%. El método de adición del peróxido resulta fundamental para la obtención de un buen resultado, así, el peróxido dicumilo es más efectivo (da lugar a mejores propiedades) ya que se descompone de forma más lenta que el peróxido de benzoílo durante el procesamiento del material compuesto (Mutjé et al., 2006).

- ***El uso de agentes de acoplamiento.*** Éstos presentan características mecánicas intermedias entre las de la matriz y las de la fibra de refuerzo, de forma que aportan una serie de efectos beneficiosos en estos materiales compuestos, creando una interfase dúctil, con gran tenacidad y un módulo de elasticidad intermedio entre el de la matriz y el de las fibras de refuerzo. Asimismo, la presencia de estos agentes aumenta la permeabilidad de las fibras de celulosa por parte del polímero, genera una interfase con una gran densidad de enlaces covalentes entre la matriz y las fibras y es capaz de modificar las características ácido-base de las fibras de refuerzo (Mutjé et al., 2006; Vilaseca et al., 2010).

Después de modificar la matriz con los agentes de acoplamiento se ha comprobado que con una dosificación adecuada aumenta la adhesión interfacial entre fibra-matriz formando enlaces entre ambos componentes del material compuesto y en consecuencia también aumentan las propiedades mecánicas. La incorporación de estos agentes conduce a un incremento en el coste final de estos compuestos, el cual, se puede ver compensado ampliamente por las mejoras que se producen en las propiedades mecánicas de los compuestos, alcanzando prestaciones similares a las que ofrecen los elaborados con fibras minerales como las de vidrio.

2.1.3.1 El agente de acoplamiento

Para producir un aumento significativo de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos, es necesaria una fuerte unión química entre la superficie del material lignocelulósico y la matriz. En este caso, con la adición de pequeñas cantidades del copolímero *polietileno modificado con anhídrido maleico* (MAPE) se potencia de forma elevada la formación de enlaces covalentes entre la fibra-matriz. Este grupo anhídrido aporta a la matriz un cierto grado de polaridad y la capacidad de formar enlaces éster y puentes de hidrógeno con los grupos hidróxido de la celulosa, y mejorar la transferencia de esfuerzos de la matriz a la fibra.

Un estudio referente a los materiales compuestos de fibras de yute con HDPE y MAPE como agente de acoplamiento señaló que las resistencias a flexión y tracción mejoraron un 100 y 120% respectivamente, respecto a los compuestos sin MAPE (Corrales et al., 2007; Franco-Marquès et al., 2011; Sun, Han, & Dai, 2010).

También se señaló que los módulos elásticos a tracción y a flexión no experimentaron cambios importantes con la adición de MAPE. Otros trabajos también han informado sobre la mejora a tracción con la adición de MAPE en los materiales compuestos debido a una mejora de la adhesión interfacial (Franco-Marques et al., 2010; Gironès et al., 2007).

En la Fig. 2-8 puede observarse esquemáticamente el principio de actuación del MAPE en el seno del material compuesto. Como se desprende de la figura, el MAPE actúa simultáneamente a dos niveles: de una parte sus grupos de anhídrido maléico (AM), altamente reactivos, son capaces de formar enlaces covalentes vía esterificación y de hidrógeno con los filamentos de sisal; y de la otra, su comportamiento no polar, se mezcla con las macromoléculas del polímero, permitiendo un agarre de la fibra de sisal con la matriz de HDPE, según comentan Franco-Marques et. al. (2010) y Gironès et al. (2007).

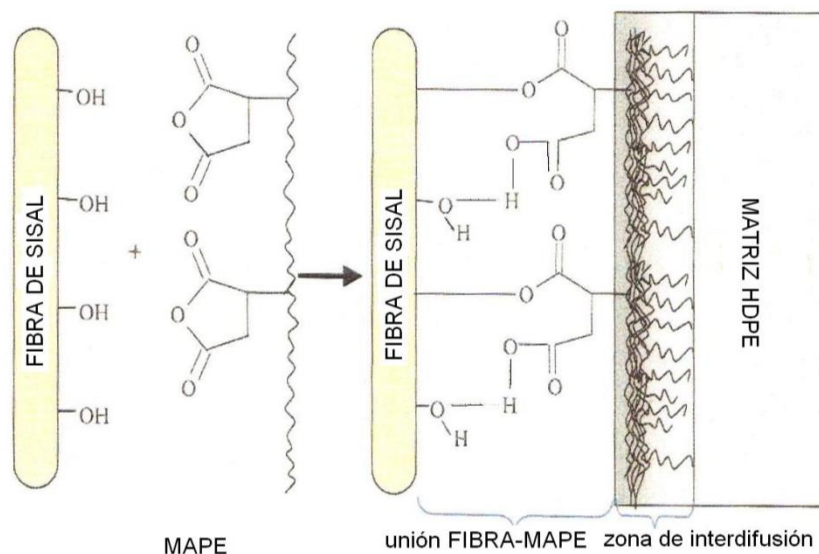


Fig. 2-8: Esquema del principio de actuación del MAPE (Hull & Clyne, 1996).

2.2 MODELIZACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS EN MATERIALES COMPUESTOS

Existen diferentes autores que han modelizado el comportamiento de compuestos plásticos con fibras de refuerzo con la finalidad de predecir el comportamiento mecánico de los mismos en diferentes proporciones a las testadas, tanto para el módulo de elasticidad como para la resistencia máxima admitida.

Se pueden nombrar numerosos modelos que se basaron especialmente en el estudio de compuestos mediante fibras de vidrio y ya más recientemente con fibras naturales. Desde modelos que se basan en fibras orientadas e infinitas, hasta modelos para fibras cortas y aleatoriamente orientadas. Hay modelos para procesos de moldeo por compresión, hasta modelos para inyección.

2.2.1 MODELOS EXISTENTES PARA LA MODELIZACIÓN MICROMECAÍNICA

Existen múltiples teorías micromecánicas y modelos desarrollados para predecir la resistencia y la rigidez de compuestos reforzados con fibra. La mayor parte del trabajo se ha centrado en materiales compuestos continuos, con refuerzo unidireccional. Los modelos teóricos, tales como el Halpin-Tsai et al. (1969) y otros, se han desarrollado y son capaces de predecir con precisión la resistencia o la rigidez de los materiales compuestos de fibra continua. En pocos modelos micromecánicos se han establecido los compuestos de fibra discontinua, dado que el estudio implica variables difíciles de medir (Lu, 2002).

2.2.1.1 Ecuación de Halpin-Tsai

La ecuación de Halpin-Tsai (1969) utiliza las propiedades mecánicas de la fibra y la matriz para calcular las propiedades del compuesto. La ecuación se expresa de forma común:

$$\frac{P}{P_m} = \frac{1 + \zeta\eta V_f}{1 - \eta V_f} \quad (\text{Ec. 2-1})$$

$$\eta = \frac{\frac{P_f}{P_m} - 1}{\frac{P_f}{P_m} + 1} \quad (\text{Ec. 2-2})$$

Donde P representa cualquiera de los módulos del compuesto listados en la Tabla 2-3 (Tucker & Liang, 1999). P_f y P_m son los módulos de las fibra y la matriz respectivamente. ξ es un parámetro que depende de la propiedad de elasticidad particular que se considere.

Tabla 2-3: Parámetros estandar de la ecuación de Halpin-Tsai para compuestos de fibra corta (Tabla 2 del artículo de Tucker et al. (1999).

P	P_f	P_m	ζ	Descripción
E_{11}	E_f	E_m	$2(l/d)$	Módulo longitudinal
E_{22}	E_f	E_m	2	Módulo transversal
G_{12}	G_f	G_m	1	Módulo de corte longitudinal

Nota: $2(l/d)$ es la relación de aspecto de la fibra.

Basándose en las predicciones de E_{11} y E_{22} , algunas teorías se propusieron para estimar el módulo compuesto con fibras aleatoriamente orientadas que usaban la misma relación fibra/resina y tenían la misma fracción volumétrica.

Nielson (Nielson, 1974) modificó el modelo de Halpin-Tsai para predecir el módulo y la tensión de compuestos con fibras aleatoriamente orientadas y discontinuas tal como sigue.

$$E_c = E_m \left(\frac{1 + A\eta V_f}{1 - \eta\psi V_f} \right) \quad (\text{Ec. 2-3})$$

$$T_c = T_m \left(\frac{1 + A\eta^* V_f}{1 - \eta^*\psi V_f} \right) \quad (\text{Ec. 2-4})$$

Donde

$$\psi = 1 + \left(\frac{1 - \phi_{max}}{\phi_{max}^2} \right) V_f \quad (\text{Ec. 2-5})$$

$$A = K - 1 = 2l/d \quad (\text{Ec. 2-6})$$

$$K = 1 + 2l/d \quad (\text{Ec. 2-7})$$

$$\eta = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + A} \quad (\text{Ec. 2-8})$$

$$\eta^* = \frac{\frac{T_f}{T_m} - 1}{\frac{T_f}{T_m} + A} \quad (\text{Ec. 2-9})$$

Donde de E_c , E_f y de E_m son los módulos del compuesto, la fibra y la matriz, respectivamente. T_c , T_f y de T_m son las resistencias máximas del compuesto, la fibra y la matriz respectivamente. A es la relación longitud diámetro. La (Ec. 2-4) incluye el parámetro ϕ_{max} , que es la máxima fracción empaquetada del refuerzo. Para una distribución aleatoria de las fibras, el valor máximo es $\phi_{max} = 0,82$. Finalmente, (l/d) es la relación de aspecto de la fibra. l corresponde a la longitud y d al diámetro de las fibras.

2.2.1.2 Modelo Shear-Lag

El modelo shear lag (Starink & Syngellakis, 1999; Tucker & Liang, 1999) es el modelo más comúnmente utilizado para el estudio micromecánico de compuestos reforzados con fibras cortas. Se usa a menudo para predecir el módulo longitudinal E_{11} .

El modelo considera una fibra única de longitud l y de radio r_f encapsulado en una carcassa concéntrica de matriz de radio R . La expresión de la (Ec. 2-10) se usa para el cálculo del módulo longitudinal.

$$E_{11} = \eta_l V_f E_f + (1 - V_f) E_m \tag{Ec. 2-10}$$

Donde

$$\eta_l = 1 - \frac{\tanh \frac{\beta l}{2}}{\frac{\beta l}{2}} \tag{Ec. 2-11}$$

Y

$$\beta = \left(\frac{H}{\pi r_f^2 E_f} \right)^{1/2} \tag{Ec. 2-12}$$

$$H = \frac{2\pi G_m}{\ln \frac{R}{r_f}} \tag{Ec. 2-13}$$

$$R = r_f \sqrt{\frac{K_R}{r_f}} \tag{Ec. 2-14}$$

Donde de E_f y de E_m son los módulos la fibra y la matriz, respectivamente. G_m es el módulo cortante de la matriz y η_l es el factor de eficiencia dependiente de la longitud. En la (Ec. 2-14), K_R es una constante y habitualmente se escoge de los valores de la Tabla 2-4. En función del valor escogido de K_R se obtiene un valor ligeramente distinto de η_l y consecuentemente un valor distinto de E_{11} . Grandes valores de K_R resultan en bajos valores de E_{11} . Una modificación del modelo de cortante para compuestos discontinuos se puede observar en la referencia (Starink & Syngellakis, 1999).

Tabla 2-4: Valores de K_R según el modelo Shear-Lag (Tucker & Liang, 1999).

Empaquetado de las fibras	K_R
Cox	$2\pi/\sqrt{3} = 3,628$
Cilindros compuestos	1
Hexagonal	$\pi/2\sqrt{3} = 0,907$
Cuadrado	$\pi/4 = 0,785$

2.2.1.3 Teoría de compuestos con orientación aleatoria de fibras

Se ha mostrado que las propiedades mecánicas de las fibras de refuerzo y la matriz pueden ser usadas para el cálculo de las propiedades de los compuestos con refuerzos unidireccionales. Ésto naturalmente lleva a una cuestión: ¿Pueden las propiedades de un compuesto con fibras aleatoriamente orientadas también ser calculadas mediante las propiedades del compuesto correspondiente con las fibras orientadas?

El módulo en el plano de un compuesto con fibras aleatoriamente orientadas fue propuesto por Cox (1952) según

$$E = \frac{1}{3} E_{11} \quad (\text{Ec. 2-15})$$

Y por Loewenstein (1966) según

$$E = \frac{3}{8} E_{11} \quad (\text{Ec. 2-16})$$

Y por Tsai y Pagano (1968) según

$$E = \frac{3}{8} E_{11} + \frac{5}{8} E_{22} \quad (\text{Ec. 2-17})$$

Aunque las tres ecuaciones tienen una forma muy simple, las predicciones son correctas para valores de refuerzo con muy baja fracción volumétrica. A elevadas fracciones volumétricas, la predicción que dan es bastante mayor a la experimental. Bluementritt et al. (1974) explicaron que la discrepancia podría ser causada por el incremento de la concentración de defectos dentro del compuesto debido al incremento de la cantidad de fibras.

2.2.1.4 Aproximación por el factor de eficiencia de la fibra

Blumentritt y Cooper (1975) propusieron un método para calcular el esfuerzo máximo y el módulo de Young del compuesto en el plano de las fibras. Sus resultados se describen en las (Ec. 2-18) y (Ec. 2-19).

$$\sigma_{uc} = K_{\sigma}\sigma_{uf}V_f + \sigma_m(1 - V_f) \quad (\text{Ec. 2-18})$$

$$E_c = K_E E_f V_f + E_m(1 - V_f) \quad (\text{Ec. 2-19})$$

Donde de σ_{uc} es la resistencia máxima del compuesto, K_{σ} es el factor de eficiencia de la fibra, σ_{uf} es la resistencia máxima de la fibra, V_f es la fracción volumétrica de las fibras, σ_m es la tensión de la matriz en el punto de rotura del compuesto, E_c es el módulo del compuesto, K_E es el factor de eficiencia de la fibra para el módulo, E_f es el módulo de la fibra y E_m es el módulo de la matriz.

Blumentritt y Cooper (1975) midieron las propiedades mecánicas de distintos termoplásticos reforzados con fibras discontinuas usando 6 tipos de fibras de refuerzo y 5 tipos de termoplásticos como matriz. Las fibras usadas fueron: Dupont tipo 702 nilón 6/6, Dupont tipo 73 PET, Kuralon PVA, Owens-Corning tipo 801 E-glass, Dupont Kevlar-49, y Union Carbide Thornel 300 grafito. Las fibras de PVA tenían 5 mm de longitud y la fibra de vidrio tenía 6,3 mm. Las otras fibras tenían 9,5 mm de longitud.

Los 5 termoplásticos fueron: Dupont Surlyn 1558 tipo 30 ionomer, Dupont Alathon 7140 HDPE, Huels grado L-1901 nylon 12, Policarbonato de General Electric Lexan 105-111 y Dupont Lucite 47 PMMA. En total se ensayaron 30 combinaciones de compuestos termoplástico/fibra.

Las probetas del estudio se realizaron mediante alineación manual unidireccional y luego fueron moldeadas por compresión. Los paneles probeta tenían un espesor de 1 mm. Se realizaron ensayos a tracción a una velocidad de 5,1 mm/min para determinar K_E y K_{σ} .

Los resultados de K_E se establecieron dentro de un rango de 0,44 a 0,06, mientras que K_{σ} tuvo un rango de 0,25 a 0. Los factores de eficiencia fueron de 0,19 para el módulo y de 0,11 para la resistencia máxima a tracción.

Se encontraron valores medios de 0,43 y 0,25 para K_E y K_{σ} respectivamente para compuestos similares con orientación unidireccional de fibras (Blumentritt et al., 1974). Se concluyó que para materiales similares, el factor de eficiencia de fibra de compuestos con refuerzos unidireccionalmente alineados era aproximadamente el doble que con compuestos aleatoriamente orientados en el plano.

2.2.1.5 Modelo de Christensen y Waals

Christensen y Waals (1972) estudiaron el comportamiento de un sistema compuesto con fibras orientadas aleatoriamente en las tres dimensiones. Se consideraron los efectos de orientación de la fibra y de la interacción fibra-matriz. Para fracciones volumétricas bajas, el módulo del compuesto 3D se estimó mediante:

$$E_{3-D} \approx \frac{c}{6} E_f + [1 + (1 + \nu_m)c]E_m \quad (\text{Ec. 2-20})$$

Donde c es la concentración volumétrica de la fase fibra, que equivale a la fracción volumétrica de la fibra y ν_m es el coeficiente de Poisson de la matriz.

Para un estado de tensión plano, el módulo se define como:

$$E \approx \frac{c}{3} E_f + (1 + c)E_m \quad (\text{Ec. 2-21})$$

Siempre que $c < 0,2$

Se compararon datos entre las predicciones realizadas por la Ec. 2-21 y los datos reportados per Lee (Lee, 1969). Se encontró que a bajas fracciones volumétricas, las predicciones de la ec. 2-21 estaban en un rango del 0% a 15% por encima de los datos experimentales. La diferencia entre predicción y medición se atribuyó a “enlaces parcialmente ineficaces y/o efectos de extremo para las fibras cortadas”.

2.2.1.6 Modelo de aproximación de Manera

Manera (1977) propuso ecuaciones aproximadas para predecir las propiedades elásticas de compuestos con fibras de vidrio aleatoriamente orientadas. Las propiedades invariantes de compuestos definidos por Tsai y Pagano (1968) se utilizaron junto con la formulación de micromecánica de Puck (Manera, 1977). Manera realizó algunas suposiciones y simplificó las ecuaciones invariantes de Puck. Los supuestos incluyen alta relación de aspecto de la fibra (> 300), distribución bidimensional aleatoria de las fibras y el tratamiento de los materiales compuestos de fibras cortas orientadas al azar como superposición de láminas orientadas todas las direcciones. Las ecuaciones aproximadas se puede expresar como:

$$\bar{E} = V_f \left(\frac{16}{45} E_f + 2E_m \right) + \frac{8}{9} E_m \quad (\text{Ec. 2-22})$$

$$\bar{G} = V_f \left(\frac{2}{15} E_f + \frac{3}{4} E_m \right) + \frac{1}{3} E_m \quad (\text{Ec. 2-23})$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{3} \quad (\text{Ec. 2-24})$$

Donde V_f es la fracción volumétrica de la fibra, ν_m es el coeficiente de Poisson de la matriz. E_m es el módulo de la matriz, E_f es el módulo de la fibra. \bar{E} y \bar{G} son el módulo de tracción y el módulo cortante del compuesto, respectivamente; y $\bar{\nu}$ es el coeficiente de Poisson del compuesto.

Se puede observar de las ecuaciones (Ec. 2-22) a la (Ec. 2-24) que \bar{E} , \bar{G} , $\bar{\nu}$ satisfacen la relación:

$$\bar{G} = \frac{\bar{E}}{2(1 + \bar{\nu})} \quad (\text{Ec. 2-25})$$

Para poder obtener una precisión adecuada de los resultados, Manera escogió V_f dentro del rango 0,1 a 0,4 y E_m en entre el rango de 2 GPa a 4 GPa.

Las predicciones de los módulos del compuesto a través de la (Ec. 2-22) fueron comparadas con los datos experimentales (Manera, 1977). Las propiedades constitutivas de los materiales compuestos en las pruebas fueron: fibra de vidrio cortada a 5 cm con $E_f = 73 \text{ GPa}$, $\nu_f = 0,25$ y resina de poliéster con $E_m = 2,25 \text{ GPa}$ y $\nu_m = 0,40$.

Los resultados de las predicciones bajo estas condiciones comparados con los datos experimentales dieron una diferencia inferior al 5%.

2.2.1.7 Modelo del Pan: Función de densidad de la fibra.

Más tarde, Pan (1996) desarrolló una nueva aproximación para predecir las constantes elásticas de compuestos con fibras orientadas aleatoriamente. Empezó con la conocida regla de las mezclas para un compuesto unidireccional para el cálculo de la resistencia máxima, σ_c

$$\sigma_c = \sigma_f A_f + \sigma_m A_m = \sigma_f V_f + \sigma_m V_m \quad (\text{Ec. 2-26})$$

y el módulo del compuesto, E_c

$$E_c = E_f V_f + E_m V_m \quad (\text{Ec. 2-27})$$

Donde V_f es la fracción volumétrica de la fibra y A_f es la fracción de área. $A_f = V_f$ para el caso unidireccional, tal como se refleja en la (Ec. 2-26).

La idea básica de la teoría de Pan fue construir una relación entre la fracción de volumen V_f y la fracción de área A_f , cuando las fibras no están orientadas unidireccionalmente.

Pan (1996) introdujo una función de densidad de probabilidad para especificar la orientación de la fibra definida por una pareja de ángulos (θ, Φ) en un sistema de coordenadas espacial curvilíneo. Luego se relacionó la fracción de área A_f con la fracción de Volumen V_f mediante la función de probabilidad de la (Ec. 2-28)

$$A_f(\theta, \Phi) = \Omega(\theta, \Phi) V_f \quad (\text{Ec. 2-28})$$

Donde $\Omega(\theta, \Phi)$ es el valor de la función de densidad de probabilidad en la dirección (θ, Φ) .

El resultado final de la aproximación de Pan es una expresión para el cálculo de módulo del compuesto según (Ec. 2-29)

$$E_c(\theta, \Phi) = E_f \Omega(\theta, \Phi) V_f + E_f (1 - \Omega(\theta, \Phi) V_f) \quad (\text{Ec. 2-29})$$

Para el caso de fibras orientadas aleatoriamente en plano bidimensional, la ecuación se simplificó y el módulo se expresó como:

$$E_c^{2D} = E_f \frac{V_f}{\pi} + E_m \left(1 - \frac{V_f}{\pi}\right) \quad (\text{Ec. 2-30})$$

Y el coeficiente de Poisson por la expresión:

$$\nu_c^{2D} = \nu_f \frac{V_f}{\pi} + \nu_m \left(1 - \frac{V_f}{\pi}\right) \quad (\text{Ec. 2-31})$$

Para el caso de fibras orientadas aleatoriamente en plano tridimensional, la ecuación se simplifica y el módulo se expresa como:

$$E_c^{3D} = E_f \frac{V_f}{\pi} + E_m \left(1 - \frac{V_f}{\pi}\right) \quad (\text{Ec. 2-32})$$

Y el coeficiente de Poisson por la expresión:

$$v_c^{3D} = v_f \frac{V_f}{\pi} + v_m \left(1 - \frac{V_f}{\pi}\right) \quad (\text{Ec. 2-33})$$

A diferencia de la teoría de Christensen, el modelo de Pan no tiene la restricción de la fracción volumétrica de la fibra. También es aplicable a casos con orientaciones de fibra no aleatorias.

Pan comparó las predicciones de la (Ec. 2-30) con los resultados de Christensen (1972) y Manera (1977). Utilizó resultados publicados para la base de la comparación. Los resultados indicaron que a bajas fracciones de volumen, la predicción del modelo de Pan “se ajusta tan bien como cualquier otra teoría a los datos experimentales”. Apuntó que orientaciones completamente aleatorias de las fibras eran más difíciles de predecir a medida que la fracción de volumen de las fibras aumentaba.

2.2.1.8 Regla de las mezclas modificada

La regla de las mezclas no funciona para compuestos con fibras orientadas aleatoriamente al no tener en cuenta la orientación de las fibras y los efectos de interacción entre fibra y matriz. Con esta base Curtis et al. (1978) modificaron la regla de las mezclas de la forma siguiente:

$$\sigma_{cu} = \chi_1 \chi_2 V_f \sigma_{fu} + \sigma_{mu} V_m \quad (\text{Ec. 2-34})$$

$$E_c = \chi_3 \chi_4 E_f V_f + E_m V_m \quad (\text{Ec. 2-35})$$

Las ecuaciones (Ec. 2-34) y (Ec. 2-35) son similares a las (Ec. 2-18) y (Ec. 2-19). Las definiciones de E_c , E_f , E_m , V_m , σ_{cu} fueron previamente definidas en las ecuaciones (Ec. 2-18) y (Ec. 2-19). σ_{fu} es el esfuerzo último de la fibra, σ_{mu} es el esfuerzo último de la matriz, χ_1 y χ_3 representan el efecto de la orientación de la fibra. El efecto de la longitud de fibra o longitud de fibra efectiva que transmite la carga se representa mediante χ_2 y χ_4 . χ_1 y χ_3 toman valor de 3/8 para una orientación aleatoria en el plano. Para una fibra orientada aleatoriamente en el espacio tridimensional, el valor debe ser 1/5.

Utilizando el análisis Shear-Lag (Cox, 1952; Curtis et al., 1978) describieron χ_4 como:

$$\chi_4 = 1 - \frac{\tanh(ns)}{ns} \quad (\text{Ec. 2-36})$$

Donde s es la relación de aspecto de la fibra y n viene definido por:

$$n^2 = 2 \frac{E_m}{E_f(1 + \nu_m) \ln \frac{P_f}{V_f}} \quad (\text{Ec. 2-37})$$

Donde ν_m es el coeficiente de Poisson de la matriz y P_f es el factor de empaquetamiento de la fibra (Curtis et al., 1978).

Finalmente, χ_2 se obtiene mediante

$$\chi_2 = 1 - \frac{s_c}{2s} \text{ cuando } s > s_c \quad (\text{Ec. 2-38})$$

$$\chi_2 = \frac{s}{2s_c} \text{ cuando } s < s_c \quad (\text{Ec. 2-39})$$

Donde s_c es la relación de aspecto de la fibra crítica y se determina dividiendo la longitud de la fibra por el diámetro de la misma.

Las ecuaciones (Ec. 2-34) a (Ec. 2-39) se pueden usar para calcular la carga y la rigidez de compuestos con fibras aleatorias si el coeficiente de Poisson de la matriz y el esfuerzo a cortante en el punto de fluencia son conocidos. La fibra crítica l_c se calcula con la ecuación siguiente:

$$l_c = \frac{\sigma_f d}{2\tau_y} \quad (\text{Ec. 2-40})$$

Donde d es el diámetro de la fibra, τ_y es la resistencia a cortante de la interfase, σ_f es la resistencia intrínseca de la fibra a tracción.

2.2.1.9 Ecuación de Chen

Chen (1971) estableció ecuaciones que se pueden usar para calcular la resistencia de compuestos con fibras aleatoriamente orientadas partiendo de compuestos con fibras unidireccionales. Su teoría se basa en los 3 modos de fallo de un compuesto con fibras orientadas.

En la teoría, θ se define como el ángulo entre la dirección de aplicación de la carga y la orientación de la fibra. Para valores pequeños de θ , se asume el mecanismo de rotura como la fractura de la fibra, y la fractura aparece cuando:

$$\sigma_\theta \cos^2 \theta = \xi \sigma_L \quad (0 \leq \theta \leq \theta_1) \quad (\text{Ec. 2-41})$$

Donde $\theta_1 = \tan^{-1}\left(\frac{\tau_m}{\sigma_L}\right)$ y τ_m es el esfuerzo a cortante de la matriz, σ_θ es la resistencia del compuesto con todas las fibras orientadas en ángulo θ respecto a la dirección de

aplicación de la carga, σ_L es la resistencia del compuesto con todas las fibras alineadas en la dirección de aplicación de la fuerza y ξ es el factor de eficiencia de resistencia que relaciona la resistencia de las fibras discontinuas del compuesto con la resistencia del compuesto con fibras continuas.

A ángulos intermedios, la rotura a cizalla se da en la interfase fibra-matriz

$$\tau_m = \sigma_\theta \sin \theta \cos \theta \quad (\theta_1 \leq \theta \leq \theta_2) \quad (\text{Ec. 2-42})$$

Donde $\theta_2 = \tan^{-1}\left(\frac{\sigma_m}{\tau_m}\right)$ y σ_m es la resistencia a tracción de la matriz, τ_m la resistencia cortante de la matriz

Para ángulos mayores, la rotura de la matriz ocurre cuando:

$$\sigma_\theta \sin^2 \theta = \sigma_m \quad (\theta_2 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}) \quad (\text{Ec. 2-43})$$

La resistencia final de compuestos con fibras aleatorias σ se considera igual a la resistencia correspondiente del compuesto con fibras unidireccionadas σ_θ integrando sobre todas las orientaciones de las fibras en ángulos θ , de 0° a 90° .

$$\sigma = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sigma(\theta) d\theta}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} d\theta} \quad (\text{Ec. 2-44})$$

Y viene dado por la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{2\tau_m}{\pi} \left[2 + \ln \frac{\zeta \sigma_L \sigma_m}{\tau_m^2} \right] \quad (\text{Ec. 2-45})$$

2.2.1.10 Predicción Basada en el Criterio de Tsai-Hill

Como se expresó en la (Ec. 2-45), Chen obtuvo una expresión ajustada para la resistencia de compuestos con fibras alineadas aleatoriamente. No obstante, existen discontinuidades en la transición de los ángulos usando los 3 modos de rotura de la (Ec. 2-41) a la (Ec. 2-43). Para mejorar las predicciones, Baxter (1992) combinó las 3 ecuaciones con el criterio de Tsai-Hill para el modo de fallo.

$$\left(\frac{\sigma_x}{\sigma_L}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_y}{\sigma_T}\right)^2 - \frac{\sigma_y \sigma_y}{\sigma_L^2} + \left(\frac{\sigma_{xy}}{\tau}\right)^2 = 1 \quad (\text{Ec. 2-46})$$

Donde σ_x es la componente de la tensión paralela a la fibra, σ_y es la componente perpendicular a la fibra y σ_{xy} es la componente de la tensión cortante en un problema bidimensional. El subíndice "L" representa "longitudinal" y el "T" representa "transversal"

La tensión del compuesto se obtiene reemplazando σ_x , σ_y y σ_{xy} en la (Ec. 2-46) con las expresiones de la (Ec. 2-41) a la (Ec. 2-43)

$$\sigma(\theta) = \left[\frac{\cos^4 \theta}{\sigma_L^2} + \left(\frac{1}{\tau^2} + \frac{1}{\sigma_L^2} \right) \sin^2 \theta \cos^2 \theta + \frac{\sin^4 \theta}{\sigma_T^2} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{Ec. 2-47})$$

Se utiliza luego una idea de aproximación considerando un compuesto con fibras aleatorias en un número infinito de láminas orientadas superpuestas. Las láminas están orientadas de 0° a 180° con respecto a la dirección de la aplicación de la carga. La tensión σ_c de un compuesto con fibras aleatoriamente orientadas se puede expresar mediante la (Ec. 2-48).

$$\sigma_c = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \sigma(\theta) d\theta \quad (\text{Ec. 2-48})$$

Donde $\sigma(\theta)$ viene dado por la (Ec. 2-47).

2.2.1.11 Modelo de Hahn para rotura dúctil progresiva

La ecuación de la regla de las mezclas para la resistencia a tracción (Hahn, 1975) se puede expresar como:

$$\bar{X} = \int_0^{\frac{\pi}{2}} h(\theta) X(\theta) d\theta \quad (\text{Ec. 2-49})$$

Donde $X(\theta)$ representa la función de tensión de rotura en términos de θ (ángulo entre la orientación de la fibra y la dirección del esfuerzo aplicado) y $h(\theta)$ es la función de densidad de la fibra orientada.

Para compuestos de fibras aleatoriamente orientadas, las fibras están uniformemente distribuidas, por lo tanto, las relaciones de espesor de las capas unidireccionales son las mismas.

$$h(\theta) = \frac{2}{\pi} \quad (\text{Ec. 2-50})$$

Lo que resulta en la siguiente ecuación para \bar{X} , la tensión del compuesto con fibras aleatorias:

$$\bar{X} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} X(\theta) d\theta \quad (\text{Ec. 2-51})$$

Utilizando el criterio de máxima resistencia de rotura, Hahn desarrolló la expresión:

$$\bar{X} = \frac{2}{\pi} \left[X \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\theta}{\cos^2\theta} + S \int_{\theta_1}^{\theta_2} \frac{d\theta}{\sin\theta \cos\theta} + Y \int_{\theta_1}^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\theta}{\sin^2\theta} \right] \quad (\text{Ec. 2-52})$$

Donde θ_1 y θ_2 son los ángulos de intersección entre varios mecanismos de rotura.

$$\theta_1 = \tan^{-1} \frac{S}{X}, \theta_2 = \tan^{-1} \frac{Y}{S} \quad (\text{Ec. 2-53})$$

X es la resistencia longitudinal en el eje, Y es la resistencia transversal sobre el eje, y S es la resistencia cortante en el eje.

Además, si se define $\alpha = S/Y$ (la relación entre la resistencia cortante y la resistencia transversal), se puede obtener una solución de la integral en la (Ec. 2-54).

$$\frac{\bar{X}}{Y_t} = \begin{cases} \frac{4}{\pi} \alpha \left[1 + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{X}{\alpha^2 Y} \right) \right], \alpha \leq \left(\frac{X}{Y} \right)^{\frac{1}{2}} \\ \frac{4}{\pi} \left(\frac{X}{Y} \right)^{\frac{1}{2}}, \alpha < \left(\frac{X}{Y} \right)^{\frac{1}{2}} \end{cases} \quad (\text{Ec. 2-54})$$

Otra vez, es prácticamente imposible utilizar la (Ec. 2-54) para predecir la resistencia de los compuestos con fibras aleatoriamente orientadas a menos que los datos relevantes experimentales en un compuesto unidireccional estén disponibles.

2.2.1.12 Compuestos discontinuos parcialmente alineados

Kuriger y Alam (2001) desarrollaron una aproximación experimental y teórica para la determinación de la resistencia de compuestos con fibras de refuerzo parcialmente alineadas.

Siguiendo la aproximación de Hahn (1975), se desarrolló una expresión de la resistencia del compuesto en función del ángulo entre la dirección de la fibra y la de la tensión aplicada.

$$\sigma(\theta) = \left[\frac{\cos^4 \theta}{\sigma_L^2} + \left(\frac{1}{\tau_{LT}^2} + \frac{1}{\sigma_L^2} \right) \sin^2 \theta \cos^2 \theta + \frac{\sin^4 \theta}{\sigma_T^2} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{Ec. 2-55})$$

Donde σ_L representa la tensión a tracción longitudinal, σ_T la resistencia a tracción transversal y τ_{LT} la resistencia a cortante del material compuesto.

Se utilizó la técnica de difracción de rayos X para obtener la alineación de las fibras que se describieron mediante una distribución de Gauss. La distribución de gauss $F(\theta)$ que tiene en cuenta la orientación de la fibra se añadió como factor ponderado en la (Ec. 2-52), resultado en la siguiente ecuación de tensión del compuesto a tracción

$$\sigma_c = \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} F(\theta) \sigma(\theta) d\theta \quad (\text{Ec. 2-56})$$

Mediante la experimentación se encontró:

$$F(\theta) = \frac{2,35}{Z\sqrt{2\pi}} e^{-1/2\left(\frac{2,35\theta}{Z}\right)^2} \quad (\text{Ec. 2-57})$$

Donde Z representa la orientación de la fibra a lo largo del eje preferido de las muestras compuestas en diferentes fracciones en volumen, la cual se determina aplicando el mencionado método de difracción de rayos X.

Los resultados teóricos fueron comparados con los valores de compuestos parcialmente alineados de fibra de carbono y polipropileno. Se consiguieron buenos ajustes entre las predicciones y los resultados experimentales (Hahn, 1975).

2.2.1.13 Optimización de Facca et al.

Facca et al. (2007) estudiaron el comportamiento de compuestos de polietileno con distintos tipos de fibra: fibra de vidrio, serrín de madera de roble a 20 mesh (Hardwood A) y con 40 mesh (Hardwood B), cáñamo y cáscara de arroz, predecendo las propiedades con el método de Halpin-Tsai. Se determinó una mejora de la sección transversal para las fibras rectangulares utilizando un radio equivalente según

$$Req = \sqrt{\frac{WT}{\pi}} \quad (\text{Ec. 2-58})$$

Donde W es el ancho, T es el alto de la sección rectangular. Este radio equivalente se usó para aplicarla a la ecuación donde interviene el diámetro.

Se concluyó que era preciso evolucionar los modelos para tener en cuenta la fracción volumétrica de las fibras, su pared celular y su contenido en humedad. Como se puede comprobar en la Tabla 2-5 (tabla 8 del artículo de Facca et al. (2007)), las predicciones para la fibra de vidrio se pueden considerar más o menos válidas, tienen mayores grados de error para distintos tipos de fibras naturales.

Tabla 2-5: fuente: tabla 8 del artículo de Facca et al. (2007).

Table 8
Comparing the performance of the various micromechanical models by using the sum of errors squared criterion

Micromechanical model	Fibre type					Total error
	E-glass	Hardwood A	Hardwood B	Hemp	Rice hulls	
Rule of mixtures	331.1	200.1	222.5	1397.8	117.1	2268.6
Inverse rule of mixtures	234.9	12.3	16.2	55.3	2.8	321.5
Halpin-Tsai	8.41	22.1	95.0	80.4	67.9	273.81
Nairn's shear-lag (Eq. (8) with/without Eq. (18))	228.0	54.5	101.6	1140.9	42.5	1567.5
Mendels et al. (Eqs. (10) or (14))	252.7	112.5	184.5	1189.2	98.4	1837.3

2.2.1.14 Modelo de Virk para secciones de fibra no circulares

Virk et al. (2012) advirtieron recientemente que las fibras de yute no eran de sección transversal circular y propusieron una modificación para la ecuación de la regla de las mezclas aplicando un factor k que correlacionó las áreas reales encontradas en el compuesto de yute y resina epoxi en un proceso de fabricación de probetas mediante termo compresión.

$$E_c = k\chi_1\chi_2E_fV_f + E_mV_m \quad (\text{Ec. 2-59})$$

$$\sigma_{cu} = k\chi_3\chi_4V_f\sigma_{fu} + \sigma_{mu}V_m \quad (\text{Ec. 2-60})$$

El factor k en el caso se determinó experimentalmente en 1,42. Ello implicó un factor de un 42% más de área real respecto el área aparente de las fibras consideradas cilíndricas. El método usado para calcular el área real fue microscopía. Se tomaron múltiples secciones de las fibras y se representaron estadísticamente, para obtener al final una constante de variación respecto al modelo cilíndrico.

2.2.2 ANÁLISIS MICROMECAÍNICO: MODELO DE KELLY TYSON Y SOLUCIÓN DE BOWYER-BADER

Algunos autores recientes como Pickering (2007; 2011) y Thomason (1996; 2001; 2007), han aplicado la teoría de Kelly-Tyson (1966) para la modelización del compuesto a nivel estructural tanto a compuestos con fibra de vidrio, como a compuestos con fibras naturales.

En la presente tesis se siguió este mismo criterio por lo que se tomó como punto de partida la ecuación de Kelly-Tyson modificada con la resolución propuesta por Bowyer-Bader (1972) para modelizar las propiedades mecánicas.

2.2.2.1 Modelización de la resistencia a tracción

En materiales compuestos con refuerzos de fibras cortas, la resistencia a tracción se puede obtener a partir de la regla de las mezclas modificada - mROM de ahora en adelante - (Hull & Clyne, 1996)

$$\sigma_t^c = f_c \cdot \sigma_t^F V^F + \sigma_t^{m*} \cdot (1 - V^F) \quad (\text{Ec. 2-61})$$

Donde σ_t^c y σ_t^F son las resistencia máxima a tracción del compuesto y del refuerzo, respectivamente, y σ_t^{m*} es el esfuerzo de la matriz correspondiente a la deformación de rotura del material compuesto. V^F es la fracción en volumen del refuerzo y f_c es el factor de acoplamiento. Comparando esta ecuación con la mROM (Ec. 2-34, pág. 40), f_c se puede expresar como el producto del factor de orientación de fibra (χ_1) y el factor de longitud de fibra e interfase fibra-matriz (χ_2), es decir: $f_c = \chi_1 \chi_2$.

El factor de compatibilidad da cuenta de la eficacia del refuerzo en el seno del material compuesto. Valores próximos a la unidad corresponden a la máxima capacidad de refuerzo (Fu & Lauke, 1996).

En materiales compuestos reforzados con fibras cortas (como es el caso de las fibras de pasta mecánica de muela) es muy difícil, sino imposible, determinar la resistencia intrínseca de éstas debido a su reducida longitud del orden de cientos de micras. Este problema se traduce en la difícil aplicación directa de la regla de las mezclas, ya que tanto el factor de acoplamiento como la resistencia de la fibra son parámetros desconocidos.

Bowyer y Bader (1972) propusieron una solución al problema anterior, que posteriormente fue revisada por Thomason (2002). El método de análisis está basado en el

modelo desarrollado por Kelly y Tyson (1966) para la predicción de la resistencia (σ_{uc}) de un material compuesto reforzado con fibras discontinuas y alineadas. Este modelo se puede simplificar como:

$$\sigma_{uc} = \eta_0(X + Y) + Z \quad (\text{Ec. 2-62})$$

Donde Z es la contribución de la matriz, X es la contribución de las fibras “subcríticas”, e Y es la contribución de las fibras “supercríticas”, η_0 es el coeficiente de corrección de la orientación de las fibras. En referencia a una longitud crítica de fibra definida por:

$$L_c = \frac{\sigma_{uf} D}{2 \tau} \quad (\text{Ec. 2-63})$$

Donde σ_{uf} es la resistencia de la fibra, D es el diámetro medio y τ es la resistencia interfacial fibra-matriz (IFSS).

Como en todo modelo, se deben tener presentes las suposiciones que nos permiten llegar hasta él y que forman el marco de trabajo para su cálculo:

- La transferencia de esfuerzos a través de la interfase aumenta linealmente desde los extremos de la fibra hasta un valor máximo en el centro de ésta.
- No se produce desunión entre la fibra y la matriz.
- Se debe aplicar un coeficiente de corrección η_0 para tener en cuenta las fibras que no están orientadas en dirección de la carga.
- El factor η_0 es independiente de la deformación e igual para cualquier longitud de fibra.
- Las propiedades de la matriz del material compuesto son las mismas que las del plástico no reforzado.
- Se conoce el módulo intrínseco de la fibra (que puede diferir de los valores encontrados en la bibliografía o incluso de las medidas realizadas en las fibras utilizadas para producir las probetas).
- τ es independiente del ángulo en el que se aplica la carga.
- El diámetro de las fibras es único (monodisperso).
- Las curvas esfuerzo-deformación tanto de la fibra como de la matriz son lineales.

El modelo de Kelly-Tyson considera que todas las fibras están alineadas en la dirección en la que se aplica la carga, de forma que la ecuación no se puede integrar para

dar un factor que tenga en cuenta la compleja orientación de fibra en la mayoría de los compuestos termoplásticos. Una solución habitual a este problema es ajustar los datos experimentales utilizando un factor de orientación numérico (η_0).

Bowyer y Bader (1972) extendieron el concepto original de Kelly-Tyson para modelizar una curva esfuerzo-deformación de un material compuesto antes de la rotura. La base de su argumento fue que para cualquier valor de la deformación (ε_c) existe una longitud crítica de fibra definida mediante la (Ec. 2-63). El esfuerzo del material compuesto para cualquier valor de deformación viene dado por la (Ec. 2-64).

$$\sigma_c = \eta_0 \left(\sum_i \left[\frac{\tau L_i V_i}{D} \right] + \sum_j \left[E_f \varepsilon_c V_j \left(1 - \frac{E_f \varepsilon_c D}{4\tau L_j} \right) \right] + (1 - V_f) E_m \varepsilon_c \right) \quad (\text{Ec. 2-64})$$

Aunque η_0 y τ generalmente no son conocidos, los valores para estos factores se pueden obtener a partir de la curva esfuerzo-deformación del material compuesto seleccionando dos valores de esfuerzo (σ_1 y σ_2) a dos deformaciones diferentes (ε_1 y ε_2), (Fig. 2-9).

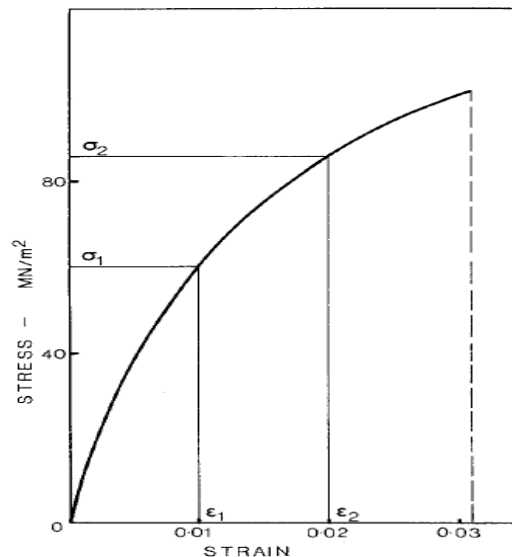


Fig. 2-9: Curva típica esfuerzo-deformación de un material compuesto (Bowyer & Bader, 1972).

Bowyer y Bader calcularon la contribución de la matriz "Z" a partir de la determinación del módulo elástico de la matriz. El valor "Z" se utiliza para calcular la relación R de la contribución de la fibra para las dos deformaciones estudiadas:

$$R = \frac{\sigma_1 - Z_1}{\sigma_2 - Z_2} \qquad R^* = \frac{X_1 + Y_1}{X_2 + Y_2} \qquad (\text{Ec. 2-65})$$

Se utiliza la ecuación con un valor propuesto de τ para calcular la relación R^* , el valor teórico de R . En este punto las relaciones R y R^* son independientes de η_0 . Se ajusta entonces el valor de τ hasta que $R^* = R$, y este valor es utilizado en la (Ec. 2-64) para obtener el valor de η_0 (que se supone el mismo para los dos valores de deformación).

Este método presenta un enorme atractivo debido a que utiliza datos que se pueden obtener de forma relativamente sencilla a partir de ensayos mecánicos estándar de materiales compuestos y sólo requiere una determinación extra de la distribución de longitudes de fibra, herramienta por otro lado habitual cuando se trabaja con materiales compuestos con fibras discontinuas. En el momento de la publicación del trabajo original de Bowyer y Bader, este método era algo tedioso debido a la limitada velocidad de cálculo de las computadoras disponibles, sin embargo, actualmente, las ecuaciones mostradas anteriormente se pueden resolver fácilmente en cualquier hoja de cálculo, de forma que τ y η_0 se pueden obtener en poco tiempo (Franco-Marquès et al., 2011).

En el análisis original, se suponía que la contribución de la matriz al esfuerzo se podía determinar a partir de la rigidez de la matriz y de la deformación del material compuesto. Sin embargo, la curva esfuerzo-deformación de la mayoría de termoplásticos no es lineal, incluso a pequeñas deformaciones (Hull & Clyne, 1996). Se puede aumentar la precisión de este análisis midiendo el esfuerzo real de la matriz para los valores de deformación elegidos o, de forma más práctica, ajustando la curva esfuerzo deformación a un polinomio (López et al., 2012).

2.2.2.2 Modelización del Módulo de elasticidad

La regla de las mezclas (ROM) también puede ser utilizada para la estimación del módulo de elasticidad en materiales compuestos unidireccionales. Este método se ha utilizado con éxito en materiales compuestos con fibras sintéticas unidireccionales. La representación estándar de la regla de las mezclas aplicada al módulo es la siguiente:

$$E_C = V_f E_f + (1 - V_f) E_m \qquad \text{modelo en paralelo} \qquad (\text{Ec. 2-66})$$

$$E_c = \frac{1}{\frac{V_f}{E_f} + \frac{(1-V_f)}{E_m}} \quad \text{modelo en serie} \quad (\text{Ec. 2-67})$$

Donde E_c es el módulo elástico del material compuesto, V_f es la fracción en volumen de fibra, E_f es el módulo elástico de las fibras, y E_m es el módulo elástico de la matriz.

Al igual que para la resistencia a tracción, se utiliza la mROM para materiales compuestos con fibras orientadas al azar:

$$E_c = \eta V_f E_f + (1-V_f) E_m \quad (\text{Ec. 2-68})$$

La anterior expresión introduce el factor de eficacia η que tiene en cuenta la disminución del rendimiento de las fibras debido a su orientación y longitud.

Hirsch (1962) desarrolló un modelo para la predicción del módulo elástico de los materiales compuestos que se basa en una combinación ponderada de los modelos la ROM en serie y paralelo. La ecuación de Hirsch puede expresarse como:

$$E_c = \beta [V_f E_f + (1-V_f) E_m] + (1-\beta) \left[\frac{1}{\frac{V_f}{E_f} + \frac{(1-V_f)}{E_m}} \right] \quad (\text{Ec. 2-69})$$

Donde β es un coeficiente empírico. Se supone que el factor que controla β es principalmente la orientación de las fibras, con un rango de 0 (aleatoriamente orientadas) a 1 (totalmente orientadas), aunque también intervienen otros factores como la longitud de fibra y la amplificación de los esfuerzos en los extremos del refuerzo.

2.2.2.3 Deducción teórica de la longitud crítica de las fibras (L_c^f)

Para un material compuesto reforzado con fibras uniformemente repartidas y alineadas de forma que su longitud se encuentra paralela a la dirección de las fuerzas (Fig. 2-10), el material compuesto ofrece las condiciones óptimas de transmisión de esfuerzos bajo carga longitudinal. Y teniendo en cuenta que la fibra es un cilindro perfecto orientado.

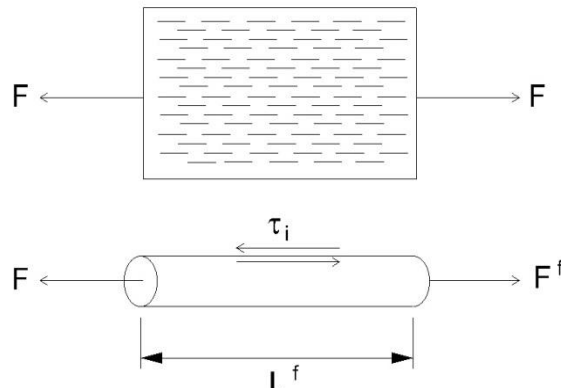


Fig. 2-10: Material compuesto con las fibras orientadas uniaxialmente (Hull & Clyne, 1996).

Considerando la fibra de la Fig. 2-10 las fuerzas que actúan sobre ella son:

$$F_i = \frac{\tau_i \cdot \pi \cdot d^f \cdot L^f}{2} \quad (\text{Ec. 2-70})$$

$$F^f = \frac{\sigma_t^f \cdot \pi \cdot d^f{}^2}{4} \quad (\text{Ec. 2-71})$$

Donde F_i es la fuerza transmitida por la matriz en la interfase y F^f es la fuerza soportada por la fibra.

En condiciones de equilibrio, la fuerza soportada por la fibra en la zona de transferencia es igual a la carga de corte en la zona de interfase.

$$F_i = F^f \quad (\text{Ec. 2-72})$$

$$\frac{\tau_i \cdot \pi \cdot d^f \cdot L_c^f}{2} = \frac{\sigma_t^f \cdot \pi \cdot d^f{}^2}{4} \quad (\text{Ec. 2-73})$$

En este caso la L_f se convierte en la longitud crítica (L_c^f). En la zona de inicio de rotura del material compuesto, los elementos que mantienen unida la matriz son las fibras de refuerzo. Si la longitud de las fibras es lo suficientemente larga para permanecer unida a las dos zonas de la matriz separada por la grieta microscópica donde se inicia la rotura, el

compuesto podrá soportar la carga. Por otro lado, si la longitud de la fibra no permite el suficiente anclaje en las paredes de la fibra, ésta acabará arrancada. El concepto de la longitud crítica está relacionada con este fenómeno y se define como la mínima longitud que puede tener la fibra a partir de la cual no tiene suficiente anclaje en la matriz, y ante esfuerzos pequeños se arrancará (Rösler, Harders, & Bäker, 2007).

La longitud crítica de la fibra está relacionada con su diámetro; para una misma longitud de fibra, cuanto mayor sea su diámetro, más superficie de contacto ofrece y mayor es la posibilidad de anclaje que puede ofrecer a la matriz ante el esfuerzo de tracción, y consecuentemente, mayor será su longitud crítica.

$$L_c^f = \frac{\sigma_f \cdot d^f}{2 \cdot \tau_i} \quad (\text{Ec. 2-74})$$

Según los criterios del modelo de Kelly-Tyson, se asume que no se produce rotura de enlaces entre matriz y fibra, no hay vacíos presentes en el compuesto y las propiedades de la matriz dentro del compuesto son iguales que las de la matriz sin reforzar. También considera que los esfuerzos experimentados por las fibras sobre la carga axial son despreciables al final de la fibra, y crecen significativamente a través de su longitud hasta el centro de la fibra, llegando a un altiplano cuando la distancia es $L_c^f/2$.

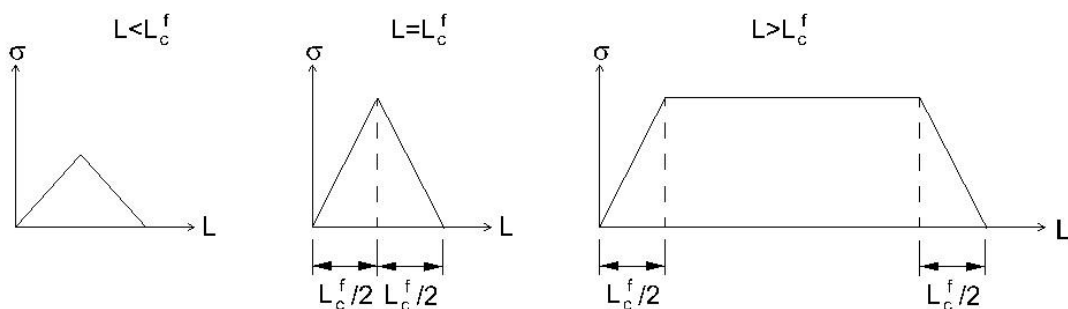


Fig. 2-11: Representación de los esfuerzos sobre la fibra en función de su longitud (Kelly & Tyson, 1966).

Tal como se observa en la Fig. 2-11, las fibras con una longitud por debajo de la crítica no puede estar plenamente bajo carga, al contrario de las fibras de longitud igual o superior a L_c^f . Una fibra con de longitud subcrítica ($L < L_c^f$) no realiza una contribución significativa a la carga del compuesto, pues será desprendida de la matriz antes que ella pueda dar la máxima carga. Una fibra con longitud igual a la crítica puede transmitir la máxima fuerza, pero sólo en un punto muy pequeño de la parte central, y una fibra supercrítica ($L > L_c^f$) tiene proporcionalmente una longitud de fibra mayor que puede transmitir la máxima carga, y contribuye mejor que una fibra con longitud crítica.

3-OBJETIVOS

3 OBJETIVOS

El objetivo principal de la tesis es el análisis y modelización del comportamiento mecánico a tracción de materiales compuestos de polietileno de alta densidad (HDPE) reforzados con fibras cortas procedentes de una planta anual de sisal, obtenidos por inyección. Como referencia comparativa se estudiarán materiales compuestos de HDPE reforzados con fibra corta de vidrio E.

La modelización del comportamiento de los materiales compuestos se llevará a cabo a partir del modelo de Kelly-Tyson, que incluye los factores siguientes: factor de orientación de fibra y el factor de longitud e interfase; sumamente importantes en los materiales compuestos con fibras naturales. La resolución de la ecuación del modelo de Kelly-Tyson se realiza mediante la metodología de Bowyer-Bader.

Para la consecución del objetivo principal, se definen los siguientes objetivos secundarios:

- Preparación y caracterización a tracción de materiales compuestos de HDPE reforzados con filamentos naturales de sisal. Asimismo, preparación de compuestos de HDPE reforzados con fibras de vidrio.
- Evaluación de la orientación de las fibras de sisal en el interior de los materiales compuestos.
- Estudio morfológico de las fibras de refuerzo, tanto sisal como fibra de vidrio.
- Utilización de la teoría fractal de Mandelbrot para modelizar la geometría superficial de las fibras.
- Generalización de la ecuación de Kelly-Tyson a geometrías de fibra con sección no circular.

4-MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

4 MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

4.1 INTRODUCCIÓN

La realización de la parte práctica y experimental de este proyecto se llevó a cabo en los laboratorios de Ingeniería Papelera y Materiales Polímeros (grupo de investigación LEPAMAP) del Departamento de Ingeniería Química, Agraria y Tecnología Agroalimentaria (EQATA) de la Universitat de Girona; pero sobre todo, la mayor parte de este estudio se ha ejecutado en el Parque Científico y Tecnológico de la Universitat de Girona, donde el grupo dispone de un laboratorio equipado con todos los aparatos y maquinaria necesarios para poder realizar de investigación. También se han utilizado equipos de los laboratorios de instrumentación e investigación que están ubicados en la Escuela Politécnica Superior.

En el presente trabajo se prepararon materiales compuestos de HDPE reforzado con la fibra natural de sisal y con la fibra de vidrio, cada uno con un porcentaje en peso apto para la inyección. Se han evaluado las propiedades con y sin la presencia de agente de acoplamiento MAPE.

En la Tabla 4-1 se muestra la normativa utilizada y consultada para la realización de las pruebas mecánicas y para el moldeo por inyección de las piezas de este proyecto.

Tabla 4-1: Normativa aplicada en los ensayos a tracción y flexión.

Descripción	Norma
Ensayo a tracción	ISO 527
Ensayo a flexión. Método de tres puntos de apoyo	ISO 178
Molde de inyección	ASTM D-647
Tolerancia en las dimensiones de probetas para moldeo por inyección	AFNOR NF T 58-000; DIN 16901

4.2 MATERIALES

Para la formulación de los materiales compuestos, primero se describen los tipos de compuestos fabricados y a continuación las materias primas.

4.2.1 FORMULACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS

Se formularon materiales compuestos con polietileno de alta densidad (HDPE). En las formulaciones que se ha utilizado sisal como refuerzo, se mantuvo el porcentaje de fibra en un 40% en peso y se varió el porcentaje de agente de acoplamiento entre 0, 2, 4 y el 6% en peso.

El material compuesto HDPE con fibra de vidrio E, se ha formuló al 20% en peso, con un 4% de agente de acoplamiento.

Tabla 4-2: Formulación de los materiales utilizados en el compuesto.

Nombre del compuesto	Matriz	refuerzo	Cantidad refuerzo (%)	AA*	Cantida d AA (%)
HDPE40FSI0M	HDPE Rigidex HD5226EA	Fibra de sisal	40	FUSABOND E MB100D	0
HDPE40FSI2M	HDPE Rigidex HD5226EA	Fibra de sisal	40	USABOND E MB100D	2
HDPE40FSI4M	HDPE Rigidex HD5226EA	Fibra de sisal	40	FUSABOND E MB100D	4
HDPE40FSI6M	HDPE Rigidex HD5226EA	Fibra de sisal	40	USABOND E MB100D	6
HDPE20FV4M	HDPE Rigidex HD5226EA	Fibra de vidrio E	20	USABOND E MB100D	4

* AA: agente de acoplamiento

4.2.1.1 Parámetros de proceso del compuesto HDPE con fibra de vidrio

En la Fig. 4-1, se reflejan el proceso de producción de las probetas y los parámetros para cada proceso.

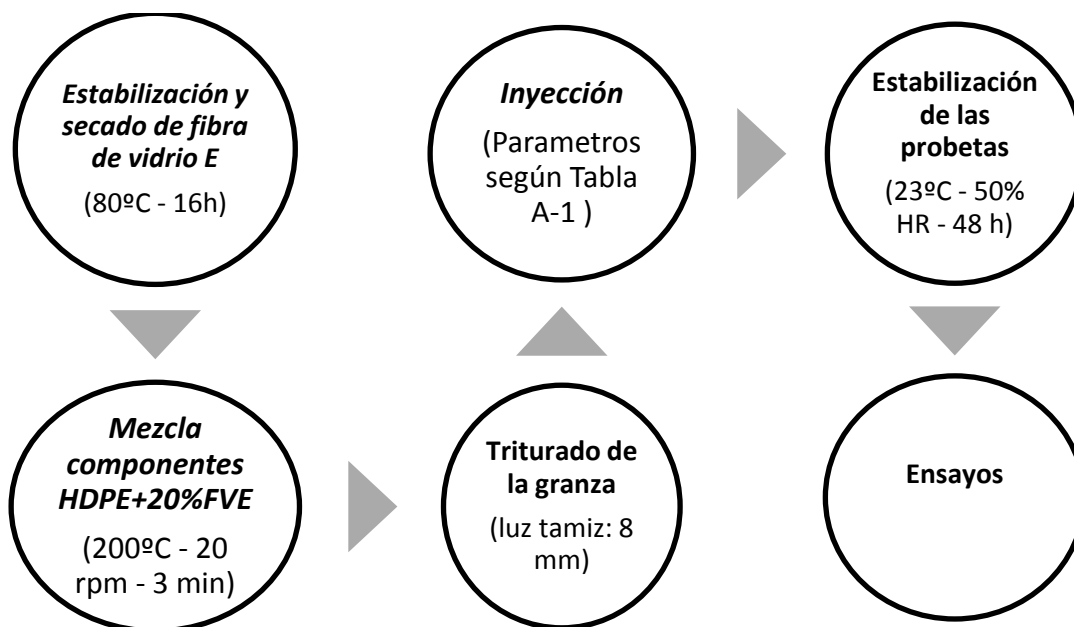


Fig. 4-1: Diagrama de flujo del procesado del compuesto HDPE20FV.

La Tabla 4-3 muestra los parámetros de inyección utilizados. En el diagrama de temperaturas de la Fig. 4-2 se muestra la evolución de temperaturas a lo largo del husillo.

Tabla 4-3: Parámetros de procesado del compuesto HDPE con fibra de Vidrio E.

Parámetro	Unidad	Valor
Paso P1 a P2	%	52
1ª presión	kg/cm ²	125
2ª presión	kg/cm ²	25
Decompresión material	s	78
Carga de material	s	57
Tiempo inyección	s	10
Tiempo de carga	s	9,9
Tiempo de enfriamiento	s	15
Tiempo molde abierto	s	1,5

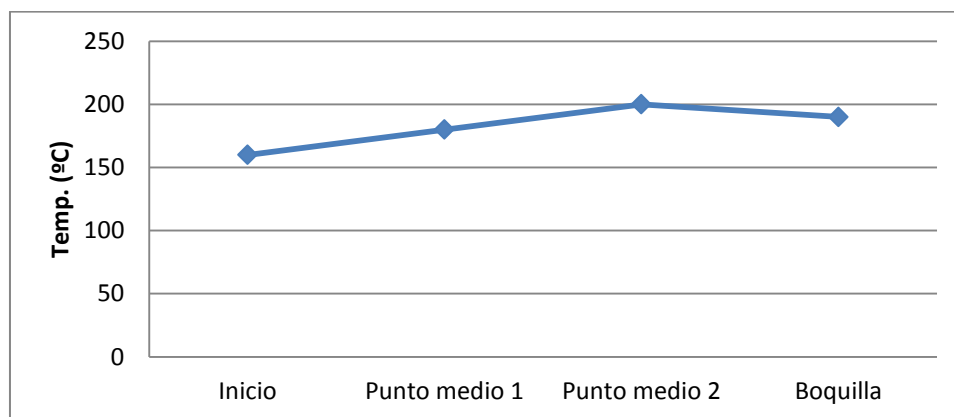


Fig. 4-2: Diagrama de temperaturas de inyección compuesto HDPE20FV.

4.2.1.2 Parámetros de proceso del compuesto HDPE con fibras de sisal

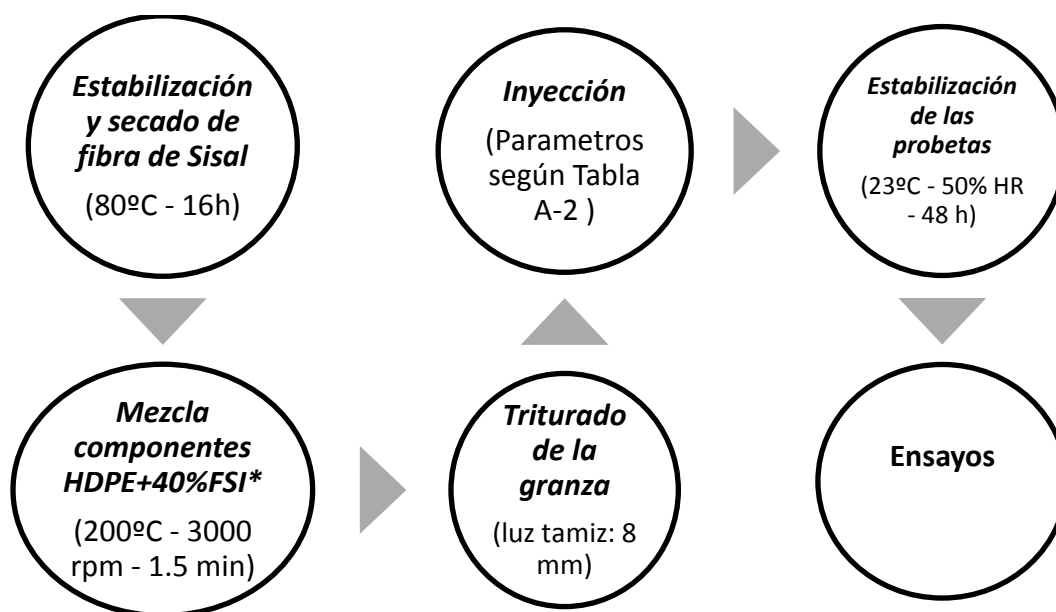


Fig. 4-3: Diagrama de flujo del procesado del compuesto HDPE40S.

* Mezclado con equipo Gelimat.

La Tabla 4-4 muestra los parámetros de inyección utilizados. En el diagrama de temperaturas de la Fig. 4-4 se muestra la evolución de temperaturas a lo largo del husillo. En todas las mezclas con diferentes cantidades de MAPE se utilizaron los mismos parámetros de inyección.

Tabla 4-4: Parámetros de procesado del compuesto HDPE con 40% de FSI.

Parámetro	Unidad	Valor
Paso P1 a P2	%	52
1ª presión	kg/cm ²	125
2ª presión	kg/cm ²	25
Decompresión material	s	78
Carga de material	s	57
Tiempo inyección	s	10
Tiempo de carga	s	9,9
Tiempo de enfriamiento	s	15
Tiempo molde abierto	s	1,5

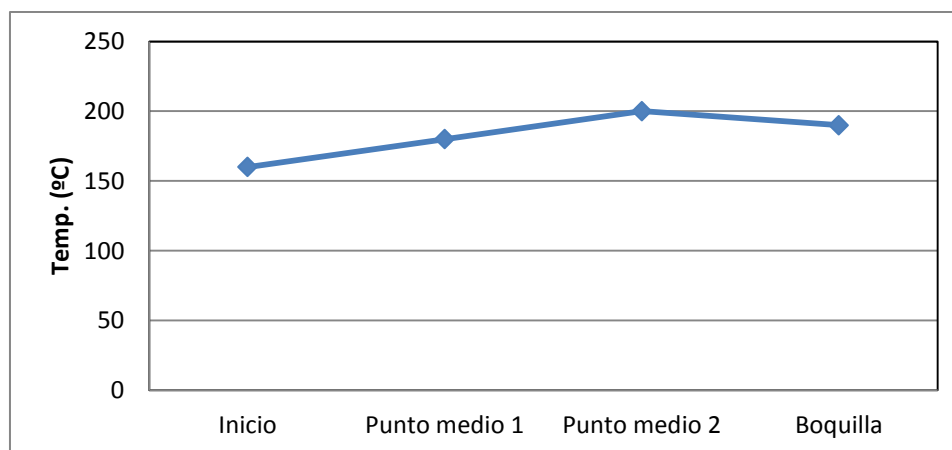


Fig. 4-4: Diagrama de temperaturas de inyección de HDPE40FSI.

4.2.2 Polietileno de alta densidad (HDPE)

La matriz polimérica utilizada para la preparación de los diferentes compuestos ha sido polietileno de alta densidad (HDPE), Rigidex HD5226EA, producida por la empresa INEOS. Es un copolímero de alta fluidez especial para aplicaciones de moldeo por inyección. Presenta una distribución muy estrecha de pesos moleculares, calidad que favorece la estabilidad dimensional y la resistencia al impacto. Se presenta en forma de granza de un tamaño de 5 a 6 mm en sacos de 25 kg y tiene un color blanco semitransparente. Se observa la imagen de la granza de polietileno de alta densidad en la Fig. 4-5, parte izquierda.

4.2.3 Polietileno modificado con anhídrido maleico (MAPE)

El polietileno modificado con anhídrido maleico (MAPE) Fusabond E MB100D de DuPont es un polietileno químicamente modificado que se utiliza para mejorar el grado de compatibilidad entre la matriz termoplástica (apolar) y la fibra de refuerzo (polar), y poder así establecer una buena unión entre las dos fases. Se obtiene a partir de polietileno y anhídrido maléico. Por un lado (anhídrido) interacciona con la superficie hidrófila de las fibras formando enlaces mediante puentes de hidrógeno, y por el otro, mediante el desarrollo de la cadena molecular del propio agente de acoplamiento con las cadenas de polietileno de la matriz. Es un material semitransparente tirando a amarillento y se presenta con granza de 4 a 5 mm en sacos de 10 kg.

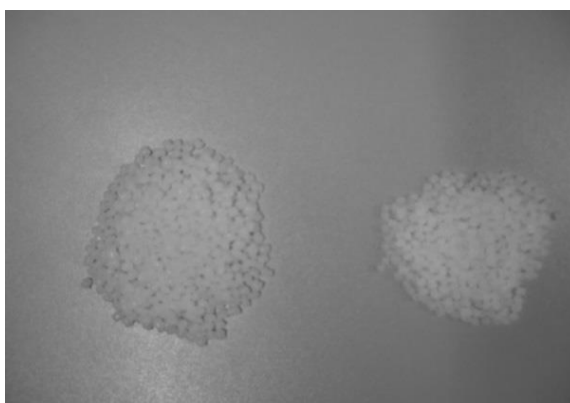


Fig. 4-5: Granza de polietileno de alta densidad (Izq.) y HDPE modificado con anhídrido maleico -MAPE- (Der.).

4.2.4 FIBRAS DE REFUERZO

4.2.4.1 Fibra de sisal

Las fibras de sisal utilizadas provienen de la empresa Celulosas de Levante, SA (Tortosa) y sus propiedades generales se muestran en la Tabla 2-2, de la pág. 29.

4.2.4.2 Fibra de vidrio tipo E

La fibra de vidrio estudiada proviene del proveedor **Vetrotex** (Chambery Cedex, Francia) y fue suministrada por Maben S.L (Banyoles).

La fabricación con filamento del tipo E se caracteriza por sus elevadas propiedades mecánicas a tracción y flexión y representa el 90% de refuerzo para compuestos.

En referencia a su composición química, la fibra inorgánica de vidrio está compuesta de 53-54% SiO₂, 14-15,5% Al₂O₃, 20-24% CaO, MgO y 6,5-9% B₂O₃, y escaso contenido en álcalis. Este tipo posee buenas propiedades dieléctricas, y excelentes propiedades frente al fuego. El vidrio tipo E tiene un peso específico de 2,6 g/cm³.

En la Tabla 4-5 se muestran las propiedades concretas de la fibra de vidrio utilizada.

Tabla 4-5: Propiedades de la fibra de vidrio E (FVE).

Propiedad	Valor
Resistencia a tracción	3,4 - 3,5 MPa
Módulo elástico a tracción	72 – 73 MPa
Alargamiento a rotura	3,3 – 4,8 %
Densidad	2,6 g/cm ³

4.3 MÉTODOS Y EQUIPOS PARA PRODUCCIÓN DE COMPUESTOS

En este apartado se describen los equipos que se han utilizado para la realización de la parte experimental. Se enumeran los equipos de laboratorio utilizados para la preparación tanto de las fibras de sisal como de vidrio, así como aquellos que se han utilizado para la transformación de los materiales en compuestos, y los equipos utilizados para la caracterización de las propiedades de los materiales.

4.3.1 GUILLOTINA

Antes de cortar definitivamente las fibras en el molino de cuchillas (en el caso del sisal las fibras pueden llegar a medir unos 2 m) se hace un corte previo para evitar que ésta se bloquee. Se utiliza una guillotina manual de Metrotec que deja las fibras con una longitud de unos 20 a unos 50mm de longitud y las dispersa unas de otras. La guillotina se muestra en la Fig. 4-6.

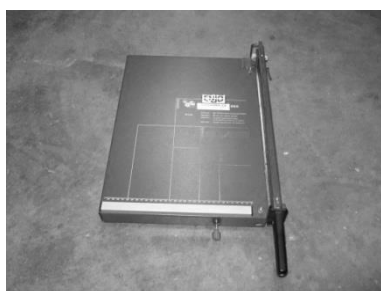


Fig. 4-6: Guillotina para realizar el primer corte en la fibra de sisal.

4.3.2 MOLINO DE CUCHILLAS

El molino de cuchillas (Fig. 4-7) se ha utilizado para hacer el segundo corte y definitivo del refuerzo de sisal. Su función principal es reducir el tamaño de los refuerzos (gracias a las cuchillas cortantes) e individualizarlos (gracias al tamiz) para obtener una

mejor homogeneización al hacer la mezcla con el polietileno de alta densidad. El molino ha sido fabricado por AGRIMSA, empresa ubicada en Sant Adrià del Besos (Barcelona).

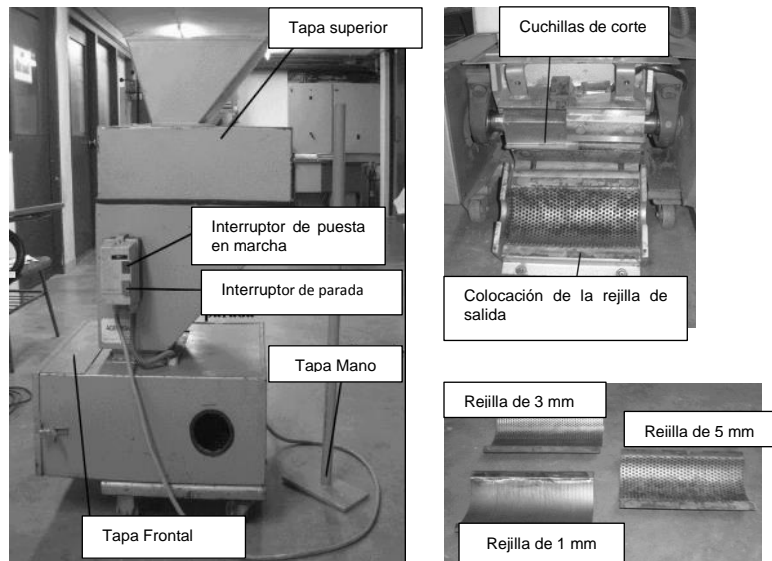


Fig. 4-7: Molino de cuchillas AGRIMSA.

En la parte superior del molino hay un embudo de entrada de material que a su vez proporcionan seguridad al usuario. La alimentación se hace de forma manual. En la parte inferior de la máquina hay un eje transversal donde se disponen unas cuchillas cortantes de forma axial. A continuación se coloca los tamices de paso de luz variable (Fig. 4-7) que regulan el tamaño del material de salida. Este último elemento es intercambiable de forma que se puede variar el paso de material a través de él. Para este trabajo se han utilizado únicamente de dos pasos para obtener fibras de sisal de aproximadamente 1 mm de largo.

4.3.3 ESTUFA

Se sitúa con anterioridad a los procesos de conformado y moldeo por inyección. La etapa de secado es muy importante para eliminar la humedad que puedan contener los refuerzos y los materiales compuestos. Las fibras normalmente residen en la estufa durante unas 24 horas a 80 °C, pero dependiendo del grado de humedad a extraer el tiempo de residencia puede ser más o menos elevado.



Fig. 4-8: Estufa Dycometal.

La estufa de aire de circulación forzada es de Dycometal (modelo AFA 288) y consta de un circuito de aire cerrado que garantiza estabilidad y uniformidad de temperatura en todo el compartimento. Permite un rango de temperaturas entre el ambiente y los 250 ° C.

4.3.4 MEZCLADORA TERMOCINÉTICA GELIMAT

El equipo utilizado es un mezclador termo-cinético que pertenece a la familia de los mezcladores internos, muy utilizados para la obtención de materiales compuestos de matriz termoplástica reforzados con fibras.

La principal diferencia del mezclador termo-cinético respecto a los otros mezcladores internos es que trabaja a un número de revoluciones mucho más elevado - 3000 rpm como máximo - que los otros mezcladores internos tradicionales. La principal ventaja es que permite conseguir una óptima dispersión del refuerzo en cortos periodos de tiempo, algo muy favorable porque se produce una menor degradación térmica del material compuesto durante el procesamiento y esto se aprecia claramente en la medida de las propiedades finales del material (Mutjé et al., 2006).

Este mezclador tiene una cámara cilíndrica de 1 litro de capacidad y un único rotor con cuatro paletas mezcladoras. Es un proceso de mezcla discontinuo. Los componentes de HDPE y las fibras de refuerzo se introducen manualmente mediante una compuerta accionada hidráulicamente situada en la parte superior de la cámara de mezcla y el material compuesto se descarga por una puerta inferior. El tiempo de mezcla es variable según el compuesto estudiado pero suele estar entre un minuto y minuto y medio. El mezclador dispone de un control automático que permite variar la velocidad de giro de las paletas de forma continua, y, la descarga del material compuesto se puede fijar en función del tiempo, de la potencia consumida, y / o de la temperatura de mezcla (a lo largo de nuestro trabajo la descarga se ha llevado a cabo en función de la temperatura).

La elevada velocidad de giro de las paletas genera una gran velocidad tangencial, que da una fuerte aceleración al material a mezclar. El material genera una capa anular turbulenta a lo largo de la pared interior de la cámara de mezcla, que somete al polímero y a las fibras a unos grandes esfuerzos de cizalla, que generan una elevadísima fricción en el material suficiente para fundir el polímero (plastificación). Además, la fricción con las paredes de la cámara produce remolinos muy intensos que permiten una dispersión de las fibras totalmente homogénea con la matriz polimérica.

En la figura Fig. 4-9 se puede observar el mezclador termocinético utilizado, de la marca GELIMAT.



Fig. 4-9: Mecanismo de mezcla en un mezclador termocinético y segundo plano la unidad de control.

4.3.5 MOLINO DE CUCHILLAS 2

Este es un segundo molino de cuchillas que se utiliza para la obtención de la granza una vez el material compuesto ha salido de la mezcladora. La trituration se consigue mediante tres cuchillas repartidas sobre el diámetro del rotor y cuatro regletas de corte repartidas por el interior de la carcasa. El motor es de corriente alterna y gira a 1690 rpm a 60Hz. Tiene una potencia nominal de 1500 W. La alimentación es manual, por ello y para que las cuchillas no queden varadas con las regatas de la pared interior, el material que se introduce no puede sobrepasar los 6-7 cm de diámetro. Finalmente, el material granulado se recoge con una cubeta situada en la parte inferior del aparato y ya está listo para inyectar. El molino RESTH de la Fig. 4-10 fue el utilizado.



Fig. 4-10: Molino de cuchillas para granza.

4.3.6 MELT FLOW QUICK INDEX (MFQI)

El MFQI es de CEAST SPA, situado en Planezza (ITALIA), modelo P / N 7021.000. Es un equipo que sirve para la determinación del índice de fluidez, en materia prima, de materiales termoplásticos en granza de acuerdo con la norma ASTM D 1238 método A. Está formado por: una estructura metálica en la que se encuentran un horno para el calentamiento del material a ensayar, la caja eléctrica y el control automático de la temperatura del horno. Se dispone de diferentes pesos para realizar el ensayo. Se utilizan distintas unidades de peso según va disminuyendo la fluidez de la materia prima. En nuestro caso se ha utilizado el peso de 10 kilogramos debido a que los materiales compuestos tienen un índice de fluidez bajo. En la Tabla 4-6 se muestran las características técnicas y en la Fig. 4-11 una ilustración del aparato concreto.

Tabla 4-6: Características técnicas del Melt Flow Quick Index (MFQI)

Parámetro	valor
Dimensiones exteriores (ancho x largo x alto)	360 x 320 x 450 mm
Peso total	26 kg (sin pesos extras)
Suministro eléctrico	Voltaje 230 V - 50/60 Hz monofásico
Potencia total instalada	800 W
Rango de temperaturas del horno	30 a 400 ° C
Resolución de la temperatura	+/- 0,1 ° C
Estabilidad de la temperatura en la matriz	+/- 0,2 ° C (10 mm por encima de la boquilla)
2 Termoresistencias	PT100 a 0 ° C
Sistema de calentamiento	Control automático mediante dos termorreguladores PID independientes



Fig. 4-11: Aparato de medición de la viscosidad MFQI.

4.3.7 INYECTORA DE PLÁSTICOS MATEO & SOLÉ

A partir de granza del material compuesto deseado se obtienen las diferentes probetas por los ensayos de tracción, flexión y resistencia al impacto utilizando la máquina de inyección situada en el Parque Científico y Tecnológico de la UdG.

Se trata de una máquina de inyección de plástico Modelo METEOR-40 (Fig. 4-12) suministrada por la empresa CONSTRUCCIONES MATEO & SOLÉ, SA (Barcelona).



Fig. 4-12: Máquina de inyección de plástico METEOR-40.

Los datos referentes a las características técnicas facilitadas por el fabricante aparecen en la Tabla 4-7.

Tabla 4-7: Datos técnicos de la máquina de inyección

Grupo de inyección	Valor
Diámetro cambios sin fin	26 mm
Presión inyección máxima	1,300 kp/cm ²
Velocidad inyección máxima	45 cm ³ /seg
Carrera máxima cambios sin fin	85 mm
Velocidad cambios sin fin	000-300 r.p.m.
Potencia calefacción	2,2 kW
Capacidad Tolva	20 kg
Fuerza apoyo de la boquilla	5300 kp
Peso inyectable máximo (PS)	41 gramos
Grupo de cierre	Valor
Fuerza de cierre	35 MPa
Carrera apertura	200 mm
Espesor máximo de molde	240 mm
Espesor mínimo de molde	70 mm
Varios	Valor
Peso de la máquina sin aceite	1300 kg
Dimensiones (largo x ancho x alto)	3,5 x 0,7 x 1,6 m
Potencia del motor	7,5 kW

Molde de inyección

La inyección se ha realizado con un molde de acero de acuerdo con la norma ASTM 3.641 y las muestras obtenidas han sido acondicionadas de acuerdo con la norma ASTM D618, tal como se detalla en la (Fig. 4-13).

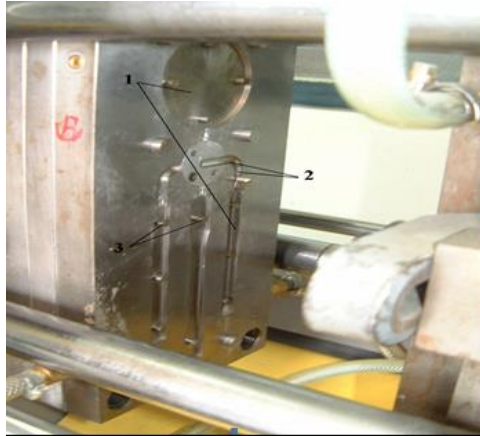


Fig. 4-13: Molde de inyección.

Es uno de los elementos más importantes del proceso de inyección y consta de las siguientes partes:

- *Cavidad (nº-1)*. Forma que adoptará el plástico inyectado, es decir, las piezas por ensayos.
- *Colada (nº-2)*. Son las cavidades que conducen el material plástico desde la boquilla hasta el interior de las piezas.
- *Sistema de expulsión de piezas (nº-3)*. Está formado por unas varillas expulsoras que ayudan a extraer la pieza una vez refrigerada.
- *Sistema de refrigeración / calefacción (nº-4)*. Son canales interiores del molde que conducen un fluido refrigerante / calefactor (agua o aceite) que disminuyen más o menos la temperatura del plástico inyectado antes de ser expulsada la pieza.

4.3.8 CÁMARA CLIMÁTICA

La cámara climática utilizada es de Dycometal (Fig. 4-14), empresa situada en Sant Boi de Llobregat (Barcelona). Tiene una capacidad de 1 m³ y se puede programar para trabajar con un rango de temperaturas de -15 a 150 ° C y de un 15 a 98% de humedad relativa. La característica principal de la cámara climática es la circulación de aire forzado mediante un ventilador ubicado en el fondo de la cámara. El sistema de calefacción funciona por resistencias eléctricas blindadas. La medición de temperaturas se realiza mediante termorresistencias y la medición de la humedad con un termostato independiente. En caso de sobrecalentamiento se produce la desconexión del sistema de calefacción.



Fig. 4-14: Cámara climática DYCOMETAL.

4.4 MÉTODOS, EQUIPOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS

4.4.1 MÁQUINA UNIVERSAL PARA ENSAYOS MECÁNICOS INSTRON

Es un aparato de sobremesa y tiene la capacidad de determinar la tensión, compresión, flexión y otras propiedades mecánicas y físicas de los materiales; aunque en el presente estudio únicamente se ha utilizado para la obtención de las propiedades mecánicas de tracción: resistencia a tracción y alargamiento a fuerza máxima. Para el módulo de Young se utiliza un extensómetro, que da una mayor precisión al estiramiento a baja carga y permite el cálculo de módulo según norma.

Todos los controles se encuentran en la Unidad de Control. Dispone de una pantalla



Fig. 4-15: Máquina universal para ensayos mecánicos Instron 1122.

LCD desde donde se pueden controlar, pero en nuestro caso, este control se lleva a cabo desde un PC conectado al aparato, donde también se registran y se tratan los datos de cada ensayo mediante el programa informático *Geslab Hawk* que a partir de los valores de fuerza y deformación realiza el cálculo del resto de propiedades. Tiene un rango de velocidades de ensayo que va desde 0,001 a 1.000 mm por minuto y una velocidad de retorno de 0,001 a 1.000 mm por minuto. Las probetas a ensayar se colocan de forma vertical entre las mordazas de accionamiento manual, de las cuales, una está fijada y situada en la parte inferior y otro móvil, parte superior.

Para el cálculo del módulo de Young (rigidez) de los materiales compuestos sometidos a los ensayos se utiliza un accesorio que se compone de dos partes: un acondicionador de señal, que alcanza la función de convertir la señal analógica a digital y se coloca en la parte trasera de la unidad de control fijado en la base inferior (conexión de señales analógicas); y un extensómetro PS50C que permite determinar el límite elástico del material compuesto. Cuando se coloca en una muestra durante un ensayo a tracción, el ensayo permite determinar de forma precisa la elongación de la probeta.

El extensómetro permite medir elongaciones máximas de 25 mm y se fija a las probetas mediante dos pinzas metálicas. Las dimensiones de las probetas inyectadas se presentan en la Fig. 4-16.

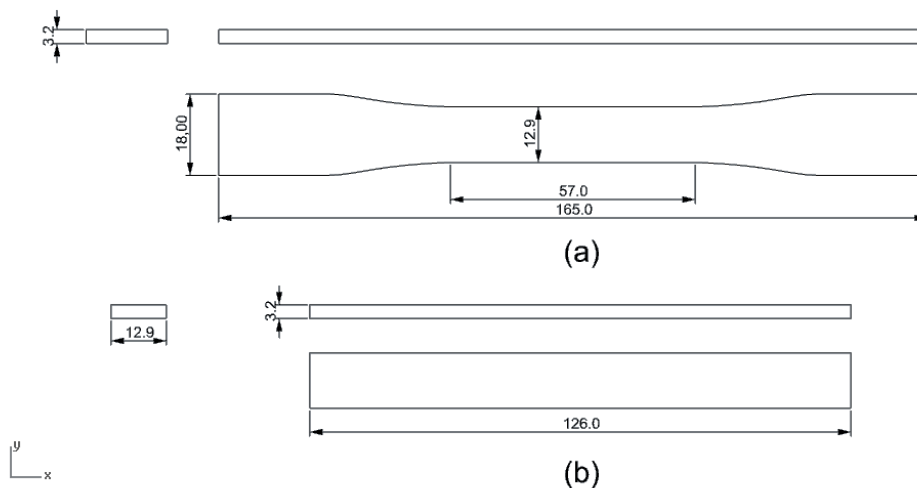


Fig. 4-16: Dimensiones probetas inyección a tracción según Norma ISO - 527:2003 (a) y según a flexión según ISO 178:2003 (b)

Los ensayos determinaron: los módulos de elasticidad, la resistencia máxima a flexión y tracción a rotura y su la deformación correspondiente. Los datos de cada ensayo se registraron y se trataron de forma automática por el programa informático *Geslab Hawk*, que registra los valores de fuerza-deformación y realiza el cálculo de las propiedades. La velocidad del cabezal utilizada fue de 2 mm/min.

A continuación se presentan las características técnicas más importantes de la máquina universal:

Tabla 4-8: Características técnicas de la máquina universal de ensayo Instron modificada modelo 1122.

Parámetro	Valor
Nº de serie	3579M002
Dimensiones (Anchoalto fondo)	740 x 1760 x 740 mm
Capacidad	5 kN
Alimentación	220 V monofásica 50/60 Hz
Potencia	500 W
Potencia sistema informático	500 W

Para la realización del ensayo a flexión se utilizó un puente con dos soportes que permite regular la distancia entre ellos, sobre éstos se coloca la probeta y se mantiene fijas durante el ensayo. En la parte superior hay un punzón que se sitúa mediante los

controladores del teclado del PC justo encima de la probeta. Será el punzón lo efectuará el movimiento en sentido vertical.

4.4.2 MORFI COMPACT

Para obtener la distribución de longitudes y anchuras de las fibras en el seno de los materiales compuestos se utiliza un aparato llamado MORFI Compact de la casa TECHPAP. El análisis consiste en medir las propiedades morfológicas de las fibras. Se trabaja a partir de una dilución de concentración conocida. El software del equipo analiza las partículas o fibras que va detectando mientras dura la medida y los clasifica en fibras, finos o paquetes según los siguientes criterios:

- FIBRAS: longitud de fibra entre 200 μm y 10.000 μm .
- FINOS: Longitud de fibra inferior a 200 μm .
- PAQUETES: Son elementos cuya anchura es superior al máximo de la de las fibras, 75 μm . Los límites de longitud son los mismos que los de las fibras.

Ambos, fibras y finos, con anchuras en el rango de 5 μm a 75 μm . Una vez finalizada la medida, facilita toda la información morfológica que caracteriza a la dilución analizada:

- *De las fibras*: longitud media (aritmética, ponderada en longitud y en peso), anchura, tosquedad –*coarseness*- (mg / m), torcedures –*kinks*- , bucles –*curl*- y número de fibras por gramo.
- *De los finos*: porcentaje en área y en longitud.
- *De los paquetes*: longitud media, ancho, área y porcentaje respecto al total de fibras.

Para poder analizar las fibras con este aparato, previamente se debe hacer una extracción de fibras del material compuesto ya inyectado mediante una extracción con decalina, tal como se describe en el siguiente apartado.

4.4.3 EXTRACCIÓN DE LAS FIBRAS DEL COMPUESTO (SOXHLET)

La extracción se lleva a cabo con un conjunto de utensilios que consta de: balón, Soxhlet y refrigerante; colocados por orden de abajo a arriba (Fig. 4-17). La extracción consiste en la disolución de la matriz polimérica y el agente de acoplamiento mediante un disolvente llamado decalina (decahidronaftaleno, mezcla de isómeros). Este disolvente se dispone dentro del balón. La decalina se evapora mediante unas mantas eléctricas que proporcionan calor. Ascende por un tubo lateral del Soxhlet y cuando se pone en contacto con el refrigerante se condensa y cae en la base del Soxhlet, donde está dispuesta la muestra de compuesto. La muestra previamente se ha puesto en un cartucho de extracción

(de celulosa). Cuando el Soxhlet está lleno del disolvente se hace el vacío interior y se produce un reflujo y el disolvente vuelve al balón para volver a ser evaporado, y así sucesivamente.

La fórmula del disolvente es $C_{10}H_{18}$ y tiene un punto de ebullición de aproximadamente 190 °C.



Fig. 4-17: Soxhlet utilizado para extracción de fibras del compuesto.

4.4.4 DETERMINACIÓN DEL FACTOR DE ORIENTACIÓN DE LAS FIBRAS.

La determinación de la orientación de las fibras es simple cuando se trata de fibras continuas que pueden orientarse a gusto según el ensayo. En moldes de compresión es habitual ponerlas en la misma dirección que la carga.

En la presente tesis, se tuvo que determinar un factor de orientación para las probetas inyectadas en molde. Ello llevó a elaborar un método cuantitativo para poder realizar una aproximación estadística en función de distintas áreas de observación de la probeta que se fue cortando.

Se consideró que las probetas tenían un repartimiento simétrico de las fibras a lo largo del flujo, por lo que se realizó el estudio en un solo lateral.

Inicialmente se realizó un corte transversal en las probetas a tracción, de acuerdo con el esquema de la Fig. 4-18, cuyas dimensiones son: ancho (eje X) de $13,18 \pm 0,1$ mm, grosor (eje Z) de $3,2 \pm 0,1$ mm y con una longitud (eje Y) que no afecta al análisis volumétrico final y que viene definido por el área de observación en la lupa binocular. Como valor de longitud (eje Y) se escoge el tamaño de longitud de la imagen de observación en la lupa binocular (13,4 mm).

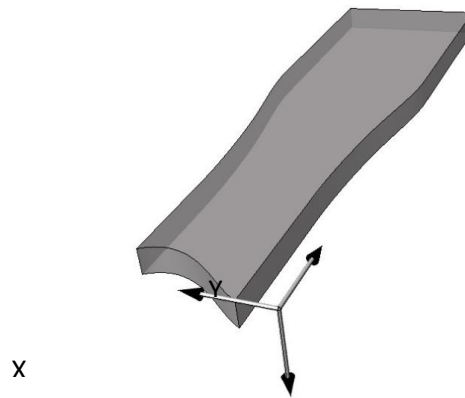


Fig. 4-18: Corte transversal de una probeta a tracción y definición de direcciones.

La teoría relativa a la deposición de materiales compuestos en el interior del molde de “single gate”, mediante inyección de materiales compuestos de fibra corta considera la existencia de 3 zonas diferenciadas en lo que a orientación de refuerzo se refiere (Templeton, 1990). Por un lado, la parte más exterior de la pieza, **skin**, es una región en la que la fibra se encuentra desordenada debido al roce del flujo de inyección con las paredes del molde que se produce durante el procesado. Por debajo de esta zona, se encuentra una región, denominada **shell**, en la que las fibras se encuentran orientadas en el sentido de desplazamiento del flujo. Esta región abarca desde debajo del **skin** hasta la parte central de la pieza. En la región central, denominada inner o **core**, las fibras tienden a orientarse de manera perpendicular al flujo de inyección, debido a las líneas de flujo típicas producidas durante la inyección de material plástico, que siguen el esquema de la Fig. 4-19.

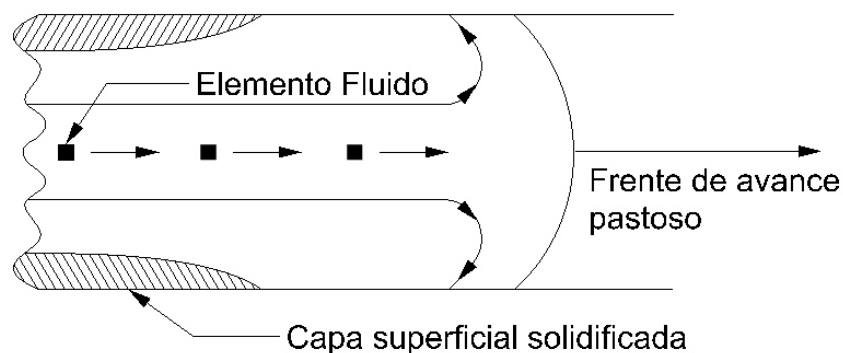


Fig. 4-19: Distribución del fluido en el frente de avance entre las dos paredes del molde (Tadmor, 1974).

Así, y de acuerdo con el avance de las líneas de flujo, las fibras cortas se orientan en cada zona de acuerdo con el esquema de la Fig. 4-20.

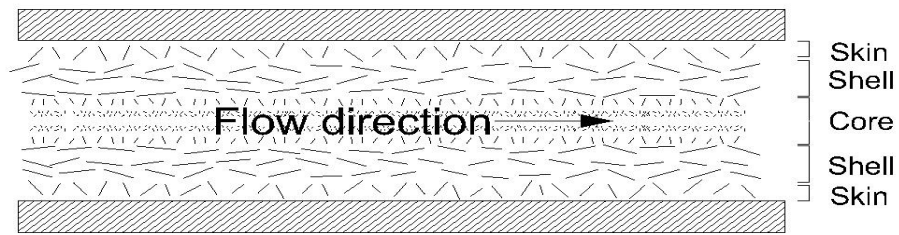


Fig. 4-20: Orientación relativa de las fibras cortas en una pieza de inyección.

La aplicación de estos conceptos a las probetas de inyección del presente estudio conlleva el análisis exhaustivo que se describe a continuación.

En las probetas a tracción se puede definir un eje longitudinal central que las divide simétricamente por la mitad (Fig. 4-21.a). El estudio de la orientación de las fibras se realiza únicamente en una mitad de la probeta de manera que los resultados son extrapolables al conjunto global debido a la simetría de la pieza, dado que el avance del flujo se realiza a lo largo del eje longitudinal central. Partiendo del ancho de la probeta de $13,18 \pm 0,1$ mm, se definen cuatro zonas de observación que van desde la capa más externa (*skin*) hasta el eje central (core), situado a $6,59 \pm 0,05$ mm del exterior. Estas cuatro zonas se describen de la siguiente manera:

- **Zona 1:** de 0,4 mm partiendo desde el extremo de la probeta.
- **Zona 2:** de 0,9 mm partiendo de la zona 1 y en dirección al eje central.
- **Zona 3:** de 3,9 mm partiendo de la zona 2 hacia el eje central.
- **Zona 4:** de 1,3 mm ($1,3-1,4 \pm 0,05$ mm) desde la zona 3 al eje central.

La Fig. 4-21.b muestra un esquema descriptivo de estas zonas de orientación.

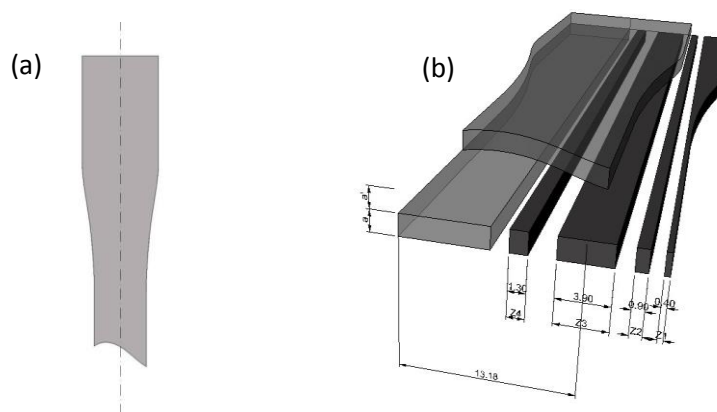


Fig. 4-21: Eje longitudinal y transversal de las probetas de inyección (a) y descripción de las cuatro zonas de observación (b).

Como se puede observar estas cuatro zonas engloban las regiones exterior, central e interna para un plano XY a una profundidad Z definida. Para un análisis preciso de la situación real, estas regiones hay que evaluarlas a diferentes profundidades (eje Z) de la probeta hasta el eje transversal central. Así, el análisis del ángulo de orientación (ϕ) de las fibras se lleva a cabo en la superficie de la probeta (representativo de la región *skin*), a una distancia de 0,4 mm de la superficie (representativo de la región *shell*) y en el centro de la probeta a una profundidad de 1,5 mm (representativo de la región *core*), tal y como se muestra en la Fig. 4-22.

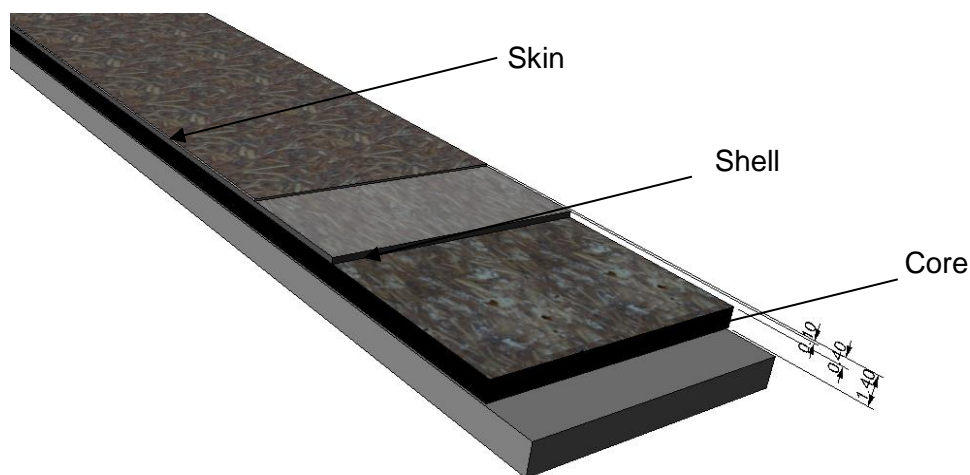


Fig. 4-22: Esquema de las regiones *skin*, *shell* y *core* en una probeta de inyección (plano XY en cada profundidad Z).

Así para cada plano XY se realiza una fotografía en la lupa binocular en la que se realiza el cálculo del ángulo de orientación ϕ . Se han realizado un promedio de 100 mediciones en cada plano XY, para cada una de las cuatro zonas definidas anteriormente. En cada plano se mide un coeficiente de orientación promedio en cada zona (1, 2, 3 ó 4) evaluada. El coeficiente de orientación promedio se define como el valor del $\cos \phi$ de cada medición dividido por el número de mediciones N ($\chi_{xy}^z = \cos \phi / N$). Así por ejemplo, en la superficie *skin* (*piel*) se evalúan los siguientes coeficientes de orientación en cada una de las zonas estudiadas. Análogamente se definen para las regiones *shell* (*carcasa*) y *core* (*núcleo*). Evaluación superficial: región *skin*

- Coeficiente de orientación en la zona 1: $\chi_{0.4}^{skin} = \cos \phi / N$
- Coeficiente de orientación en la zona 2: $\chi_{0.9}^{skin} = \cos \phi / N$
- Coeficiente de orientación en la zona 3: $\chi_{3.9}^{skin} = \cos \phi / N$
- Coeficiente de orientación en la zona 4: $\chi_{1.3}^{skin} = \cos \phi / N$

4.5 MÉTODOS, EQUIPOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES PARA EL ANÁLISIS DE IMÁGENES

Existen en la actualidad numerosas técnicas microscópicas para poder llegar a la medición de parámetros micro o nanométricos, tal como se resume en la Fig. 4-23.. En sombreado las técnicas usadas en esta tesis.

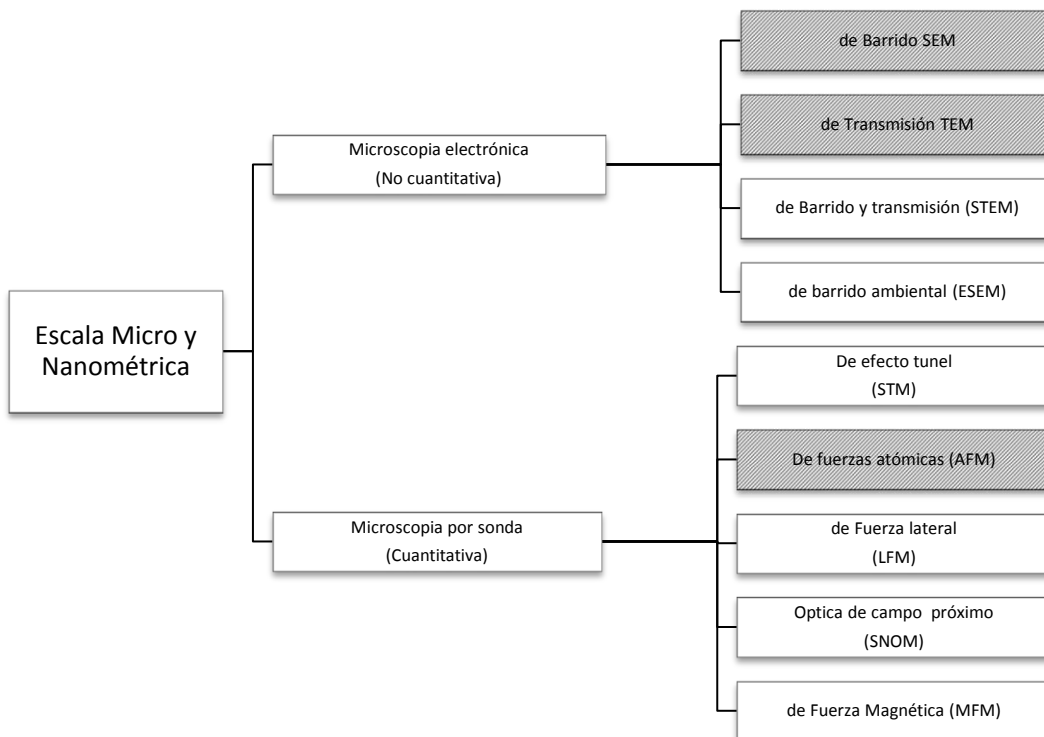


Fig. 4-23: Clasificación de las múltiples metodologías que se pueden emplear para la caracterización de la topografía de una superficie en la escala micrométrica y/o nanométrica.

Tal como se describe en la introducción, no se ha encontrado un precedente para el desarrollo de una metodología de análisis de imagen SEM para posteriormente utilizarla en la modelización y cálculo de su rugosidad mediante software de CAD (Computer-aided Design) tridimensional. La metodología aquí propuesta pretende investigar la posibilidad de uso de herramientas informáticas geométricas avanzadas para llegar a una mejor aproximación del valor real de la rugosidad.

El método usado consta de las siguientes fases:

1. **Observación con microscopía electrónica de las fibras en estado libre fuera del compuesto y en estado mezclado dentro del compuesto.**
2. **Análisis de imágenes mediante software especializado para poder determinar sus medidas cuantitativamente.**
3. **Representación tridimensional de las fibras en software CAD.**
4. **Cálculo del área superficial con dichas herramientas.**
5. **Inclusión de la fibra en un cilindro teórico.**

6. Determinación del área real superficial (factor que se definirá más adelante), trasladándola a un cilindro equivalente.

Atendiendo a la complejidad de la naturaleza de las fibras respecto a su rugosidad, se definen 2 puntos de partida para abordar la cuestión:

- 1) *Método experimental*, basado en la observación mediante SEM de las fibras y su representación tridimensional con herramientas CAD.
- 2) *Método analítico*, aproximación geométrica teórica, basada en el concepto fractal de autosimilitud escalada, posteriormente representada en geometría tridimensional con herramientas CAD.

Dada la novedad de la metodología en este campo de investigación y no habiendo encontrado literatura relacionada al respecto, se detallarán exhaustivamente paso a paso los procesos para poder crear la imagen tridimensional de una fibra.

4.5.1 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (Zeiss modelo DMS 960), permite el estudio de la morfología de la superficie de los materiales de refuerzo y de la sección de rotura de las probetas ensayadas a tracción. La observación de la sección de rotura permite conocer el grado de la adhesión refuerzo-matriz. Las características técnicas son las siguientes:

Tabla 4-9: Parámetros del SEM.

Parámetro	Valor
Voltaje de aceleración	30-49 kV
Aumentos	4x-300.000x
Resolución	25-4 nm

El proceso seguido para el análisis de micrografías SEM se detalla en la Fig. 4-24.

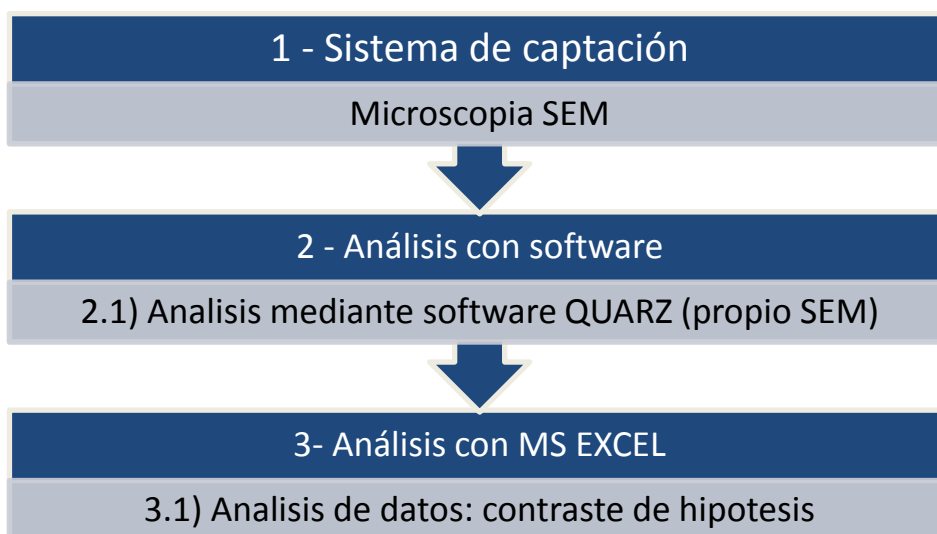


Fig. 4-24: Diagrama de proceso de análisis SEM y MS EXCEL.

Para la preparación de muestras de fibras fuera del compuesto se procedió a la encapsulación de las mismas en resina epoxi transparente, después de un tratamiento superficial con oro, y posteriormente se procedió a la observación en sentido longitudinal. Para la observación en sentido transversal, se realizó a un corte en superficie.

Para la preparación de las fibras dentro del compuesto, se usaron las probetas de inyección a rotura por flexión, de forma que las fibras quedaron en la superficie de rotura. Se trataron con oro superficial y posteriormente se realizó la observación al microscopio y la captación de imagen.

Las imágenes grabadas en formato TIFF (*Tagged Image File Format*), se analizaron con el programa QUARTZ PCI v5 para su medición cuantitativa.

Una vez tomadas las dimensiones de las fibras, se procedió al estudio estadístico de los datos mediante MS Excel 2010. Realizando un contraste de hipótesis entre las medidas de las fibras en estado libre y las medidas en el compuesto, se obtuvo un valor de compresión de fibras dentro del compuesto y así poderlas comparar con los valores de las mismas fuera del compuesto.

Se usó el programa de CAD: Rhinoceros 4.0 SR8 (*Rhino* de ahora en adelante) para la modelización tridimensional de las fibras. Se consideró un modelo geométrico promedio, utilizando los datos del análisis morfológico cuantitativo de la sección transversal mediante el SEM, para las fibras libres y para las fibras en el interior del compuesto. Mediante el software se pudo obtener el valor de longitudes perimétricas, área y volumen utilizando los comandos del propio software.

Las unidades utilizadas para el dibujo fueron las μm , con una precisión aceptable de dibujo de $0,0001 \mu\text{m}$.

4.5.2 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN (TEM)

Su realización de las observaciones en el microscopio TEM de los servicios técnicos del parque científico y tecnológico de la Universitat de Girona.

El proceso seguido con este método se describe en la Fig. 4-26.

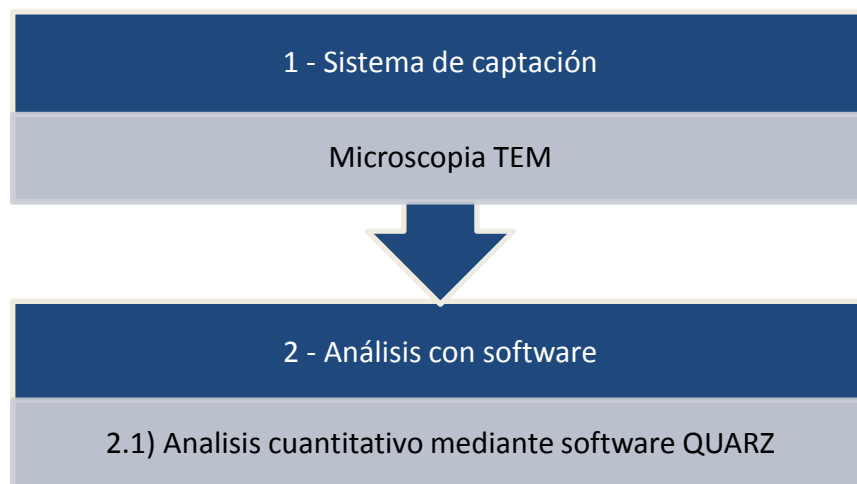


Fig. 4-25: Diagrama de proceso de análisis TEM.

Las muestras se insertaron en resinas epoxi para posteriormente cortar una capa muy fina y visualizarla en el microscopio. El análisis se realizó con el software QUARTZ.

4.5.3 MICROSCOPIO DE FUERZAS ATÓMICAS (AFM)

Las observaciones se realizaron en el microscopio de fuerzas atómicas del Centro Científico y Tecnológico (CCIT) de la Universidad de Barcelona. Sus características se reflejan en la Tabla 4-10.

Tabla 4-10: Características microscopio AFM.

Modelo	Multimode8
Electronica	Nanoscope V de Bruker
Modo AFM	Peak Force Tapping Mode
	SNL de Bruker
Punta	Radio nominal punta: 9 nm. Constante de punta: 0,35N/m

Para el procesado de los resultados, se siguió la metodología expuesta en la Fig. 4-26.

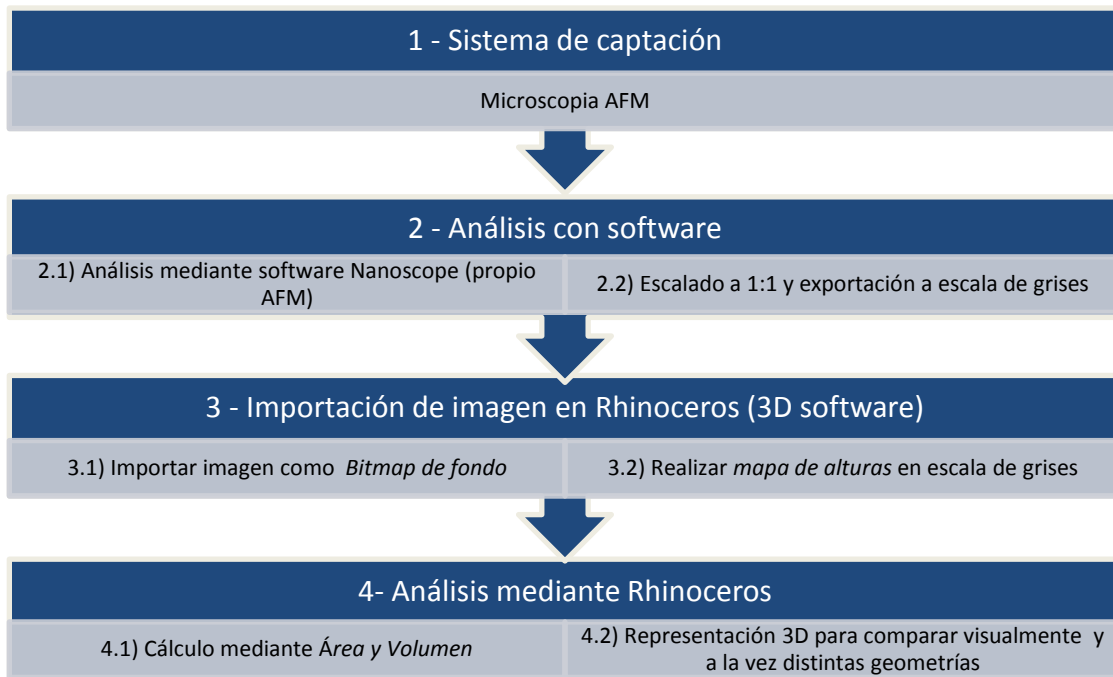


Fig. 4-26: Diagrama de proceso de análisis AFM y traslado a software 3D.

La preparación de muestras es puramente una sujeción física inferior mediante cola sobre el porta muestras. Las fibras se observan directamente sin otros tratamientos superficiales, a diferencia de lo que ocurre con SEM o TEM.

El hecho de usar a posteriori el Rhino permite otras posibilidades de análisis y observación de las nanografías, pudiendo superponerse y observando los resultados de una manera más gráfica. Además permite realizar secciones en todas direcciones y cálculos de área superficial comparativa. En el capítulo 5.3.6 (pág. 144) se comprueba la potencia de estas nuevas herramientas informáticas para el uso en análisis de imagen y superficie.

Para comparar adecuadamente el relieve tridimensional de las fibras, es necesario visualizarlas con la escala Z proporcional a la escala XY, con un factor 1:1. Para realizar esta variación fue necesario modificar la visualización del software acorde con la Tabla 4-11 y configurar la escala de Z proporcionada para cada micrografía.

Tabla 4-11: Factores de escalado de las nanografías AFM.

FVEC	Unidades	S000	S001	S002	S003
Max Z	nm	1900	271	383,5	27,7
Min Z	nm	-1900	-351	-463,5	-29,2
Rango Z	nm	3800	622	847	56,9
Long.	nm	25000	5000	5000	1000
Aspect Ratio	-	0,152	0,124	0,169	0,057

Cabe mencionar que existe un pre-proceso antes de poder calcular correctamente los datos, que es la realización de un *Flattening de orden 3* para los relieves de fibras. Este pre-proceso antes de la exportación sirve para aplanar la geometría general y así mostrar la rugosidad superficial sobre un mismo nivel de comparación.

4.5.4 DETERMINACIÓN DE SUPERFICIE ESPECÍFICA MEDIANTE LA TEORÍA DE BET

La teoría de BET pretende explicar la adsorción de moléculas de gas en una superficie y sirve como base de una importante técnica analítica para la medida de la superficie específica de un material. En 1938, Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, y Edward Teller publicaron el primer artículo sobre la teoría de BET (Brunauer, Emmett, & Teller, 1938). El concepto es una extensión de la teoría de Langmuir (Brunauer, Copeland, & Kantro, 1967), que trata de la adsorción molecular para una monocapa hacia una adsorción multicapa siguiendo las siguientes hipótesis:

- Las moléculas de gas se adsorben físicamente en un sólido en capas infinitas
- No hay interacción entre las capas de adsorción
- La teoría de Langmuir se aplica a cada capa.

El resultado de la ecuación de BET se expresa en la (Ec. 4-1).

$$\frac{1}{v[(P_0 - P) - 1]} = \frac{c - 1}{v_m c} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{v_m c} \quad (\text{Ec. 4-1})$$

Donde P y P_0 representan la presión de equilibrio y de saturación de los adsorbentes a la temperatura de adsorción, v es la cantidad de gas adsorbida (por ejemplo, en unidades de volumen) y v_m la cantidad de gas adsorbida en la monocapa y c es la constante de BET, que se define según (Ec. 4-2).

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (\text{Ec. 4-2})$$

Donde E_1 es el calor de adsorción en la primera monocapa, y E_L el mismo para la siguiente capa y posteriores e igual al calor de licuefacción.

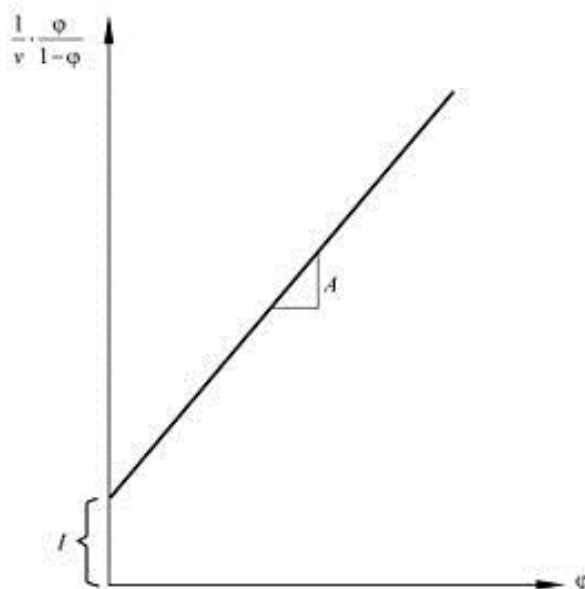


Fig. 4-27: Gráfico de BET.

La (Ec. 4-1) es la isoterma de adsorción y se puede representar como una línea recta representando $\frac{1}{v} \cdot \frac{\varphi}{1-\varphi}$ en el eje Y, y $\varphi = P/P_0$ en el eje X de acuerdo con los resultados experimentales. Este sistema de graficar se le llama gráfico de BET (Fig. 4-27).

La relación lineal de la ecuación se mantiene sólo en el rango de $0,05 < P/P_0 < 0,35$. El valor de la pendiente A y la intersección con el eje Y de la línea se utilizan para calcular la cantidad de gas adsorbida en la monocapa v_m y la constante de BET, c.

Para ello se utilizan las siguientes ecuaciones:

$$v_m = \frac{1}{A + I} \quad (\text{Ec. 4-3})$$

$$c = 1 + \frac{A}{I} \quad (\text{Ec. 4-4})$$

El método de BET se usa ampliamente en la ciencia de superficies para el cálculo de la superficie de sólidos por adsorción de moléculas de gas. La superficie total S_{total} y el área específica S_{BET} se evalúan mediante las ecuaciones (Ec. 4-5) y (Ec. 4-6).

$$S_{total} = \frac{(v_m N_s)}{V} \quad (\text{Ec. 4-5})$$

$$S_{BET} = \frac{S_{total}}{a} \quad (\text{Ec. 4-6})$$

Donde v_m está definido en unidades de volumen, que son también las unidades del volumen molar del gas adsorbido. N_s es el número de Avogadro. S_{BET} , la sección transversal de adsorción de los especímenes que absorben. V la fracción molar del gas adsorbido, y a es la masa del adsorbente en g.

La determinación de adsorción de nitrógeno en la superficie de las fibras da como resultado su superficie específica: m^2/g de fibra. El ensayo fue realizado en la Universidad de Coimbra con un aparato AS AP 2000 (Fig. 4-28). Basado en la isoterma de BET (Brunauer et al., 1938).



Fig. 4-28: ASAP 2000 - Aparato para determinación de superficie de BET.

La preparación para las fibras de sisal fue de desgaseado y secado a 180°C durante 15 h, mientras para las fibras de vidrio el proceso fue desgaseado y secado a 180° durante

10 h y después secado posterior a 300°C. El informe de los resultados se encuentra en el anexo 1 (pág. 207).

4.6 MÉTODO DE CÁLCULO POR ITERACIÓN PARA RESOLVER LA IFSS

El método de iteración se ha basado en un doble sistema de iteración, Por un lado el propio Excel 2010 dispone de un SOLVER que permite la resolución por iteración en sistemas no lineales. No obstante, los datos empíricos no son continuos, sino a intervalos. Ello provoca que la resolución automática no siempre converja en la solución óptima, pues en función del valor inicial de la resistencia interfacial (τ), el resultado de iteraciones puede dar valores de aproximación a la solución real que no son factibles basados en la teoría o que simplemente convergen en una solución local que no es la que precisamente se está buscando.

Para resolver adecuadamente esta problemática se ha realizado un cálculo iterativo basado en incrementar en pequeñas dosis la tau inicial desde un valor superior a 0, hasta el criterio límite de Von Mises ($\sigma_t^M/\sqrt{3}$), y en cada uno de estos pasos se ha lanzado el "solver" de Excel para resolver. Se han tomado como bueno un valor que se aproximara al teórico en 0,01, despreciándose los que no cumplan. Se ha realizado una captación de los campos: τ y X_i , tensión interfacial y factor de orientación, respectivamente.

Utilizando Visual Basic, se ha realizado una macro en Excel con el siguiente código, siendo las variables de tau inicial (Counter) y el error máximo permitido (error) los puntos críticos a tener en cuenta.

```

Sub tau_seed()
,
' convergencia de tau en función del valor semilla inicial de tau
,
Dim counter, step, fita, stepfl, lim_i, lvon_mises, error As Double
Dim i, j As Integer
Dim fila, columna As Integer
Dim novafulla, fullavella As String
novafulla = "sol_seed_" & ActiveSheet.Name
fullavella = ActiveSheet.Name
ActiveWorkbook.Worksheets.Add.Name = (novafulla)
Worksheets(fullavella).Activate
'inicializar variables
counter = 0,1 ' tau inicial
error = 0,01 ' error permitido máximo
fila = 3
columna = 0
step = Range("a19").Value
lvon_mises = (Range("C12") / 1,73)
lim_i = Int(lvon_mises / step) ' limite de iteración
fita = ActiveSheet.Cells(16, 2).Value
'iteracion
For i = 1 To lim_i
  Sheets(fullavella).Select
  Range("C19").Select
  Range("C19").Value = counter
  Sheets(novafulla).Cells(fila, columna + 1).Value = counter
  Range("B21").GoalSeek Goal:=Range("B16").Value, ChangingCell:=Range("C19")
  Sheets(novafulla).Cells(fila, columna + 2).Value = Sheets(fullavella).Cells(19, 3).Value
  Sheets(novafulla).Cells(fila, columna + 3).Value = Sheets(fullavella).Cells(20, 8).Value

```



```
Sheets(novafulla).Cells(fila, columna + 4).Value = Sheets(fullavella).Cells(21, 2).Value
Sheets(novafulla).Cells(fila, columna + 5).Value = fita
Sheets(novafulla).Cells(fila, columna + 6).Value = Abs(Sheets(novafulla).Cells(fila,
columna + 5).Value - Sheets(novafulla).Cells(fila, columna + 4).Value)
If Sheets(novafulla).Cells(fila, columna + 6).Value > error Then
Sheets(novafulla).Rows(fila).Delete
End If
Sheets(novafulla).Cells(1, columna + 1).Value = "contador"
Sheets(novafulla).Cells(1, columna + 2).Value = "TAU"
Sheets(novafulla).Cells(1, columna + 3).Value = "X1"
Sheets(novafulla).Cells(1, columna + 4).Value = "Rteoric"
Sheets(novafulla).Cells(1, columna + 5).Value = "Rcalculat"
Sheets(novafulla).Cells(1, columna + 6).Value = "Dif Rcal-Rteo"
Sheets(novafulla).Cells(2, columna + 1).Value = Range("L6")
counter = counter + step
fila = fila + 1
Next i

End Sub
```

5-RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 CARACTERIZACIÓN DEL COMPUESTO HDPE CON FIBRAS DE SISAL

En general, la resistencia a la tracción y a la flexión de un material compuesto depende de la naturaleza y propiedades intrínsecas del refuerzo, de la fracción en volumen del refuerzo en el material, del factor de orientación del refuerzo en el seno del material, de la relación de aspecto que presenta el refuerzo y de la calidad de la interfase entre el refuerzo y la matriz (Belhassen et al., 2009; Franco-Marquès et al., 2011; Gironès et al., 2007; Mutjé et al., 2006).

Una vez determinado el tipo de refuerzo y su porcentaje en la composición del material compuesto, el factor más determinante es la calidad de la interfase refuerzo-matriz; ya que el factor de orientación está estrechamente ligado a la geometría del molde de inyección y la relación de aspecto del refuerzo a las condiciones de extrusión e inyección (Franco-Marquès et al., 2011; López et al., 2012).

Por tanto, en la concepción y diseño de producto se debe prestar una especial atención a la interfase refuerzo-matriz. En este caso, es conocida la diferencia de polaridad existente entre una matriz de HDPE y un filamento natural como el sisal. Tampoco existen dudas actualmente de cómo mejorar la interfase para obtener un buen nivel de propiedades mecánicas según se describió en fundamentos teóricos.

En la Tabla 5-1 se refleja el intervalo para la media de la resistencia a la tracción y la flexión del material compuesto al 40% en peso, en función del porcentaje de agente de acoplamiento y su variación con respecto a la matriz de HDPE.

Tabla 5-1: Intevalo de confianza (95%) para la media de resistencia a tracción y flexión.

Material compuesto	Resistencia a Tracción			Resistencia a Flexión	
	σ_t^c (MPa)	ε_t^c (%)	E_τ (GPa)	σ_f^c (MPa)	ε_f^c (%)
HDPE	17,65 +/- 0,4	11+/-0,15	1,1+/-0,03	22,5+/-0,3	9,1+/-0,55
HDPE+40%Sisal+0%MAPE	19,15 +/- 0,55	1,85+/-0,15	4,15+/-0,2	31,9+/-1,15	3,4+/-0,55
HDPE+40%Sisal+2%MAPE	29,7 +/- 0,4	3,08+/-0,05	4,35+/-0,2	52,85+/-1,75	4,3+/-0,4
HDPE+40%Sisal+4%MAPE	39,6 +/- 0,7	3,52+/-0,1	4,45+/-0,4	66,0+/-1,2	4,95+/-0,3
HDPE+40%Sisal+6%MAPE	36,4 +/- 0,75	3,09+/-0,05	4,55+/-0,1	55,4+/-3,70	4,95+/-0,75

Como se refleja en la Tabla 5-1, las resistencias a tracción y flexión experimentan aumentos muy importantes con respecto a la matriz y también con respecto al material

compuesto sin agente de acoplamiento. Asimismo se observa una disminución sustancial de la capacidad de deformación de los materiales compuestos con respecto a la matriz como consecuencia de la incorporación del refuerzo ya que el material se rigidiza.

En la gráfica de la Fig. 5-1 pueden observarse las evoluciones de las resistencias a tracción y a flexión, en función del porcentaje de MAPE.

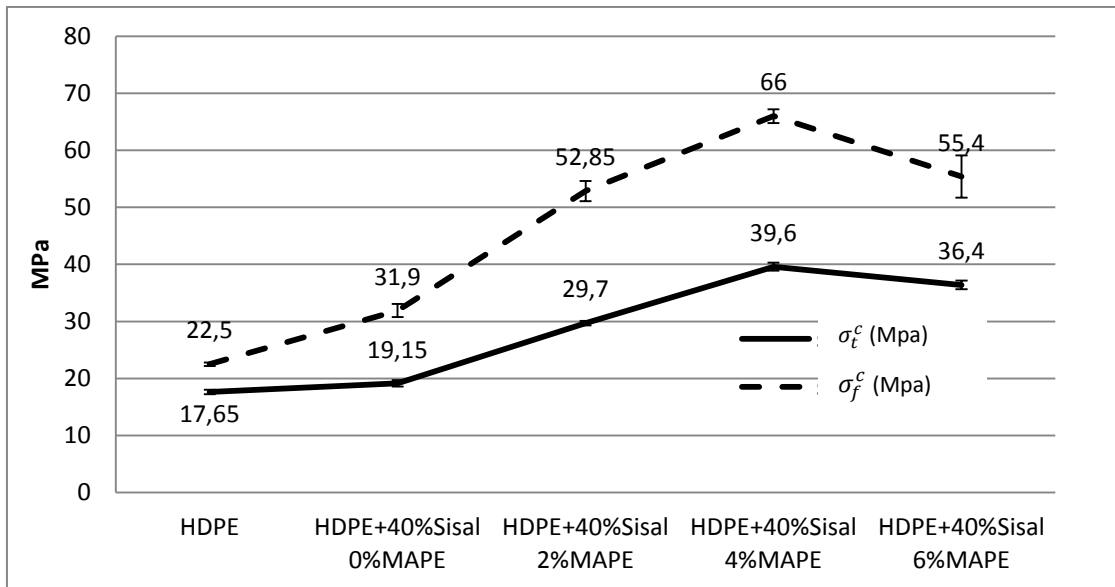


Fig. 5-1: Evolución de las resistencias máximas a tracción y flexión.

Se constata que las resistencias máximas se obtienen con un 4% de MAPE, con unos incrementos respecto a la matriz y al material compuesto, sin MAPE, de más del 120% y 100% respectivamente. No obstante para el 2% también se produce un notable incremento, nada despreciable de más del 65% y 55% respectivamente.

En lo que se refiere a la resistencia a flexión se constata que las resistencias máximas se obtienen para un 4% de MAPE, con unos incrementos respecto a la matriz y al material compuesto, sin MAPE, de más del 190% y 100% respectivamente. No obstante para el 2% también se produce un notable incremento, de más del 68%.

Centrándose ahora en la elongación a tracción, se constata que éstas son máximas en los materiales compuestos con MAPE, cuando contienen un 4% de MAPE, siendo el incremento respecto del compuesto sin MAPE de más del 90%. Para una presencia del 2%, el incremento es del 72%. No ocurre lo mismo cuando la comparamos con la matriz, en cuyo caso se produce un descenso de casi un 68%.

Con la elongación a flexión, se constata que éstas son máximas en los materiales compuestos con MAPE cuando contienen un 4% de MAPE, siendo el incremento respecto del compuesto sin MAPE de más del 45%. Para una presencia del 2% el incremento es del

26%. En este caso se aprecia un descenso de aproximadamente un 45%, inferior a la de la elongación a tracción, comparándolo con la matriz.

En referencia al 6%, se observan valores parecidos al 2%, por lo que se considera que el valor óptimo de MAPE para mejorar las propiedades mecánicas queda entre el 2 y el 6%, y en las pruebas realizadas se toma el 4% como la cantidad óptima de MAPE.

De lo expuesto anteriormente se concluye que, para un mismo porcentaje de refuerzo, se produce un incremento de las deformaciones a medida que se aumenta la cantidad de MAPE, resultado que también han constatado otros trabajos (Franco-Marquès et al., 2011; López et al., 2011; López et al., 2012; López et al., 2012; Rodríguez et al., 2010). Igualmente, el descenso respecto a la matriz es debido a que con la incorporación del MAPE se incrementa la rigidez del material.

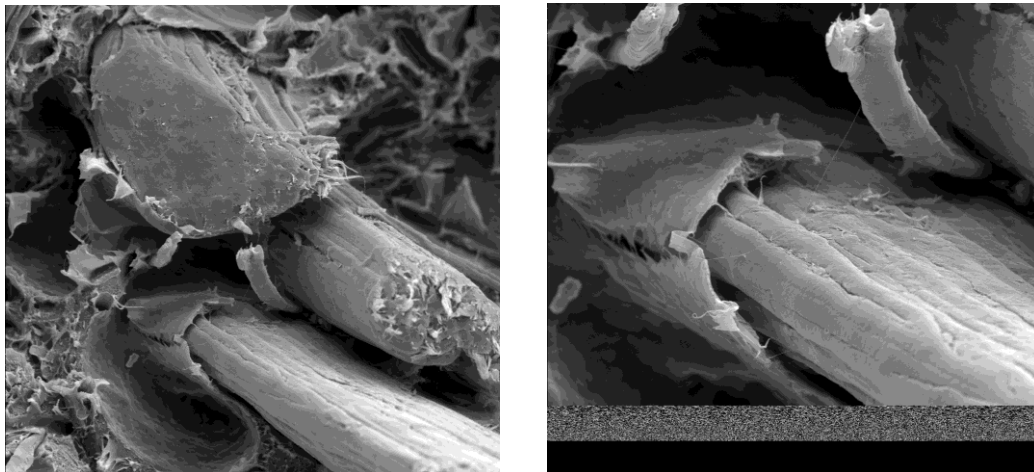


Fig. 5-2: Superficie de ruptura de una probeta a tracción del compuesto HDPE 40%Sisal sin MAPE.

En las micrografías de la Fig. 5-2 obtenidas por microscopía electrónica de rastreo, puede apreciarse una vista general de la superficie de rotura a tracción del material compuesto sin agente de acoplamiento (0% de MAPE). Se observa en primer plano filamentos de sisal que presentan una pobre interfase filamento-matriz. En efecto, existen oquedades alrededor del filamento que denotan que, en un proceso esfuerzo-deformación, los filamentos saldrían sin mucha dificultad del seno de la matriz. En estos términos, no hay una verdadera adhesión entre el filamento y la matriz.

En este sentido cabe recordar que mientras el HDPE es hidrófobo, el filamento de sisal sin agente de acoplamiento es hidrófilo o polar. Ello confirma el principio general que materiales de distinta naturaleza no son compatibles mientras que los de una misma naturaleza sí lo son. A título de ejemplo, en la Fig. 5-3, la microfotografía (también de SEM) muestra la interfase entre un filamento de lino y una matriz de base almidón, ambos

hidrófilos y polares, sin necesidad de agente de acoplamiento, es decir mediante enlaces de hidrógeno.

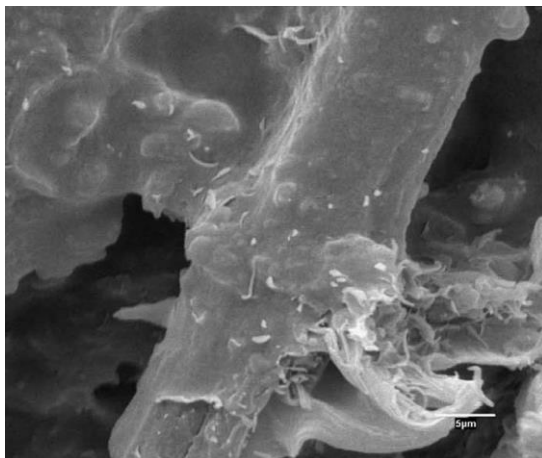


Fig. 5-3: Interfase filamento de lino y algodón.

En presencia de MAPE (Fig. 5-4), el cambio es substancial. Tal como puede observarse, los filamentos aparecen unidos a la matriz. Ello es debido, de una parte a la reacción del grupo AM del MAPE con los OH del filamento, lo cual disminuye la polaridad del filamento y de otra, al efecto de entrelazamiento filamento-MAPE-matriz. Este hecho provoca incrementos muy importantes de la resistencia a tracción y a flexión como se ha visto anteriormente.

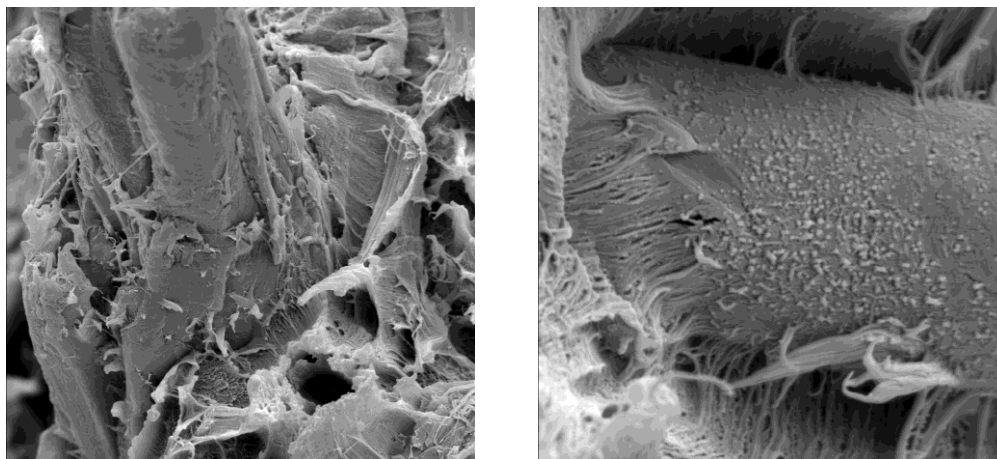


Fig. 5-4: Superficie de ruptura de una probeta a tracción del compuesto HDPE 40% Sisal con MAPE.

Una manera indirecta de verificar el principio de actuación del MAPE es tratar el filamento de sisal con fenilisocianato (Mutjé et al., 2006). La molécula de fenilisocianato es capaz de reaccionar con los grupos hidroxilos del filamento, provocando la neutralización de los mismos, de forma que la superficie de los mismos pasa de ser hidrofílica y polar a hidrófoba y apolar. Para constatar este efecto, si en una mezcla de agua (polar) – hexano

(apolar) se introducen filamentos de sisal y se agita la mezcla, se observa que de una forma rápida, una vez en reposo, los filamentos de sisal pasan a la fase acuosa dada su mayor afinidad por ella (Fig. 5-5). Si se repite el proceso con filamentos tratados con fenilisocianato, hidrófobos y apolares con respecto a los filamentos sin tratar, se observa que éstos pasan rápidamente, después de agitación y reposo, a la forma apolar del hexano tal como muestra la misma figura.

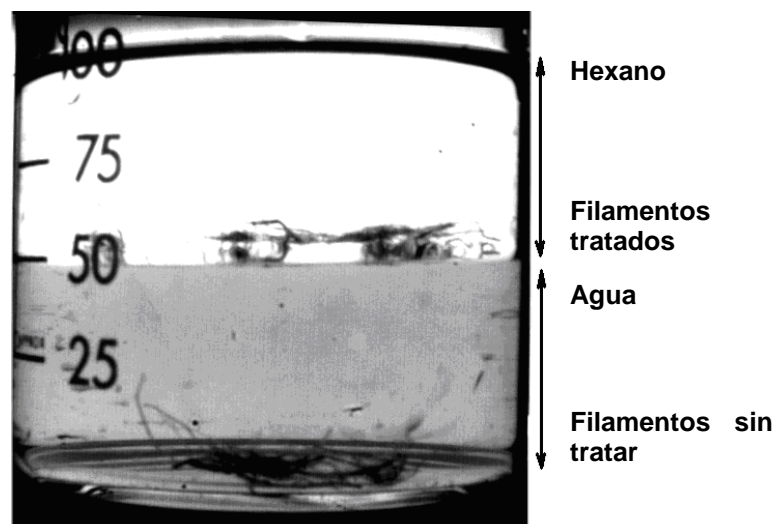


Fig. 5-5: Efecto de la polaridad en filamentos de sisal tratados con fenil-isocianatos y sin tratar.

La preparación de un material compuesto con filamentos de sisal tratados con fenilisocianato y sin MAPE permite observar que su resistencia máxima a tracción se sitúa en 20,45 MPa (+/- 0,3) lo que representa una mejora de aproximadamente un 10% respecto al material compuesto fabricado con sisal sin tratar y sin MAPE (17,65 MPa, Tabla 5-1, pág. 95), lejos del 29,7 MPa (con 2% de MAPE) y 39,6 MPa (con 4% de MAPE). Este hecho muestra claramente que solamente con interfaces semejantes (en este caso apolares) no es suficiente para obtener buenos resultados a tracción y que el efecto de entrelazamiento juega un papel muy importante.

Para corroborar la formación de enlaces covalentes, tipo éster, entre el MAPE y el filamento se ha procedido a la preparación de un material compuesto con sisal tratado con fenilisocianato y con un 4% de MAPE. La resistencia máxima a tracción de este material compuesto ha caído desde 39,6 MPa (ver Tabla 5-1, pág. 95) a 26,3 MPa, lo que denota que el MAPE no ha podido reaccionar plenamente con los grupos hidroxilo del sisal. El bloqueo por parte del fenilisocianato de los grupos hidroxilos superficiales del sisal ha impedido el anclaje del MAPE, y el entrelazamiento efectivo.

Cuando el MAPE actúa directamente sobre la superficie del sisal, a parte de neutralizar los grupos hidroxilos, la relativa longitud de las cadenas se entrelaza con las

cadena de HDPE de la matriz siendo el resultado el aumento considerable de las resistencias a flexión y tracción. Ello ocurre hasta un cierto nivel de MAPE presente en la interfase, en un entorno del 4% en peso. En este caso porcentajes superiores de MAPE resultan perjudiciales, reduciéndose las resistencias a flexión y tracción. Ello se justifica debido a un efecto de auto-enlazamiento de las cadenas de MAPE, que pierden su capacidad de entrelazarse con las cadenas de HDPE (Vilaseca et al., 2010).

5.2 MODELIZACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS

De la teoría de materiales compuestos (Hull & Clyne, 1996) se desprende que las propiedades mecánicas de compuestos reforzados con materiales fibrosos son función principalmente de los siguientes factores: tipo de refuerzo, porcentaje en volumen, factor de orientación de las fibras, relación longitud/diámetro de las mismas, resistencia intrínseca de la fibra y tensión interfacial de la interfase matriz-fibra.

Para poder modelizar las propiedades según el modelo escogido, desde la mROM al modelo de Kelly-Tyson (Kelly & Tyson, 1966), es necesario conocer los siguientes parámetros del compuesto:

- *Composición en peso y volumétrica del compuesto:* HDPE y fibras de sisal (40%). Valor claramente identificable y punto de partida del estudio
- *Curvas de tracción y flexión del compuesto y de la matriz.* Valores obtenidos por ensayo mecánicos sobre las probetas.
- *Morfología de las fibras dentro del compuesto.* Distribución de diámetros y longitudes. Se usó el aparato MORFI, que realiza una cuantificación de las fibras de una solución por proyección, y se obtienen anchos y largos de fibra con una distribución.
- Resistencias intrínsecas de las fibras. En ciertas ocasiones, como las fibras de sisal, se puede obtener la resistencia intrínseca de las fibras directamente sobre el filamento, por la longitud que tiene. En otros casos de fibras cortas, se debe recurrir a otras modelizaciones para llegar a ese valor.
- *Factor de orientación de las fibras dentro del compuesto.* Éste es un valor que tiene cierta dificultad para obtenerse en sistemas de inyección, por la cantidad de fibras internas. En este caso se usó un método de cuantificación por análisis óptico de distintas capas de las probetas y se dedujo un valor promedio ponderado.

En adelante se van describiendo cada uno de los cálculos que se realizaron para obtener los resultados.

5.2.1 MORFOLOGÍA DE LAS FIBRAS DE SISAL DENTRO DEL COMPUESTO

La distribución de longitudes y diámetros dentro del compuesto es crucial para poder realizar los cálculos adecuados sobre la fórmula.

Los resultados de longitudes obtenidos analizando más de 5000 fibras, obtenidas mediante la disolución de la matriz según el método descrito en el apartado 4.4.2 (MORFI Compact , pág. 77), se expresan en la Fig. 5-6.

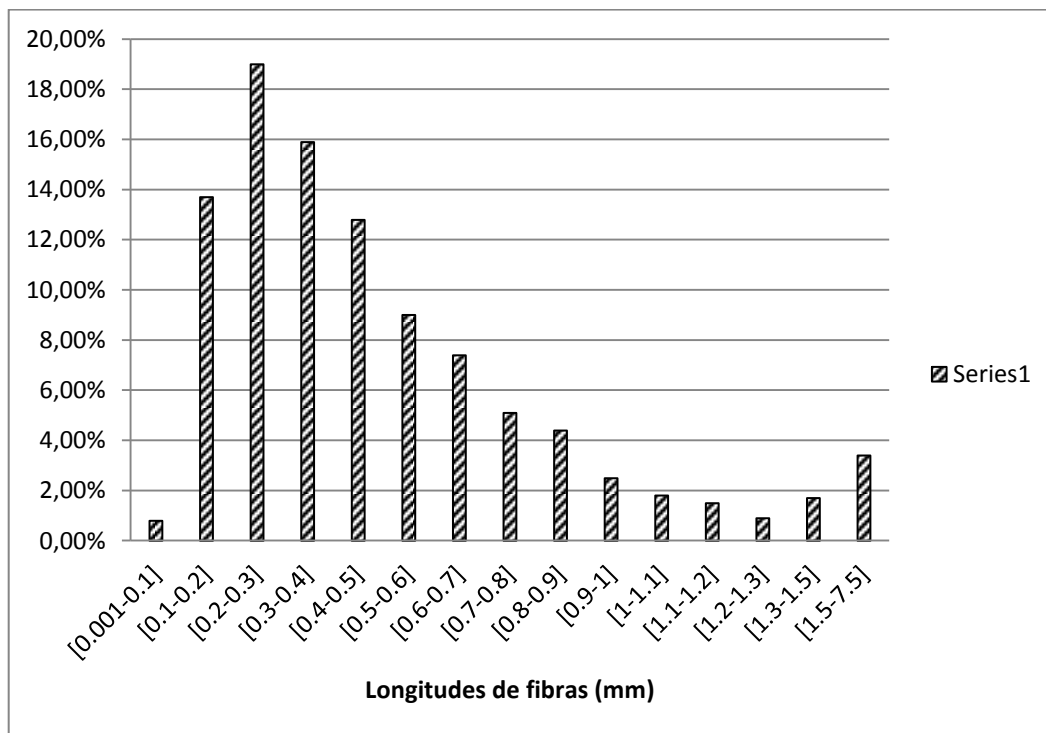


Fig. 5-6: Histograma de distribución de longitudes de las fibras de sisal del compuesto HDPE+40% SISAL sin MAPE.

Del histograma se calcula una longitud media de 333 μm , correspondiente a $L(a)$.

Las longitudes ponderadas en longitud y peso, expresadas en μm , se han calculado a partir de las expresiones:

$$l(l) = \frac{\sum_i n l^2}{\sum_i n l} \quad l(l^2) = \frac{\sum_i n l^3}{\sum_i n l^2} \quad (\text{Ec. 5-1})$$

Esta ponderación debe realizarse ya que cuando las fibras sufren una disminución en su longitud, si solamente se utiliza para el cálculo de la longitud media, la media aritmética, el peso de las fibras más cortas -que son muchas- afectan sensiblemente al resultado. Por ello, más que su contribución en número es necesario considerar la contribución en longitud

y en peso (o masa) para lo cual debemos calcular $L(l)$ y $L(l^2)$. Si las fibras no han sufrido ninguna disminución los tres resultados $L(a)$, $L(l)$ y $L(l^2)$ son iguales.

Esta disminución de la longitud es un hecho controvertido en la bibliografía (S. Mohanty, Verma, & Nayak, 2006) ya que generalmente se muestran aumentos de longitud al aumentar el % de MAPE. Para explicar este comportamiento se argumenta debido a la disminución de la viscosidad aparente de la mezcla por efecto de la adición del MAPE, que es un polímero de peso molecular más bajo.

La experiencia del grupo LEPAMAP muestra que siempre hay una tendencia a la disminución, como consecuencia de que los filamentos anclados en las cadenas de MAPE sufren unas sollicitaciones de cizalla superiores que provocan la disminución de longitud. Probablemente y comparativamente con una fibra sin anclar, que puede moverse en el seno de la mezcla al mismo tiempo que las cadenas de HDPE, las fibras ancladas sufren un efecto de cizalla superior que hace que presenten una longitud media inferior. Este hecho está en contradicción con algunos autores (Hong et al., 2008) que justifican que la longitud aumenta, respecto a la mezcla sin MAPE. Después de realizar las extracciones de los distintos compuestos, y realizar el promedio de 3 medidas de longitud, se obtuvieron las longitudes de la Tabla 5-2.

Tabla 5-2: Longitudes medias de la distribución de fibras de sisal

Fórmula	$L(a)$ (desv. Est) (μm)	$L(l)$ (μm)	$L(l^2)$ (μm)
HDPE40S0M	333,0 (29,2)	603,5	1621,3
HDPE40S2M	349,7 (33,7)	621,4	1667,6
HDPE40S4M	358,0 (24,1)	637,5	1704,1
HDPE40S6M	399,0 (25,1)	733,2	1946,5

Por otro lado se precisa calcular el diámetro medio de las fibras. Del mismo modo, el MORFI da una distribución de diámetros representada en la Fig. 5-7, de donde se desprende un diámetro medio d es de 29,3 μm

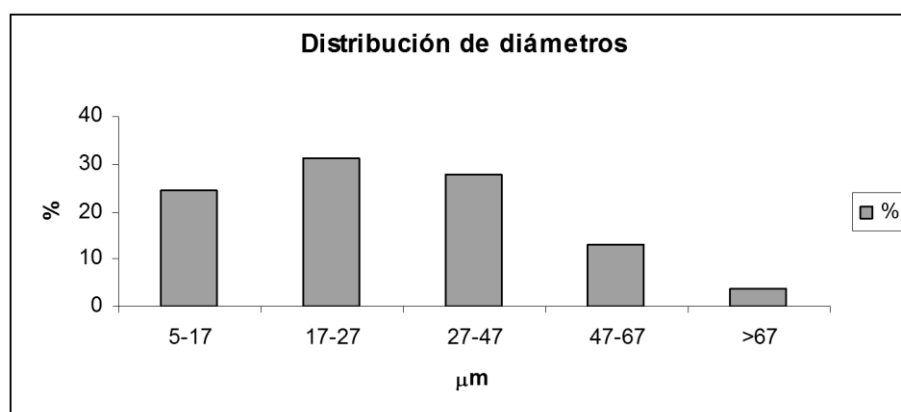


Fig. 5-7: Histograma de distribución de diámetros de las fibras de sisal del compuesto HDPE+40% SISAL sin MAPE.

Con estos datos la relación de aspecto vendría definida por:

$$R_a = \frac{l}{d} = \frac{399}{29,3} = 13,61 \quad (\text{Ec. 5-2})$$

El valor de 13,61 está por encima de 10, valor mínimo considerado como ratio de aspecto para una buen anclaje fibra/matriz (Franco-Marquès et al., 2011; López et al., 2012; López et al., 2012; Vilaseca et al., 2010).

5.2.2 PROPIEDADES INTRÍNSECAS DE LAS FIBRAS DE SISAL

Resistencia intrínseca del sisal

A diferencia de otros tipos de fibras obtenida de otras plantas, las fibras de sisal son lo suficientemente largas y manipulable para poder colocarlas en la máquina de tracción, por lo que se puede obtener un valor de resistencia intrínseca (σ_t^F) experimental.

El valor de resistencia máxima a tracción de la fibra se obtiene de una serie de medidas, extrapolándolo a la longitud de fibra correspondiente que tiene la media de la distribución.

Tabla 5-3: Medidas experimentales a tracción de filamentos de sisal según Norma ASTM.

Longitud probeta (mm)	Esfuerzo σ_t^F (MPa)	Desv. Est. (MPa)	Módulo E_t^F (GPa)	Desv. Est. (GPa)	Deformación ε_t^F (%)	Desv. Est. (%)
6,35	619,8	104	35	5,6	5,9	0,6
12,7	545,7	130,4	45,2	12,2	4,5	0,6
19,05	489	90,1	41,1	11,2	4,2	0,7
25,4	428	93	42	13,8	3,8	1

La representación gráfica de la Tabla 5-3 se puede observar en la Fig. 5-8, de la que se extrapoló el valor de la resistencia a tracción de la fibra de sisal de 674 MPa, que sale de aplicar la ecuación (Ec. 5-3) a 0,399 mm de longitud media en la distribución de fibras de dentro del compuesto.

$$\sigma_t^F = -9,9543\varepsilon_t^F + 678,65 \quad (\text{Ec. 5-3})$$

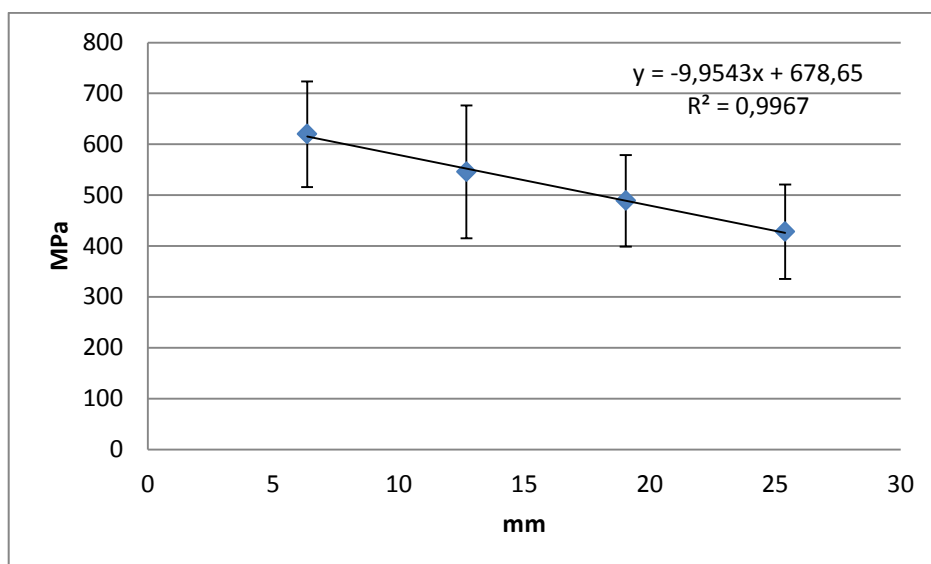


Fig. 5-8: Gráfica de evolución de la resistencia de filamentos de sisal bajo carga a tracción.

Módulo elástico de la fibra de sisal (E_t^F)

El módulo elástico de las fibras no se puede determinar experimentalmente y se propone la aplicación del modelo de Hirsch (1962), que se representa en la (Ec. 5-4).

$$E_t^c = \beta(E_t^F V^F + E_t^m(1 - V^F)) + (1 - \beta) \frac{E_t^F E_t^m}{E_t^m V^F + E_t^F(1 - V^F)} \quad (\text{Ec. 5-4})$$

Donde son conocidas todas las variables menos el módulo intrínseco de la fibra (E_t^F). Se ha reportado para procesos de inyección el valor de β de 0,4, que es el que mejor relaciona los datos teóricos con los experimentales según Kalaprasad et al. (1997).

El resultado del módulo de la fibra aplicando esta ecuación da un valor de 22600 MPa.

5.2.3 DETERMINACIÓN DEL FACTOR DE ORIENTACIÓN DE LAS FIBRAS

El factor de orientación para compuestos con fibras en proceso de inyección suelen tener un valor de χ_1 comprendido entre 0,3 y 0,4 (Fu & Lauke, 1996; Lauke & Fu, 1999). El material compuesto HDPE40S4M presenta una resistencia a la tracción de 39,6 MPa con un coeficiente de orientación de 0,392. Para este material compuesto, f_c es prácticamente igual a 0,18 y ello implica, siguiendo la fórmula $f_c = \chi_1 \chi_2$, que χ_2 , factor de longitud e interfase, sería igual a 0,46.

Si la misma grana utilizada en inyección, se utiliza para fabricar la misma probeta por compresión, el material compuesto presenta una resistencia a la tracción de 19,3 MPa, y una deformación de 1,5%. Si se aplica la ley de mezclas modificada se obtiene un factor de

acoplamiento de 0,078. Es decir, en el laminado a compresión, con una distribución al azar (random) presenta un factor de acoplamiento similar al del material compuesto por inyección con un 0% de MAPE.

De acuerdo con algunos autores (Fu & Lauke, 1996; Lauke & Fu, 1999) en compuestos de inyección el factor de orientación se sitúa en 0,2. Ello comportaría que χ_2 sería igual a 0,39. En el caso del material compuesto fabricado por inyección se ha visto que χ_2 es igual a 0,515. En principio para la misma granza χ_2 no debe variar, ya que presenta la misma composición y por tanto la misma interfase (4% de MAPE) y la misma longitud media o algo superior ya que en los procesos de inyección la disminución de la longitud del refuerzo es pequeña y el principal deterioro de la longitud se produce por extrusión. En estas condiciones con f_c igual a 0,078 y χ_2 igual a 0,515 implicaría que χ_1 sería igual a 0,15, próximo al 0,2 teórico.

Si se aplica la ecuación de Kelly-Tyson utilizando la misma distribución de longitudes y diámetros que presenta el material compuesto a inyección, una resistencia intrínseca de 550 MPa y una tensión interfacial típica para un material compuesto bien acoplado, utilizando el criterio de Von Mises, $\frac{\sigma_i^m}{\sqrt{3}} = \frac{17,65}{1,73} = 10,2 MPa$ se obtiene un factor de orientación de 0,165.

El análisis del factor de orientación de las fibras de refuerzo en materiales de polietileno de alta densidad (HDPE) y filamentos de sisal se realiza a partir de las probetas inyectadas según el procedimiento descrito en el apartado de materiales y métodos (capítulo 4.4.4, pág. 78). La Fig. 5-9 muestra una imagen de la observación en la lupa binocular de la superficie de una probeta de HDPE reforzado con un 40% de sisal sin agente de acoplamiento MAPE. Como puede observarse, en esta zona las fibras se sitúan desordenadas (en forma de remolino) debido al choque del flujo de inyección con las paredes del molde.



Fig. 5-9: Observación óptica de la superficie (skin) de una probeta de HDPE reforzado con un 40% de sisal.

Análogamente, para la zona *shell*, la observación óptica con la lupa binocular conduce a la observación de una zona en la que las fibras se encuentran perfectamente orientadas en la dirección del flujo de inyección (Fig. 5-10).

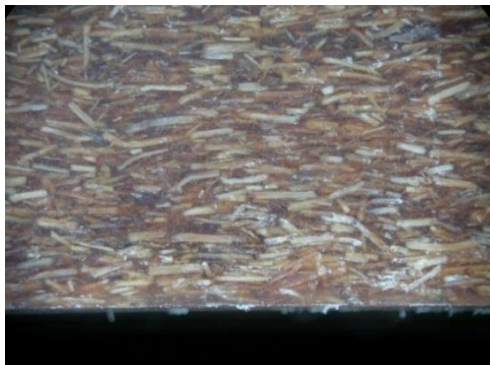


Fig. 5-10: Observación óptica de la parte central (shell) de una probeta de HDPE reforzado con un 40% de sisal.

Finalmente, en la región interior o *core* las fibras tienden a situarse perpendicularmente con respecto a la dirección de avance del flujo, tal y como se observa en la Fig. 5-11.



Fig. 5-11: Observación óptica de la parte interna (core) de una probeta de HDPE reforzado con un 40% de sisal.

La Tabla 5-4 muestra el valor del coeficiente de orientación de cada una de las zonas definidas para cada plano XY (regiones *skin*, *shell* y *core*) de las probetas de HDPE reforzadas con un 40% de sisal y sin agente de acoplamiento.

Tabla 5-4: Coeficiente de orientación de las cuatro zonas definidas en cada región, *skin*, *shell* y *core*, en el compuesto HDPE40FSI0M.

Región	$\chi_{0,4}$	$\chi_{0,9}$	$\chi_{3,9}$	$\chi_{1,3}$
SKIN	0,92	0,68	0,68	0,83
SHELL	0,98	0,95	0,97	0,92
CORE	0,68	0,75	0,715	0,724

Estos valores de coeficiente de orientación deben de ser ponderados para cada región (plano XY) y a su vez deben ser ponderados en profundidad (Z), que conducirá al factor de orientación global (χ_1) de las fibras en el interior de la probeta de inyección. Para ello hay que extender los coeficientes de orientación calculados en cada zona al volumen real que ocupan en sus respectivas regiones.

Ponderación en el plano XY

Se considera que cada región (*skin*, *shell* y *core*) se encuentra en un plano de profundidad z. Dado que las dimensiones (x, y) de cada zona están definidas, se puede calcular el volumen que ocupa cada zona concreta. Así, siendo “x” el ancho de cada zona (distancia entre zonas), e “y” el largo de cada zona (tamaño de observación de la imagen), el volumen ($V=x \cdot y \cdot z$) de cada zona va a ser respectivamente:

- $V_{0,4} = 0.4 \cdot 13.4 \cdot z = 5.36z$
- $V_{0,9} = 0.9 \cdot 13.4 \cdot z = 12.06z$
- $V_{3,9} = 3.9 \cdot 13.4 \cdot z = 52.26z$
- $V_{1,3} = 1.3 \cdot 13.4 \cdot z = 17.42z$

Entonces, el valor del coeficiente de orientación ponderado en una región, tomando como ejemplo la región *skin* (y que es el correspondiente a un plano XY) sería:

$$\chi^{skin} = \frac{\sum_i (X \cdot Y)_i \cdot \chi_i^{skin}}{\sum_i (X \cdot Y)_i} \quad (\text{Ec. 5-5})$$

Donde χ^{skin} es el coeficiente de orientación ponderado en la región *skin*, y χ_i^{skin} el coeficiente de orientación de cada zona de esta región, y así sucesivamente para las otras dos regiones *shell* y *core*:

$$\chi^{shell} = \frac{\sum_i (X \cdot Y)_i \cdot \chi_i^{shell}}{\sum_i (X \cdot Y)_i} \quad (\text{Ec. 5-6})$$

$$\chi^{core} = \frac{\sum_i (X \cdot Y)_i \cdot \chi_i^{core}}{\sum_i (X \cdot Y)_i} \quad (\text{Ec. 5-7})$$

La Tabla 5-5 resume los coeficientes de orientación ponderados de cada región.

Tabla 5-5: Coeficiente de orientación ponderado de cada región, en el compuesto HDPE40FS10M

	$(X \cdot Y)_i$	χ_i	$(X \cdot Y)_i \cdot \chi_i^{skin}$	χ^{skin}
SKIN	5,36	0,92	4,93	0,7248
	12,06	0,68	8,20	
	52,26	0,68	35,54	
	17,42	0,83	14,46	
	$(X \cdot Y)_i$	χ_i	$(X \cdot Y)_i \cdot \chi_i^{shell}$	χ^{shell}
SHELL	5,36	0,98	5,25	0,9578
	12,06	0,95	11,46	
	52,26	0,97	50,69	
	17,42	0,92	16,03	
	$(X \cdot Y)_i$	χ_i	$(X \cdot Y)_i \cdot \chi_i^{core}$	χ^{core}
CORE	5,36	0,68	3,67	0,7195
	12,06	0,75	9,02	
	52,26	0,715	37,36	
	17,42	0,724	12,61	

Se obtienen así los coeficientes de orientación de cada región. De acuerdo con esta definición, en cada región puede obviarse la profundidad (Z), como también podría haberse obviado el valor del tamaño de observación de imagen (Y). Se realiza este comentario para no incurrir en error. Entonces, las definiciones anteriores pasarían a ser las de las ecuaciones (Ec. 5-8).

$$\chi^{skin} = \frac{\sum_i X_i \cdot \chi_i^{skin}}{\sum_i X_i} \quad \chi^{shell} = \frac{\sum_i X_i \cdot \chi_i^{shell}}{\sum_i X_i} \quad \chi^{core} = \frac{\sum_i X_i \cdot \chi_i^{core}}{\sum_i X_i} \quad (\text{Ec. 5-8})$$

De todos modos, el coeficiente de orientación ponderado de cada región toma el mismo valor.

Ponderación en profundidad Z

Para el cálculo de un coeficiente de orientación representativo del conjunto de la probeta inyectada, se lleva a cabo una ponderación de los coeficientes de orientación de cada región teniendo en cuenta la profundidad a la que se encuentra la misma.

Tal y como se ha comentado, y de acuerdo con el esquema de la Fig. 5-12, la profundidad de medición es de 1,5 mm (hasta la mitad de la probeta), por lo que ésta es la distancia sobre la que se ponderan los coeficientes determinados en cada región. Por su parte, la región *skin* se mide en superficie, o se considera hasta un máximo de 0,1 mm de profundidad. la región *shell* se mide a 0,4 mm de la superficie. Y la región *core* se mide en el centro, o se considera hasta 0,1 mm respecto a los 1,5 mm de profundidad máxima tomada en la mitad de Z, es decir a los 1.4 mm.



Fig. 5-12: Situación de cada región en el eje Z (a) y porcentaje en profundidad de cada región (b).

Por lo tanto, el coeficiente de orientación ponderado de las 3 regiones es el siguiente:

$$\chi = \frac{0,1 \times 0,7247 + 0,3 \times 0,9578 + 1,1 \times 0,7195}{1,5} = 0,7675$$

Finalmente, el valor del factor de orientación global (χ_1) de las fibras en el interior de la probeta de inyección se obtiene a partir de la (Ec. 5-9) para el que el factor de orientación es el $\cos^4 \phi$:

$$\chi_1 = \cos^4 \phi = \chi^4 \quad (\text{Ec. 5-9})$$

Dando como resultado $\chi_1 = 0.3470$

De la Tabla 5-6 a la Tabla 5-8, aparecen los valores experimentales del factor de orientación realizado sobre las probetas de HDPE 40% de sisal con los diferentes porcentajes de MAPE.

Tabla 5-6: Coeficientes de orientación experimentales para HDPE40FSI2M.

SKIN	$(X \cdot Y)_i$	χ_i	$(X \cdot Y)_i \cdot \chi_i^{skin}$	χ^{skin}
	5,36	0,75	4,02	0,804
	12,06	0,82	9,89	
	52,26	0,82	42,85	
	17,42	0,76	13,24	
SHELL	$(X \cdot Y)_i$	χ_i	$(X \cdot Y)_i \cdot \chi_i^{shell}$	χ^{shell}
	5,36	0,86	4,61	0,821
	12,06	0,75	9,05	
	52,26	0,79	41,29	
	17,42	0,95	16,55	
CORE	$(X \cdot Y)_i$	χ_i	$(X \cdot Y)_i \cdot \chi_i^{core}$	χ^{core}
	5,36	0,72	3,86	0,733
	12,06	0,76	9,16	
	52,26	0,73	38,15	
	17,42	0,73	12,72	

Tabla 5-7: Coeficientes de orientación experimentales para HDP40FSI4M.

SKIN	$(X \cdot Y)_i$	χ_i	$(X \cdot Y)_i \cdot \chi_i^{skin}$	χ^{skin}
	5,36	0,91	4,88	0,782
	12,06	0,81	9,77	
	52,26	0,75	39,20	
	17,42	0,82	14,28	
SHELL	$(X \cdot Y)_i$	χ_i	$(X \cdot Y)_i \cdot \chi_i^{shell}$	χ^{shell}
	5,36	0,95	5,09	0,971
	12,06	0,96	11,58	
	52,26	0,98	51,21	
	17,42	0,96	16,72	
CORE	$(X \cdot Y)_i$	χ_i	$(X \cdot Y)_i \cdot \chi_i^{core}$	χ^{core}
	5,36	0,69	3,69	0,743
	12,06	0,74	8,92	
	52,26	0,76	39,71	
	17,42	0,71	12,36	

Tabla 5-8: Coeficientes de orientación experimentales para HDPE40FSI6M.

SKIN	$(X \cdot Y)_i$	χ_i	$(X \cdot Y)_i \cdot \chi_i^{skin}$	χ^{skin}
	5,36	0,86	4,61	0,747
	12,06	0,74	8,92	
	52,26	0,76	39,72	
	17,42	0,68	11,85	
SHELL	$(X \cdot Y)_i$	χ_i	$(X \cdot Y)_i \cdot \chi_i^{shell}$	χ^{shell}
	5,36	0,93	4,98	0,950
	12,06	0,97	11,70	
	52,26	0,96	50,17	
	17,42	0,91	15,85	
CORE	$(X \cdot Y)_i$	χ_i	$(X \cdot Y)_i \cdot \chi_i^{core}$	χ^{core}
	5,36	0,71	3,08	0,740
	12,06	0,73	8,80	
	52,26	0,77	40,24	
	17,42	0,67	11,67	

En la Tabla 5-9 se muestra el resumen de los datos experimentales para todas las relaciones de porcentaje de MAPE del HDPE con un 40% de sisal.

Tabla 5-9: Resumen de los factores de orientación experimentales en función del % MAPE.

Cantidad de MAPE	$\cos \phi$	$\cos^4 \phi$
(%)	(-)	(-)
0	0,7675	0,347
2	0,7550	0,325
4	0,7912	0,392
6	0,7825	0,375

Los coeficientes de orientación experimentales obtenidos muestran que sus valores se encuentran prácticamente entre 0,3 y 0,4 típico de los materiales obtenidos por inyección (Fu & Lauke, 1996; Lauke & Fu, 1999).

Estos valores de χ_i están en la línea del comportamiento de los materiales compuestos por inyección (Templeton, 1990).

5.2.4 MODELIZACIÓN DE RESISTENCIA A TRACCIÓN MEDIANTE LA REGLA DE LAS MEZCLAS MODIFICADA

5.2.4.1 Comportamiento a tracción

La resistencia a tracción de los compuestos es una combinación de las propiedades de la matriz y de la fibra, siempre que haya una muy buena transmisión de esfuerzos de corte en la interfase entre la fibra y la matriz. Las características más relevantes para obtener un buen anclaje son: la tipología de la fibra, el porcentaje de refuerzo, la uniformidad de dispersión de la fibra en la matriz, el ratio de aspecto (ratio entre longitud de fibra y su diámetro), el ángulo de orientación de las fibras en relación a la dirección del esfuerzo y finalmente, y probablemente la más importante, la resistencia a cizalla de la interfase entre fibra y matriz (López et al., 2011; Mutjé et al., 2006; Vilaseca et al., 2010).

De acuerdo con Sanadi (1994), una forma simple de evaluar el comportamiento de los compuestos es dividiendo el factor de acoplamiento en dos términos, tales que $f_c = \chi_1 \cdot \chi_2$. Donde χ_1 es el factor de orientación de las fibras y χ_2 el factor de longitud e interfase.

El factor de acoplamiento f_c viene definido en la regla de las mezclas:

$$\sigma_t^c = f_c \cdot \sigma_t^F \cdot V^F + (1 - V^F) \cdot \sigma_t^{m*} \quad (\text{Ec. 5-10})$$

donde σ_t^c , f_c , σ_t^F , V^F y σ_t^{m*} son respectivamente: resistencia máxima a tracción del compuesto, el factor de acoplamiento, la carga intrínseca del refuerzo, la fracción en volumen del filamento y la resistencia de la matriz evaluada para la deformación a resistencia máxima del material compuesto, respectivamente.

Para calcular σ_t^{m*} de cada material compuesto, se utiliza la ecuación modelizada, derivada del ensayo experimental:

$$\sigma_t^m = 304824 \cdot \varepsilon^4 + 92835 \cdot \varepsilon^3 - 11063 \cdot \varepsilon^2 + 647,35 \cdot \varepsilon^1 + 1,2302 \quad (\text{Ec. 5-11})$$

$$R = 0,988$$

Donde ε es la deformación expresada en tanto por uno.

La fracción en volumen del refuerzo y la matriz se calculan a partir de los pesos específicos respectivos del sisal y el HDPE, 1,45 g/cm³ y 0,96 g/cm³.

$$V^F = \frac{P^C}{\rho^F W^C} \quad V^M = \frac{P^C}{\rho^M W^C} \quad (\text{Ec. 5-12})$$

$$W^C = V^F + V^M$$

Donde P^C es el % en peso de refuerzo (en nuestro caso 40%), ρ^F y ρ^M son la densidad de la fibra y la matriz, respectivamente. V^F y V^M son las fracciones volumétricas de fibra y matriz, respectivamente, W^C es la suma de ambas fracciones, que debería ser igual a 1, en caso de 2 componentes. Para su cálculo se desprecia la influencia del MAPE, resultando $V^F = 0,306$ y $V^M = 1 - V^F = 0,694$

En lo que respecta a σ_t^F , siguiendo el resultado obtenido anteriormente (Fig. 5-8, pág. 104), ésta se puede obtener a partir de la ecuación:

$$\sigma_t^F = -9,9543 \cdot l^F + 678,65 \quad R^2 = 0,991 \quad (\text{Ec. 5-13})$$

Donde l^F es la media aritmética de los filamentos extraídos del interior del material compuesto expresada en μm .

En la Tabla 5-10 se muestran los datos necesarios y los valores de los factores de acoplamiento para los materiales compuestos estudiados:

Tabla 5-10: Resultados experimentales y factores de acoplamiento calculados con distintos % de MAPE.

Compuesto	σ_t^c	ε_t^c	σ_t^{m*}	E_t^f	f_c
	(MPa)	(%)	(MPa)	(Mpa)	(-)
HDPE+40%S+0%MAPE	19,15	1,85	9,71	550,7	0,074
HDPE+40%S+2%MAPE	29,7	3,08	13,11	550,7	0,122
HDPE+40%S+4%MAPE	39,6	3,52	13,89	550,7	0,178
HDPE+40%S+6%MAPE	36,4	3,09	13,13	550,7	0,162

A partir de la ecuación (Ec. 5-10) y conocidos σ_t^F , $V^F(0,31)$ y σ_t^{m*} se determina el factor de acoplamiento para una σ_t^F prácticamente constante, dado que las longitudes aritméticas difieren muy poco. En estas condiciones los factores de acoplamiento f_c evolucionan correlativamente con σ_t^c

En lo que respecta al factor de acoplamiento se observa que aumenta al aumentar el % de MAPE hasta el 4%, disminuyendo a continuación a causa del auto enlazamiento de MAPE, como se ha comentado con anterioridad. Desde un punto de vista técnico se considera que f_c en el entorno de 0,2 proporciona buen rendimiento del refuerzo en el

material compuesto (Sanadi et al., 1994). En este caso se observa que f_c es igual a 0,178, próximo al 0,2. De cualquier modo existe una excelente correlación ($R^2=0,996$) entre la resistencia a la tracción del material compuesto y el factor de acoplamiento, como se puede observar en la gráfica de la Fig. 5-13.

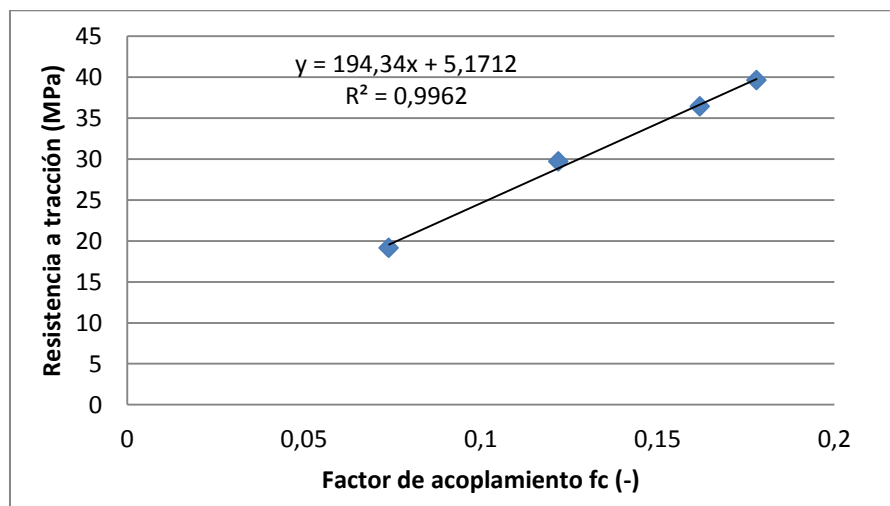


Fig. 5-13: Gráfica resistencia-factor de acoplamiento.

Esta correlación entre f_c y σ_t^c podría hacer pensar que una buena interfase, reacción de esterificación más entrelazamiento de las cadenas de MAPE y las cadenas de HDPE, es uno de los factores más decisivos en el comportamiento del material compuesto. Obsérvese también que el f_c engloba la capacidad de entrelazamiento del MAPE. Así, para el 6% de MAPE, a pesar que probablemente se han esterificado al menos los mismos hidroxilos que en el caso del 4%, el probable auto-enlazamiento del MAPE provoca una caída del factor f_c del material compuesto con un 4% de MAPE hasta 0,17 con la consiguiente caída de σ_t^c en casi 3 MPa. Si por el contrario f_c (4% de MAPE) se situara en el 0,2, la resistencia máxima del material compuesto se situaría por encima de 40 MPa.

No obstante, el cálculo de f_c cuyos valores explican el comportamiento experimental del material compuesto puede generar algunas dudas. En este sentido cabe reflexionar si la σ_t^F máxima evaluada externamente y experimentalmente en el entorno de 550 MPa es la misma que desarrollaron los filamentos en el interior del material compuesto.

Como se ha constatado anteriormente, el sisal está constituido por haces de filamentos y los filamentos presentan un lumen bastante considerable respecto al volumen total del filamento. En el interior del material compuesto el filamento se encuentra aplastado y las microfotografías de SEM no permiten la visualización de este lumen.

Por otra parte también está claro que la resistencia intrínseca máxima que desarrollará el filamento dependerá del grado de anclaje del filamento en el seno de la matriz de HDPE. La solución perfecta a esta problemática es difícil y compleja. Por tanto, de

momento se procederá al análisis clásico a partir de los parámetros evaluados experimentalmente.

Los filamentos de sisal pueden considerarse que fueron cortados a 1 cm, es decir, 10.000 μm y que su media se encuentra en torno a este valor. No obstante, durante el proceso de extrusión e inyección sufren una reducción importantísima de su longitud (López et al., 2012; Mutjé et al., 2006).

5.2.4.2 Comportamiento a flexión

El análisis de la resistencia a flexión, a pesar de tener un comportamiento cualitativamente similar a la resistencia a tracción, siempre ha resultado olvidado en la mayoría de los estudios de investigación. La aplicación de la regla de las mezclas a flexión conlleva con una incógnita no resuelta, la resistencia intrínseca a flexión del refuerzo. Solamente un autor (Hashemi, 2008) se atrevió a abordar este aspecto en materiales compuestos de ABS reforzados con fibra de vidrio.

La formulación de la regla de las mezclas a flexión se puede expresar según:

$$\sigma_f^c = f_c^F \cdot V^F \cdot \sigma_f^F + (1 - V^F) \cdot \sigma_f^{m*} \quad (\text{Ec. 5-14})$$

Donde σ_f^c es la carga a flexión del compuesto, f_c^F es el factor de acoplamiento de las fibras, V^F es la fracción en volumen de la fibra, σ_f^F es la carga intrínseca de la fibra a flexión y σ_f^{m*} es la carga a flexión de la matriz evaluada a la deformación a rotura del compuesto.

Originalmente el modelo de la (Ec. 5-14) fue pensado para modelizar propiedades a tracción (primero Kelly-Tyson, y más tarde Boywer-Bader) más que a flexión, conocidas las propiedades intrínsecas de las fibras. No obstante Thomason (2002) ideó un método para determinar las propiedades intrínsecas del refuerzo desde las propiedades del compuesto. Aplicado sobre compuestos reforzados con fibra de vidrio, obtuvo unos resultados muy acordes con las propiedades intrínsecas a tracción determinadas en un análisis típico de una fibra de vidrio única.

5.2.4.3 Relación entre el comportamiento a tracción y flexión

Aplicando el protocolo descrito por Thomason (2002), se pueden definir el factor de resistencia a tracción de la fibra (FTSF) y el factor de resistencia a flexión de la fibra (FFSF) mediante las ecuaciones siguientes:

$$FTSF = f_c^F \sigma_t^F = \chi_1 \chi_2 \sigma_t^F = \frac{\sigma_t^C - (1 - V^F) \cdot \sigma_t^{m*}}{V^F} \quad (\text{Ec. 5-15})$$

$$FFSF = f_c'^F \sigma_f^F = \chi'_1 \chi'_2 \sigma_f^F = \frac{\sigma_f^C - (1 - V^F) \cdot \sigma_f^{m*}}{V^F} \quad (\text{Ec. 5-16})$$

Relacionando y aislando, se obtiene:

$$V^F \chi_2 \sigma_t^F = \frac{\sigma_t^C - (1 - V^F) \cdot \sigma_t^{m*}}{\chi_1} \quad (\text{Ec. 5-17})$$

$$V^F \chi'_2 \sigma_f^F = \frac{\sigma_f^C - (1 - V^F) \cdot \sigma_f^{m*}}{\chi'_1} \quad (\text{Ec. 5-18})$$

Por tanto, para una determinada fracción en volumen (V^F) se puede establecer que la relación de cargas intrínsecas a flexión debe ser aproximadamente,

$$\frac{\chi'_2 \sigma_f^F}{\chi_2 \sigma_t^F} = \frac{FFSF}{FTSF} \quad (\text{Ec. 5-19})$$

Si además se considera que $\chi'_2 = \chi_2$ (López et al., 2012)

$$\frac{\sigma_f^F}{\sigma_t^F} = \frac{FFSF}{FTSF} \quad (\text{Ec. 5-20})$$

Donde σ_f^F puede estimarse como se verá a continuación, y se admite que χ'_1 y χ_1 son iguales. La estimación de σ_f^F efectuada de esta manera permite que sea independiente de la aportación de la matriz al material compuesto y del factor de orientación

En la Tabla 5-11 se reflejan los datos para el cálculo de FTSF y FFSF y los valores que se obtienen. Asimismo se reflejan las relaciones σ_f^C / σ_t^C .

Tabla 5-11: Resultados de FTSF y FFSF en base a los datos experimentales

%MAPE	σ_t^c (MPa)	σ_t^{m*} (MPa)	σ_f^c (MPa)	σ_f^{m*} (MPa)	FTSF	FFSF	FFSF/FTSF	σ_f^c/σ_t^c
0	18,7	9,1	31,9	19,85	135,15	191,05	1,41	1,71
2	29,7	11,6	52,85	22,4	243,95	357,3	1,46	1,78
4	39,6	12,5	66	23,9	288,8	392,8	1,36	1,67
6	36,4	11,65	55,4	23,9	280,55	384,4	1,37	1,52

Como puede observarse en la Fig. 5-14, los factores FTSF y FFSF, expresados respectivamente como $\chi_2\sigma_t^F$ y $\chi'_2\sigma_f^F$ evolucionan en el mismo sentido que las resistencias que imparten. FFSF/FTSF, probablemente representa de una forma muy aproximada la relación existente entre σ_f^F/σ_t^F y por tanto la media de estos valores puede utilizarse para estimar la σ_F^F del filamento se sisal. Dado que este valor es 1,39, la σ_f^F puede estimarse en 764,5 MPa.

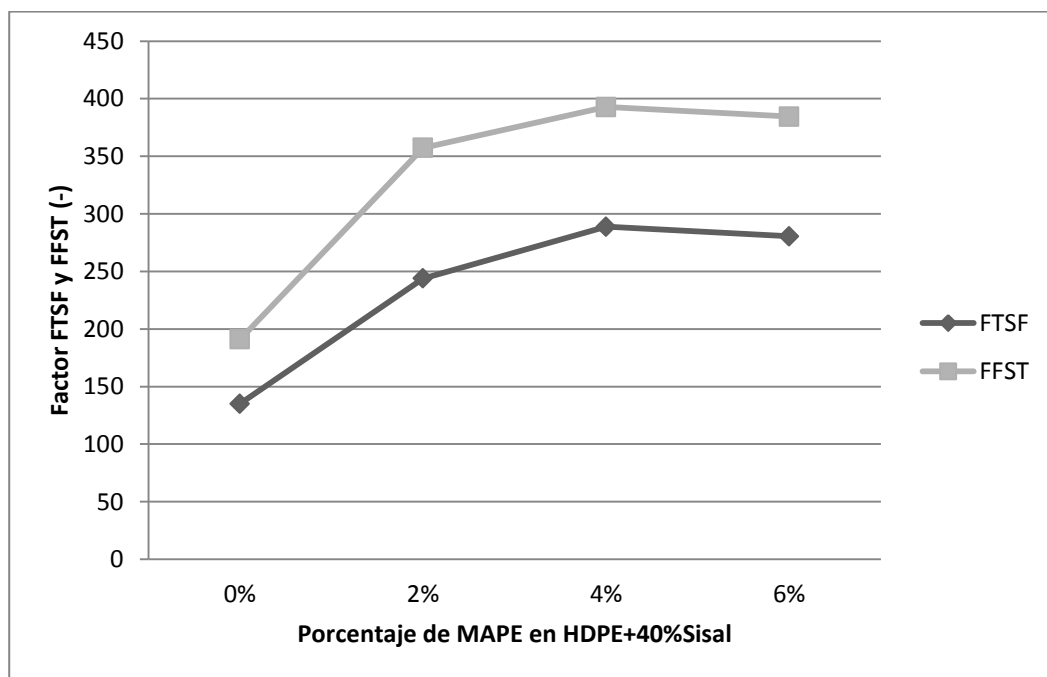


Fig. 5-14: Evolución de los factores FTSF y FFSF con el % de MAPE.

Esta estimación parece mucho más real que la efectuada por Hashemi (2008) en base a la relación σ_f^c/σ_t^c cuya media sería 1,615 y que por tanto conduciría a 888,25 MPa.

En este sentido cabe señalar que tanto FFSF como FTSF se han calculado descontando la influencia de σ_t^{m*} y σ_f^{m*} por una parte y de los coeficientes de orientación por otra.

A partir de $\sigma_f^F = 764,5$ MPa es posible calcular f_c^F y χ'_2 cuyos valores se reflejan en la Tabla 5-12 conjuntamente con los correspondientes valores a tracción, f_c^F y χ_2 .

Tabla 5-12: Cálculos de f_c^F , χ_2 y f_c^F , χ'_2 para los distintos compuestos estudiados.

	f_c^F	χ_2	f_c^F	χ'_2
	(-)	(-)	(-)	(-)
HDPE40S0M	0,074	0,237	0,063	0,252
HDPE40S2M	0,122	0,442	0,162	0,463
HDPE40S4M	0,178	0,516	0,182	0,511
HDPE40S6M	0,162	0,491	0,155	0,503

Como se constata los valores de χ_2 y χ'_2 , así como los de f_c^F y f_c^F , son muy próximos entre sí, lo cual parece lógico, dado el comportamiento del material compuesto a flexión. Ello no sucedería así si se hubiese utilizado la relación σ_f^c / σ_t^c para el cálculo de σ_f^F .

5.2.5 MODELIZACIÓN DE RESISTENCIA A TRACCIÓN MEDIANTE EC. DE KELLY-TYSON

En el capítulo 2 se describió la modelización a tracción utilizando la mROM. En la presente tesis, se optó por la ecuación de Kelly Tyson, porqué incluye una aproximación mejor a los datos reales, ya que el parámetro de longitud promedio de las fibras, pasa a ser la distribución completa de longitudes. En la Tabla 5-13 se puede observar las diferencias más significativas entre las dos ecuaciones.

Tabla 5-13: Comparación de parámetros en ec. KT y mROM.

Parámetros	mROM	KT
Longitud de fibras (L)	Constante- promedio	Variable – distribución*
Diámetro de fibras (d)	Constante – promedio	Constante- promedio

Si se aplican los cálculos con las distribuciones de fibras de los compuestos de HDPE, se obtiene los resultados de la Tabla 5-14:

Tabla 5-14: Resultados de modelización mediante ecuación de KT con resolución de Bowyer-Bader.

MAPE	IFSS(τ)	χ_1	L_{c1}	L_{c2}
(%)	(MPa)	(-)	(μm)	(μm)
0	0,95	0,47	2153,90	4307,79
2	3,00	0,32	1228,94	2457,88
4	6,14	0,31	684,71	1375,27
6	6,29	0,30	588,22	1176,45

La evolución del valor de resistencia a cizalladura (IFSS) demuestra que en los sistemas mejor anclados, 4% y 6%, el resultado es mayor que en los que no hay presencia de MAPE. Por lo que respecta al factor de orientación χ_1 , a medida que se mejora la unión, se obtienen valores más próximos a 0,2, determinado por algunos autores (Fu & Lauke, 1996; Thomason & Vlugg, 1996), como un valor adecuado para el proceso de inyección.

Lógicamente, a medida que se mejora la interfase y en consecuencia la IFSS, los valores de longitud crítica disminuyen, siendo necesario una menor longitud crítica para aportar toda la capacidad de refuerzo de la fibra que cuando no se está bien anclado.

5.3 ESTUDIO DE LA SECCIÓN TRANSVERSAL DE LAS FIBRAS NATURALES DE SISAL Y LAS DE VIDRIO

5.3.1 ANÁLISIS MORFOLÓGICO CUALITATIVO DE LAS FIBRAS

Tal como se ha comentado en el apartado 2.2.2 (pág. 47), la ecuación de KT y la resolución de Boywer-Bader responden a una consideración previa para el desarrollo de la misma, derivada del concepto longitud crítica (pág. 52): La fibra es un elemento perfectamente cilíndrico, recto y liso en superficie.

Algunos autores (Kalaprasad et al., 1997) ya detectaron que las fibras de sisal no eran cilíndricas en algunos estudios de modelización, atribuyendo a este fenómeno de no cilíndricidad ni rectitud, la variación de los resultados empíricos respecto a los modelos.

Para verificar esta tesis en base a procedimiento experimental y para cuantificar lo distinta que una fibra de sisal puede ser de un cilindro, se utilizaron tres tipos de microscopios: SEM, TEM y AFM. Por un lado, se analizaron las fibras naturales de sisal, su geometría y sección transversal dentro y fuera del compuesto; y por otro lado, se realizó el mismo análisis para las fibras de vidrio E. Para ambos casos se utiliza la matriz polimérica HDPE. Concretamente se compararon las fibras dentro de los compuestos: HDPE+40%Sisal y HDPE+20%FV.

Se utilizó la fibra de Vidrio E como base comparativa geométrica debido a la gran producción y comercialización como refuerzo de compuestos en el sector de los plásticos técnicos.

5.3.1.1 *Fibras de sisal – Fuera del compuesto*

En la Fig. 5-15 y Fig. 5-16 se pueden observar las fibras de sisal en estado libre en vista longitudinal, con distintos grados de aumento. A primera vista parecen pequeños tallos de arbusto a escala micrométrica. Dada la naturaleza del sisal, sus fibras extraídas de la planta permiten ser manipulables a mano por su elevada longitud. Por ello, ha sido factible poder unir las entre sí y fijarlas para su observación tanto de forma longitudinal como transversal.

Cabe mencionar que no todas las fibras naturales provenientes de plantas o tallos pueden ser observables de la misma manera. Las fibras de maíz son un ejemplo de la complejidad que requiere su observación fuera del compuesto, dado que por su naturaleza algodonosa, son fibras muy cortas, imposibles de orientar a mano para poder ser observables correctamente en direcciones longitudinal y transversal.

En el caso del sisal se observa una geometría longitudinal lineal, no recta, con salientes dispersos en todo el tallo.

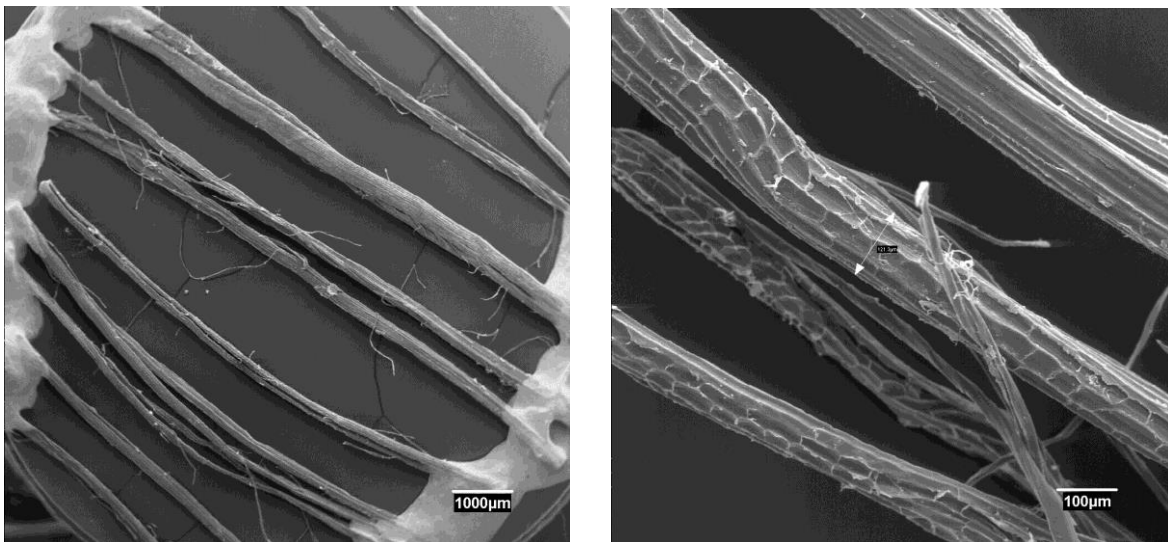


Fig. 5-15: Imágenes SEM de fibras de Sisal libres transversales 1000 y 100 μm .

En la siguiente escala de 100 μm , se puede comprobar que los tallos no son superficialmente lisos, sino que están compuestos de valles y cimas longitudinales unidos entre sí por pequeños puentes. Se podría decir que están alveolados en superficie.

Aumentando la zona superficial, que se muestra en la Fig. 5-16, la rugosidad superficial de las fibras es aún más perceptible. En la observación a 10 μm se denota que sigue existiendo una rugosidad superficial dentro de cada valle. Apareciendo surcos a distintos niveles, similares a escamas.

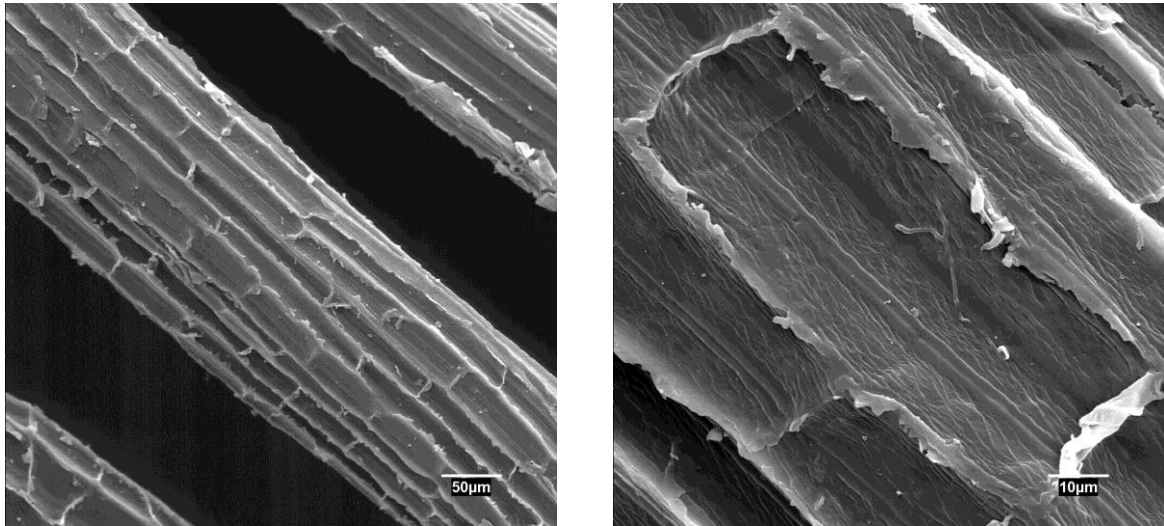


Fig. 5-16: Imágenes SEM de fibras de sisal libres longitudinales a 50 y 10 μm.

La precisión del microscopio utilizado no permitió analizar más allá de las 4 μm. Aunque se podría realizar la hipótesis, a la vista de las figuras, que cuanto más se aumentara la resolución de observación, otros niveles de rugosidad superficial serían visibles.

En la Fig. 5-17 pueden observarse las vistas transversales de sección de fibras de sisal libres. El corte de la sección es perpendicular a la dirección de la longitud, permitiendo visualizar el interior de las fibras.

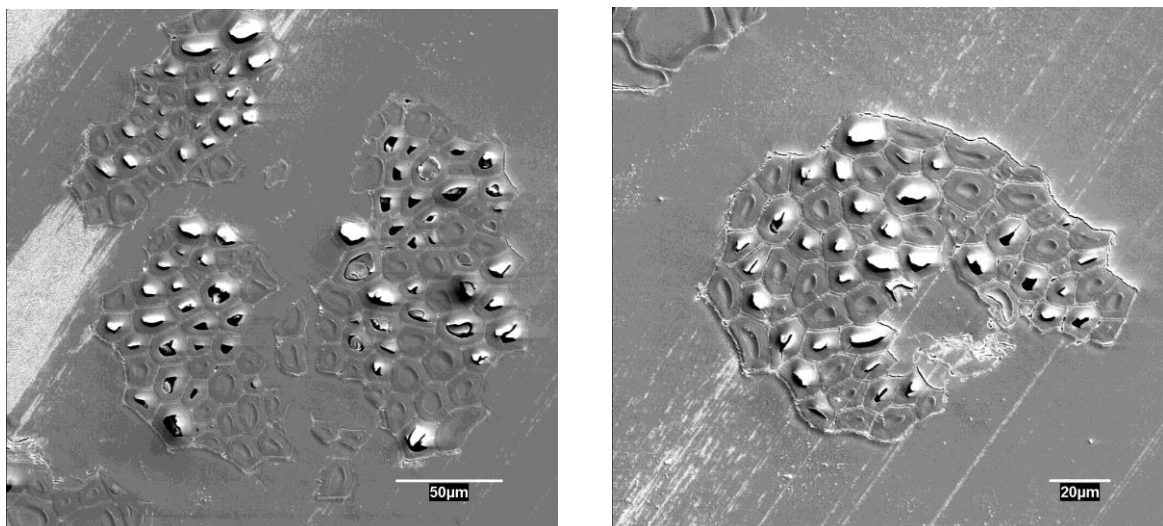


Fig. 5-17: Sección transversal de fibras de sisal libres.

En primer lugar se aprecia que no tienen una sección circular, más bien una geometría elíptica o con formas agregadas no definidas. Se aprecia también que las fibras están formadas por agrupaciones de microfibrillas. Éstas, a su vez, tienen una geometría con un espacio vacío circular en el interior y un perímetro exterior de una forma asimilable a un panel de abeja. A nivel perimétrico se unen con paredes más o menos rectas que se tocan entre sí, formando polígonos de 4 ó 5 lados. Volviendo a la fibra general, la agrupación de micro fibrillas, su perímetro es irregular, en forma de valles y cimas, tal como se veía en las micrografías longitudinales. Por lo que el perímetro de la fibra no puede considerarse liso y circular.

5.3.1.2 Fibras de sisal – Dentro del compuesto

Una vez las fibras se encuentran dentro del compuesto, su observación a nivel transversal y longitudinal se hace menos evidente y con una micrografía se pueden apreciar zonas con fibras longitudinales y transversales. La dispersión de las fibras no permite aislar un tipo y otro de manera individual, lo que complica el proceso de observación.

El compuesto HDPE+40% de sisal se produce añadiendo un 40% en peso de fibras al HDPE. Todo ello se pasa por la máquina de inyección donde sufrirá un proceso de cizalla y alta presión que modificará el aspecto de las fibras.

En las Fig. 5-18 y Fig. 5-19 se muestran las micrografías de los compuestos HDPE+40% sisal sin MAPE y con el 4% MAPE, respectivamente. Se han realizado sobre una rotura de flexión de una probeta.

A primera vista, si se comparan ambas figuras, es perceptible que el compuesto sin MAPE tiene más agujeros (imagen izquierda a 200 μm) donde las fibras han salido de su espacio, mientras que el compuesto con un 4% de MAPE conserva las fibras en el compuesto, pero básicamente rotas.

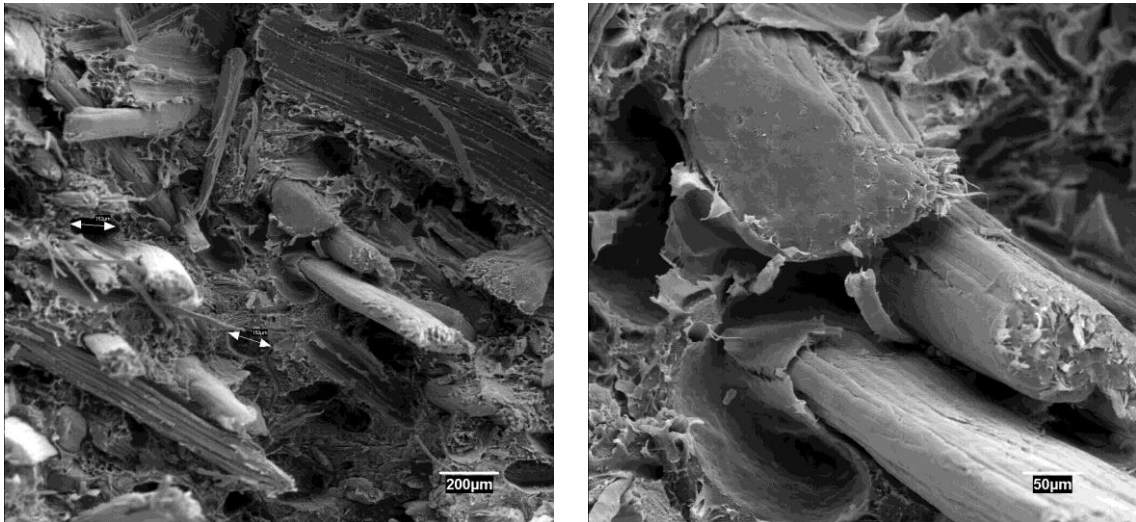


Fig. 5-18: Compuesto de HDPE+ Sisal 40% sin MAPE a 200 y 50 μ m.

Centrándose en el análisis a nivel geométrico de la Fig. 5-18, se observa que las fibras han quedado sin los vacíos interiores, habiendo sido comprimidas y compactadas. Esta misma compactación ha hecho que las geometrías visibles dentro del compuesto sean más regulares y más similares a una elipse o un óvalo. No obstante se sigue manteniendo la rugosidad superficial (imagen derecha a 50 μ m).

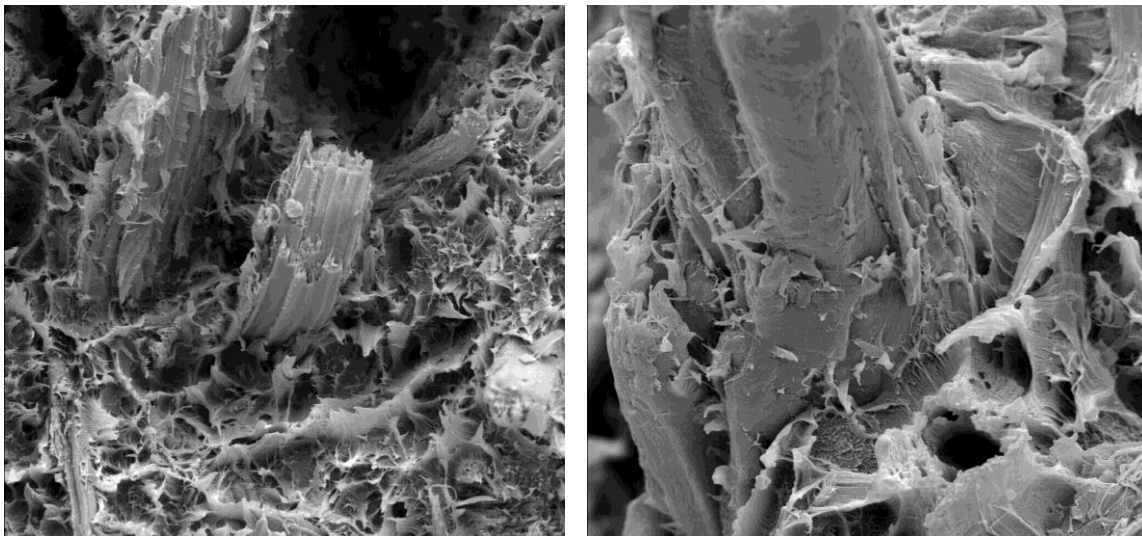


Fig. 5-19: Compuesto HDPE + 40% Sisal con 4% de MAPE a 100 y 20 μ m.

Analizando la Fig. 5-19, con MAPE, las fibras se presentan más difíciles de divisar debido a que todo el sistema está mucho mejor unido entre sí químicamente gracias al agente de acoplamiento. De todas formas, puede observar un tallo saliente, en el centro la imagen izquierda, cortado por la sección transversal. En él destacan las microfibrillas con su rugosidad. Y la forma geométrica que más representaría esta sección rota sigue siendo el óvalo o elipse, pero no el círculo.

5.3.1.3 *Fibras de vidrio E – Fuera del compuesto*

La fibra de vidrio corta es un material procedente de proceso industrial controlado. Es un material comúnmente utilizado como refuerzo por su gran resistencia estructural y su módulo.

Las fibras de vidrio son fácilmente observables de forma libre, ya que su tamaño y rigidez hace posible la manipulación de las mismas bajo un microscopio electrónico. En la Fig. 5-20 se observan las fibras libres con cierta perspectiva, mostrándose el perfil longitudinal y el transversal.

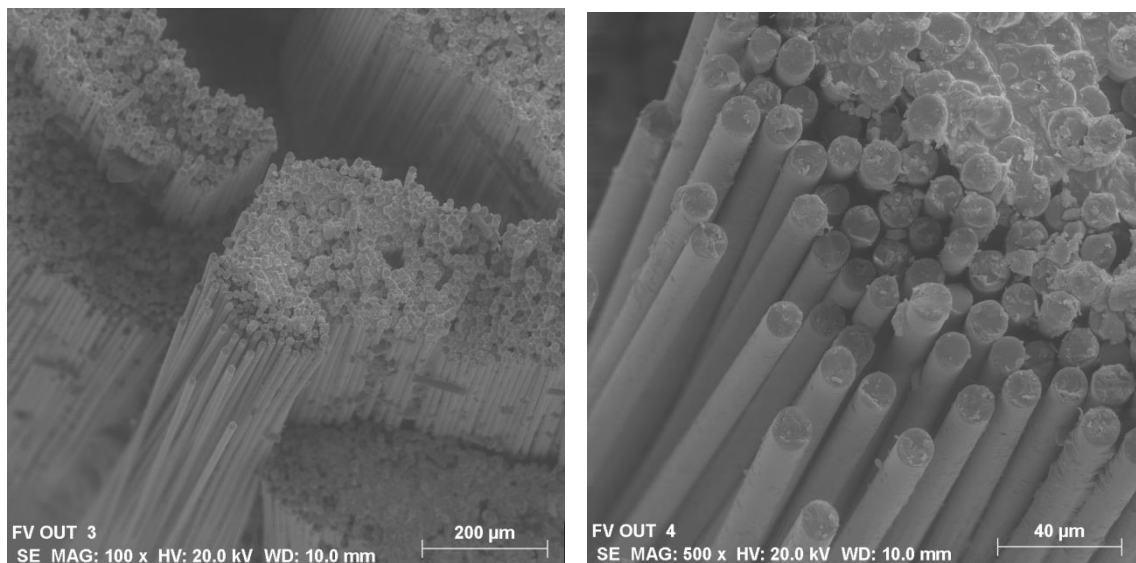


Fig. 5-20: Imágenes del SEM de fibra de vidrio E libres a 200 y 40 µm.

A nivel geométrico se puede considerar que la mejor aproximación para la fibra de vidrio es un cilindro liso. La sección circular es representativa de todas las fibras visibles, con un nivel de dispersión mínimo a primera vista.

En la Fig. 5-21 se ha realizado un zoom superficial para poder apreciar su rugosidad en estado libre. De la imagen se desprende que tiene un aspecto muy liso a nivel general. Percibiendo las pequeñas rugosidades como polvo encima de la superficie, más que como material propio de la fibra. Su sección es perfectamente circular y sólida, sin huecos interiores.

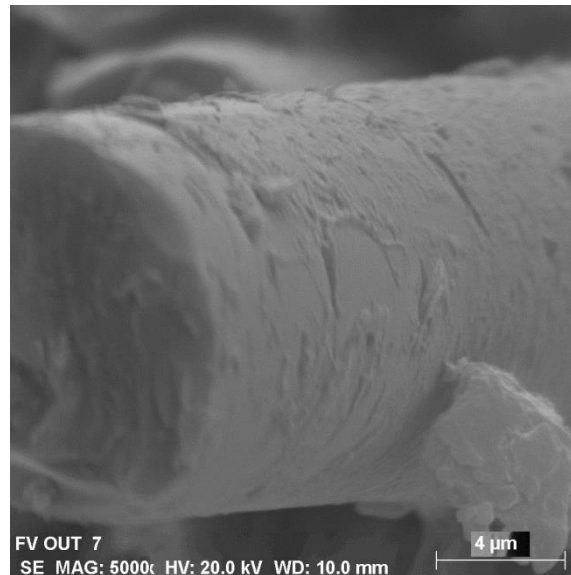


Fig. 5-21: Imágenes del SEM de fibra de vidrio E libres a 4 μm .

5.3.1.4 **Fibras de vidrio E - Dentro del compuesto**

La fibra de vidrio dentro del compuesto HDPE+20%FV sin MAPE se visualiza en las micrografías de la Fig. 5-22. En ella se observa una muy buena dispersión de las fibras en la matriz. Ello permite verlas sin interferencias y mayormente individualizadas.

Como se observa en la imagen a 400 μm , las fibras siguen rectas y con perfil circular. En el aumento a 90 μm , se siguen percibiendo las fibras de igual forma y magnitud que fuera del compuesto.

Dado que el compuesto se ha producido sin MAPE, es observable que quedan agujeros libres, perfectamente circulares, después de una rotura.

Es lógico pensar que su naturaleza inorgánica, básicamente formada por la fusión de arena de sílice (SiO_2), carbonato de sodio (Na_2CO_3), y caliza (CaCO_3), soporta perfectamente el proceso de alta presión en la inyección, quedando intactas sus propiedades intrínsecas dentro del compuesto.

No obstante, el estudio morfológico cuantitativo y el contraste de hipótesis desvelará si la percepción inicial es o no realmente cierta.

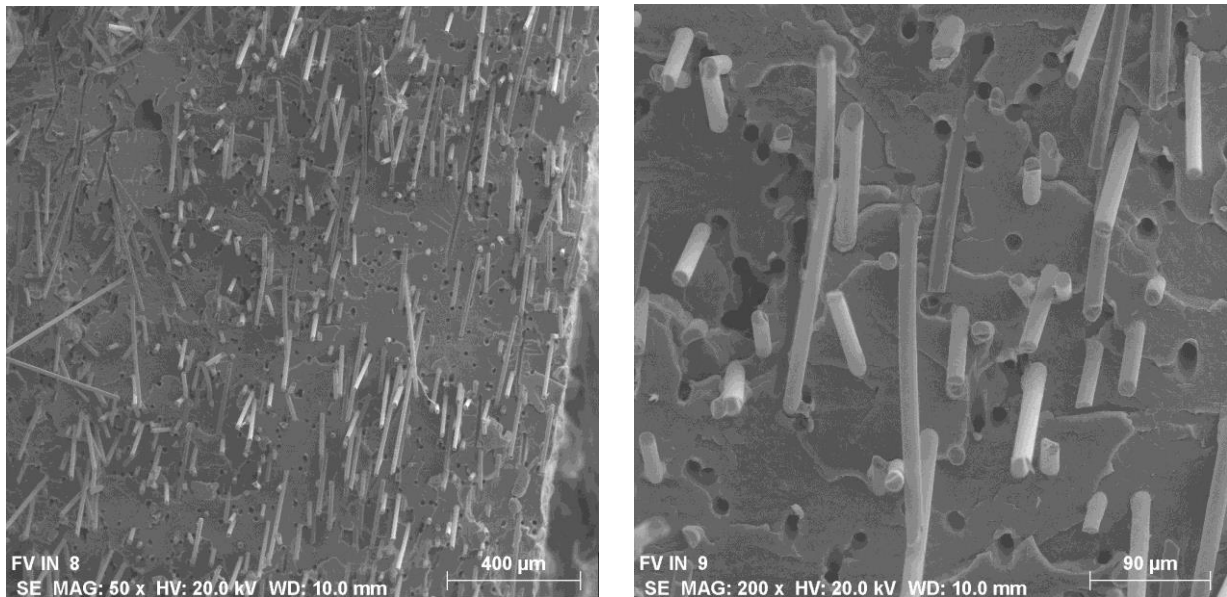


Fig. 5-22: Micrografías de la FV dentro del compuesto HDPE+20% FV a 400 y 90 μm .

5.3.1.5 Conclusiones del análisis morfológico cualitativo de las fibras

En base a la observación de las fibras de sisal fuera y dentro del compuesto se concluye que las fibras de sisal tienen una morfología distinta en ambos estados. Se ha producido un aplastamiento de la parte interior vacía de la fibra llamada lumen. Ello es corroborado por la literatura en otras fibras naturales como el yute (Facca et al., 2007), y con fibras de sisal en estudios con LDPE como matriz (Kalaprasad, Joseph, & Thomas, 1997), donde se apunta que las fibras no son cilíndricas y de ahí que las correlaciones con las teorías no se ajusten correctamente.

Las conclusiones de los estudios realizados se pueden resumir en:

- A. La sección transversal circular no parece una buena modelización para esta fibra, siendo una elipse u óvalo una aproximación mejor a la realidad observada, y yendo más allá, una mejor aproximación sería un perímetro estriado de la sección.
- B. En la fibra de vidrio, la sección transversal circular se muestra como una buena aproximación a la realidad.
- C. Las fibras de vidrio mantienen su morfología fuera y dentro del compuesto. Por su naturaleza inorgánica, el efecto de la presión de proceso es soportable y no parece a nivel cualitativo que modifique su morfología. Ello se deberá verificar posteriormente.
- D. La naturaleza orgánica de las fibras de sisal demuestra que se comportan como un cuerpo esponjoso, es decir, son capaces de compactarse y comprimirse para compensar la presión recibida por el proceso de inyección, así como curvarse

longitudinalmente. En el caso de la fibra de vidrio, la estabilidad longitudinal se mantiene intacta y sigue siendo longitudinalmente recta.

E. A nivel de rugosidad, en las fibras de sisal se aprecia una rugosidad a medida que se va aumentando la resolución de observación. En el caso de la fibra de vidrio, no se observa este efecto, siendo su superficie mayormente lisa.

F. Tridimensionalmente, el cilindro liso representa una fibra de vidrio, mientras que para la fibra de sisal se debería modelizar mediante otra geometría más aproximada a la observación. En este caso la geometría elegida es la sección elíptica estriada.

5.3.2 ANÁLISIS MORFOLÓGICO CUANTITATIVO DE LAS FIBRAS

5.3.2.1 *Fibras de sisal*

Análisis del área de sección transversal

En el análisis morfológico cuantitativo se tomaron los valores de dimensiones que representan una elipse (ancho y alto) de las micrografías SEM de las secciones de las fibras de sisal en estado libre y dentro del compuesto.

Siguiendo las conclusiones del análisis morfológico cualitativo, la forma geométrica de la sección transversal de la fibra dentro del compuesto se asimila más a una elipse que a un círculo. Y dentro de la forma de elipse, se observa que un perímetro estriado es una aproximación geométrica más acorde a la realidad observable.

Para la cuantificación de los datos se tomaron fibras libres de sisal en sección transversal y se analizaron cuantitativamente con las micrografías.

Un ejemplo de medidas de fibras fuera del compuesto se pueden observar en la Fig. 5-23.

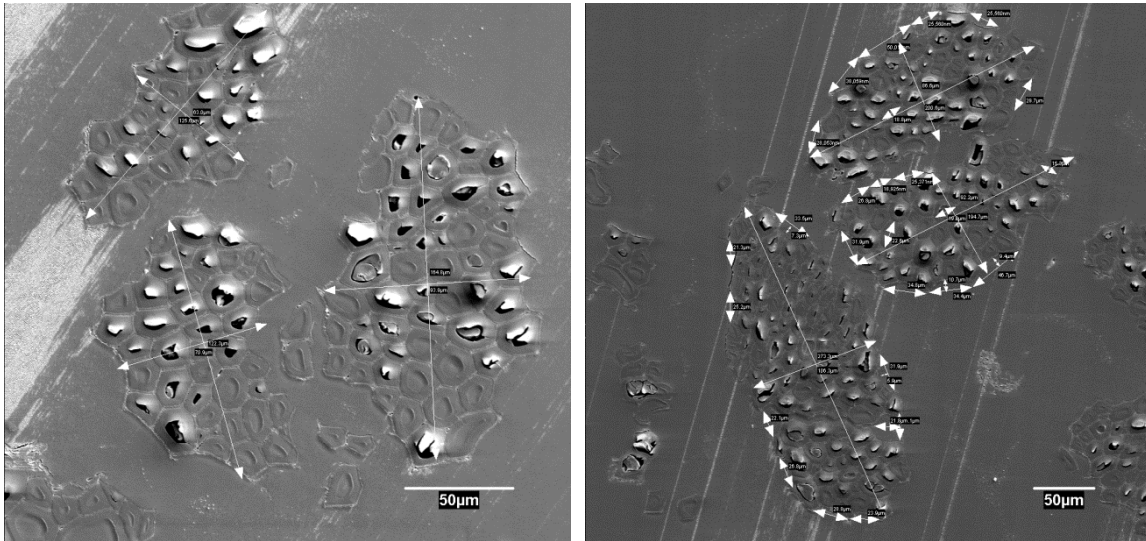


Fig. 5-23: Análisis cuantitativo de micrografías SEM de la fibra de Sisal en estado libre.

Para el cálculo de los datos de las fibras dentro del compuesto, se procedió al análisis cuantitativo sobre sección de rotura de una probeta estándar, según se observa en la micrografía de la Fig. 5-24.



Fig. 5-24: ANÁLISIS cuantitativo de micrografías SEM de la fibra de Sisal(40%) dentro del compuesto HPDE. Sin agente de acoplamiento.

Cabe mencionar que en el estado de las fibras dentro del compuesto, las medidas son una aproximación, ya que el posicionamiento de las mismas de manera desordenada y multidireccional dentro del compuesto las deja en planos distintos al transversal, que sería el óptimo medible para el cálculo estricto. No obstante, las medidas pueden ser tenidas en cuenta como mejor aproximación posible a la realidad, con la capacidad actual de medida.

Por ello se ha realizado un estudio estadístico en dos medidas, ancho y alto, analizadas dentro y fuera del compuesto. De ahora en adelante se nombrarán como:

- w^{fo} y h^{fo} : ancho (w) y alto (h) de la sección elíptica elipse de las fibras de sisal fuera del compuesto.
- w^{fi} y h^{fi} : ancho (w) y alto (h) de la sección elíptica elipse de las fibras de sisal dentro del compuesto.

La estadística descriptiva de los resultados de las mediciones de anchos de la elipse se reflejan en la Tabla 5-15.

Tabla 5-15: Resumen estadístico de datos ancho de la sección transversal de fibras de sisal mediante la observación de las micrografías SEM.

	Análisis cuantitativo Ancho w^{fo} de fibras fuera del compuesto	Análisis cuantitativo Ancho w^{fi} de fibra dentro compuesto
Media (μm)	181,92	154,05
Error típico (μm)	3,92	3,30
Mediana (μm)	181,62	157,48
Desviación estándar (μm)	46,53	35,73
Varianza de la muestra (μm^2)	2165,51	1276,36
Coefficiente de asimetría	-0,23	0,07
Rango (μm)	192,69	160,67
Mínimo (μm)	81,019	83,35
Máximo (μm)	273,70	243,96
Cuenta	28	28

Del resumen estadístico de los datos se observa que existe una diferencia entre las medias de 27,04 μm . Ello denotaría que las fibras se comprimen una vez dentro del compuesto debido al efecto del proceso de inyección. Para verificar esta afirmación se ha realizado un contraste de hipótesis considerando una prueba de student (t) a una cola con varianzas desiguales. Suponiendo las hipótesis:

- H_0 = el valor medio de w^{fi} es superior o igual a w^{fo}
- H_1 = el valor medio de w^{fi} es inferior a w^{fo}

Considerando un error $\alpha=0,05$, el resultado del contraste se refleja en la Tabla 5-16.

Tabla 5-16: Prueba t para dos variables (w^{fi} y w^{fo}).

	w^{fo}	w^{fi}
Media (μm)	181,92	154,05
Varianza (μm^2)	2165,51	1276,36
Observaciones	28	28
Estadístico t	-4,12	
P(T<=t) una cola	6,49E-08	
Valor crítico de t (una cola)	-1,703	

Tal como se observa en el estadístico t, -4,12 es inferior al valor crítico de t a una cola, de -1,703, por lo que se rechaza la hipótesis nula, en consecuencia, se acepta la hipótesis alternativa: H_1 , la medida w^{fi} es inferior a w^{fo} con una diferencia significativa y con una confianza de un 95%.

Realizando el mismo cálculo para los valores de altura, los resultados del análisis estadístico se pueden ver en Tabla 5-17.

Tabla 5-17: Resumen estadístico de datos de alto la sección transversal de fibras de sisal mediante la observación de las micrografías SEM.

	Análisis estadístico de Alto h^{fo} de fibras fuera del compuesto	Análisis estadístico de Alto h^{fi} de fibras dentro del compuesto
Media (μm)	88,92	73,64
Error típico (μm)	5,92	6,35
Mediana (μm)	89,40	73,00
Desviación estándar (μm)	21,35	23,77
Varianza de la muestra (μm^2)	455,65	565,02
Coefficiente de asimetría	0,52	0,30
Rango (μm)	65,50	90,00
Mínimo (μm)	63,00	33,00
Máximo (μm)	128,50	123,00
Cuenta	28	28

Dado que aparece de nuevo una diferencia entre las medias y aplicando el mismo contraste de hipótesis, en este caso para las alturas de elipse:

- H_0 = el valor medio de h^{fi} es superior o igual a h^{fo}
- H_1 = el valor medio de h^{fi} es inferior a h^{fo}

Considerando un error $\alpha=0,05$, el resultado del contraste de hipótesis para las alturas se refleja en la Tabla 5-18.

Tabla 5-18: Prueba t para dos variables (h^{fi} y h^{fo}) suponiendo varianzas desiguales.

	h^{fo}	h^{fi}
Media (μm)	88,92	73,64
Varianza (μm^2)	455,65	565,02
Observaciones	28	28
Estadístico t	-3,40	
P(T<=t) una cola	0,05	
Valor crítico de t (una cola)	-1,703	

Tal como se observa en el estadístico t, -3,40 es inferior al valor crítico de t a una cola, de - 1,703, por lo que se rechaza la hipótesis nula, en consecuencia, se acepta la hipótesis alternativa H_1 : la medida h^{fi} es inferior a h^{fo} con una diferencia significativa y con una confianza de un 95%.

En términos de área de la sección, calculando los valores de las secciones representadas fuera y dentro del compuesto, se obtiene que el área de la sección elíptica fuera del compuesto es de $12711 \mu\text{m}^2$, mientras que la de la sección dentro del compuesto es de $8913 \mu\text{m}^2$ (véase Fig. 5-25). Ello implica que la reducción del área de la sección dentro del compuesto es del 29,85% respecto al área de la fibra virgen en estado libre.

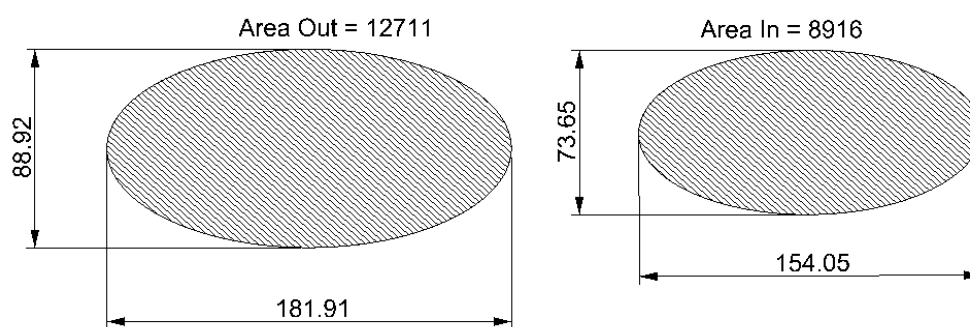


Fig. 5-25: Área de las secciones elípticas fuera y dentro del compuesto. Unidades en μm .

Análisis del perímetro de la sección transversal

Otras dimensiones analizadas y con las que se ha realizado un estudio estadístico son la evaluación de los valles y montes de las fibras. Tal como muestran las micrografías, existen ciertas distancias en la morfología perimetral de las fibras de sisal.

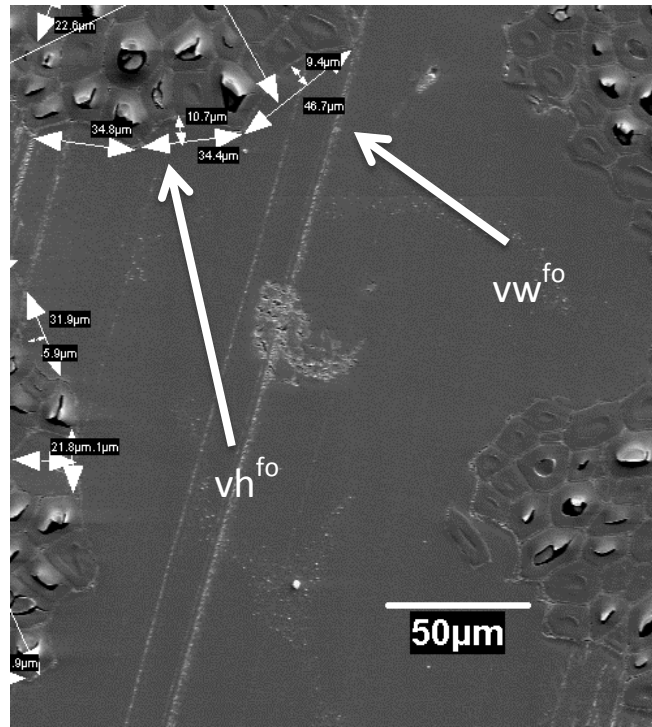


Fig. 5-26: Dimensiones del perímetro de la sección de sisal (vh^{fo} y vw^{fo}).

Tal como se muestra en la Fig. 5-26, tomando la distancia entre los montes se obtiene el ancho de los mismos, y sobre ese segmento, en perpendicular, la profundidad del valle. Se puede definir el promedio de las dimensiones de un valle o monte dentro y fuera del compuesto con cuatro nuevos parámetros:

- vw^{fo} y vw^{fi} : ancho promedio de los valles medidos fuera y dentro del compuesto, respectivamente.
- vh^{fo} y vh^{fi} : alto promedio de los valles medidos fuera y dentro del compuesto, respectivamente.

Los datos analizados sobre de las micrografías dan como resultado el resumen de la Tabla 5-19.

Tabla 5-19: Resumen estadístico de las dimensiones de los valles fuera del compuesto.

	Análisis estadístico de ancho de valle vw^{fo}	Análisis estadístico de alto de valle vh^{fo}
Media (μm)	16,69	4,70
Error típico	1,26	0,48
Mediana (μm)	16,21	4,73
Desviación estándar (μm)	4,37	1,65
Varianza de la muestra (μm^2)	19,06	2,72
Coefficiente de asimetría	0,78	1,46
Rango (μm)	14,30	6,20
Mínimo (μm)	10,96	2,70
Máximo (μm)	40,7	10,8
Cuenta	28,00	28,00

Del resumen estadístico se desprende que los valles tienen unas dimensiones medias fuera del compuesto de 16,69 μm de ancho y 4,70 μm de alto, con desviaciones estándar de 4,37 y 1,65 μm respectivamente.

Dada la dificultad ya comentada de las mediciones de estas variables dentro del compuesto, debido a no tener la vista perfectamente perpendicular al observador, no se puede obtener un resultado óptimo para los valores de rugosidad. Por ello, se definen las variables vh^{fi} y vw^{fi} como criterio aproximativo, tal como sigue:

- $vw^{fi} = vw^{fo} \cdot fc_x$
- $vh^{fi} = vh^{fo} \cdot fc_y$

Siendo fc_x un factor de escala bidimensional en la dirección x y fc_y el factor de escala en la dirección y, conocidos vw y vh , los valores se obtienen con las ecuaciones siguientes:

$$fc_x = \frac{w^{fi}}{w^{fo}} = 0,846 \quad (\text{Ec. 5-21})$$

$$fc_y = \frac{h^{fi}}{h^{fo}} = 0,828 \quad (\text{Ec. 5-22})$$

A la luz de los valores obtenidos, se aprecia un valor orientativo de alrededor de un 0,83 de promedio. Ello significa una compresión aproximada de un 17% entre la fibra en estado libre hasta la fibra dentro del compuesto.

Distribución de la dimensión longitudinal y transversal de la fibra de sisal dentro del compuesto.

Se realizaron 3 extracciones de material y se tomó el promedio del resultado del MORFI (apdo. 4.4.2, pág. 77) para la obtención de la distribución media de dimensiones longitudinales de las fibras de sisal (l_i).

El resultado de la distribución se observa en la Fig. 5-27.

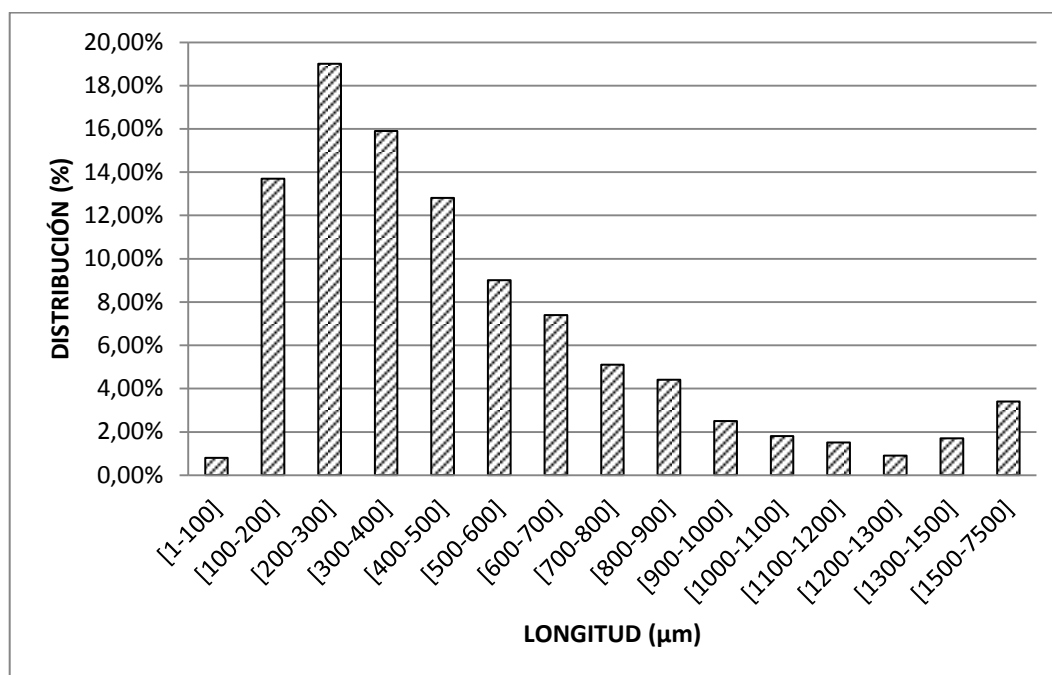


Fig. 5-27: Distribución de longitudes de la fibra de sisal dentro del compuesto. Método MORFI.

De la distribución aritmética de las longitudes de fibra de sisal se obtiene un promedio de longitud de fibra de 603,78 micras.

Para el diámetro de la fibra según lo analizado y concluido en los apartados anteriores, no se puede considerar el ancho medido igual al diámetro, ya que lo que mide el aparato es una proyección bidimensional de la fibra, dado que la probabilidad que la fibra esté en la posición máxima o en la mínima de los anchos y que esta probabilidad sea del 50%. En la Fig. 5-28 se representa la distribución de anchos.

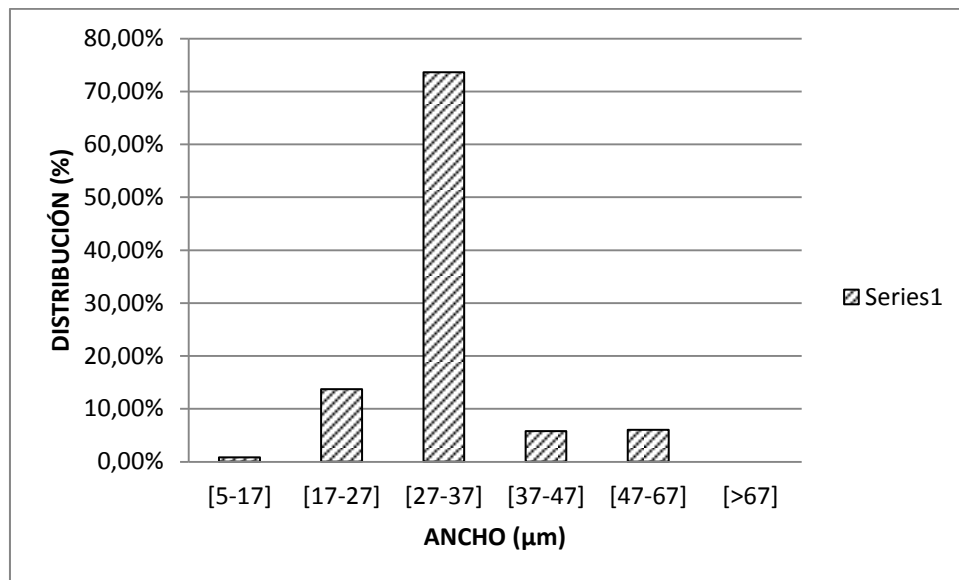


Fig. 5-28: Distribución de anchos de las fibras de sisal dentro del compuesto. Método MORFI.

El ancho promedio obtenido de la distribución es de 31,74 micras.

5.3.2.2 ***Fibras de Vidrio E***

Sección transversal

Del análisis morfológico cualitativo se desprendió la conclusión que las fibras de vidrio son de sección circular y longitudinalmente rectas, tanto dentro como fuera del compuesto. Sin entrar en mediciones concretas, se vislumbraba muy poca variación de la sección circular, donde el valor que mejor lo representa es el diámetro, al que se llamará:

- ϕ^{fi} : diámetro de la sección transversal dentro del compuesto
- ϕ^{fo} : diámetro de la sección transversal fuera del compuesto

Utilizando el programa QUARTZ, se midieron más de 30 diámetros, tal como se muestra en el ejemplo de la Fig. 5-29 y Fig. 5-30. A la vista de la micrografía, se manifiesta una gran homogeneidad en las secciones de todas las fibras de vidrio observadas.

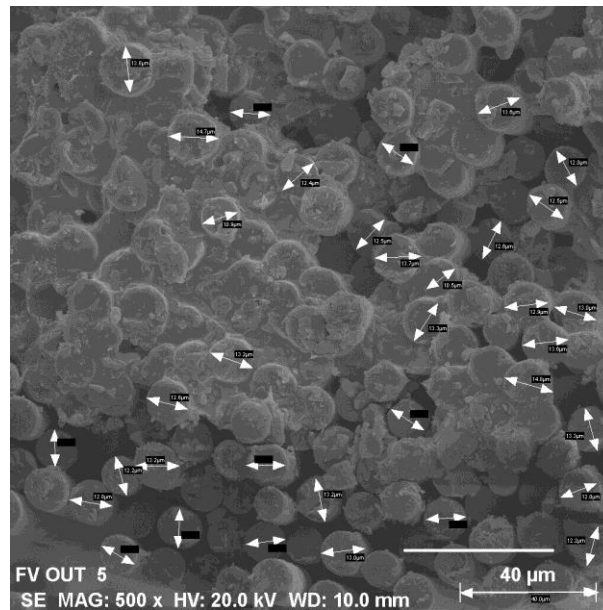


Fig. 5-29: Análisis cuantitativo de micrografías SEM de la fibra de vidrio en estado libre.

La Fig. 5-30 corresponde a la cuantificación de las micrografías SEM, donde se observa que las fibras de vidrio en estado libre tienen un diámetro (ϕ^{fo}) medio de $12,58 \mu\text{m}$ con una desviación estándar de $1,00 \mu\text{m}$, mientras que dentro del compuesto, tienen un diámetro (ϕ^{fi}) medio de $12,62 \mu\text{m}$ y desviación estándar de $0,98 \mu\text{m}$, tal como muestra la Tabla 5-20.

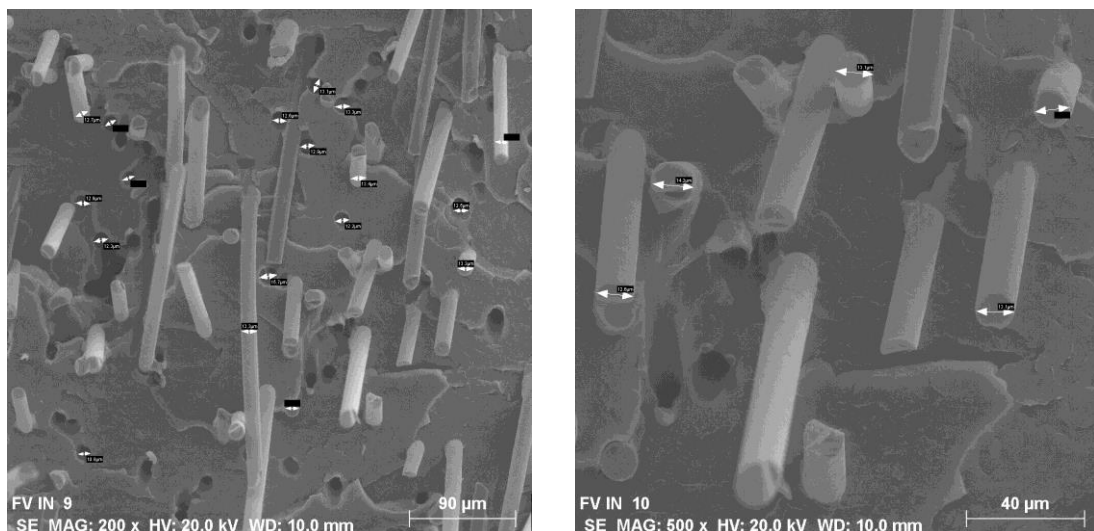


Fig. 5-30: ANÁLISIS cuantitativo de micrografías SEM de la fibra de vidrio dentro del compuesto HDPE+20%FV.

Tabla 5-20: Resumen estadístico de diámetros de fibras de vidrio mediante la observación de las micrografías SEM.

	ϕ^{fo} (fuera)	ϕ^{fi} (dentro)
Media (μm)	12,58	12,62
Error típico (μm)	0,17	0,24
Mediana (μm)	12,55	12,70
Desviación estándar (μm)	1,00	0,98
Varianza de la muestra (μm^2)	0,99	0,97
Coficiente de asimetría	0,17	0,17
Rango (μm)	4,30	4,10
Mínimo (μm)	10,50	10,80
Máximo (μm)	14,80	14,90
Cuenta	34,00	34,00

Siguiendo la misma metodología estadística de contraste de hipótesis para corroborar cuantitativamente lo observado cualitativamente, se definen las hipótesis siguientes:

- H_0 = la media ϕ^{fi} es igual o superior a ϕ^{fo} .
- H_1 = la media ϕ^{fi} es inferior a ϕ^{fo} .

El resultado del contraste de hipótesis con un error $\alpha = 0,05$ es el que se refleja en Tabla 5-21.

Tabla 5-21: Prueba t para dos variables (ϕ^{fo} y ϕ^{fi}) suponiendo varianzas desiguales.

	ϕ^{fo} (fuera)	ϕ^{fi} (dentro)
Media (μm)	12,58	12,62
Varianza (μm)	0,99	0,94
Observaciones	34	34
Grados de libertad	66	
Estadístico t	0,235	
P(T<=t) una cola	0,43	
Valor crítico de t (una cola)	1,67	

Tal como se observa en el estadístico t, 0,235 es inferior al valor crítico de t a una cola, de 1,67, por lo que se acepta la hipótesis nula: H_0 , la medida ϕ^{fi} es igual o superior a ϕ^{fo} . Se considera que los diámetros de la fibra de vidrio son iguales tanto dentro como fuera del compuesto, es decir no hay una diferencia estadísticamente significativa entre ambos.

Ello demuestra que la fibra de vidrio se comporta de manera rígida y resiste las presiones del proceso de inyección sin alterarse.

Distribución de la dimensión longitudinal y transversal de la fibra de vidrio dentro del compuesto.

Para el análisis de las dimensiones de la fibra de vidrio, se utilizó el equipo MORFI, que es capaz de medir la longitud y ancho de las fibras de una solución.

El resultado de longitudes y anchos con una población de más de 1500 fibras analizadas fue el que se muestra en la Fig. 5-31 y

Fig. 5-32, respectivamente.

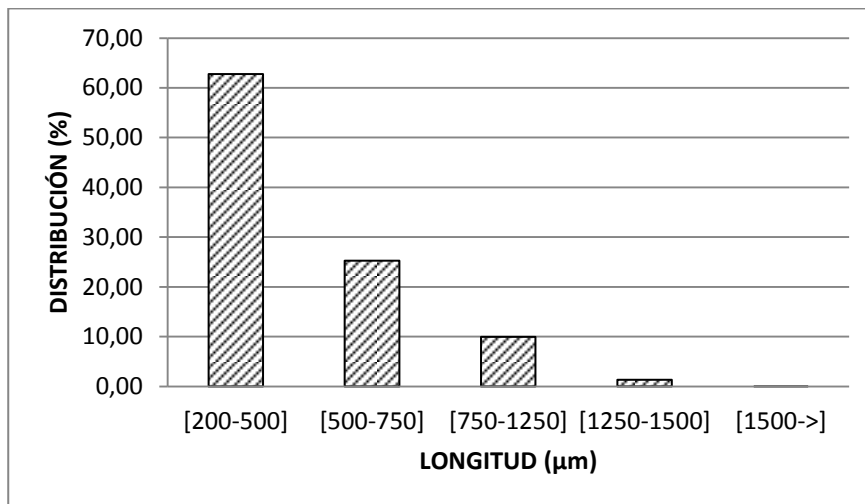


Fig. 5-31: Distribución de longitudes de la fibra de vidrio dentro del compuesto. Método MORFI.

Con los datos del histograma se extrae una longitud promedio de 498,81 µm.

En el caso de los diámetros, la relación de ancho y diámetro es una muy buena aproximación siempre que la fibra tenga una sección perfectamente circular. Para la fibra de vidrio, como se ha demostrado en los apartados anteriores, su sección transversal es prácticamente circular, por lo que el promedio de anchos se puede asimilar directamente al promedio de diámetros, en este caso el diámetro medio de las fibras es de 19,47 µm.

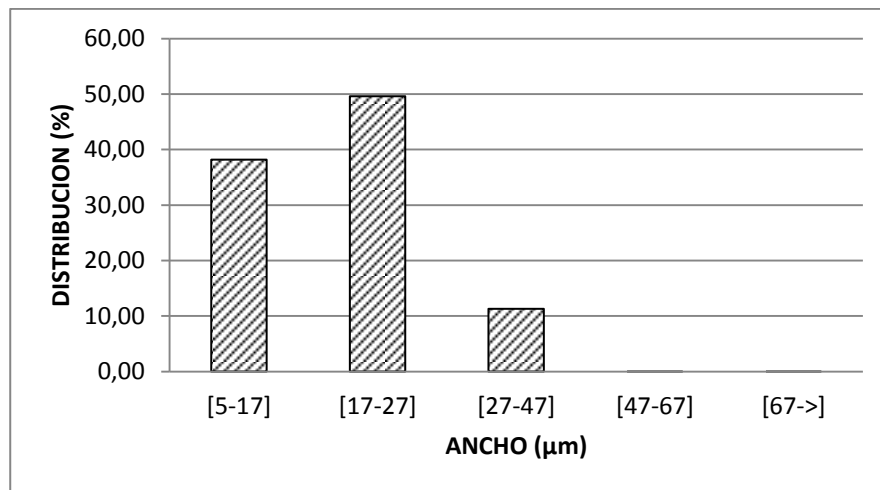


Fig. 5-32: Distribución de anchos de la fibra de vidrio dentro del compuesto. Aparato MORFI.

5.3.2.3 Conclusiones del análisis morfológico cuantitativo

Del estudio morfológico cuantitativo se dependen las siguientes conclusiones, que se usaran para la modelización de la sección en CAD:

- A. La fibra de vidrio E no presenta cambios significativos de morfología entre su estado libre y dentro del compuesto HDPE+20%FV.
- B. Su representación morfológica es la de un cilindro prácticamente liso, con un diámetro promedio de 19,47 μm encontrado mediante el MORFI (analizando más de 1500 fibras), y un diámetro de 12,62 μm y una desviación estándar de 0,98 μm, encontrado mediante el método de observación de las micrografías SEM. Se observa que a pesar de haber una diferencia considerable entre ambos, el análisis de las micrografías SEM con más de 30 fibras estudiadas entra dentro del rango de ancho de 7-17 de casi el 40% de las fibras.
- C. En referencia a la fibra de sisal, la cuantificación de las dimensiones es mucho más variable. Para empezar la fibra tiene un comportamiento esponjoso, comprimiéndose en el proceso de inyección, tal como se ha demostrado en las micrografías.
- D. Referente a su morfología, cuantitativamente, en base al análisis microscópico y posterior estadístico, las medidas de una fibra modelo de ancho (w^f) y alto (h^f) en forma de elipse: 154,05 μm y 73,65 μm respectivamente.
- E. El porcentaje de reducción de área transversal de la fibra de sisal es del 17%, mientras que para la fibra de vidrio, no hay evidencias que haya ninguna variación de diámetro significativa.

5.3.3 CONCLUSIONES DEL ANÁLISIS MORFOLÓGICO CUANTITATIVO Y CUALITATIVO

Empezando por la observación física de las fibras naturales se perfila una diferencia considerable de la sección transversal con respecto a la fibra de vidrio, tanto en la forma como en la rugosidad superficial.

A la vista de fotografías de microscopía electrónica Fig. 5-16 y la Fig. 5-17, se aprecia perfectamente la no cilindridad, rugosidad y curvatura de las fibras naturales comparadas con la fibra de vidrio. Dada la naturaleza de la fibra de vidrio y su proceso de obtención industrial controlado, la modelización mediante un cilindro longitudinalmente recto y liso parece perfectamente válido.

Como se cita en el capítulo 2.2.2 (pág. 47) la definición de los distintos términos de la ecuación de Kelly-Tyson vienen caracterizados por el hecho de considerar las fibras teóricamente un cilindro perfecto y de allí la deducción de la fórmula final, por equilibrio de fuerzas de corte con las fuerzas de tracción.

La ecuación de KT es una muy buena aproximación para fibras artificiales como las fibras de vidrio, pero se aleja de la realidad física para las fibras naturales, pudiendo provocar un error mayor para este tipo de fibras. No obstante, sirve de referente y es la más utilizada para determinar los comportamientos a tracción en la mayoría de los estudios sobre polímeros reforzados con fibras naturales de la literatura actual.

Algunos autores (Facca et al., 2007) han intentado añadir el factor F_i de aglutinamiento de fibras con fibras, para ajustarse mejor a fenómenos que suceden realmente y que la ecuación de KT no tiene en cuenta. El factor mencionado es una variación del área de contacto efectiva disminuída por el aglutinamiento entre fibras. La mejora ya es un avance, pero sigue considerando las fibras cilíndricas, no rugosas, y rectas. Otros autores como Virk (2012) recientemente introdujeron igualmente un factor de sección no circular, aunque el sistema utilizado fue una aproximación estadística en base probabilidades matemáticas dentro de un rango de posibles geometrías.

5.3.4 MODELIZACIÓN DE LA FIBRA DE SISAL FUERA DEL COMPUESTO. SECCIONE TRANSVERSAL

De los análisis morfológicos anteriores se desprende que fuera del compuesto la sección transversal de las fibras de sisal no es circular, sino que una buena aproximación inicial sería una elipse (Virk et al., 2012).

Para definir una elipse, se precisan dos valores: ancho (w^{fo}) y alto (h^{fo}). Que se obtienen del análisis morfológico cuantitativo, tal como se presentan en la Tabla 5-22.

Tabla 5-22: Datos para la representación de la sección de una fibra de sisal como elipse.

Parámetro	Media
w^{fo}	181,92 μm
h^{fo}	88,91 μm

Como representación de la sección transversal en CAD del resultado anterior, se obtuvo la elipse de la Fig. 5-33.

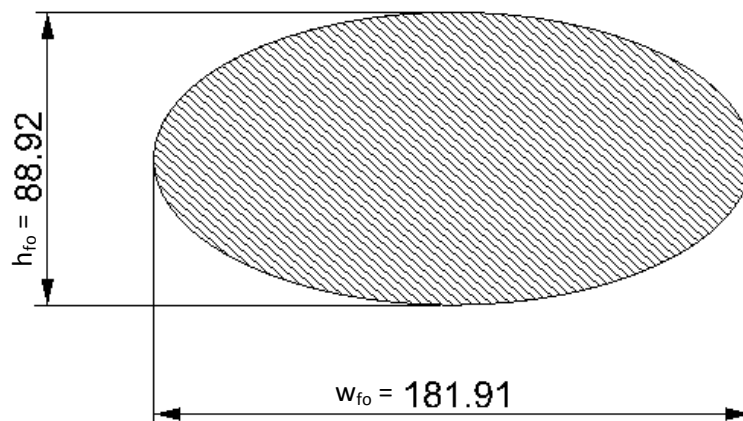


Fig. 5-33: Representación de la sección transversal de una fibra de sisal fuera del compuesto como elipse. Unidades en μm .

En una mejor aproximación a la realidad observable, siguiendo las conclusiones del análisis morfológico cualitativo, se puede considerar que la elipse tenga rugosidad superficial, como valles y montes, donde los valores del ancho de los valles (wv^{fo}) y la profundidad o altura de los mismos (hv^{fo}) son cuantificables con las micrografías del SEM.

Para modelizar la nueva sección de la fibra de sisal como elipse estriada, se tomaron las medias de los resultados estadísticos sobre los datos mencionados anteriormente que se resumen en la Tabla 5-23.

Tabla 5-23: Medidas de los parámetros para la modelización de una fibra de sisal como elipse estriada fuera del compuesto.

Parámetro	Valor medio
w^{fo}	181,92 μm
h^{fo}	88,91 μm
vw^{fo}	16,69 μm
vh^{fo}	4,70 μm

El resultado de esta segunda aproximación de elipse estriada se refleja en la Fig. 5-34.

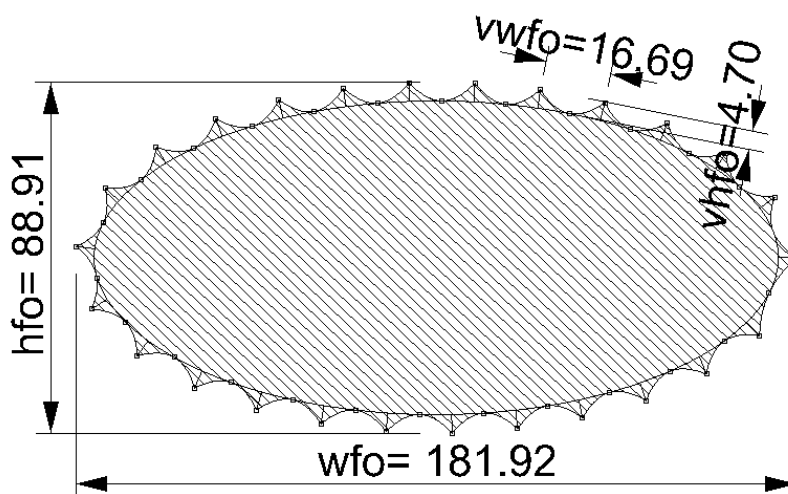


Fig. 5-34: Modelización de la sección transversal de una fibra de sisal como elipse estriada fuera del compuesto. Unidades en μm

5.3.5 MODELIZACIÓN DE LA FIBRA DE SISAL DENTRO DEL COMPUESTO. SECCIÓN TRANSVERSAL

Dada la dificultad de observación directa, para modelizar la fibra dentro del compuesto, se tomó el criterio de encoger bidimensionalmente la elipse estriada hasta conseguir los valores medios de ancho (w^{fi}) y alto (h^{fi}) correspondientes a las medias del análisis morfológico cuantitativo de fibras de sisal en el interior, utilizando un escalado bidimensional de valores anteriormente calculados, $fc_x = 0,846$ y $fc_y = 0,828$.

Cabe mencionar que esta aproximación forma parte del criterio de modelización, pudiendo ser distinta a la realidad. Básicamente, el problema radica en que del análisis cuantitativo de las micrográficas del SEM dentro del compuesto, el ancho de valles (wv^{fi}) y la profundidad o altura de los mismos (hvf^{fi}) no son fácilmente cuantificables, dado que las fibras no están perfectamente perpendiculares respecto al observador. Por ello se ha

tomado en consideración la reducción equivalente a nivel bidimensional de la modelización exterior.

Los datos para la modelización de la sección de una fibra de sisal dentro del compuesto como elipse estriada se representan en la Fig. 5-35.

Tabla 5-24: Medidas de los parámetros para la modelización de una fibra de sisal como elipse estriada dentro del compuesto (HDPE+40%Sisal).

Parámetro	Media
w^{fi}	154,05 μm
h^{fi}	73,65 μm
vw^{fi*}	13,77 μm^*
vh^{fi*}	3,91 μm^*

* Valores extrapolados a través de la reducción bidimensional de la elipse estriada fuera del compuesto.

El resultado de la modelización de la sección elíptica estriada a la sección transversal de la fibra de sisal dentro de un compuesto de HDPE+40%Sisal se representa en la Fig. 5-35.

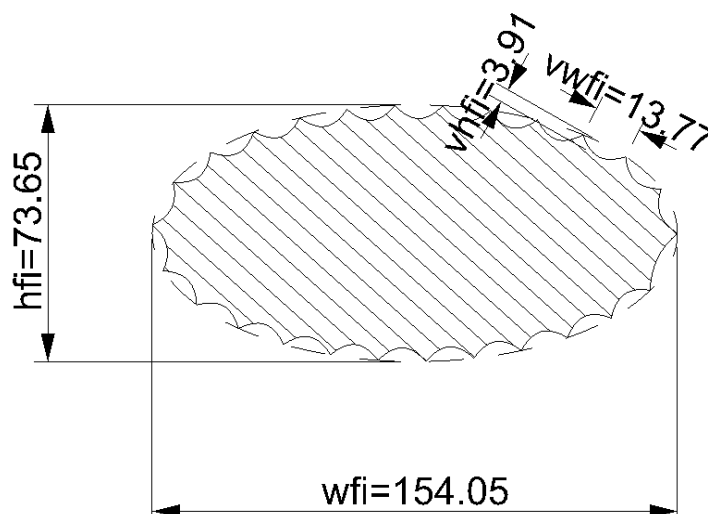


Fig. 5-35: Modelización de una sección transversal de fibra de sisal como elipse estriada dentro del compuesto. Unidades en μm .

5.3.6 RUGOSIDAD SUPERFICIAL DE LAS FIBRAS NATURALES DE SISAL

En una primera etapa, se pretendió analizar la rugosidad de las fibras intentando calcular el perímetro de la sección transversal de la fibra mediante la técnica de observación de la interfase por microscopio de transmisión (TEM), obteniéndose como resultado las imágenes de la Fig. 5-36.

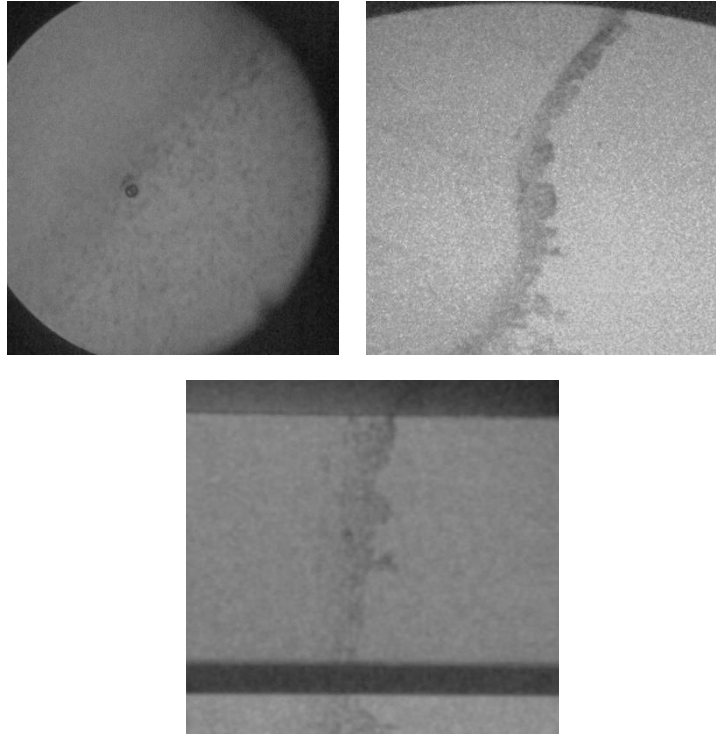


Fig. 5-36: Micrografías de sección transversal de fibras de sisal mediante TEM.

Analizando las imágenes se observa que la pared de las fibras no es lisa, sino rugosa, ayudando a corroborar el resto de análisis a microscopio SEM y AFM.

El problema de usar la técnica para cuantificar radica en que las fibras deben someterse a una inclusión en una resina y después realizar un corte lo suficientemente delgado para que el haz de electrones pueda pasar a través de él. Tal como se observa en las micrografías, queda poco visible la línea de la interfase, lo que dificulta su cuantificación. Se debe tener en cuenta que en el proceso de inclusión de la resina se puede haber modificado la superficie de la fibra. En consecuencia, quedó el método desestimado para el objetivo de la presente tesis.

5.3.6.1 Análisis de superficie de Fibra de sisal

En la Fig. 5-37 se muestra un resumen de la superficie de la fibra de sisal en vista isométrica con 4 aumentos distintos, desde 20 μm a 1 μm , utilizando la misma resolución en cada uno. Las imágenes fueron tomadas con microscopía AFM.

Analizando la Fig. 5-37 de mayor a menor escala, se observa que la superficie de una fibra de sisal está compuesta por otros microtubos microscópicos que se entrelazan entre sí, creando una rugosidad destacable, lejos de la superficie lisa. Se constatan las observaciones realizadas mediante SEM, donde la técnica no permitía este nivel de detalle, pero sí una primera aproximación a una rugosidad mayor de la esperada.

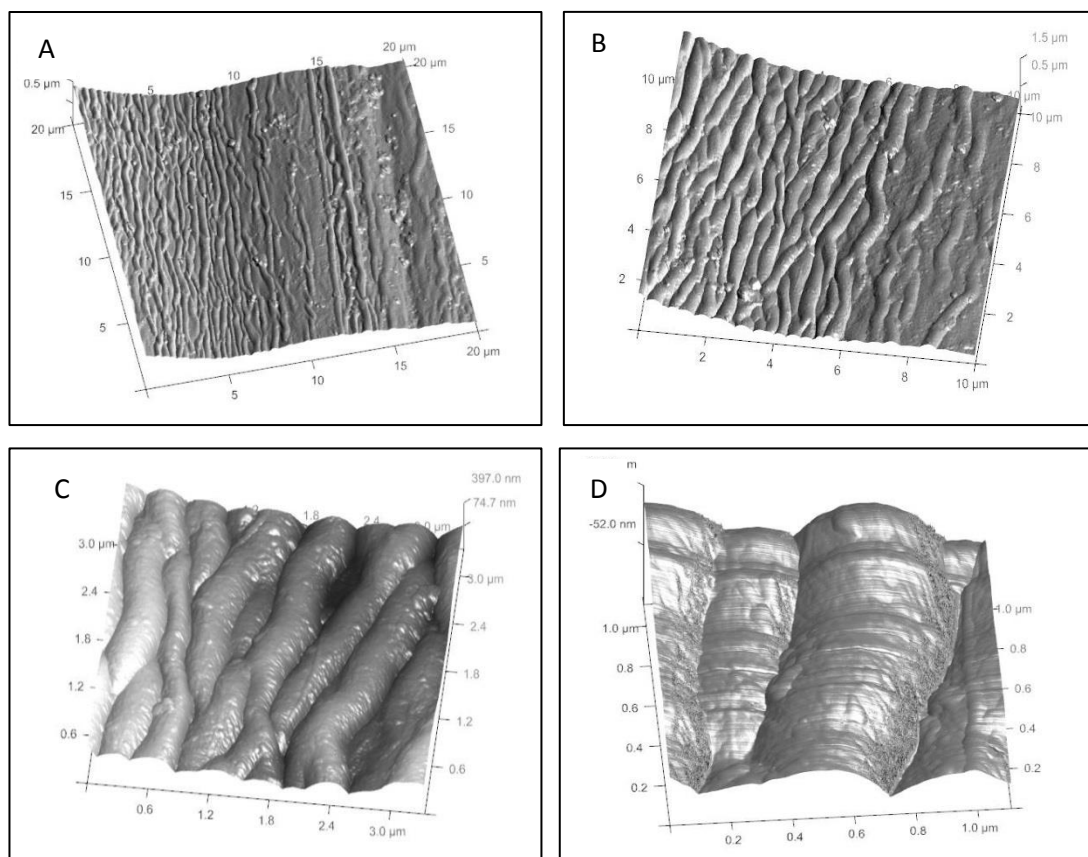


Fig. 5-37: Micrografías de microscopía AFM de la fibra de sisal fuera del compuesto. Resoluciones, (A): 20x20 micras, (B): 10x10 micras, (C): 3x3 micras y (D): 1x1 micras.

La Fig. 5-38 representa la máxima resolución alcanzada con el microscopio. En ella se observan grandes surcos en una superficie no plana.

El resultado es una ondulación superficial de la fibra que supone una mayor superficie a lo largo de la misma en cualquier dirección que se escoja.

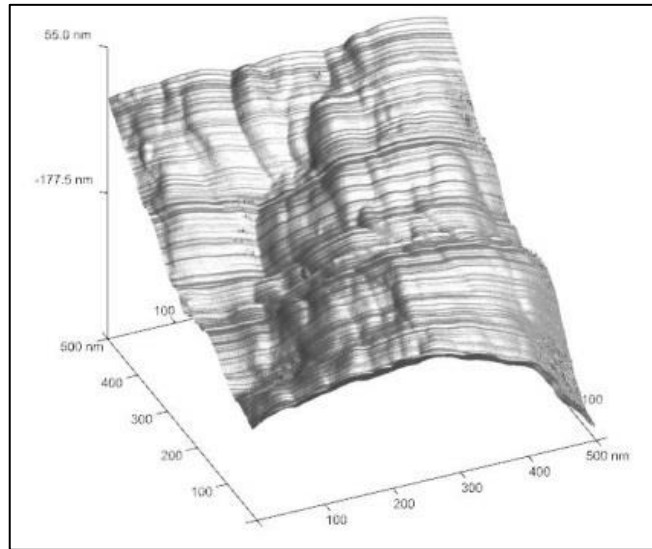


Fig. 5-38: Micrografía de la fibra de sisal con resolución de 500x500 nm.

La Fig. 5-39 muestra los resultados de realizar 2 cortes en las nanografías de AFM de la fibra de sisal de manera perpendicular a la longitud de las fibras, con las distintas resoluciones de observación. De esta manera se puede apreciar y cuantificar el relieve que tienen y cuantificar los valores reales de rugosidad, lo que significa calcular el perímetro real superficial de las fibras. A la izquierda de cada figura, una vista 2D y las líneas de corte que se representan a la zona derecha. Se pueden graficar hasta un total de 3 secciones a la vez.

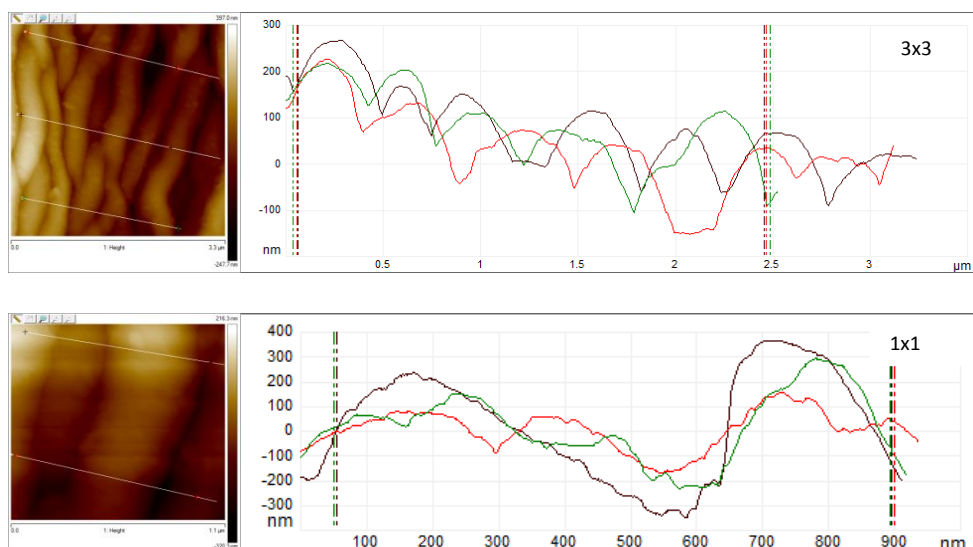


Fig. 5-39: Sección de las fibras de sisal de las micrografías de AFM. Arriba: 3x3 μm , abajo: 1x1 μm

En la Fig. 5-40 se realizaron los mismos 3 cortes en una nanografía superficial de 500x500 nm, siendo la mejor resolución conseguida con el sistema de medición AFM que se utilizó. A la vista está que la sección determina “bultos” de unos 30-40 nm de ancho, que probablemente sean ya las moléculas de celulosa y hemicelulosa en forma de nanotubos entrelazados.

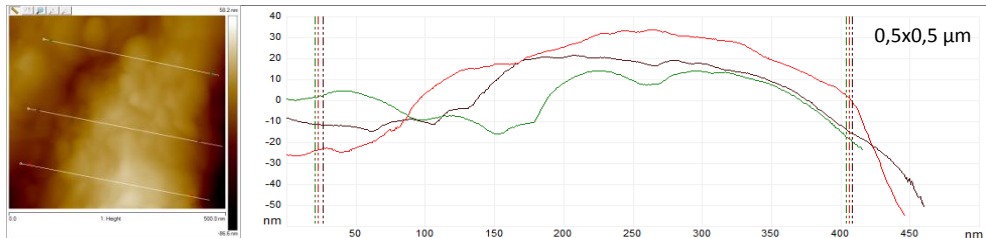


Fig. 5-40: Sección de las fibras de sisal de las micrografías de AFM a resolución de 0.5x0.5 µm.

5.3.6.2 Análisis cualitativo de superficie de fibra de Vidrio E

Siguiendo el mismo procedimiento que con el sisal, se realizó el mismo análisis para la fibra de vidrio E corta, que se representa en la Fig. 5-41.

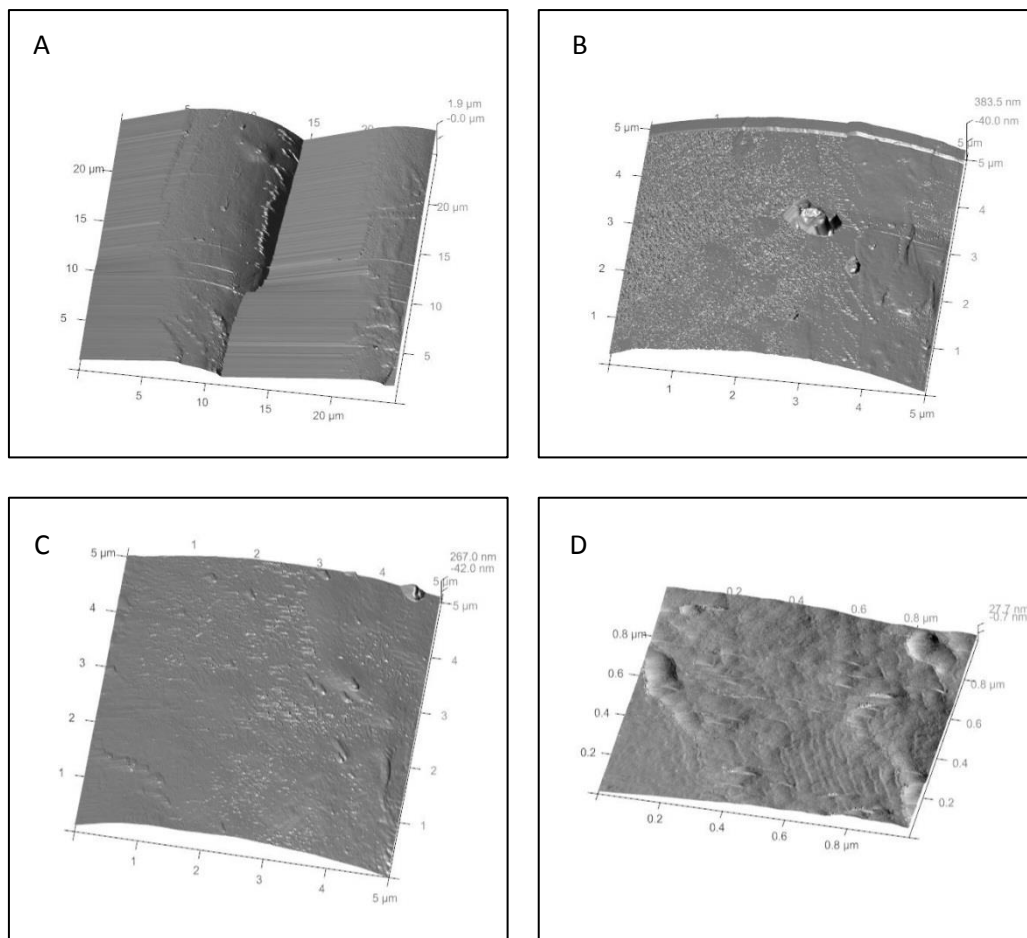


Fig. 5-41: Micrografías de microscopia AFM de la fibra de vidrio fuera del compuesto. (A): 30x30 micras, (B): 5x5 micras, (C): 5x5 micras. (D): 1x1 micras.

De la observación de las imágenes, se deduce la superficie de la fibra de vidrio con cierta rugosidad, pero en general con una superficie bastante lisa.

Si se comparan las imágenes de la Fig. 5-37 (sisal) con las de la Fig. 5-41 (fibra de vidrio), se constata que la rugosidad superficial de la fibra de vidrio es bastante inferior a la rugosidad de las fibras de sisal, desde un estudio cualitativo de las mismas y sin profundizar en la cuantificación.

5.3.6.3 Análisis cuantitativo comparativo de la rugosidad entre superficie de sisal y la fibra de vidrio E

Dado que se observaron diferencias perceptibles en las imágenes de ambas fibras, se procedió a la cuantificación de la rugosidad. Cabe mencionar que cuantificar de forma parecida y superponer las dos fibras de manera tridimensional real y a escala no fue una tarea sencilla. Se desarrolló el método del apartado 4.5.3 (pág. 85) con el fin de conseguir medir en igualdad de condiciones y en superposición las distintas fibras que se analizaron.

En la Fig. 5-42 se han superpuesto las 2 micrográficas AFM utilizando el programa de CAD, después de la trasposición mediante profundidad de píxeles comentada en el apartado 4.5.3 mencionado.

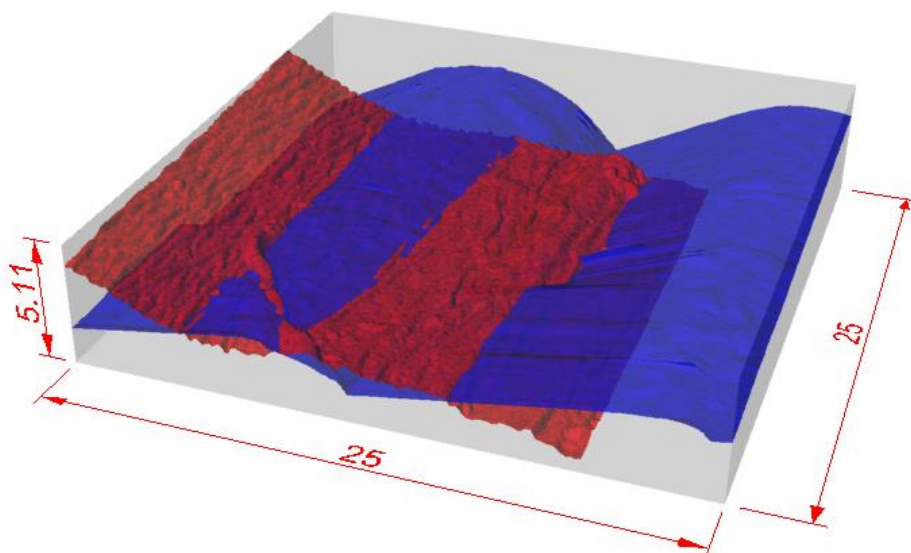


Fig. 5-42: Superposición de la rugosidad mediante AFM de la fibra de sisal(rojo) y la fibra de vidrio (azul). Dimensiones 25x25 μm .

Debido a que las superficies teóricas subyacentes a la rugosidad son distintas, para realizar un análisis comparativo correcto, se debe escoger una porción similar y referenciar cada superficie a su teórica lisa más próxima.

Tal como se muestra en la Fig. 5-43, para poder comparar adecuadamente las diferentes rugosidades superficiales fue necesario relacionar el área rugosa con el área teórica lisa que seguiría la misma sección transversal. Para realizarlo se procedió a usar el programa Rhino cortando un área de aproximadamente 10x10 micras, que fuera representativa de cada superficie de las fibras.

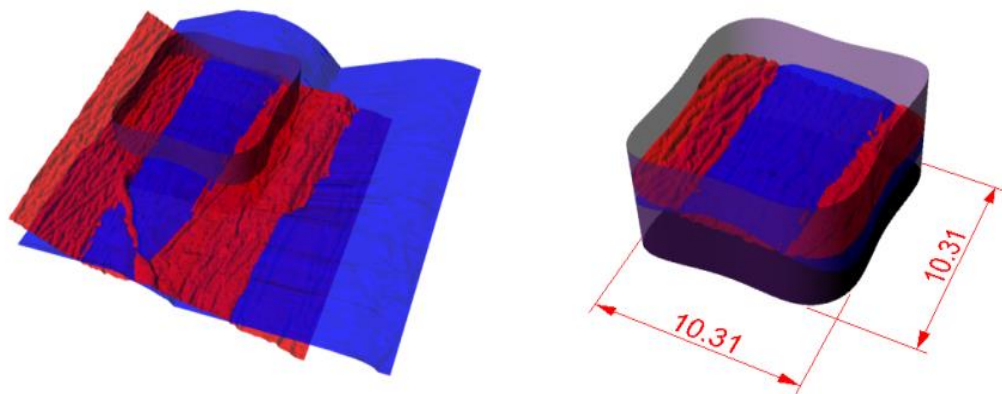


Fig. 5-43: Superposición tridimensional de la fibra de vidrio y la fibra de sisal, obtenidas por mapa de alturas de los datos de microscopía AFM de ambas fibras.

Una vez recortado el rectángulo aproximado, se procedió a la estimación gráfica de la superficie lisa teórica que subyacería el contorno de las fibras. Para la fibra de vidrio se encontró una aproximación completamente circular con un radio prácticamente de 9 micras. Fig. 5-44.

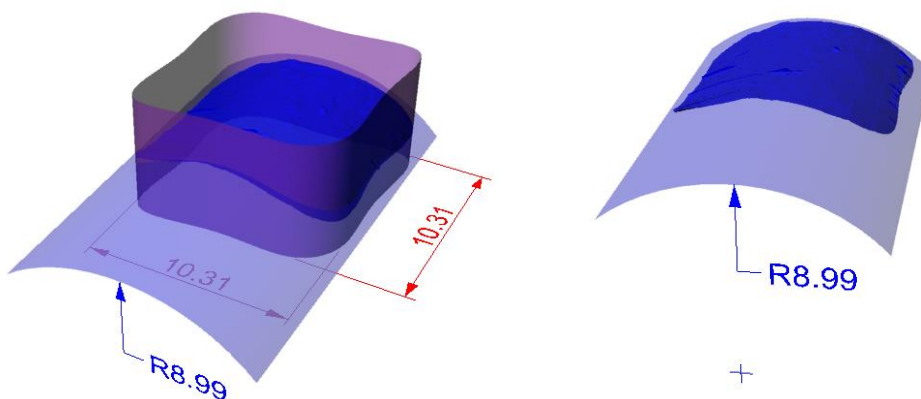


Fig. 5-44: Estimación circular de superficie subyacente en la fibra de vidrio.

Para el caso de la fibra de sisal, la superficie subyacente lisa no puede tomarse como un radio, sino que se siguió la tendencia de la línea media entre los valles y picos para formar una superficie que siguiera correctamente la fibra real y con la comparación será representativa. La Fig. 5-45 muestra la aproximación sobre la fibra de sisal.

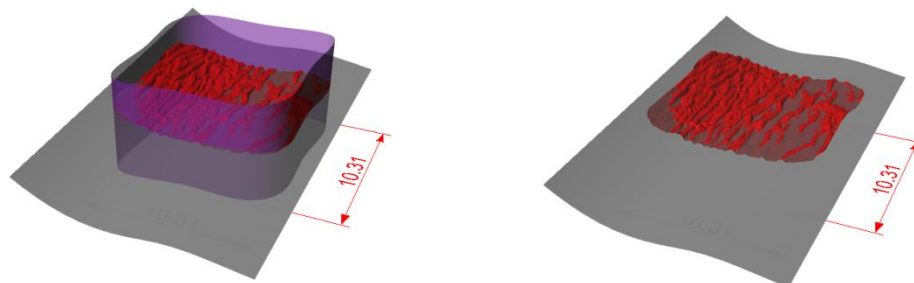


Fig. 5-45: Estimación de superficie lisa subyacente en la fibra de sisal.

Una vez tomada las superficies se comparó el área de cada zona real rugosa con su misma área estimada subyacente lisa en distintas escalas de medición, concretamente utilizando un recuadro de 10,31x10,31 μm , 1x1 μm y 0,5x0,5 μm .

Los resultados encontrados mediante el software tridimensional se muestran en la Tabla 5-25.

Tabla 5-25: Comparación de áreas reales y estimadas lisas de la fibra de vidrio E (FVE) y la fibra de sisal (FSI), en diversas escalas de escaneo AFM.

Dimensiones proyectadas para el calculo ($\mu\text{m}\times\mu\text{m}$)	FVE		FSI		FVE		FSI	
	10,31x10,31		1x1		0,5x0,5			
A1-Area base geométrica lisa (μm^2)	107,22	103,36	1	1	0,25	0,25		
A2-Area Superficie real (μm^2)	112,72	122,31	1,046	1,8913	0,264141	0,7519		
Variación (A2/A1) %	5%	18%	5%	89%	6%	201%		
Variación FSI vs FVE (FSI/FVE)	9%		81%		185%			

Se puede observar que la variación de área de la FSI sobre FVE a medida que aumenta la resolución de observación, también crece de forma muy rápida, llegando a 1,85 veces la inicial con un espacio de estudio de 10,31x10,31 μm .

La comparación de ambas fibras desde sus rugosidades respecto a sus geometrías teóricas subyacentes se grafican en la Fig. 5-46.

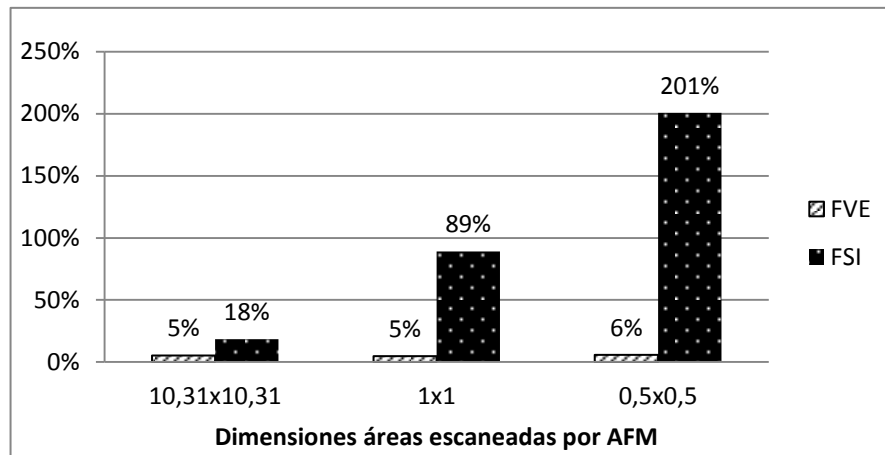


Fig. 5-46: Representación porcentual de las variaciones de área mediante resoluciones AFM de FVE y FSI.

A la vista de los resultados, es perceptible que la variación de área a cada medida es superior a su área lisa subyacente teórica. Estos cálculos son representativos y ajustados a la realidad, ya que se ha tomado una resolución constante a cada captación de AFM. Por eso aparece una variación mayor cuanto mayor es el aumento que se realiza sobre la fibra de sisal. Es decir, a mayor resolución de medida, mayor rugosidad se percibe en la fibra de sisal.

En referencia a la fibra de vidrio, se observa que su evolución a cada zoom del AFM no provoca ningún aumento del área respecto a su superficie subyacente lisa, es decir, la relación de aproximadamente 5-6% se mantiene intacta sea cual sea el zoom que se realice sobre la fibra de vidrio. Por el contrario, la fibra de sisal muestra un incremento muy considerable de hasta un 200% más de área respecto a su teórica subyacente.

En la Fig. 5-47 se observa una superposición de la medida 1x1 μm y a la vista del resultado queda plenamente demostrado la diferente y mayor rugosidad de la FSI sobre la FVE.

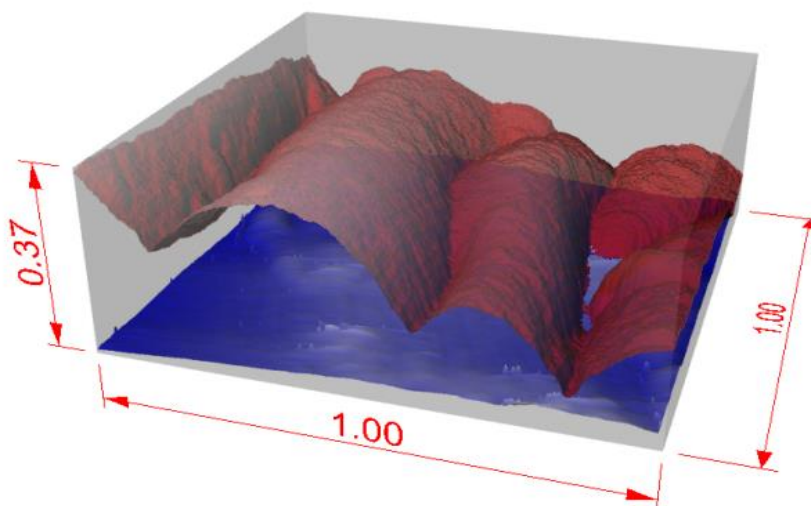


Fig. 5-47: Superposición de la FVE(azul) y la FSI(roja) tomando una superficie de $1 \times 1 \mu\text{m}$.

Con la capacidad de medición del microscopio de fuerzas atómicas y el uso de herramientas CAD para su superposición, se obtienen imágenes y comparativas de las fibras no encontradas hasta la fecha en la bibliografía consultado al como muestra la Fig. 5-47, el resultado es fácilmente comparable al poder colorear y poner en misma escala las dos imágenes, así como por el hecho de poder realizar cálculos de área y sección a la vez en las dos micrografías.

5.3.7 NUEVOS CONCEPTOS DERIVADOS DE LOS ANÁLISIS MORFOLÓGICOS Y RUGOSIDAD

A la vista de las observaciones morfológicas de las fibras de sisal y de vidrio mediante la microscopía SEM y AFM, y el posterior análisis utilizando software de dibujo tridimensional para realizar comparaciones, se intuye que una fibra de sisal tiene una variabilidad de su rugosidad superficial en función de cual sea la resolución del sistema de medición.

Este comportamiento fue descrito por Benoit Mandelbrot en su teoría de los fractales (Mandelbrot, 1977; Mandelbrot, 1983) especialmente aplicados a la naturaleza. Dado que las fibras de sisal forman parte de la misma, ello nos lleva a deducir que quizá el comportamiento geométrico podría seguir esta teoría.

5.3.7.1 Teoría fractal aplicada a la superficie de las fibras

La expresión **fractal** viene del latín *fractus*, que significa fracturado, roto, irregular. La expresión, así como el concepto, se atribuye al matemático Benoit B. Mandelbrot, del Centro de Investigación Thomas J. Watson, que la empresa IBM tiene en Yorktown Heights, Nueva York, y aparece como tal a finales de la década de los setenta y principios de los ochenta del siglo pasado (Mandelbrot, 1977; Mandelbrot, 1983). Anteriormente trabajaron en

ellos Koch, Cantor y Peano principalmente definiendo objetos catalogables dentro de esta categoría, pero no reconocidos como tales.

La teoría de la geometría fractal se fraguó en IBM cuando intentaban solucionar un problema de ruido en las comunicaciones telefónicas de los ordenadores. Fue Mandelbrot, quien trabajaba en dicha compañía, el que descubrió que el fallo se encontraba en la distribución errónea del flujo de la información, ya que existía una relación geométrica entre los periodos de ruido y los periodos sin él, que se podía comprobar visualmente y representar en un gráfico.

La construcción de un elemento fractal es posible y se simplifica considerablemente haciendo uso de la computadora: parecen estar hechos el uno para el otro. De hecho, sin la computadora no hubiera sido posible demostrar sus efectos, posibilidades y utilidades. En su creación se usan procedimientos: matemáticos, geométricos, físicos y químicos principalmente y en su evolución y desarrollo tuvieron mucho que ver las soluciones que varios investigadores propusieron para resolver problemas que la geometría tradicional o euclidiana era incapaz de solucionar. Con la aparición de los fractales se puede hablar de dos tipos de geometría:

a) Tradicional o euclidiana, que tiene más de 2000 años de antigüedad, que estudia las propiedades y mediciones de líneas, planos, volúmenes, y que describe las figuras y formas creadas con ellas; pero que es incapaz de explicar las formas encontradas en la naturaleza.

b) La fractal que apenas tiene 20 años de existencia y que sí es capaz de explicarlas. Nos estamos refiriendo a las formas de las montañas, fronteras, árboles, nubes, hojas, copos de nieve etc. Esta geometría describe una forma o modelo matemático que resuelve el problema.

En el Tabla 5-26 se pueden observar las principales diferencias entre una y otra.

Tabla 5-26: Comparativa entre geometría euclídea y fractal.

EUCLÍDEA	FRÁCTAL
Tradicional (más de 2000 años)	Moderna (aprox. 20 años)
Dimensión entera	Dimensión fraccionaria
Trata objetos hechos por el hombre	Estudia formas naturales
Descrita por fórmulas	Descrita por algoritmo recursivo (iteración)

Los investigadores más destacados en el desarrollo de los fractales fueron: K. Weierstrass (1815-1897), G. Cantgor (1845-1918), A. Lyapunov (1857-1918), G. Peano

(1858-1932), N. Koch (1815-1897), W. Sierpinski (1882-1969), G. Julla (1893-1978), B. Mandelbrot (1924-2010).

Quizá uno de los ejemplos más representativos de cómo surgen o se construyen sea la curva construida por la matemática sueca Helge von Koch en 1904 (Pellionisz, 1989). Para dibujarla basta tomar un triángulo equilátero (a) como figura inicial y añadir en el centro de cada uno de sus lados un nuevo triángulo equilátero tres veces más pequeño que el original (b). Repitiendo indefinidamente este proceso se obtiene la curva o copo de nieve de Koch, representada en la Fig. 5-48 (c) y (d).

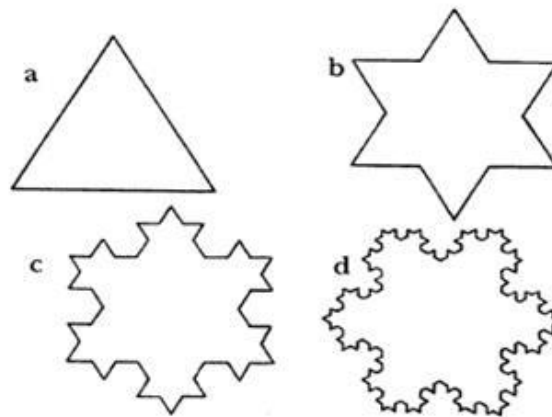


Fig. 5-48: Curva de Koch.

En la anterior imagen podemos ver las primeras cuatro etapas del proceso de iteración que da lugar a la curva de Koch. Triángulo sobre triángulo hasta el límite de cualquier imaginación, la curva así construida resulta imposible de dibujar, pues la forma del contorno se repite a todos los niveles. Cada punto sobre ella, si lo exploráramos con una lupa, nos revelaría siempre los mismos secretos; triángulo sobre triángulo, indefinidamente.

A entidades como ésta se les denomina auto similares, pues cada una de sus partes es igual al total (su apariencia es la misma a cualquier escala) y desde el punto de vista matemático poseen ciertas propiedades peculiares que las distinguen (Briggs, 1990). Se generan pues a través de iteraciones de un patrón geométrico existente que es fijo.

La palabra fractal nace a partir de una adaptación del término fraccionario. Los fractales tienen como primera y principal característica la aparición de dimensiones fraccionarias. Esto quiere decir que si una línea tiene dimensión 1, un plano tiene dimensión 2, y un volumen tiene dimensión 3, en los fractales aparecen dimensiones que se pueden escribir en forma de fracción. Una dimensión $7/4$, por ejemplo, corresponde a un cuerpo que se encuentra a caballo entre una línea y un plano.

La posibilidad de tener dimensiones fraccionarias se puede ver por ejemplo con el conjunto de Cantor. El conjunto de Cantor (Fig. 5-49) se crea de la siguiente forma. Se coge un segmento. Se divide en 3 partes y se elimina el segmento del medio. Se hace lo mismo con los segmentos que quedan y se repite el proceso indefinidamente.

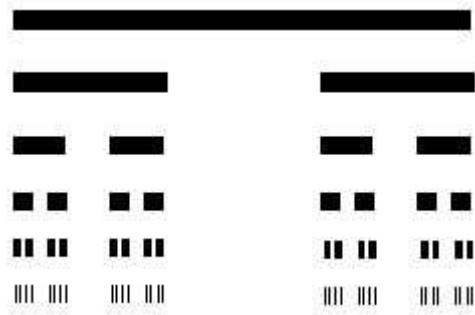


Fig. 5-49: Conjunto de Cantor.

El conjunto resultante es una especie de polvo de puntos. Su dimensión es mayor de 0, porque tiene varios puntos. También es menor de 1, ya que los puntos no llegan a formar una línea. Es por tanto una dimensión entre 0 y 1.

Todas las fractales tienen las siguientes características:

- *Tienen dimensión fraccionaria.*
- *Están relacionadas en escalas infinitamente pequeñas, y a veces infinitamente grandes.*
- *Tienen auto semejanza estadística.* Esto quiere decir que las diferentes escalas de detalle tienen formas similares. También se puede decir que trozos pequeños de cualquier fractal son similares al fractal entero.

Los fractales son modelos para describir la naturaleza, pero no dejan de ser modelos matemáticos. Los objetos de la naturaleza que se pueden describir con fractales, se llaman *fractales naturales*, aunque no son estrictamente fractales. Por ejemplo, fractales naturales, como nubes, montañas, y vasos sanguíneos, tienen límites inferiores y superiores en detalle, no existe un término preciso para "demasiado irregular"; existen diferentes maneras para definir "dimensión" con valores racionales, y no toda fractal es definida recursivamente.

Los fractales pueden ser divididos en tres amplias categorías:

1. *Sistema iterado de funciones.* Estos tienen una regla de punto fijo geométrico. Ejemplos: conjunto de Cantor, triángulo de Sierpinski, curva de Peano, copo de nieve de Koch, curva del dragón, tal como muestra la Fig. 5-50.

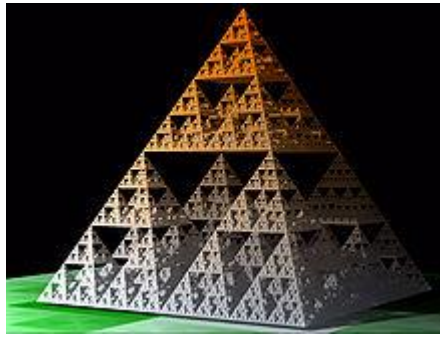


Fig. 5-50: Pirámide de Sierpinski.

2. Los fractales definidos por una relación de recurrencia en cada punto de un espacio (como el plano complejo). Un ejemplo es el conjunto de Mandelbrot o el conjunto de Julia (Fig. 5-51).

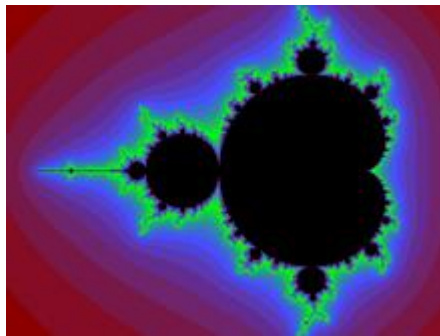


Fig. 5-51: Conjunto de Mandelbrot.

3. Fractales aleatorios, generados por procesos estocásticos. Por ejemplo: Paisajes de fractal. Las fractales estocásticas están relacionadas con la teoría del caos (Fig. 5-52).



Fig. 5-52: Fractal generado con una descarga eléctrica.

Los fractales aleatorios tienen una gran aplicación práctica, ya que son los más apropiados para describir varios objetos irregulares del mundo real. Ejemplos son las nubes,

montañas, turbulencia, costas y árboles. Técnicas de fractales han sido utilizadas en la compresión de imágenes, así como en una variedad de disciplinas científicas.

El modelo fractal en plantas

La teoría de geometría fractal viene a representar el aspecto rugoso de la naturaleza. Desde el principio de la geometría euclidiana, se ha realizado una abstracción del concepto geométrico de los objetos: transformando lo visible en elementos puros imaginarios, tales como: circunferencias, cilindros, esferas, entre otras. La mayor parte de geometría que se estudia en las facultades es representación tridimensional sin rugosidad. No obstante, con la aparición de los fractales, el elemento rugosidad “real” aparece ineludiblemente en las representaciones geométricas y aquí es donde radica su interés para añadirlo al estudio de esta tesis.

De hecho, si se observa una planta o árbol con atención, se detecta inmediatamente su naturaleza fractal, tanto en su crecimiento y diversificación espacial como en su rugosidad superficial.

La mayoría de las plantas muestran algún tipo de ramificación. Esto ocurre cuando el tallo principal (del tronco) se divide en varias ramas. Cada una de estas ramas se divide en ramas más pequeñas, y este tipo de división continúa hasta las ramas más pequeñas. Se puede observar que una rama de árbol se parece a todo el árbol y una hoja de helecho se ve casi idéntica a la totalidad del helecho. Esta propiedad, llamada auto-similitud es una de las propiedades más importantes de los fractales. Debido a las numerosas formas de ramificación que se pueda lograr geométricamente, hay varias maneras de crear modelos de las plantas también.

Una forma clásica de la creación de plantas fractal es por medio de la L-sistemas. Lindenayer, que es el fundador de la L-sistemas, los introdujo en un libro llamado "*la belleza algorítmica de las plantas*" (Prusinkiewicz & Lindenayer, 1990), donde por primera vez fueron utilizados para crear modelos de las plantas. Algunas de las plantas fractales que creó se convirtieron en ejemplos clásicos. Éstos son algunos de ellos, además de varias otras:



Fig. 5-53: Ejemplo de planta fractal.

Otra forma de crear plantas fractales es utilizando toldos fractales o los árboles de Pitágoras. Las marquesinas fractales se forman por división de líneas, lo cual es muy similar a la ramificación. Los árboles de Pitágoras, como el de la Fig. 5-54, hacen lo mismo más realista utilizando cuadrados y triángulos en lugar de líneas.

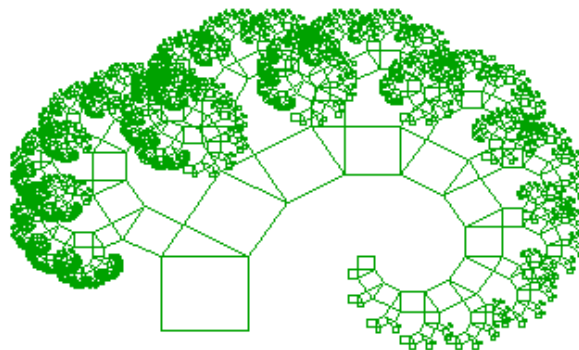


Fig. 5-54: Árbol de pitágoras.

Una de las propiedades de los toldos fractales es que los extremos están interconectados. Esto es especialmente interesante por su similitud con el brócoli, donde los extremos de las ramas forman una superficie continua.

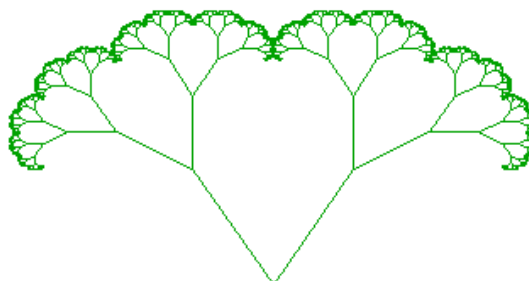


Fig. 5-55: Fractal de brócoli.

La última forma de crear modelos de planta es el uso de fractales IFS (“*iterated function system*”) como el helecho de Barnsley (Fig. 5-56), que se asemejan a formas vegetales.



Fig. 5-56: Helecho de Barnsley.

La naturaleza puede crearlos:

a) *De forma gradual*: las partículas se van agrupando lentamente y además pueden cambiar de posición varias veces.

b) *De forma brusca*: las partículas se agrupan y crean un cuerpo con estructura irregular, rugosa. A las agrupaciones que hace la naturaleza se las conoce con el nombre de agregados fractales.

Sander y Witten (1981; 1983) propusieron un mecanismo para explicar el crecimiento de agregados fractales y lo denominaron agregación limitada por difusión (DLA). La idea central consiste en reconocer que la difusión de partículas en el medio es el factor más importante que condiciona y limita la formación del agregado.

En este modelo, el proceso de crecimiento se inicia suponiendo la presencia de una partícula o un conjunto de ellas (cúmulo) que actúa como semilla para el desarrollo posterior. Adicionalmente, se considera que una gran cantidad de partículas se difunden hacia el cúmulo siguiendo una caminata al azar; una ruta en la que el tamaño y la dirección de los pasos se elige aleatoriamente. Cuando una partícula entra en contacto con el cúmulo se adhiere a él de manera permanente, y así el agregado crece a través de un mecanismo irreversible.

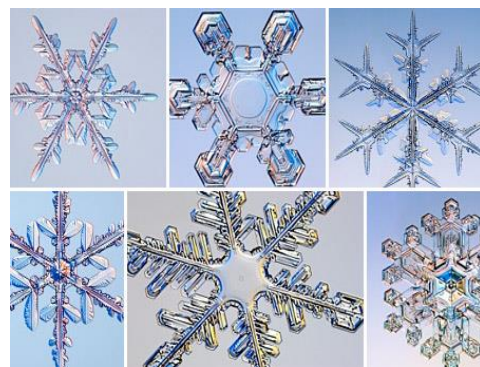


Fig. 5-57: Romanesco Broccoli, estructura fractal creada (izq.) y copos de nieve vistos al microscopio, figuras fractales en base a semilla (Der.).

Siguiendo este razonamiento hay quien piensa que el universo pudo auto-organizarse de una forma parecida a como lo hacen los fractales ya que presenta estructuras organizadas a distintas escalas: cúmulos, galaxias estrellas, nubes, montañas y toda clase de organismos vivos. Para explicar estos fenómenos de auto-organización se han propuesto distintos modelos, los más utilizados son los autómatas celulares. Estos fueron utilizados por primera vez por los matemáticos John von Neumann (1951) y Stanislaw Ulam (1958) para representar la reproducción en algunos sistemas biológicos. Posteriormente, su uso se extendió a diversos campos y hoy día sus aplicaciones son muy variadas.

Algún autor ha empezado a desarrollar la teoría de fractales en compuestos poliméricos cargados con partículas (Liang & Wu, 2008), concretamente ABS/TiO₂ y ABS/CaCO₃, con resultados de predicción de fracturas superficiales a tracción con diferencias entre 4-7% respecto al resultado experimental y exponiendo como vías de estudio estas nuevas teorías.

5.3.8 MODELIZACIÓN DE LA SECCIÓN TRANSVERSAL DE UNA FIBRA DE SISAL NO CIRCULAR

Por un lado se determinó que la rugosidad de las fibras de sisal y vidrio difería considerablemente una de la otra y especialmente la fibra natural de sisal era cuantitativamente más rugosa que un cilindro teórico. Asimismo se introdujo y se mostró mediante AFM el concepto fractal para las fibras naturales. Por otro lado, se valoraron distintos modelos teóricos, en especial la ecuación de Kelly-Tyson, utilizada ampliamente en la literatura y dada como buena aproximación a compuestos de fibras cortas bien enlazados y basada en la fibra cilíndrica como geometría base simplificada de trabajo.

A continuación se procede a la unión de estas dos vertientes estudiadas con la generalización de la ecuación de Kelly-Tyson para todo tipo de secciones transversales de fibras.

5.3.8.1 Aproximación a un paradigma de sección fractal de la fibra de sisal

Llegado a este punto, se dispone de una sección transversal no circular de una fibra de sisal basada en la observación experimental de las micrografías de los compuestos.

Una de las aportaciones que pretende esta tesis es ir más allá de la observación física (llegada a nivel de resolución de $20\ \mu\text{m}$), y asumir la tesis que las fibras naturales son elementos fractales con rugosidades mucho más elevadas que las que se usan para la modelización estándar de compuestos (KT modificada).

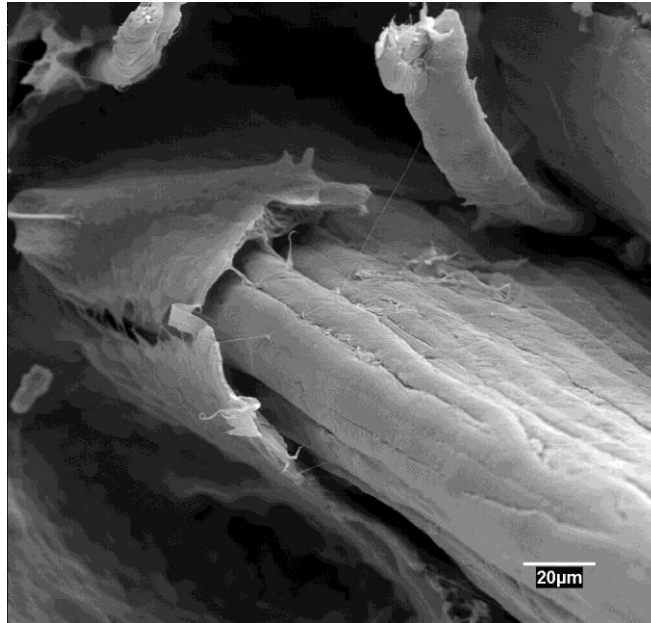


Fig. 5-58: Micrografía de fibra de sisal dentro del compuesto. Observación de su rugosidad en valles y montes.

Como puede observarse en la micrografía Fig. 5-58, la rugosidad de la fibra de sisal dentro del compuesto es perceptiblemente superior a la aproximación teórica de un cilindro liso. El problema radica en cómo modelizar esta rugosidad y hasta donde llega. Para ello, deben asumirse unos criterios sobre los que se basará la modelización de la sección transversal de la fibra por aproximación fractal:

- 1) La rugosidad de las fibras se disgrega en lo que se llaman niveles de rugosidad fractal: Nr_i que empiezan a contar a partir de la primera aproximación a elipse. Es decir:
 - Nr_0 : Elipse simple
 - Nr_1 : Elipse estriada
 - Nr_2 : Elipse estriada a una segunda escala.
 - Nr_i : Elipse estriada a una escala i .

Se utilizará **NC**, para nombrar la referencia a sección transversal circular. Matemáticamente se podría considerar que el número de niveles no tiene fin, dado que siempre se puede añadir un nuevo nivel de rugosidad sobre el anterior, hasta el punto que $\lim_i = \infty$. No obstante, físicamente el tope de niveles vendrá definido por el diámetro estimado real de las microfibrillas de celulosa de un diámetro aproximado de entre 10 y

20 nm (Moran et al., 2008). Cuando el arco del valle del nivel considerado sea inferior o igual a 0,01 μ m, se detendrá el número de niveles a considerar.

- 2) La representación de número de valles por arco se realizará tomado como valor medio de cambio de nivel, la mitad del número de valles de la primera elipse.

Con estas consideraciones, se presenta en la Fig. 5-59 el modelado de la sección transversal de una fibra de sisal a nivel de rugosidad superficial. Desde el primer nivel de rugosidad hasta el último, se presenta de manera recurrente el concepto fractal de auto semejanza según Moran et. al. (2008).

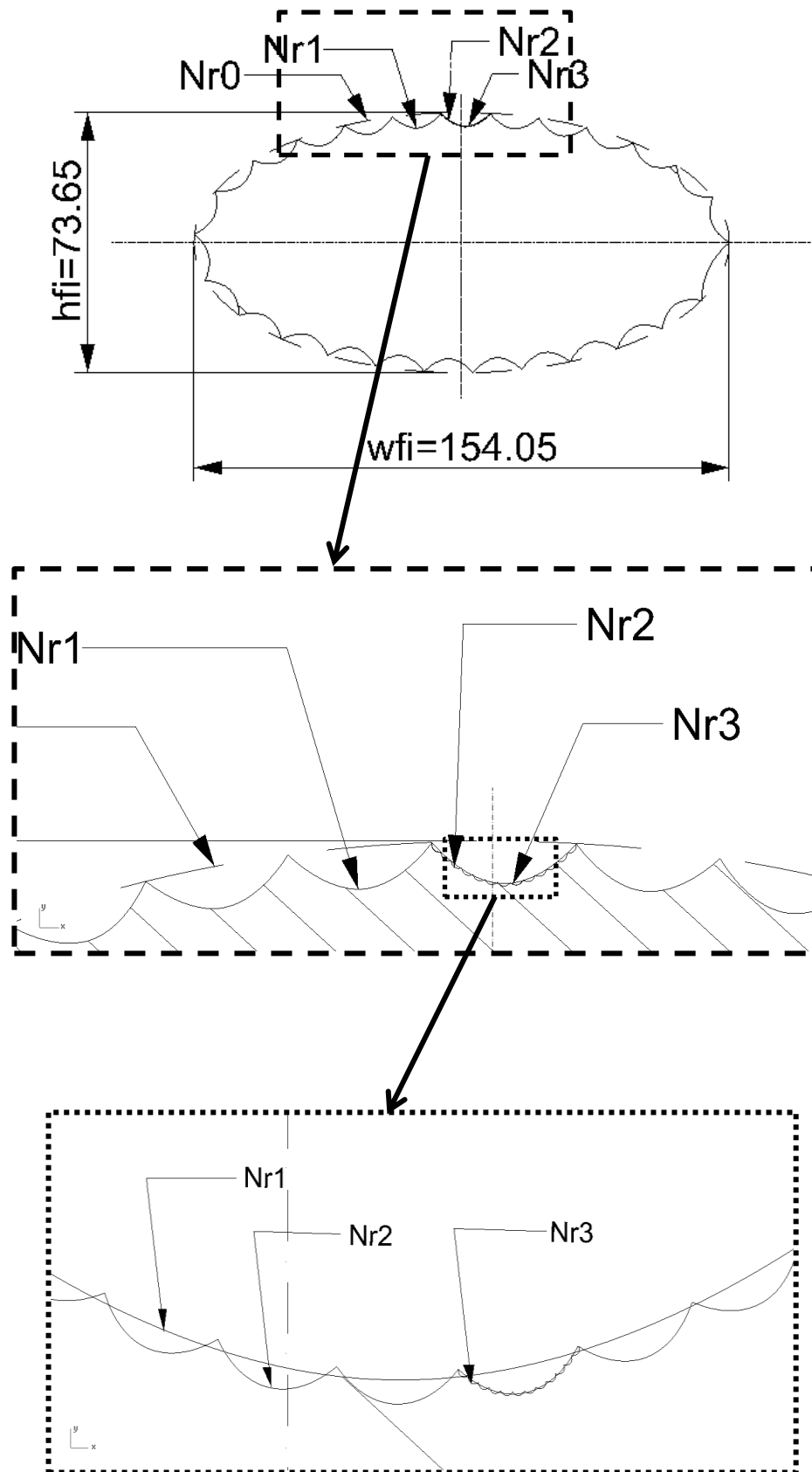


Fig. 5-59: Aproximación geométrica en base al paradigma fractal. Medidas en μm .

De la Fig. 5-59 se desprende una nueva representación de sección transversal por aproximación a la rugosidad real de una fibra de sisal, basada en la observación morfológica, su cuantificación experimental y una modelización utilizando criterios de la teoría fractal y herramientas CAD, que genera nuevos valores a tener en cuenta en función del nivel de aproximación al perímetro real.

Hasta ahora se había tenido en cuenta un solo diámetro promedio. La propuesta del presente estudio es definir dos nuevos diámetros, que respondan a parámetros geométricos distintos:

- d^{FS} : diámetro del círculo equivalente al **área promedio** de la sección transversal.
- d^{FP} : diámetro de circunferencia equivalente al **perímetro promedio** de la sección transversal.

Los resultados del paradigma fractal de la fibra se reflejan en la Tabla 5-27, donde puede observarse como varía el perímetro de la sección de la fibra conforme se van considerando los distintos niveles de rugosidad.

Tabla 5-27: Resultados de perímetro y área de la sección de fibra de sisal en función de los niveles de rugosidad.

Niveles	Número valles	Long Arco (μm)	Área sección (μm^2)	d^{FS} (μm)	Perímetro (μm)	d^{FP} (μm)
NC	1	352,61	9894,3	112,24	352,61	112,24
Nr₀	1	363,20	8715,74	105,34	363,20	115,61
Nr₁	26	15,92	7785,45	99,56	414,43	131,92
Nr₂	338	1,44	7692,40	98,97	486,72	154,93
Nr₃	4394	0,15	7678,34	98,88	659,10	209,80
Nr₄	57122	0,01	7676,34	98,46	754,01	240,00

La primera columna representa los niveles de aproximación, el resto de columnas representan el número de valles y la longitud del arco de los mismos, tomados en el CAD después de su representación. El área de la sección y el perímetro fueron medidos con el programa Rhinoceros v4.0. Los parámetros d^{FS} y d^{FP} son los valores de diámetro equivalentes a área y perímetro respectivamente.

NC es siempre el modelo de sección circular para la referencia. Nr₀ es el primer nivel de aproximación basado en una elipse sin ninguna representación de rugosidad. Nr₁ y hasta Nr₄, representa el concepto de recurrencia de los fractales, ir añadiendo valles a cada valle

de manera que esta iteración se detiene con la longitud de arco de los valles w_{nr4}^{fi} igual o inferior a 10 nm, el diámetro de la cadena de celulosa.

La evolución de los valores de área y perímetro en función de los niveles de rugosidad fractal se refleja en las Fig. 5-60 y Fig. 5-61.

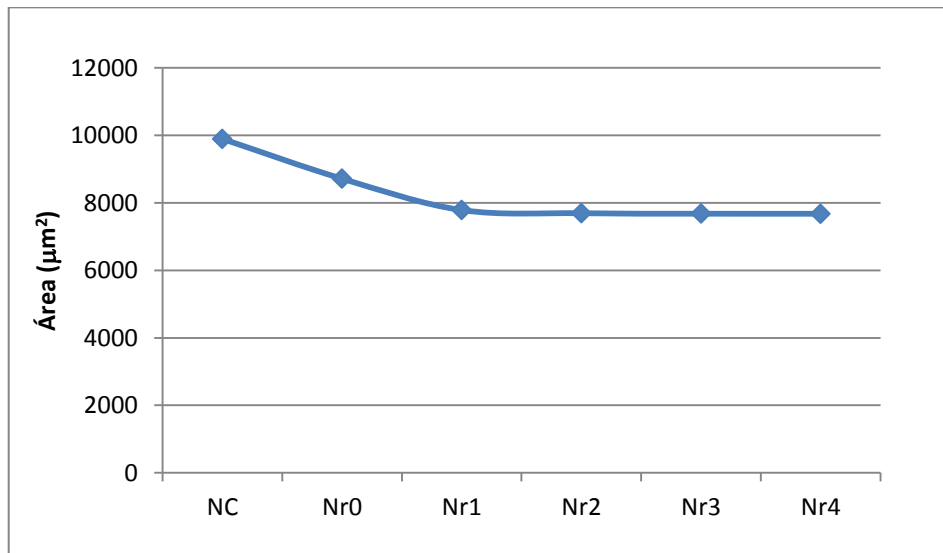


Fig. 5-60: Área de la sección transversal en función de los niveles de rugosidad Nr_i .

De este primer gráfico se detecta una asíntota horizontal que tiende a un valor estable aunque se aumenten los niveles. Salvo el primer decrecimiento brusco, causado por añadir la primera aproximación a la rugosidad mediante valles, el resto de niveles se mantiene estable en torno a un valor de $7676 \mu\text{m}^2$.

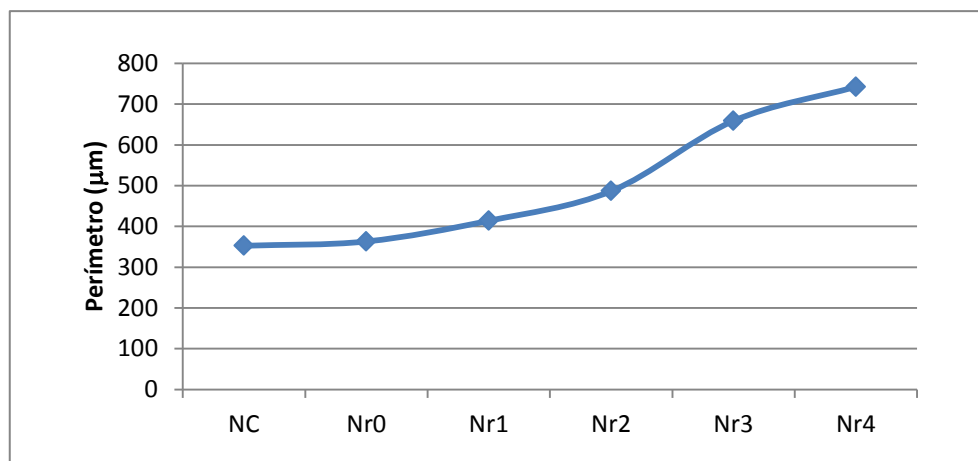


Fig. 5-61: Perímetro de la sección transversal en función de los niveles de rugosidad Nr_i .

En el caso del perímetro de la sección, la representación gráfica denota una clara tendencia al aumento en función de los niveles considerados. Aunque la relación de los

datos no es lineal, para el rango que estamos trabajando, una interpolación lineal muestra la tendencia ($R^2=0,96$) con la ecuación siguiente:

$$P_i = 102,63 \cdot Nr_i + 227,6$$

Donde P_i es el perímetro y Nr_i el número de niveles considerado.

Analizados los gráficos y datos se observa que a mayor nivel de rugosidad tomado, mayor perímetro de la sección, pero prácticamente igual área.

El traslado de estos dos parámetros de área y perímetro a sus correspondientes diámetros equivalentes circulares se muestran en la Fig. 5-62. Donde NC representa la sección transversal clásica circular que cumple $d^{FS} = d^{FP}$. Siguiendo exactamente la tendencia de sus parámetros precursores (perímetro y área), a mayor nivel de rugosidad considerada, mayor diferencia de diámetros equivalentes, llegando a doblarse el valor de perímetro respecto al de área en el nivel Nr_4 .

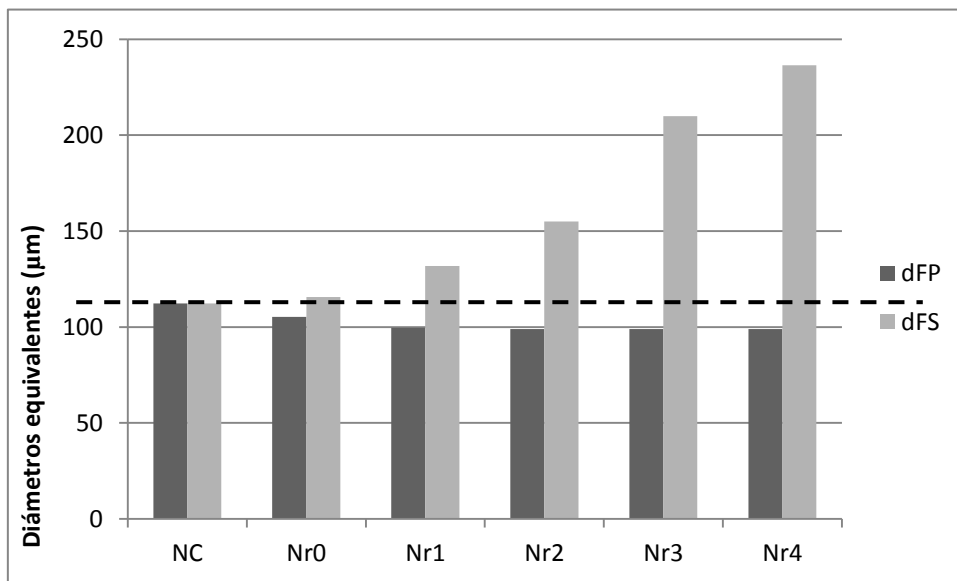


Fig. 5-62: Diámetros d^{FS} y d^{FP} en función de los niveles de rugosidad considerados.

En la Fig. 5-63, se muestra para el nivel Nr_4 una superposición de la sección transversal elíptica estriada comparada con las secciones circulares equivalentes de perímetro y área, d^{FP} y el d^{FS} , proporcional a igual escala de dibujo.

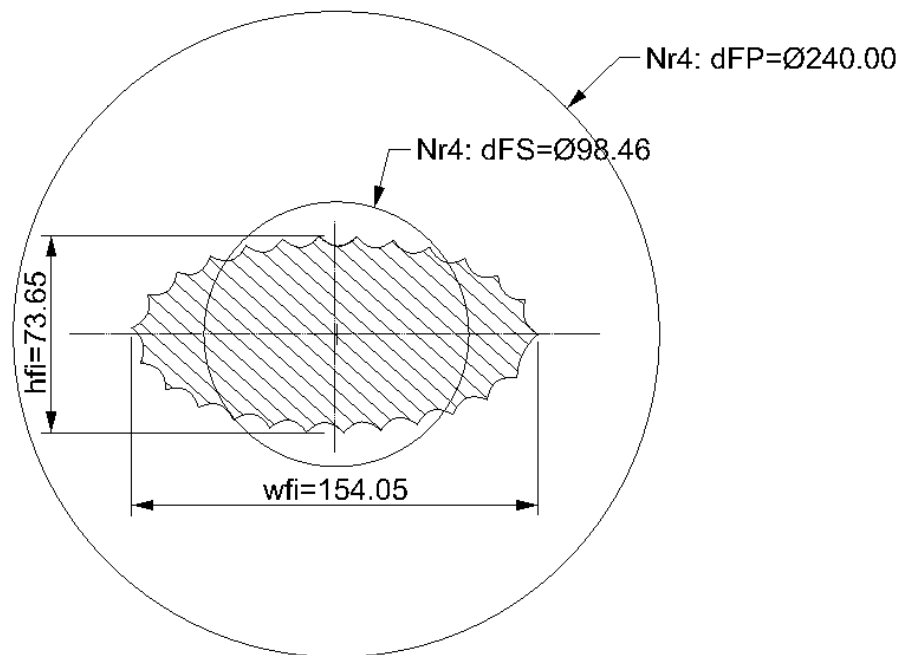


Fig. 5-63: Representación de los d^{FP} y d^{FS} junto al modelo de fibra de elipse estriada.

Como se puede observar, las diferencias son realmente significativas y en el nivel Nr_4 el diámetro equivalente que representa el perímetro de la fibra (d^{FP}) es prácticamente 2,5 veces el diámetro equivalente que representa el área de la sección (d^{FS}).

Hasta ahora se ha conseguido una sección transversal de una fibra de sisal no circular, aproximada a una elipse estriada a distintos niveles, hasta llegar a un Nr_4 con una diferencia máxima entre perímetro y área de la sección.

Trasladar estos datos a nivel tridimensional significa crear una fibra de cierta longitud (l_i) usando la sección anteriormente propuesta. Para crear esta fibra elíptica estriada con sus niveles, se toma el criterio siguiente, derivado de los criterios originales de la ecuación de Kelly-Tyson:

- La fibra es recta longitudinalmente.

Este criterio, válido para las fibras de vidrio, no parece realmente cierto en el caso de fibras de sisal, y por extensión fibras naturales lignocelulósicas, tal como se constata por las micrografías. Como se ha comentado ampliamente, las fibras naturales ni son cilíndricas, ni rectas, y presentan una gran variabilidad de formas transversales, inclusive dentro de una misma fibra (Virk et al., 2012). No obstante, el paso realizado para ajustar la sección a la observación con la hipótesis fractal es suficientemente complejo y enmarca el campo de estudio actual; por ello no se contempla añadir un parámetro más de variabilidad e incluirlo en la ecuación de KT modificada. No es, por lo tanto, objetivo de este trabajo analizar la

variación de forma en longitud de fibras, aunque se considera para artículos posteriores como línea de trabajo.

Para la representación 3D de la fibra tomando la sección a distintos niveles de rugosidad Nr_i , se debe añadir la longitud de la fibra como variable. Ello significa que el perímetro de la sección se extruye a lo largo de una longitud L_i considerada, para formar un volumen cerrado. Como ilustración del traslado tridimensional de la sección modelada a una fibra con longitud L_i , la Fig. 5-64. Donde se muestra el modelo de una fibra con la aproximación de elipse estriada y rugosidad nivel Nr_2 .

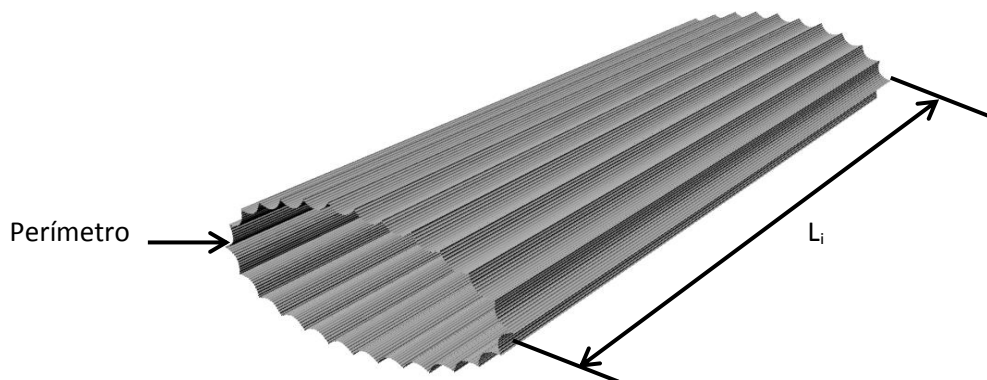


Fig. 5-64: Representación tridimensional de la modelización de una fibra de sisal en forma de elipse estriada, con nivel Nr_2 .

5.3.8.2 Comparación del modelo fractal con el modelo clásico de fibra cilíndrica

Una vez conseguida una aproximación geométrica más cercana a la realidad observable de la sección transversal, resulta interesante evaluar la variación existente entre la nueva aproximación elíptica estriada con niveles fractales y el cilindro teórico estándar de la teoría clásica.

En primer lugar cabe recordar en el apartado de métodos 4.4.2 (pág. 77) el sistema en que el MORFI mide las longitudes y anchos de las fibras, que habitualmente se consideran diámetros si se habla de cilíndricidad. El sistema de medición consta de una cámara óptica que proyecta las fibras en el plano 2D, y evalúa el ancho (width) y longitud (length) de las mismas.

Obsérvese en la Fig. 5-65 el método de medición del MORFI, donde se toman fotografías bidimensionales de los objetos que pasan por delante de la pantalla.

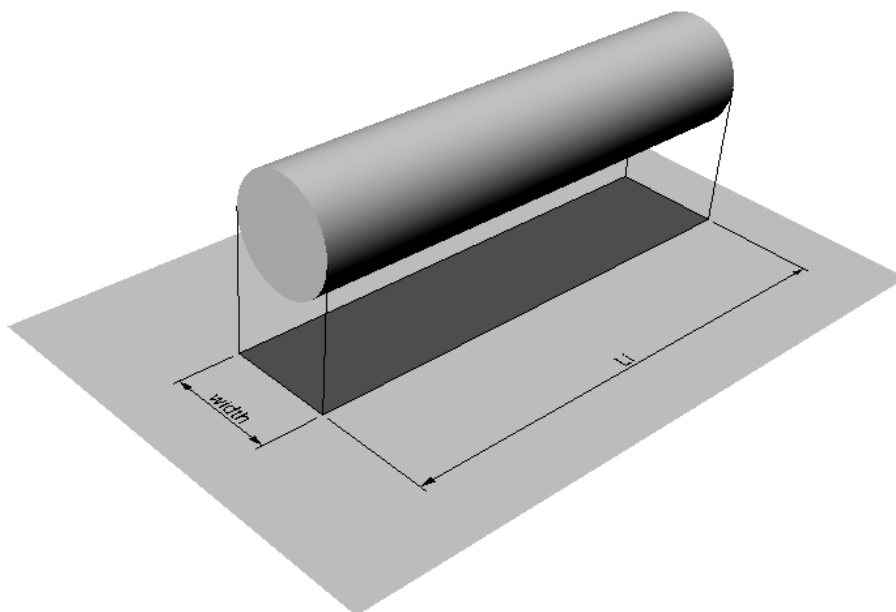


Fig. 5-65: Método de medición del aparato MORFI.

Ello significa que para una fibra hipotéticamente cilíndrica, como puede ser aproximada la fibra de vidrio, el parámetro ancho es válido considerarlo como diámetro de la fibra real. No obstante, si la fibra real se parece más a una elipse, la lectura del parámetro ancho (“width”) del MORFI puede dar un valor que podría representar en realidad e indistintamente el ancho (w^f) o el alto (h^f).

Considerando que la probabilidad de que las fibras pasen por el visor del aparato en una u otra disposición es igual, para que el “ancho” de la distribución del MORFI pueda considerarse equivalente al diámetro de la fibra, se supone que el diámetro será un valor medio entre los valores w^f y h^f .

De esta manera, el valor del diámetro medido (d^F) considerando la sección transversal circular es el punto de partida para poder analizar y comparar con la nueva aproximación de elipse estriada.

Tabla 5-28: Perímetro y área de la sección transversal de la fibra medido mediante MORFI.

	Valor (μm)	Perímetro (μm)	Área (μm^2)
d^F_{max}	150,98	474,3	17903
d^F_{min}	73,50	230,9	4243
d^F_{medio}	112,24	352,6	9894

Para la comparativa y análisis, cuando se toma un cilindro, que tiene sección circular, los valores d^{FP} y d^{FS} son iguales entre sí y coinciden con d^F . En abscisas, las siglas NC representan el nivel tomado como cilindro o sección circular, tomando $112,24 \mu\text{m}$ como valor de diámetro medio d^F .

En la Fig. 5-66 se muestra la evolución en tanto por ciento de los parámetros d^{FP} y d^{FS} respecto al d^F a lo largo de las distintas aproximaciones de rugosidad. Desde NC (nivel de sección circular) hasta N_{ri} (nivel de sección elíptica estriada fractal).

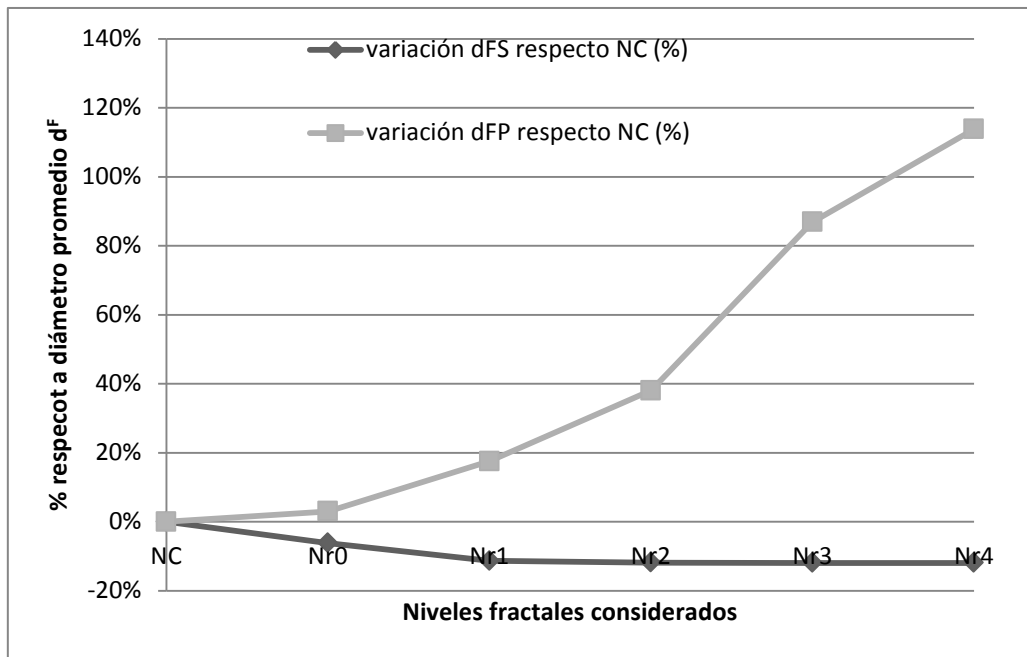


Fig. 5-66: Evolución de los parámetros d^{FP} y d^{FS} respecto a d^F en función de los niveles de rugosidad fractal

En el diagrama de la figura se observa que la variación del diámetro que representa el perímetro de la sección elíptica estriada llega a aumentar un 114% respecto al perímetro de la sección circular NC . Por otro lado, la variación del área de la sección elíptica estriada disminuye respecto al valor del d^F en un 12%.

En el posterior análisis de este nuevo modelo en la resistencia interfacial ($IFSS$ o τ), este l_i se tomará con la distribución real obtenida del MORFI. No obstante, para no tener un grupo de datos complejos de manejar y a título de comparativa entre los dos modelos, se tomará un valor de $300 \mu\text{m}$.

La representación de ambas geometrías superpuestas se puede apreciar en la Fig. 5-67.

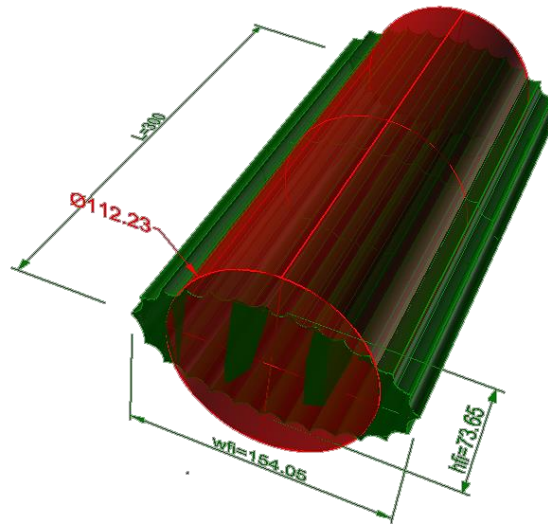


Fig. 5-67: Comparación de modelos de fibra: elíptico estriado(Nri) vs modelo cilíndrico (NC).

La figura muestra que la modelización cilíndrica sólo tiene en común con el nuevo modelo elíptico estriado fractal, la longitud l_i .

El cálculo del área envolvente (Ae_i), que representa la extrusión del perímetro y la zona superficial que es considerada para el cálculo de la IFSS, y el volumen de la fibra (V_i) se calculan con las ecuaciones siguientes:

$$Ae_i = 2\pi \left(\frac{d^{FP}}{2} \right) l_i^F \quad (\text{Ec. 5-23})$$

$$V_i = \pi \left(\frac{d^{FS}}{2} \right)^2 l_i^F \quad (\text{Ec. 5-24})$$

Los resultados del cálculo para los distintos niveles considerados se muestran en la Tabla 5-29.

Tabla 5-29: Resultados comparativos de Área envolvente (Ae) y Volumen (V) de fibra. Tomando $L_i=300 \mu\text{m}$.

Niveles	d^{FS} (μm)	d^{FP} (μm)	Área envolvente(Ae) (μm^2)	Volumen fibra (V) (L=300 μm) (μm^3)	Relación Ae/V (μm^{-1})	Relación Ae/V relativa a NC (%)
NC	112,24	112,24	52892	2968290	0,018	100
Nr0	105,34	115,61	108960	2614722	0,042	234
Nr1	99,56	131,92	124329	2335635	0,053	299
Nr2	98,97	154,93	146016	2307720	0,063	355
Nr3	98,88	209,80	197730	2303501	0,086	482
Nr4	98,86	240,01	226203	2302902	0,098	551

Los resultados de la tabla demuestran que la relación entre volumen y área envolvente, que proviene de la extrusión del perímetro, es el área que tiene influencia en el cálculo de la tensión interfacial (IFSS o τ), son función del número de niveles fractales escogidos. Tomando como base el valor de sección circular (NC) del sistema clásico, se observa que se llega a una relación relativa a NC de 5,51. Significa que a un nivel Nr₄, la relación superficie/volumen del modelo es 5,51 veces superior a la que da una aproximación cilíndrica estándar del modelo clásico, para un mismo valor de longitud de fibra.

5.3.8.3 Extrapolación de los resultados para una distribución de fibras

Hasta el momento se ha estudiado y analizado, como ejemplo, la superficie específica envolvente del nuevo modelo para una única fibra, promedio de la media de observaciones de imágenes SEM y tomando como medida de longitud 300 μm . No obstante, en un compuesto real existe una distribución de longitudes de fibra.

Se debe entender que la extracción del MORFI es un valor más aproximado y real que la observación del SEM, pues mide entre 1500-10000 fibras, mientras que en la observación SEM, se ha realizado un cálculo sobre unas 30-40.

Cabe recordar que el MORFI sólo representa “anchos” de fibra y longitudes. En el sistema clásico, se relaciona el ancho con el diámetro d^F y la longitud con L_i , debido a la aproximación de fibra como cilindro perfecto liso.

En este nuevo modelo se debe adoptar un criterio para trasladar la variación de parámetros d^{FS} y d^{FP} en función de la distribución de longitudes y diámetros obtenidos en el equipo MORFI.

Es conveniente recordar que en geometría, cuando se aplica un escalado bidimensional, cada tipo de entidad en su dimensión (línea, superficie y volumen), crece de manera distinta debido a su naturaleza matemática intrínseca. Es decir, si se supone un círculo con un área y un perímetro determinados, y se le aplica un factor de escala $\times 2$ en direcciones x e y , el área y perímetro crecerán con proporcionalidad distinta. El mismo concepto sucede al pasar del 2D a 3D. Ello implica que se debe realizar un traslado no constante para d_i^{FP} y d_i^{FS} respecto a d_i^F . Como criterio simplificado se realizó un pequeño ensayo analítico con el CAD. Se redujo el modelo fractal de elipse estriada, cuantificado mediante el análisis morfológico SEM, donde se considera $d^F = 112,24 \mu\text{m}$, hasta que d_{\min}^F fuera igual al valor de diámetro mínimo equivalente, el resultado fue $d_{\min}^F = 14,78 \mu\text{m}$. Luego se realizó el mismo cálculo aumentado bidimensionalmente la sección hasta el diámetro más grande encontrado en la distribución, el $d_{\max}^F = 54 \mu\text{m}$. Posteriormente se midió el área y perímetro de cada uno. En la Fig. 5-68 se expresan los resultados gráficamente y con la ecuación de correlación correspondiente a cada tipo de diámetro equivalente.

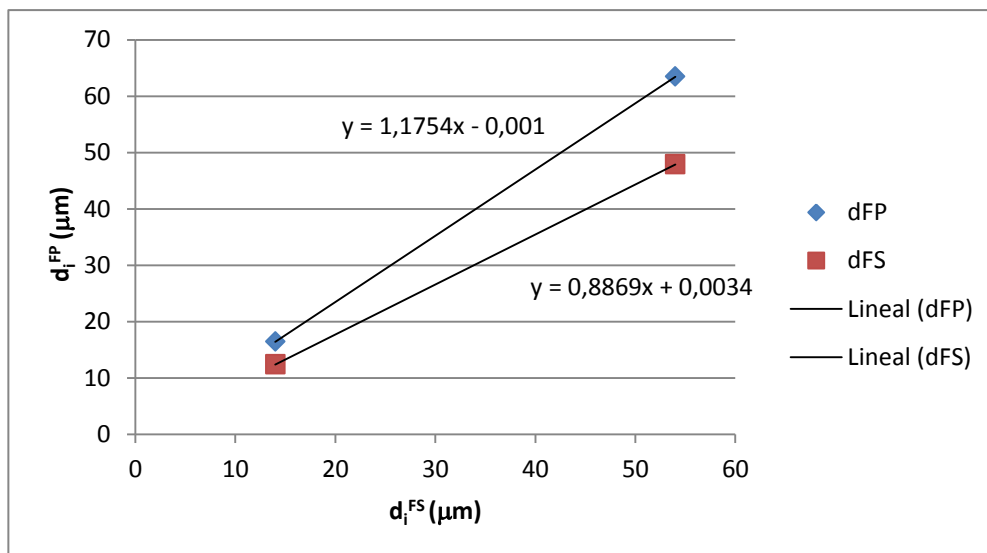


Fig. 5-68: Relación de d^{FP} y d^{FS} respecto a d^F tomando valores límite de d^F .

La pendiente de cada uno de los diámetros equivalentes es distinta, concretamente para el diámetro equivalente al perímetro (d^{FP}), la pendiente es de 1,1754 y para el diámetro equivalente al área (d^{FS}), el valor es de 0,8869, según los datos provenientes de la Fig. 5-66, (pág. 170), que se representa en la Tabla 5-30.

Tabla 5-30: Factor de variación de d^{FP} y d^{FS} en función de Nr_i .

Niveles	Factor de variación sobre	
	d^{FP}	d^{FS}
NC	1	1
Nr_0	1,03	0,94
Nr_1	1,18	0,89
Nr_2	1,38	0,88
Nr_3	1,87	0,88
Nr_4	2,14	0,88

Para ilustrar un resultado y las diferencias entre las distribuciones del binomio longitudes-diámetros y los nuevos d^{FP} y d^{FS} con relación al sistema anterior, en la se superponen las dos variables de diámetro definidas en función de la distribución de longitudes.

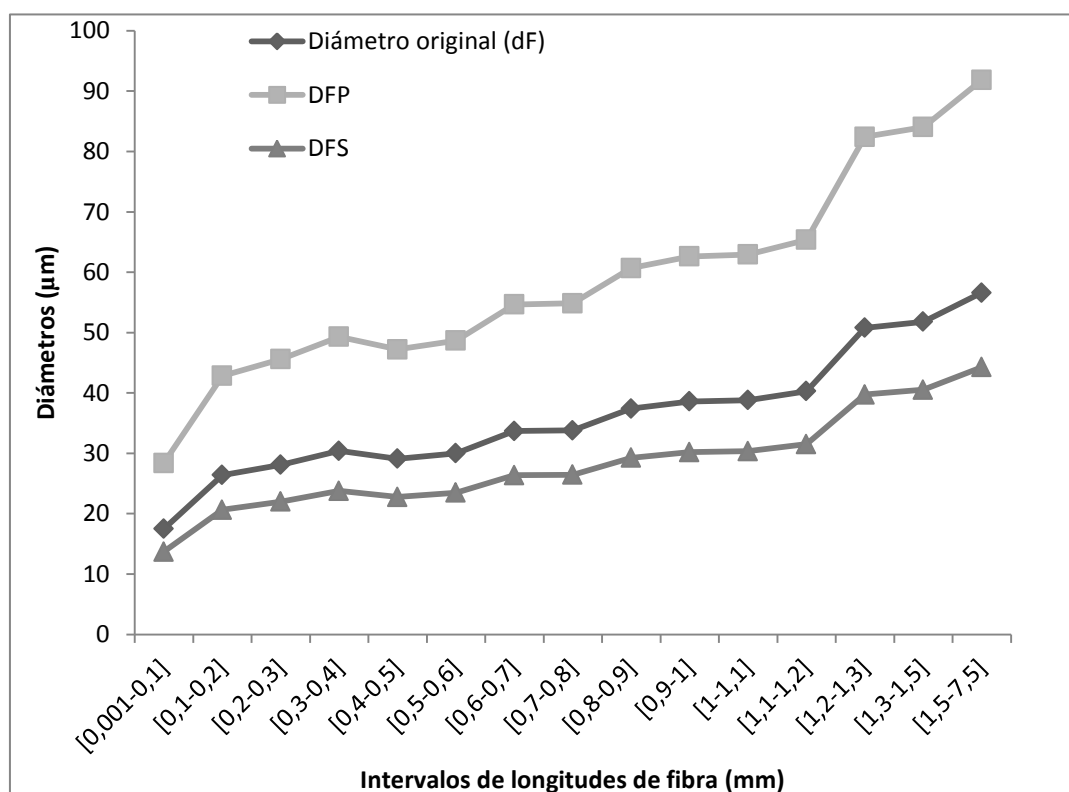


Fig. 5-69: Correlación de los diámetros equivalentes d^{FP} y d^{FS} en función de la distribución de longitudes.

El significado práctico de esta traslación será para definir las variables de unos diámetros ponderados promedio $\overline{d^{FP}}$ y $\overline{d^{FS}}$ para cada nivel de fractalidad.

5.4 GENERALIZACIÓN DE LA EC. DE KT PARA FIBRAS NATURALES NO CILÍNDRICAS

Antes de evolucionar la ecuación, es conveniente recordar la ecuación original de Kelly-Tyson con la resolución de Boywer-Bader para fibras cilíndricas:

$$\sigma_t^c = \chi_1 \left(\sum_i \left[\frac{\tau l_i^F V_i^F}{d^F} \right] + \sum_j \left[\sigma_t^F V_j^F \left(1 - \frac{\sigma_t^F d^F}{4 \tau l_j^F} \right) \right] \right) + (1 - V^F) \sigma_t^{m*} \quad (\text{Ec. 5-25})$$

Obsérvese que los parámetros d^F , V_i^F y V_j^F son las variables que se modificaran más adelante. Recordar que d^F es el diámetro medio de la fibra; V_i^F y V_j^F corresponden a las fracciones en volumen de las fibras; la primera, a la fracción de fibras de cada longitud por debajo de la longitud crítica, y la segunda, a la fracción por encima de la misma.

Tal como se ha concluido en los apartados del análisis morfológico (apdo. 5.3.1 y 5.3.2), la forma de la sección transversal *elipse estriada* parece un mejor modelo que la sección circular, para las fibras de sisal estudiadas.

Utilizar la ecuación matemática que describe una sección elíptica estriada para modificar los parámetros en la ecuación de Kelly Tyson modificada supondría un replanteamiento total de la ecuación para dar con la ecuación que sostenga la nueva geometría y resolver el nuevo equilibrio de fuerzas de corte con las fuerzas de tracción basada en la nueva sección, geoméricamente mucho más compleja de representar matemáticamente que la circular.

Dada la enorme complejidad matemática que ello supondría, se ha optado por una solución bastante más simple y mucho más genérica, que mantiene la base conceptual de KT y que permite extrapolar el modelo a otras morfologías de secciones de otro tipo de fibras sin que ello implique redefinir cada vez la ecuación en función de la observación de la sección transversal de los refuerzos, sean de la naturaleza que sean.

Para seguir manteniendo una misma base conceptual de la ecuación, dada como válida ampliamente en toda la bibliografía, considerando las nuevas variables d^{FP} y d^{FS} , es conveniente que éstas queden relacionadas por un factor constante:

- kr_n : Constante que relaciona los diámetros definidos a cada nivel de fractalidad considerado (n , equivalente a los anteriores Nr_i).

La relación entre las nuevas variables definidas se refleja en la siguiente ecuación:

$$\overline{d_n^{FP}} = kr_n \cdot \overline{d_n^{FS}} \quad (\text{Ec. 5-26})$$

Donde $\overline{d_n^{FP}}$ y $\overline{d_n^{FS}}$ corresponden a los diámetros equivalentes promedio en cada nivel n , de perímetro y sección.

La generalización de la ecuación consiste en introducir estas nuevas variables en la ecuación de Kelly-Tyson y todas sus relacionadas de manera conveniente.

La nueva variable d^{FS} representa un diámetro cilíndrico que equivale al área de la sección transversal del nuevo modelo, que multiplicada por la longitud de las fibras da el volumen de las mismas. Según la nueva definición, las fracciones volumétricas se reescribirían según las ecuaciones siguientes:

$$V'_{in} = \pi \left(\frac{d_n^{FP}}{2} \right)^2 l_i^F \quad (\text{Ec. 5-27})$$

$$V'_{jn} = \pi \left(\frac{d_n^{FS}}{2} \right)^2 l_j^F \quad (\text{Ec. 5-28})$$

Con las nuevas fracciones volumétricas definidas en función de d^{FS} , la ecuación de KT modificada con esta nueva variable se reescribiría:

$$\sigma_t^c = \chi_1 \left(\sum_i \left[\frac{kr_n \tau_n l_i^F V'_{in}}{d_n^{FS}} \right] + \sum_j \left[\sigma_t^F V'_{jn} \left(1 - \frac{\sigma_t^F \overline{d_n^{FS}}}{kr_n^4 \tau_n l_j^F} \right) \right] \right) + (1 - V^F) \sigma_t^{m*} \quad (\text{Ec. 5-29})$$

Donde se ha puesto un subíndice a τ_n , para indicar que en cada nivel de rugosidad considerado, la IFSS será distinta.

De esta forma, la ecuación generalizada no depende de la representación matemática de la morfología exacta de la sección transversal, sino que al transformarla en diámetros equivalentes circulares, correspondientes al área y el perímetro de la misma, se puede adaptar a cualquier nueva morfología de rugosidad de la fibra, sea de origen vegetal, mineral y de obtención natural o sintética.

Avanzando un paso más en la modelización, se debe considerar que d^{FP} y d^{FS} no son datos constantes en el compuesto, ya que las fibras naturales no son homogéneas y como se ha estudiado, existe una distribución de fibras con distintas longitudes y diámetros.

Aunque la ecuación de KT modificada usa un diámetro d^F , que se obtiene del valor promedio de los diámetros, en la presente tesis se obtienen datos experimentales de anchos de fibra en función de su longitud (l_i), obtenidos gracias a los resultados del análisis de MORFI. Ello implica que la ecuación puede ser aún más ajustada a los datos empíricos si se definen los diámetros equivalentes variables en función de la longitud de las fibras. De este modo la ecuación queda como sigue:

$$\sigma_t^c = \chi_1 \left(\sum_i \left[\frac{kr_n \tau_n l_i^F V_i^F}{d_{n_i}^{FS}} \right] + \sum_j \left[\sigma_t^F V_j^F \left(1 - \frac{\sigma_t^F d_{n_i}^{FS}}{kr_n^4 \tau_n l_j^F} \right) \right] \right) + (1 - V^F) \sigma_t^{m*} \quad (\text{Ec. 5-30})$$

5.4.1 NUEVA LONGITUD CRÍTICA

Los términos X e Y quedan diferenciados por la longitud crítica (L_c^F). Al aplicar las nuevas variables de diámetro, también la definición de longitud crítica se ve afectada.

Para un material compuesto reforzado con fibras uniformemente repartidas y alineadas de manera que su longitud se encuentra paralela a la dirección de las fuerzas (Fig. 5-70), el material compuesto ofrece sus condiciones óptimas.

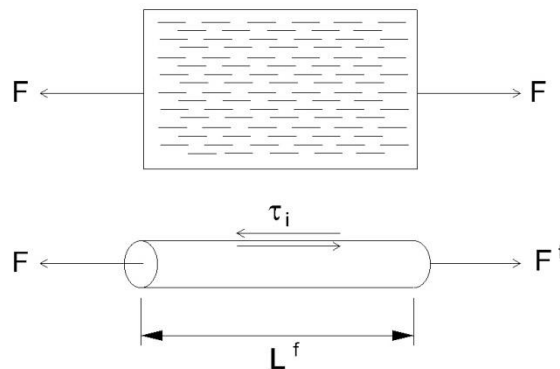


Fig. 5-70: Material compuesto con las fibras orientada uniaxialmente.

En función de las nuevas variables d^{FP} y d^{FS} y considerando la fibra de la Fig. 5-70, las fuerzas que actúan sobre ella son:

$$F_i = \frac{\tau_i \cdot \pi \cdot d^{FP} \cdot l'^f}{2} \quad (\text{Ec. 5-31})$$

$$F^f = \frac{\sigma_t^f \cdot \pi \cdot d^{FS^2}}{4} \quad (\text{Ec. 5-32})$$

Donde F_i es la fuerza transmitida por la matriz en la interfase y F^f es la fuerza soportada por la fibra.

En condiciones de equilibrio, la fuerza soportada por la fibra en la zona de transferencia es igual a la carga de corte en la zona de interfase.

$$F_i = F^f \quad (\text{Ec. 5-33})$$

$$\frac{\tau_i \cdot \pi \cdot d^{FP} \cdot l'_c}{2} = \frac{\sigma_t^f \cdot \pi \cdot d^{FS^2}}{4} \quad (\text{Ec. 5-34})$$

La nueva longitud crítica (L'_c) de la fibra está relacionada con sus nuevas representaciones de diámetros de superficie y diámetro de perímetro; para una misma longitud de fibra, cuanto mayor sea su diámetro equivalente perimetral, más superficie de contacto ofrece y mayor es su posibilidad de anclaje que puede ofrecer a la matriz ante el esfuerzo de tracción, y consecuentemente, mayor será su nueva longitud crítica.

$$L'_c = \frac{\sigma_t^F (d_i^{FS})^2}{2 \tau d_i^{FP}} \quad (\text{Ec. 5-35})$$

Obsérvese que si se considera $d^{FS} = d^{FP}$, tanto la nueva ecuación generalizada, como la longitud crítica retornan exactamente a la original descrita por Kelly-Tyson. Ello implica que esta nueva versión de la ecuación podría ser una mejor aproximación a las secciones no circulares.

5.4.2 CRITERIOS Y CONSIDERACIONES

Atendiendo al uso de la teoría fractal aplicada sobre las fibras naturales de sisal, se debe tener en cuenta que la nueva modelización conserva en gran medida las suposiciones del modelo Kelly Tyson base, pero con algún pequeño cambio (*en negrita*).

- La transferencia de esfuerzos a través de la interfase aumenta linealmente desde los extremos de la fibra hasta un valor máximo en el centro de ésta.
- No se produce desunión entre la fibra y la matriz.
- Se debe aplicar un coeficiente de corrección η_0 para tener en cuenta las fibras que no están orientadas en dirección de la carga.
- El factor η_0 es independiente de la deformación e igual para cualquier longitud de fibra.
- Las propiedades de la matriz del material compuesto son las mismas que las del plástico no reforzado.
- Se conoce el módulo intrínseco de la fibra (que puede diferir de los valores encontrados en la bibliografía o incluso de las medidas realizadas en las fibras utilizadas para producir las probetas).
- τ es independiente del ángulo en el que se aplica la carga.
- **El diámetro de las fibras recoge toda la distribución VARIABLE** (era un valor medio).

Nuevas suposiciones:

- La densidad de las fibras es constante en toda su longitud.
- Las aproximaciones a la rugosidad o niveles fractales son función del sistema de medición que se use y su resolución.
- Las fibras se consideran longitudinalmente rectas.

5.4.3 COMPARACIÓN DE LAS ECUACIONES MROM, KT Y KT GENERALIZADA

En la nueva ecuación generalizada para cualquier sección transversal, se consideran más parámetros variables que la ecuación de KT y la ROM, además de acercarse a la rugosidad superficial real mediante la diferenciación de diámetros equivalentes:

Tabla 5-31: Parámetros comparados entre las ecuaciones mROM, KT y nueva ec. KT generalizada.

Parámetros	mROM	KT	NUEVA EC. KT Generalizada - Fractal
Longitud de fibras (l)	Constante- promedio	Variable – distribución*	Variable – distribución
Diámetro de fibras (d)	Constante – promedio	Constante- promedio	Variable – distribución y variable en función del nivel fractal considerado
Fracción volumétrica (V^f)	Constante – función del diámetro promedio	Constante – función de diámetro promedio	Variable a cada nivel – función del diámetro eq. del área del nivel

5.4.4 VERIFICACIÓN DEL MODELO ELÍPTICO FRACTAL CON LA SUPERFICIE ESPECÍFICA EMPÍRICA.

Un parámetro comúnmente usado en el sector de las fibras es la superficie específica (medida en m²/g), que significa la superficie disponible en un gramo para ser utilizada como anclaje con otros compuestos, agentes de acoplamiento, tintes, entre otros. Los valores de superficie específica de distintas fibras naturales se resumen en la Tabla 5-32 según Cordeiro et al. (2011).

Tabla 5-32: Tabla de superficies específicas de fibras naturales (Cordeiro et al., 2011) -tabla 5, pág. 115-.

Fibers	SBET (m²/g)	nm (mmol/g)	Dp (10⁻⁴ cm²/s)	Amax (kJ/mol)
Assai	0,382	0,0010	8,92	9,17
Coir	0,481	0,0013	6,19	8,40
Silk floss	0,975	0,0026	3,97	8,73
Jute	2,006	0,0053	6,67	9,46
Ramie	2,580	0,0068	5,92	11,37
Curaua	0,868	0,0023	5,87	10,49
Pita Mexicana	0,096	0,0003	7,46	6,94 and12,6
Plassava	2,793	0,0074	19,8	8,96
Sorghum	0,498	0,0013	10,4	8,73
Sisal	1,633	0,0043	8,17	13,01
Sisal(treated)	2,392	0,0063	4,25	10,30

Donde SBET: área específica de BET; nm: capacidad de la monocapa; Dp: coeficiente de difusión; Amax.: adsorción potencial máxima de la distribución.

Según el artículo de Cordeiro et al. (2011), la fibra de sisal sin tratar tendría una superficie específica de 1,63 m²/g, mientras que tratada sería de prácticamente el doble, 2,392 m²/g.

Atendiendo a la teoría expuesta en esta tesis, para el cálculo sobre los datos recogidos y estudiados, se deduce que la superficie específica (Sesp) es distinta a cada nivel, según la ecuación siguiente:

$$Sesp_{nri} = \frac{\sum_j Ae_j^{nri}}{\sum_j V_j^F \rho} \quad (\text{Ec. 5-36})$$

Donde, Ae_j^{nri} , V_j^F y ρ , son el área envolvente de cada fibra a nivel N_{ri} , la fracción de volumen correspondiente y la densidad de la fibra de sisal, 1,45 kg/dm³.

Para calcularla, basta con deducirla teóricamente a partir de las definiciones de cada término de la división, considerando en el numerador el área envolvente como el área total del cilindro teórico en función de los dos tipos de diámetros considerados.

$$Ae_j^{nri} = 2\pi \left(\frac{d_j^{FP}}{2} \right) l_j^F + 2 \left[\pi \left(\frac{d_j^{FS}}{2} \right)^2 \right] \quad (\text{Ec. 5-37})$$

El denominador, en función de los diámetros, se resuelve como:

$$V_j^F \rho = \pi \left(\frac{d_j^{FS}}{2} \right)^2 l_j^F \rho \quad (\text{Ec. 5-38})$$

En el caso del nivel inicial con sección circular (NC), el cálculo viene dado cuando $d_j^{FP} = d_j^{FS}$.

El resultado de los distintos valores obtenidos en función de los distintos niveles se muestra en la Tabla 5-33.

Tabla 5-33: Superficie específica del sisal en función de los niveles de rugosidad.

Niveles	Sup Esp (m²/g)	Aumento respecto NC (%)
NC	0,094	
Nr0	0,103	9%
Nr1	0,131	39%
Nr2	0,177	88%
Nr3	0,240	155%
Nr4	0,274	191%

La superficie específica de las fibras de sisal, teniendo en cuenta una sección circular, da un resultado de 0,094 m²/g. Añadiendo niveles de rugosidad al cambiar la sección a elíptica (Nr0) y a elíptica estriada (Nr1-Nr4), la superficie específica aumenta hasta un valor casi doble del considerado para un elemento cilíndrico. En el gráfico de barras de la Fig. 5-71 se puede observar el valor de superficie específica en NC y su evolución en función de los niveles fractales considerados.

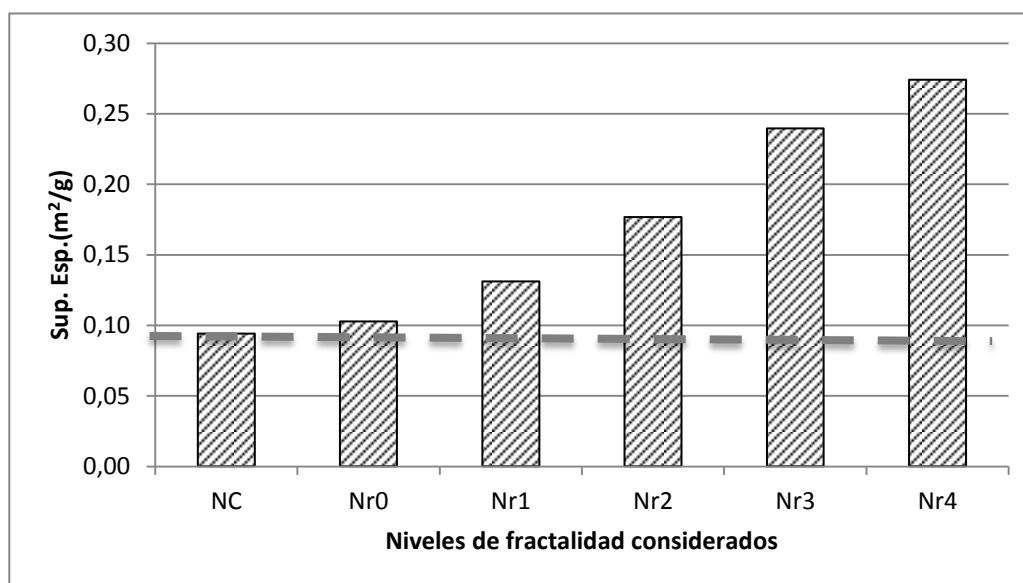


Fig. 5-71: Evolución de la superficie específica en función de los niveles fractales.

Como puede observarse, el valor inicial basado en sección transversal circular, de 0,09 m²/g es un valor muy alejado del empíricamente obtenido por cromatografía de gases según la teoría de BET en bibliografía (Cordeiro et al., 2011), de 1,63 m²/g. Hay que tener en cuenta que la fibra en el exterior no está comprimida, por lo que el valor dentro del compuesto se prevé menor. Según la aproximación Nr4, el valor se movería entorno al 0,275 m²/g.

Si el sisal tiene un comportamiento esponjoso en superficie, el valor de superficie específica evaluada por cromatografía de gas puede ser bastante superior al que se obtendría mediante la modelización geométrica basada en secciones transversales. Ya que la premisa inicial es que la pared superficial tiene un comportamiento continuo. Ello explicaría el distinto orden de magnitud, ya que el sistema de BET utiliza gas para evaluar la superficie específica, que penetra en todas las rugosidades, dado que el tamaño molecular del mismo es muy inferior al de la fibra.

De todas formas, a la observación de las micrográficas, no se aprecia una penetración de la matriz en la superficie de la fibra, por lo que la modelización continúa tendría sentido experimental cuando se está trabajando con compuestos de matrices poliméricas. El hecho de utilizar HDPE, un polímero de alto peso molecular dificulta la penetración hacia una zona esponjosa interior.

Por todo ello, un valor de superficie específica de $0,275 \text{ m}^2/\text{g}$ dentro del compuesto, habiendo sufrido presiones y compresión de la fibra, aunque diste del $1,63 \text{ m}^2/\text{g}$ bibliográfico, es un valor dentro de las posibilidades, que apoya la teoría fractal de la superficie las fibras.

Para verificar empíricamente el valor de la superficie de la fibra de sisal utilizado en esta tesis y comparado con la fibra de vidrio, se procedió al ensayo de BET sobre las mismas. El informe se encuentra en el anexo de la pág. 207. El resultado resumen se describe en la Tabla 5-34.

Tabla 5-34: resultados empíricos de superficie específica (BET) de FVE y FSI.

Tipo de fibra	Superficie específica (m^2/g)
FVE	0,1560
FSI	0,7438

De los resultados obtenidos se observa que la fibra de sisal utilizada tiene prácticamente 5 veces más superficie específica que la fibra de vidrio. El resultado es inferior al $1,63 \text{ m}^2/\text{g}$ obtenido en bibliografía (Tabla 5-32, pág. 180).

El modelo obtenido parte de la idea que la fibra esta comprimida a razón de un 17% (según los datos teóricos calculados), si además se añade un porcentaje de área interior de las micro fibrillas que el AFM no es capaz de medir, pero que se deduce de las nanografías obtenidas, se puede decir que un valor de 0,27 del modelo es coherente con el resultado de BET por las razones mencionadas. Y que es prácticamente doble del de la fibra de vidrio.

Por otro lado, el resultado para la FVE resulta algo superior al modelo cilíndrico que resultaba 0,094. Teniendo en cuenta que del análisis morfológico cuantitativo de rugosidad de la fibra de vidrio E existe un 6% de más de área real que su subyacente teórica, sería adecuado disminuir el valor de 0,1560 m²/g a un valor un 6% inferior, resultando 0,146 m²/g del modelo teórico cilíndrico. Aun así, sería conveniente ajustar el modelo teórico a la realidad, con un factor que indique que el modelo NC tenga la misma rugosidad que la realidad, ello sería: 0,65.

Cabe preguntarse si durante el proceso de inyección, en la fase de compresión y mezclado, el aplastamiento de las fibras podría dañar su naturaleza fractal. La respuesta empírica es difícil de alcanzar, porque para extraer la fibra se la somete a un proceso químico muy agresivo, que altera la superficie de las fibras y realmente es difícil medir esa superficie de fibra dentro del compuesto sin actuar sobre ella de una u otra manera.

Aplicando el mismo factor de corrección del modelo cilíndrico al modelo fractal resultan los datos de la Tabla 5-35.

Tabla 5-35: Tabla de superficies específicas teóricas corregidas.

Niveles	Sup Esp teórica	Valor empírico por BET en NC	Factor corrector	Sup. Esp. corregida
	(m²/g)	(m²/g)		(m²/g)
NC	0,094	0,1560	1,65	0,15
Nr0	0,103		1,65	0,16995
Nr1	0,131		1,65	0,21615
Nr2	0,177		1,65	0,29205
Nr3	0,240		1,65	0,396
Nr4	0,274		1,65	0,4521

Los valores de superficie específica corregidos según la aproximación NC conocida llevan a deducir que el modelo de nivel de máxima rugosidad Nr4 para la superficie de sisal tendría un valor de superficie específica alcanzable por el polímero un 40% inferior respecto al total de área encontrada por BET. Atendiendo a las razones antes mencionadas de una compresión del 17% dentro del compuesto, se podría estimar que la parte de área no accesible por el polímero, y que probablemente quede dentro del propio volumen de la fibra sin acceso superficial estaría alrededor del 23%.

5.4.5 RESOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN PARA EL CÁLCULO DE IFSS CON EL NUEVO MODELO FRACTAL.

En este punto se puede confirmar que ya se dispone de todos los datos necesarios para la resolución de la nueva ecuación de KT. Como primera resolución se utilizaron los datos de HDPE+40% sisal+4%MAPE, dado que es el material con mayor resistencia mecánica a tracción.

En la Tabla 5-36 se expresan los resultados de IFSS de todos los compuestos de sisal considerando, $E_t^f = 22600$ MPa y aplicando la fórmula estándar clásica pero considerando las fibras de geometría cilíndrica, pero con diámetro (d^f) variable en función de la distribución de fibras.

Tabla 5-36: Resultados de IFSS con la fórmula clásica de Kelly-Tyson y Bowyer-Bader.

MAPE (%)	d^f (μm)	IFSS(τ) (MPa)	χ_1 (-)	L_{c1} (μm)	L_{c2} (μm)
0	31,7	0,95	0,47	2153,90	4307,79
2	31,7	3,00	0,32	1228,94	2457,88
4	31,7	6,14	0,31	684,71	1375,27
6	31,7	6,29	0,30	588,22	1176,45

Aplicando a los datos experimentales la nueva ecuación de KT generalizada (Ec. 5-30, pág. 177) con aproximación a sección transversal no circular y con las distintas aproximaciones fractales, se obtienen los resultados de las tablas siguientes:

Tabla 5-37: Resultados al 4% de MAPE.

Niveles	d^{FP} (μm)	d^{FS} (μm)	Kr_n (-)	IFSS(τ) (MPa)	χ_1 (-)	L_{c1} (μm)	L_{c2} (μm)
Nr0	38,44	26,44	1,454	6,44	0,313	373,6	750,39
Nr1	43,86	24,98	1,756	6,33	0,308	247,05	596,64
Nr2	51,51	24,84	2,074	6,53	0,299	271,62	545,56
Nr3	69,75	24,81	2,811	6,7	0,287	174,12	349,62
Nr4	79,79	24,81	3,216	6,69	0,287	152,44	306,18

Tabla 5-38: Resultados al 0% de MAPE.

Niveles	d^{FP} (μm)	d^{FS} (μm)	Kr_n (-)	IFSS(τ) (MPa)	χ_1 (-)	L_{c1} (μm)	L_{c2} (μm)
Nr0	38,44	26,44	1,454	2,95	0,301	396,56	750,39
Nr1	43,86	24,98	1,756	2,98	0,295	307,24	596,64
Nr2	51,51	24,84	2,074	2,82	0,283	273,56	545,56
Nr3	69,75	24,81	2,811	3,13	0,281	175,36	349,73
Nr4	79,79	24,81	3,216	3,25	0,272	152,44	306,18

Los datos calculados aportan un valor de χ_1 más cercano a 0,2, (Thomason & Vlugg, 1996) y que los hechos con un cálculo considerando la fibra cilíndrica.

En general, el resultado obtenido contrasta con el sistema clásico. En el 0% de MAPE, sin buena adhesión, en que la IFSS era de 0,95, en el nuevo modelo se obtienen valores de alrededor de 3 MPa. Por otro lado, en la comparación con el 4% de MAPE, el mejor enlace posible, se obtienen resultados de orden más parecido, alrededor de 6.

Se observa que a medida que aumenta la superficie considerada, tomando los distintos niveles, las longitudes críticas en cada punto disminuyen, consecuencia lógica por tener una mayor capacidad de agarre. Por otro lado, también aumenta sensiblemente la IFSS, hasta un valor de 6,7 MPa.

En el gráfico siguiente se comparan los valores de la nueva ecuación con los del sistema clásico de KT con el 4% de MAPE. Se observan las variaciones en porcentaje de IFSS y χ_1 respecto al sistema clásico (NC), siendo los de referencia, 6,14 y 0,31, respectivamente:

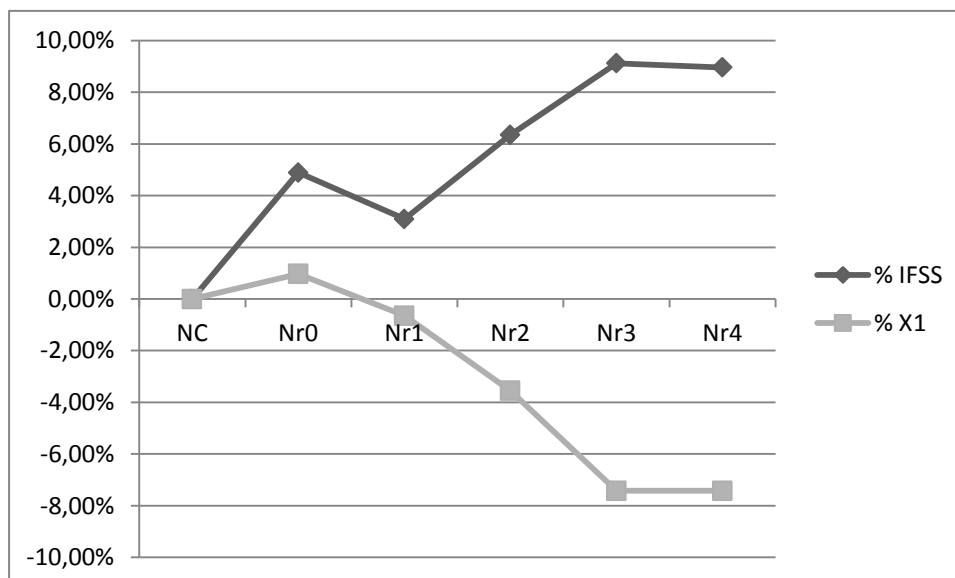


Fig. 5-72: Comparativa porcentual entre los valores de IFSS y χ_1 en HDPE40FSI4M respecto a NC.

Se observa que los valores de IFSS aumentan ligeramente, dentro de un rango del 10% como máximo, mientras que los valores de orientación disminuyen dentro de un rango menor, del 7%.

Cabe mencionar que variaciones un orden inferior a un 10%, son poco significativas dentro de la ecuación global. Es decir, con un cambio tan grande de la superficie de las

fibras, del orden de 4 a 5 veces superior, en el Nivel 4, la repercusión en la IFSS dentro del material mejor enlazado es menos importante de lo que se podría esperar. No obstante analizando cuidadosamente la ecuación, se observa que una relación de esta magnitud sigue siendo muy pequeña en el miembro de la ecuación. Por ejemplo, el módulo de la fibra tiene mucho más peso en la ecuación que la constante K_m dentro del dividendo.

Ello significaría que aunque realmente se ha demostrado que las fibras naturales tienen del orden de 5 veces más área que la esperada en el modelo cilíndrico, su repercusión general en el cálculo de IFSS, en la ecuación de KT, es pequeña.

Observando las longitudes críticas, se llegan a valores hasta un 77% inferior en el nivel 4, respecto a la teoría clásica de KT. Este resultado resulta interesante, porque significa que las fibras naturales dan un mejor agarre que las fibras sintéticas con longitudes inferiores, debido a su rugosidad y elevada área.

5.5 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

Es interesante resaltar que en función del valor escogido de nivel de observación y capacidad de medición, se obtienen resultados distintos de tensión interfacial, por lo que se podría apreciar una cierta relatividad del concepto tensión interfacial de cizalladura (IFSS) en fibras naturales. ¿Cuál es el nivel que se debe tener en cuenta realmente?

En los compuestos con fibras naturales, en función de las posibilidades de medición podría llegar sólo a un nivel de resolución o a otro, y en realidad, ¿cuántos niveles de rugosidad existen? La respuesta no es sencilla de abordar, tal como se ha explicado en este trabajo. Ello implica que el valor de IFSS es realmente función del nivel de detalle al que se sea capaz de llegar en cada momento, tal como menciona el concepto fractal básico de la teoría de Mandelbrot y se ha demostrado con la observación del AFM.

En cambio, en relación a la fibra de vidrio, en que este fenómeno de aumento de la superficie en función de la resolución de observación no se da, sino que la superficie es igualmente lisa a cualquier nivel de observación, se concluiría que la tensión interfacial puede tener un sentido acorde con el concepto físico real.

Es difícil concluir la presente tesis dando valores exactos o aproximados de la tensión interfacial entre HDPE y sisal, dado que la observación real de la fibra de sisal ha desvelado la complejidad de la naturaleza y el entrelazamiento de las microfibrillas en superficie. Además, aunque AFM es la mejor técnica para la observación nanoscópica superficial, tiene el inconveniente que no es tridimensional pura, es decir, sólo capta la superficie, por lo que no es capaz de resolver qué área real es accesible por el polímero para unirse a la fibra.

Este efecto interviene totalmente en la definición de tensión interfacial de cizalladura, dado que justamente está definida en función de la superficie de agarre. Si la superficie de agarre no puede ser claramente definida por su propia naturaleza, es lógico pensar que este parámetro será difícilmente calculable en las fibras naturales.

5.5.1 LÍNEAS DE FUTURO

La línea iniciada en esta tesis es la de la inspección de las rugosidades de las fibras considerando el paradigma fractal de las mismas. Los modelos de fractalidad pueden usarse en un futuro para complejos programas de simulación de compuestos, como por ejemplo, el software Moldex3D. Estos programas de simulación de inyección y propiedades no están muy desarrollados en los modelos de compuestos con fibras naturales, ya que por su naturaleza, su modelización es compleja y no hay un modelo estándar aplicable a todos los compuestos, tipos de matrices y tipos de fibras.

La nueva perspectiva fractal y relativa para el análisis superficial de las fibras abre una nueva dimensión para abordar los compuestos con fibras naturales.

Dentro de los estudios inmediatos, está la modelización de fibras no rectas y que ya llevaría a una aproximación mucho más ajustada a la realidad observada de los compuestos. El dimensionado de la contribución de fibras no rectilíneas junto con la rugosidad superficial de las fibras cuando están bien enlazadas con la matriz supone un reto importante que podría desvelar cuál de las contribuciones es mayor y quizás llegar a modelos bastante distintos de los considerados hasta el momento, ya que factores como la orientación de las fibras podrían quedar relativizados o redefinidos cuando se habla de fibras naturales inyectadas a alta presión.

6- CONCLUSIONES

6 CONCLUSIONES

La presente tesis abordó los materiales compuestos de polietileno con fibra de sisal al 40% en peso, estudiándolos desde el punto de vista de la geometría real de las fibras naturales y su unión con la matriz, modelizando el sistema mediante el modelo de Kelly-Tyson, solucionado por Bowyer-Bader.

Se fabricaron, procesaron y caracterizaron los compuestos correspondientes con y sin agentes de acoplamiento. Los resultados fueron materiales de elevadas prestaciones en comparación a la matriz base de HDPE, llegando a doblar las prestaciones mecánicas de tracción y flexión, de 17,65 MPa (matriz) a 39,6 MPa (compuesto mejor enlazado, 4% MAPE).

Se constató que el uso de herramientas de última generación en visualización tridimensional, unidas a las técnicas más avanzadas de observación nanoscópica (AFM) permiten llegar a cuantificaciones de área superficial más cercanas a la realidad observable. Se demostró también que para fibras de vidrio, las teorías que utilizan un cilindro como elemento hipotético de cálculo son muy ajustadas con errores máximos del 6% respecto al área hipotética lisa subyacente; mientras que para las fibras de sisal, y en general las fibras naturales, la hipótesis cilíndrica es una aproximación más alejada de la realidad observable, con errores de hasta un 87% de área superior al área del cilindro teórico que las ecuaciones clásicas toman como modelo.

Se realizó una modelización de la sección transversal de la fibra de sisal, tanto fuera como dentro del compuesto, encontrando que el factor de compresión es aproximadamente del 17%. Valor obtenido después de un estudio estadístico en base a las mediciones sobre micrografías SEM del compuesto. El análisis morfológico mediante AFM fue un método válido de medición y representación de la superficie de las fibras. Se descartó el TEM por la interferencia de la inclusión de las fibras en resina. El SEM también sirvió para obtener resultados cualitativos y cuantitativos representativos.

Se desarrollaron dos nuevos métodos aplicables en posteriores trabajos de futuro:

- Método de cálculo de la orientación de las fibras dentro del compuesto.
- Método de superposición y representación tridimensional de las fibras utilizando herramientas CAD avanzadas.

Se desarrolló una aproximación geométrica de la sección transversal de la fibra de sisal mediante un paradigma fractal, que fue corroborado por los resultados de AFM,

demostrando empíricamente que las fibras naturales tienen una superficie fractal, por lo menos hasta los 20 nm de resolución alcanzada. Ello abrió un nuevo desarrollo de la modelización teniendo en cuenta los datos obtenidos.

Referente al objetivo de modelización del comportamiento mecánico de los compuestos, se generalizó la ecuación de Kelly-Tyson para geometrías de fibra rectas, pero no circulares, adaptando el paradigma fractal y la inclusión de diámetro variable. Se calcularon con la nueva fórmula las tensiones interfaciales (IFSS) y factores de orientación comparadas con los cálculos clásicos.

El resultado de la nueva fórmula en base al paradigma fractal de la superficie de la fibra sisal permite relativizar el concepto tensión interfacial cuando se trata de fibras naturales, ya que el sentido físico de la misma es función de la capacidad de observación. Se ha corroborado que este fenómeno de fractalidad no existe en las fibras de vidrio hasta la resolución máxima utilizada en AFM.

De los resultados de cálculo de IFSS obtenidos y comparados con la ecuación clásica de KT y con la nueva propuesta de ecuación de KT en función de los niveles de fractalidad, se obtienen unas variaciones en un rango del 0-10% superior en IFSS y del 0-8% inferior en factor de orientación. Asimismo las longitudes críticas disminuyen considerablemente, hasta un 77%, respecto las encontradas con el sistema clásico.

Todo ello lleva a pensar que en fibras naturales los resultados y conceptos muy bien definidos en fibras clásicas como la de vidrio, se relativizan, siendo necesario definir quizás otros parámetros para el ajuste a la nueva realidad observable. La continuación de la presente tesis ampliaría las líneas de investigación tradicionales del campo de compuestos para desarrollar estos nuevos parámetros.

7-BIBLIOGRAFÍA

7 BIBLIOGRAFÍA

- Arencon, D., & Velasco, J. (2002). The influence of injection-molding variables and nucleating additives on thermal and mechanical properties of short glass fiber/PET composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 15(4), 317-336.
- Aveston, J., & Kelly, A. (1973). Theory of multiple fracture of fibrous composites. *Journal of Materials Science*, 8(3), 352-362.
- Baxter, W. J. (1992). The strength of metal matrix composites reinforced with randomly oriented discontinuous fibers. *Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*, 23(11), 3045-3053.
- Belhassen, R., Méndez, J. A., Boufi, S., López, J. P., Puig, J., Pelach, A., et al. (2009). Preparation and properties of biocomposites based on jute fibers and blend of plasticized starch and poly (β -hydroxybutyrate). *Journal of Applied Polymer Science*, 114(1), 313-321.
- Bisanda, E. T. N., & Ansell, M. P. (1991). The effect of silane treatment on the mechanical and physical properties of sisal-epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 41(2), 165-178.
- Bisanda, E. T. N. (2000). The effect of alkali treatment on the adhesion characteristics of sisal fibres. *7(5-6)*, 331-339.
- Bledzki, A., & Gassan, J. (1999). Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science*, 24(2), 221-274.
- Blumentritt, B. F., Vu, B. T., & Cooper, S. L. (1974). Mechanical-properties of oriented discontinuous fiber-reinforced thermoplastics .1. unidirectional fiber orientation. *Polymer Engineering and Science*, 14(9), 633-640.
- Blumentritt, B. F., Vu, B. T., & Cooper, S. L. (1975). Mechanical-properties of discontinuous fiber reinforced thermoplastics .2. random-in-plane fiber orientation. *Polymer Engineering and Science*, 15(6), 428-436.
- Bowyer, W. H., & Bader, M. (1972). On the re-inforcement of thermoplastics by imperfectly aligned discontinuous fibres. *Journal of Materials Science*, 7(11), 1315-1321.

- Brunauer, S., Copeland, L., & Kanro, D. (1967). The langmuir and BET theories. *The Solid-Gas Interface*, 1, 77-103.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309-319.
- Chakravarty, A. (1969). Observations on transverse compression of some plant fibers. *Textile Research Journal*, 39(9), 878-881.
- Chamis, C. (1974). Mechanics of load transfer at the interface(from matrix to fiber of composites). *Interfaces in Polymer Matrix Composites.(A 75-24890 10-24) New York, Academic Press, Inc., 1974, , 31-77.*
- Chand, N., & Hashmi, S. (1993). Mechanical properties of sisal fibre at elevated temperatures. *Journal of Materials Science*, 28(24), 6724-6728.
- Chand, N., Tiwary, R., & Rohatgi, P. (1988). Bibliography resource structure properties of natural cellulosic fibres—an annotated bibliography. *Journal of Materials Science*, 23(2), 381-387.
- Chang, D. C. (1982). Effect of fiber systems on stiffness properties of chopped fiber reinforcer sheet holding compound composites. In American Standard for Testing and Materials (Ed.), *Short fiber reinforced-composite materials* (pp. 33--49)
- Chen, P. E. (1971). Strength properties of discontinuous fiber composites. *Polymer Engineering and Science*, 11(1), 51-&.
- Christensen, R. M., & Waals, F. M. (1972). Effective stiffness of randomly oriented fiber composites. *Journal of Composite Materials*, 6(OCT), 518-&.
- Cordeiro, N., Gouveia, C., Moraes, A. G. O., & Amico, S. C. (2011). Natural fibers characterization by inverse gas chromatography. *Carbohydrate Polymers*, 84(1), 110-117.
- Corrales, F., Vilaseca, F., Llop, M., Gironès, J., Méndez, J. A., & Mutjé, P. (2007). Chemical modification of jute fibers for the production of green-composites. *Journal of Hazardous Materials*, 144(3), 730-735.
- Cox, H. L. (1952). The elasticity and strength of paper and other fibrous materials. *British Journal of Applied Physics*, 3, 72-79.

- Cruz-Ramos, C. A., & Bos, H. L. (1986). Natural fiber reinforced thermoplastics. *Mechanical Properties of Reinforced Thermoplastics, Elsevier Applied Science Publishers, Amsterdam*, , 65–81.
- Curtis, P. T., Bader, M. G., & Bailey, J. E. (1978). The stiffness and strength of a polyamide thermoplastic reinforced with glass and carbon fibers. *Journal of Material Science*, 13, 377-390.
- Czarnecki, L., & White, J. L. (1980). Shear flow rheological properties, fiber damage, and mastication characteristics of aramid, glass, and cellulose fiber reinforced polystyrene melts. *Journal of Applied Polymer Science*, 25(6), 1217-1244.
- Ehrburger, P., Donnet, J., Ubbelohde, A., Johnson, J., Richardson, M., & Scott, R. (1980). Interface in composite materials [and discussion]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 294(1411), 495-505.
- Facca, A. G., Kortschot, M. T., & Yan, N. (2007). Predicting the tensile strength of natural fibre reinforced thermoplastics. *67(11-12)*, 2454-2466.
- Felix, J. M., & Gatenholm, P. (1991). The nature of adhesion in composites of modified cellulose fibers and polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 42(3), 609-620.
- Franco-Marques, E., Méndez, J. A., Pelach, M. A., Vilaseca, F., Bayer, J., & Mutjé, P. (2010). Influence of coupling agents in the preparation of polypropylene composites reinforced with recycled fibers. *Chemical Engineering Journal*,
- Franco-Marquès, E., Méndez, J. A., Pèlach, M. A., Vilaseca, F., Bayer, J., & Mutjé, P. (2011). Influence of coupling agents in the preparation of polypropylene composites reinforced with recycled fibers. *Chemical Engineering Journal*, 166(3), 1170-1178.
- Fu, S. Y., & Lauke, B. (1996). Effects of fiber length and fiber orientation distributions on the tensile strength of short-fiber-reinforced polymers. *Composites Science and Technology*, 56(10), 1179-1190.
- Gatenholm, P., Bertilsson, H., & Mathiasson, A. (1993). The effect of chemical composition of interphase on dispersion of cellulose fibers in polymers. I. PVC-coated cellulose in polystyrene. *Journal of Applied Polymer Science*, 49(2), 197-208.
- Geottler, L. A. (1993). Property-performance relationships for polyester alloys. *Polymer Composites*, 04, 249-253.

- Gironès, J., Lopez, J. P., Vilaseca, F., Bayer R., J., Herrera-Franco, P. J., & Mutjé, P. (2011). Biocomposites from musa textilis and polypropylene: Evaluation of flexural properties and impact strength. *Composites Science and Technology*, 71(2), 122-128.
- Gironès, J., Méndez, J. A., Boufi, S., Vilaseca, F., & Mutjé, P. (2007). Effect of silane coupling agents on the properties of pine fibers/polypropylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(6), 3706-3717.
- Gironès, J., Pardini, G., Vilaseca, F., Pelach, M. A., & Mutjé, P. (2010). Recycling of paper mill sludge as filler/reinforcement in polypropylene composites. *Journal of Polymers and the Environment*, 18(3), 407-412.
- Hahn, H. T. (1975). On approximations for strength of random fiber composites. *Journal of Composite Materials*, 9, 316-326.
- Halpin, J. C. (1969). Stiffness and expansion estimates for oriented short fiber composites. *Journal of Composite Materials*, 3, 732-&.
- Hashemi, S. (2008). Hybridisation effect on flexural properties of single- and double-gated injection moulded acrylonitrile butadiene styrene (ABS) filled with short glass fibres and glass beads particles. *Journal of Materials Science*, 43(14), 4811-4819.
- Hashin, Z. (1979). Analysis of properties of fiber composites with anisotropic constituents. *Am.Soc.Mech.Eng.,(Pap.);(United States)*, 79(CONF-791205-)
- Hashin, Z., & Rosen, B. W. (1964). The elastic moduli of fiber-reinforced materials. *Journal of Applied Mechanics*, 31, 223.
- Hashin, Z., & Shtrikman, S. (1962). A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials. *Journal of Applied Physics*, 33(10), 3125-3131.
- Hirsch, T. J. (1962). Modulus of elasticity of concrete affected by elastic moduli of cement paste matrix and aggregate. Paper presented at the *ACI Journal Proceedings*, , 59. (3)
- Hong, C., Hwang, I., Kim, N., Park, D., Hwang, B., & Nah, C. (2008). Mechanical properties of silanized jute–polypropylene composites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14(1), 71-76.
- Hull, D., & Clyne, T. W. (1996). *An introduction to composite materials* (2nd ed.). Cambridge: Cambridge University Press.

- Joseph, K., Toledo Filho, R. D., James, B., Thomas, S., & Carvalho, L. H. (1999). A review on sisal fiber reinforced polymer composites. *Revista Brasileira De Engenharia Agrícola E Ambiental*, 3(3), 367-379.
- Joshi, S. V., Drzal, L. T., Mohanty, A. K., & Arora, S. (2004). Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 35(3), 371-376.
- Kalaprasad, G., Joseph, K., & Thomas, J. (1997). Influence of short glass fiber addition on the mechanical properties of sisal reinforced low density polyethylene composites. *Journal of Composite Materials*, 31(5), 509-527.
- Kalaprasad, G., Joseph, K., Thomas, S., & Pavithran, C. (1997). Theoretical modelling of tensile properties of short sisal fibre-reinforced low-density polyethylene composites. *Journal of Materials Science*, 32(16), 4261-4267.
- Kelly, A., & Tyson, W. R. (1966). Tensile properties of fibre reinforced metals .2. creep of silver-tungsten. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 14(4), 177-&.
- Kerner, E. (1956). The elastic and thermo-elastic properties of composite media. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 69(8), 808.
- Krock, R. H. (1967). *Modern composite materials*. Addison-Wesley Pub. Co..
- Kuriger, R. J., Alam, M. K., & Anderson, D. P. (2001). Strength prediction of partially aligned discontinuous fiber-reinforced composites. *Journal of Materials Research*, 16(1), 226-232.
- Larena, A., De La Orden, M. U., & Martínez Urreaga, J. (1992). Effect of E-glass short fibre on the degradation of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 36(1), 81-84.
- Lauke, B., & Fu, S. Y. (1999). Strength anisotropy of misaligned short-fibre-reinforced polymers. *Composites Science and Technology*, 59(5), 699-708.
- Lee, L. H. (1969). Strength-composition relationships of random short glass fiber-thermoplastics composites. *Polymer Engineering and Science*, 9(3), 213-&.
- Lees, J. K. (1968). A study of the tensile strength of short fiber reinforced plastics. *Polymer Engineering & Science*, 8(3), 195-201.
- Li, Y., Mai, Y. W., & Ye, L. (2000). Sisal fibre and its composites: A review of recent developments. *Composites Science and Technology*, 60(11), 2037-2055.

- Li, Y., Pickering, K. L., & Farrell, R. L. (2009). Determination of interfacial shear strength of white rot fungi treated hemp fibre reinforced polypropylene. *Composites Science and Technology*, 69(7-8), 1165-1171.
- Liang, J. Z., & Wu, C. B. (2008). A fractal model of tensile particulate-filled polymer fracture surfaces for composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 109(6), 3763-3767.
- Loewenstein, K. L. (1966). *Composite materials*. New York: Holliday and Elsevier.
- López, J. P., Méndez, J. A., Espinach, F. X., Julián, F., Mutjé, P., & Vilaseca, F. (2012). Tensile strength characteristics of polypropylene composites reinforced with stone groundwood fibers from softwood. *BioResources*, 7(3), 3188-3200.
- López, J. P., Méndez, J. A., Mansouri, N. E., Mutjé, P., & Vilaseca, F. (2011). Mean intrinsic tensile properties of stone groundwood fibers from softwood. *BioResources*, 6(4), 5037-5049.
- López, J. P., Mutjé, P., Pèlach, M. A., El Mansouri, N. E., & Vilaseca, F. (2012). Analysis of the tensile modulus of polypropylene composites reinforced with stone groundwood fibers. *BioResources*, 7(1), 1310-1323.
- Lu, Y. (2002). Mechanical properties of random discontinuous fiber composites manufactured from wetlay process. Virginia Polytechnic Institute and State University).
- Mandelbrot, B. B. (1977). *Fractals: Form, change and dimension*. New York: W.H. Freeman and Company.
- Mandelbrot, B. B. (1983). *Fractal geometry of nature: Updated and augmented*. New York: WH Freeman and Company.
- Manera, M. (1977). Elastic properties of randomly oriented short fiber-glass composites. *Journal of Composite Materials*, 11(APR), 235-247.
- Martins, M. A., & Joekes, I. (2003). Tire rubber–sisal composites: Effect of mercerization and acetylation on reinforcement. *Journal of Applied Polymer Science*, 89(9), 2507-2515.
- Mohanty, A. K., Misra, M., & Hinrichsen, G. (2000). Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. *Macromolecular Materials and Engineering*, 276(1), 1-24.
- Mohanty, S., Verma, S. K., & Nayak, S. K. (2006). Dynamic mechanical and thermal properties of MAPE treated jute/HDPE composites. *Composites Science and Technology*, 66(3), 538-547.

- Moran, J. L., Alvarez, V. A., Cyras, V. P., & Vazquez, A. (2008). Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*, 15(1), 149-159.
- Mukherjee, P. S., & Satyanarayana, K. G. (1984). Structure and properties of some vegetable fibres - part 1 sisal fibre. *Journal of Materials Science*, 19(12), 3925-3934.
- Mukhopadhyay, S., Deopura, B., & Alagiruswamy, R. (2003). Interface behavior in polypropylene composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 16(6), 479.
- Mutjé, P., Gironès, J., Lopez, A., Llop, M. F., & Vilaseca, F. (2006). Hemp strands: PP composites by injection molding: Effect of low cost physico-chemical treatments. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 25(3), 313-327.
- Mutjé, P., Vallejos, M. E., Gironès, J., Vilaseca, F., Lopez, A., Lopez, J. P., et al. (2006). Effect of maleated polypropylene as coupling agent for polypropylene composites reinforced with hemp strands. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(1), 833-840.
- 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.
- Mwaikambo, L. Y., & Ansell, M. P. (1999). The effect of chemical treatment on the properties of hemp, sisal, jute and kapok for composite reinforcement. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 272, 108-116.
- Narkis, M. (1976). Some mechanical properties of particulate-filled thermosetting and thermoplastic polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 20(6), 1597-1606.
- Nielsen, L. E. (1966). Simple theory of stress-strain properties of filled polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 10(1), 97-103.
- Nielsen, L. E. (1967). Models for the permeability of filled polymer systems. *Journal of Macromolecular Science—Chemistry*, 1(5), 929-942.
- Nielson, L. E. (1974). In Marcel Dekker (Ed.), *Mechanical properties of polymer and composites* (Vol. 2 ed.). New York: Marcel Dekker.
- Pan, N. (1996). The elastic constants of randomly oriented fiber composites: A new approach to prediction. *Science and Engineering of Composite Materials*, 5(2), 63-72.
- Pellionisz, A. J. (1989). Neural geometry: Towards a fractal model of neurons. *Models of Brain Function*, 453.


- Pickering, K. L., Li, Y., Farrell, R. L., & Lay, M. (2007). Interfacial modification of hemp fiber reinforced composites using fungal and alkali treatment. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 1(1), 109-117.
- Pickering, K. L., Sawpan, M. A., Jayaraman, J., & Fernyhough, A. (2011). Influence of loading rate, alkali fibre treatment and crystallinity on fracture toughness of random short hemp fibre reinforced polylactide bio-composites. *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing*, 42(9), 1148-1156.
- Plueddemann, E. P. (1974). Mechanism of adhesion through silane coupling agents. *Interfaces in Polymer Matrix Composites*, 6, 173.
- Prusinkiewicz, P., & Lindenayer, A. (1990). *La belleza algorítmica de las plantas*. New York: Springer-Verlag.
- Rodriguez, M., Rodriguez, A., Bayer, J., Vilaseca, F., Gironès, J., & Mutjé, P. (2010). Determination of corn stalk fibers' strength through modeling of the mechanical properties of its composites. *Bioresources*, 5(4), 2535-2546.
- Rösler, J., Harders, H., & Bäker, M. (2007). *Mechanical behaviour of engineering materials: Metals, ceramics, polymers, and composites* Springer.
- Rubio, A., Elizatxea, C., Gaztelumendi, I., & Calleja, N. (2005). Fibras naturales como refuerzo para materiales compuestos. *Materiales Compuestos*, 05, 163-170.
- Saheb, D. N., & Jog, J. P. (1999). Natural fiber polymer composites: A review. *Advances in Polymer Technology*, 18(4), 351-363.
- Sain, M., Imbert, C., & Kokta, B. V. (1993). Effect of solid-state modified polypropylene on the physical performance of sawdust-filled polypropylene composites. *Die Angew. Makromol. Chem*, 210, 33.
- Sanadi, A. R., Calufield, D. F., & Rowell, R. M. (1994). Reinforcing polypropylene with natural fibers. *Plastics Engineering(USA)*, 50(4), 27-28.
- Sapieha, S., Pupo, J. F., & Schreiber, H. P. (1989). Thermal degradation of cellulose-containing composites during processing. *Journal of Applied Polymer Science*, 37(1), 233-240.
- Sato, Y., & Furukawa, J. (1962). A molecular theory of filler reinforcement based on the concept of internal deformation. *Rubber Chemistry and Technology*, 35(4), 857-876.

- Silva, F. d. A., & Chawla, N. (2008). Tensile behavior of high performance natural (sisal) fibers. *Composites Science and Technology*, 68(15), 3438-3443.
- Starink, M. J., & Syngellakis, S. (1999). Shear lag model for discontinuous composite: Fiber end stressed and weak interface layers. *Material Science and Engineering*, (A270), 270-277.
- Strong, A. B. (1993). *High performance and engineering thermoplastic composites* Technomic Pub. Co.
- Sun, Z., Han, H., & Dai, G. (2010). Mechanical properties of injection-molded natural fiber-reinforced polypropylene composites: Formulation and compounding processes. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 29(5), 637-650.
- Templeton, P. A. (1990). Strength predictions of injection-molding compounds. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 9(3), 210-225.
- Thomason, J. L. (2001). Micromechanical parameters from macromechanical measurements on glass reinforced polyamide 6.6. *Composites Science and Technology*, 61(14), 2007-2016.
- Thomason, J. L. (2002). The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene: 5. injection moulded long and short fibre PP. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 33(12), 1641-1652.
- Thomason, J. L. (2007). Structure-property relationships in glass reinforced polyamide, part 2: The effects of average fiber diameter and diameter distribution. *Polymer Composites*, 28(3), 331-343.
- Thomason, J. L., & Vlug, M. A. (1996). Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene .1. tensile and flexural modulus. *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing*, 27(6), 477-484.
- Titow, W. (1984). Miscellaneous properties of special interest in PVC materials and products. *PVC technology* (pp. 439-512) Springer.
- Tsai, S. W., & Pagano, J. J. (1968). *Composite materials workshop* Technomic Stamford, Conn.


- Tucker, C. L., & Liang, E. (1999). Stiffness predictions for unidirectional short-fiber composites: Review and evaluation. *Composites Science and Technology*, 59(5), 655-671.
- Ulam, S. (1958). John von neumann 1903-1957. *Bulletin of the American Mathematical Society*, 64(3), 1-49.
- Vallejos, M. E., Gironès, J., Vilaseca, F., Mendez, J. A., Lopez, A., & Mutjé, P. (2006). Polypropylene reinforced with hemp strands: Study of the influence of propylene modified with maleic anhydride as coupling agent. *Afinidad*, 63(522), 94-105.
- Vilaseca, F., Valadez-Gonzalez, A., Herrera-Franco, P., Pelach, M. A., Lopez, J. P., & Mutjé, P. (2010). Biocomposites from abaca strands and polypropylene. part I: Evaluation of the tensile properties. *101*(1), 387-395.
- Vilaseca, F., Mendez, J., Pelach, A., Llop, M., Canigueral, N., Gironès, J., et al. (2007). Composite materials derived from biodegradable starch polymer and jute strands. *Process Biochemistry*, 42(3), 329-334.
- Virk, A. S., Hall, W., & Summerscales, J. (2012). Modulus and strength prediction for natural fibre composites. *Materials Science and Technology*, 28(7), 864-871.
- Von Neumann, J. (1951). The general and logical theory of automata. *Cerebral Mechanisms in Behavior*, , 1-41.
- Witten Jr, T., & Sander, L. M. (1981). Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon. *Physical Review Letters*, 47(19), 1400-1403.
- Witten, T. t., & Sander, L. (1983). Diffusion-limited aggregation. *Physical Review B*, 27(9), 5686.
- Woodhams, R. T., Thomas, G., & Rodgers, D. K. (1984). Wood fibers as reinforcing fillers for polyolefins. *Polymer Engineering & Science*, 24(15), 1166-1171.
- Zafeiropoulos, N., Williams, D., Baillie, C., & Matthews, F. (2002). Engineering and characterisation of the interface in flax fibre/polypropylene composite materials. part I. development and investigation of surface treatments. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 33(8), 1083-1093.

8-ANEXO

8 ANEXO - RESULTADOS DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA BET



LABORATÓRIO DE ENSAIOS, DESGASTE E MATERIAIS
 INSTITUTO PEDRO NUNES
 Associação para a Inovação e Desenvolvimento em Ciência e Tecnologia
 Rua Pedro Nunes 3830-199 Coimbra Portugal
 Tel. +351 239 700 979 Fax +351 239 700 912 Email led&mat@ipe.pt



UGRAN
 UNIDADE DE MATERIAIS GRANULARES
 LABORATÓRIO DE ENSAIOS, DESGASTE E MATERIAIS
 CITT - Quinta da Nara - 3030-199 Coimbra

Realização de ensaios de GRANULOMETRIA (técnicas de sedimentação por atenuação de raios-X e dispersão laser), ensaios de determinação de ÁREAS ESPECÍFICAS e POROSIDADES (técnicas de BET e intrusão de mercúrio) e ensaios de determinação de DENSIDADES REAIS (técnica de pycnometria de hélio)

RELATÓRIO DE ENSAIO

DATA: 29/04/2013
 RECEPÇÃO DAS AMOSTRAS: 05/04/2013
 ANÁLISE REQUERIDA: Superfície Específica
 APARELHO: ASAP 2000
 TÉCNICA DE ANÁLISE UTILIZADA: Adsorção Gasosa (BET)
 PROCEDIMENTO: DE03 PT02

RESULTADOS:

IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA	SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (m ² /g)
FV	0,1560
SISAL	0,7438


Envio do output do computador: Sim Não
 Nº de páginas do relatório 1 Nº de pág. 6

OBSERVAÇÕES:
 Foi determinada a superfície específica das amostras através da aplicação do modelo de BET às isotérmicas de equilíbrio na gama de pressões relativas compreendida entre 0,05 – 0,30. O cálculo foi feito com seis pontos experimentais (BET *multipoint*) e com um só ponto experimental (BET *single point*). Os valores do coeficiente de correlação e da constante de BET (C) obtidos foram considerados satisfatórios.

- Os resultados apresentados no relatório referem-se exclusivamente aos itens analisados.
- O laboratório proíbe a reprodução total ou parcial do relatório sem a sua autorização expressa.
- O prazo para reclamações é de 15 dias.

O TÉCNICO DO LABORATÓRIO

Eng. Vítor Redondo



Pág. 1/1

ASAP 2000 V2.04

UGRAN - LED&MAT

PAGE 1

SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: DATA5 /17
 SAMPLE ID: FV
 SUBMITTER:
 OPERATOR: VR
 UNIT NUMBER: 1
 ANALYSIS GAS: Nitrogen

START 17:24:27 04/21/13
 COMPL 19:23:19 04/21/13
 REPT 19:29:09 04/29/13
 SAMPLE WT: 3.0440 g
 FREE SPACE: 45.5647 cc
 EQUIL INTRVL: 5 sec

BET SURFACE AREA REPORT

BET SURFACE AREA: 0.1560 +/- 0.0041 sq. m/g
 SLOPE: 26.648220 +/- 0.719127
 Y-INTERCEPT: 1.248394 +/- 0.145724
 C_s: 22.346003
 VM: 0.035847 cc/g STP
 CORRELATION COEFFICIENT: 9.98547E-01

RELATIVE PRESSURE	VOL ADSORBED (cc/g STP)	1/[VA(Po/P - 1)]
0.0570	0.0212	2.849513
0.1149	0.0294	4.410247
0.1600	0.0363	5.249582
0.1997	0.0381	6.546629
0.2498	0.0419	7.946089
0.3195	0.0478	9.824612

ASAP 2000 V2.04

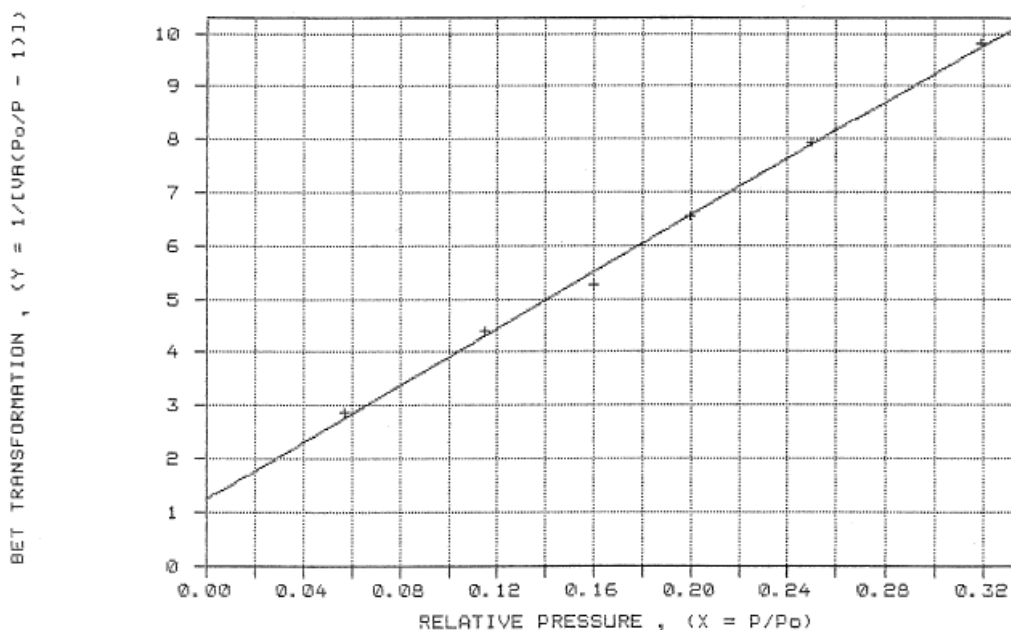
UGRAN - LED&MAT

PAGE 2

SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: DATA5 /17
 SAMPLE ID: FV
 SUBMITTER:
 OPERATOR: VR
 UNIT NUMBER: 1
 ANALYSIS GAS: Nitrogen

START 17:24:27 04/21/13
 COMPL 19:23:19 04/21/13
 REPT 19:29:09 04/29/13
 SAMPLE WT: 3.0440 g
 FREE SPACE: 45.5647 cc
 EQUIL INTRVL: 5 sec

BET PLOT



ASAP 2000 V2.04 UGRAN - LED&MAT PAGE 3

SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: DATA5 /17 START 17:24:27 04/21/13
 SAMPLE ID: FV COMPL 19:23:19 04/21/13
 SUBMITTER: REPRT 19:29:09 04/29/13
 OPERATOR: VR SAMPLE WT: 3.0440 g
 UNIT NUMBER: 1 FREE SPACE: 45.5647 cc
 ANALYSIS GAS: Nitrogen EQUIL INTRVL: 5 sec

SUMMARY REPORT

AREA

BET SURFACE AREA: 0.1560 sq. m/g
 SINGLE POINT SURFACE AREA AT P/P₀ 0.3195: 0.1416 sq. m/g

VOLUME

SINGLE POINT TOTAL PORE VOLUME OF PORES LESS THAN
 8301.0117 Å DIAMETER AT P/P₀ 0.9977: 0.000242 cc/g

PORE SIZE

AVERAGE PORE DIAMETER (4V/A BY BET): 61.9685 Å

ASAP 2000 V2.04 UGRAN - LED&MAT PAGE 1

SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: DATA5 /19 START 11:14:20 04/22/13
 SAMPLE ID: SISAL COMPL 13:24:38 04/22/13
 SUBMITTER: REPRT 19:30:52 04/29/13
 OPERATOR: VR SAMPLE WT: 0.4610 g
 UNIT NUMBER: 1 FREE SPACE: 48.3780 cc
 ANALYSIS GAS: Nitrogen EQUIL INTRVL: 5 sec

BET SURFACE AREA REPORT

BET SURFACE AREA: 0.7438 +/- 0.0213 sq. m/g
 SLOPE: 5.531060 +/- 0.164276
 Y-INTERCEPT: 0.321593 +/- 0.033272
 C: 18.198935
 VM: 0.170863 cc/g STP
 CORRELATION COEFFICIENT: 9.98240E-01

RELATIVE PRESSURE	VOL ADSORBED (cc/g STP)	1/[VA(P ₀ /P - 1)]
0.0572	0.0952	0.638013
0.1152	0.1314	0.991077
0.1601	0.1574	1.211158
0.1994	0.1813	1.374014
0.2492	0.1971	1.684578
0.3194	0.2216	2.118625

ASAP 2000 V2.04

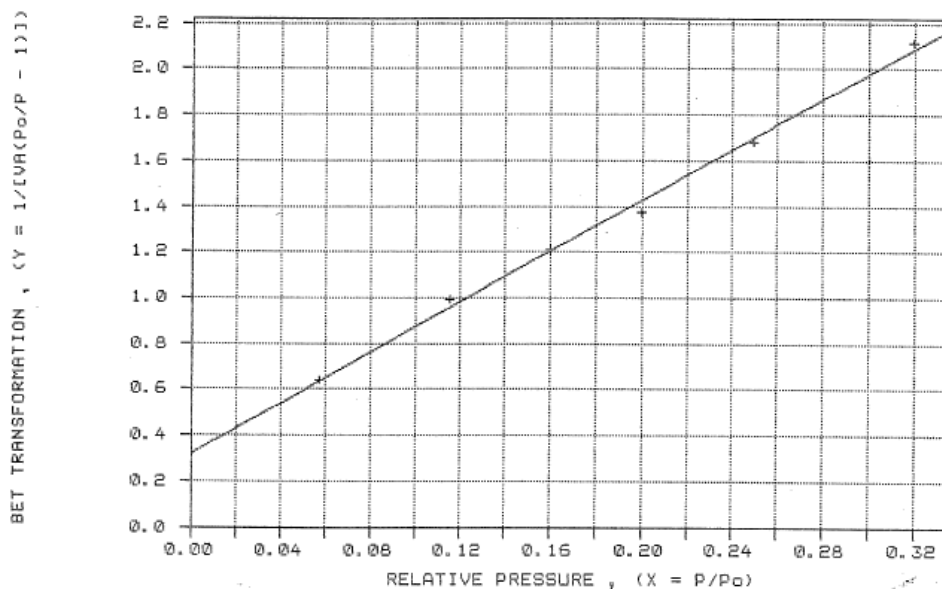
UGRAN - LED&MAT

PAGE 2

SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: DATA5 /19
 SAMPLE ID: SISAL
 SUBMITTER:
 OPERATOR: VR
 UNIT NUMBER:
 ANALYSIS GAS: Nitrogen

START 11:14:20 04/22/13
 COMPL 13:24:38 04/22/13
 REPT 19:30:52 04/29/13
 SAMPLE WT: 0.4610 g
 FREE SPACE: 48.3780 cc
 EQUIL INTRVL: 5 sec

BET PLOT



ASAP 2000 V2.04

UGRAN - LED&MAT

PAGE 3

SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: DATA5 /19
 SAMPLE ID: SISAL
 SUBMITTER:
 OPERATOR: VR
 UNIT NUMBER:
 ANALYSIS GAS: Nitrogen

START 11:14:20 04/22/13
 COMPL 13:24:38 04/22/13
 REPT 19:30:52 04/29/13
 SAMPLE WT: 0.4610 g
 FREE SPACE: 48.3780 cc
 EQUIL INTRVL: 5 sec

SUMMARY REPORT

AREA

BET SURFACE AREA: 0.7438 sq. m/g
 SINGLE POINT SURFACE AREA AT P/Po 0.3194: 0.6564 sq. m/g

VOLUME

SINGLE POINT TOTAL PORE VOLUME OF PORES LESS THAN
 5541.8262 A DIAMETER AT P/Po 0.9965: 0.001475 cc/g

PORE SIZE

AVERAGE PORE DIAMETER (4V/A BY BET): 79.3029 A

