



Escola d'Enginyeria de Terrassa
UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA



valorización de residuos queratínicos para la obtención de materiales biocompuestos

Directores: Dr. Fernando Carrillo Navarrete
Dr. Xavier Colom Fajula

Autor: Ahmed Rahhali



Escola d'Enginyeria de Terrassa
UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA



VALORIZACIÓN DE RESIDUOS QUERATÍNICOS PARA LA OBTENCIÓN DE MATERIALES BIOCOMPUESTOS

Tesis doctoral

Ahmed Rahhali

VALORIZACIÓN DE RESIDUOS QUERATÍNICOS PARA LA OBTENCIÓN DE MATERIALES BIOCMPUESTOS

*Tesis presentada para Obtener el grado de Doctor por la
Universitat Politècnica de Catalunya (U.P.C)*

Directores: Dr. Fernando Carrillo Navarrete
Dr. Xavier Colom Fajula

Programa de doctorado de Ingeniería Química
Departamento de Ingeniería química

Autor: **Ahmed Rahhali**

Escola d'Enginyeria Terrassa (EET)
Universitat Politècnica de Catalunya (U.P.C)

Terrassa, Abril de 2015

AGRADECIMIENTO

No resulta fácil expresar mi reconocimiento por la ayuda prestada de tan diversas formas a lo largo de un trabajo que ha durado más de cuatro años y en el que han colaborado tantas personas, sin olvidarme de nombrar a alguna.

En primer lugar quiero expresar mi gratitud a mis directores de tesis **Dr. Fernando Carrillo Navarrete** y el **Dr. Xavier Colom Fajula**, por todas las enseñanzas que ha sabido transmitirme, por consejos que he recibido por los asesoramientos para poder interpretar los diferentes resultados obtenidos, además por motivarme constantemente para la realización de esta tesis doctoral.

A mis compañeros de laboratorio los hermanos **Carlos y Oscar García Carmona**, por su compañerismo y amistad que en todo momento me han demostrado. Al profesor **Dr. Josep Garcia Raurich, Judith, David, Azara, Gemma, Marisa, Aida** que han hecho posible un ambiente de trabajo idóneo para la realización de este trabajo.

A todos y cada uno de los miembros del departamento de ingeniería química de la EET (campus de Terrassa), **Xavier Cañavate, Francisco Nogués, Jordi Macanas** por su amable disponibilidad conmigo en todo momento. En especial quiero hacer constar mi gratitud a **Dr. Manel J. Lis** por sus consejos y sus constantes ayudas en este trabajo.

Agradecer a la Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo (AECID) por el apoyo económico para financiar la estancia realizada durante la realización de esta tesis.

A mi familia que con tanta paciencia ha soportado mis repetidas ausencias, a veces no sólo físicas, sino que incluso estando entre ellos, estaba ausente absorto en el ordenador.

Pero Mis mayores agradecimientos van dirigidos a mis padre en especial mi madre **Mennana**. Gracias a ellos hoy soy lo que soy, y sobre todo gracias a ellos hoy estoy aquí. Por su paciencia su preocupación, sus sonrisas su fe ciega en mí. A mis hermanas por su ánimo y por su apoyo durante esta tesis

Muy especialmente a mi esposa “*Niama El hamdouni*” por haberme dado el cariño, por su comprensión, y apoyo, por saber motivarme para salir adelante.

No tengo espacio para nombrar tanta gente como debería. Pero por si me olvido alguien, estos agradecimientos van a todos los que me aconsejaron, orientaron o simplemente se preocuparon por la realización de la tesis.

ÍNDICE

Resumen

Capítulo 1 . Introducción

1.1. Contexto de la línea de investigación de la tesis	2
1.2. Motivaciones	2
1.3. Estado del arte	3
1.4. Alcance de la presente investigación.....	6
1.5. Objetivos de la tesis.....	8
1.6. La estructura general de la tesis.....	9
Bibliografía	11

Capítulo 2 . Fundamentos teóricos

2.1. Los materiales compuestos.....	15
2.1.1. La matriz polimérica	17
2.1.2. Las fibras como refuerzo en materiales compuestos	20
2.1.1. La importancia actual de las fibras naturales.....	22
2.1.1. Los materiales compuestos reforzados con fibra natural.....	24
2.2. Materiales compuestos y su problemática ambiental	25
2.3. Residuos de plumas de pollo para la preparación de materiales compuestos poliméricos.	27
2.3.1. Las plumas como residuo a nivel mundial, europeo y nacional	27
2.3.2. Las plumas y sus propiedades.....	32
2.3.2.1. Morfología y tipos de pluma.....	32
2.3.2.2. Constitución química de las plumas	35
2.3.2.3. Propiedades de las plumas de pollo	38
2.3.2. Métodos de reutilización y valorización de las plumas	39
2.4. Materiales, métodos y técnicas de caracterización.....	40
2.4.1. Materiales	40
2.4.2. Propiedades de las matrices utilizadas.....	40
2.4.2.1. Polietileno de alta densidad (HDPE)	40
2.4.2.2. Polipropileno (PP).....	42
2.4.2.3. Etileno acetato de vinilo (EVA).....	43
2.4.2.4. Poli-ácido láctico (PLA)	44
2.4.2.5. Plumas procedentes de residuos de mataderos de pollos.....	45
2.4.3. Metodología de la fabricación de los materiales compuestos	50

2.4.4. Técnicas de caracterización de los materiales compuestos	51
2.4.4.1. Propiedades mecánicas	52
2.4.4.2. Propiedades físicas	56
2.4.4.3. Análisis morfológico	59
2.4.4.4. Caracterización estructural por FTIR.....	61
2.4.4.5. Propiedades térmicas.....	62
2.4.4.6. Envejecimiento y degradación de los materiales compuestos	63
Bibliografía	66

Capítulo 3 . Optimización del proceso de preparación de materiales compuestos termoplásticos cargados con residuos queratínicos

3.1. Introducción.....	73
3.2. Procedimiento experimental	74
3.2.1. Materiales	74
3.2.2. Fabricación de los materiales compuestos.....	78
3.2.3. Caracterización mecánica, física térmica, morfológica y estructural de los compuestos	82
3.2.3.1. Caracterización mecánica	82
3.2.3.2. Caracterización física.....	82
3.2.3.3. Análisis térmico	83
3.2.3.4. Análisis morfológico.....	83
3.2.3.3. Análisis estructural FTIR	84
3.3. Resultados y discusiones	85
3.3.1. Optimización del proceso de obtención de materiales compuestos cargados con plumas.....	85
3.3.1.1. Propiedades mecánicas	85
3.3.1.2. propiedades físicas	112
3.3.1.3. Propiedades Estructurales FTIR	124
3.3.1.4. propiedades morfológicas SEM.....	126
3.3.2. Influencia del tamaño de partículas de las FQ.....	128
3.3.2.1. Propiedades mecánicas	128
3.3.2.2. propiedades físicas	132
3.3.2.3. Análisis termogravimétrico TGA.....	134
3.3.2.2. Análisis morfológicos mediante el SEM	137
3.4. Conclusiones.....	139
Bibliografía	142

Capítulo 4 . Obtención y caracterización de materiales biocompuestos termoplásticos cargados con plumas: Influencia de la concentración

4.1. Introducción.....	145
4.2. Materiales	145
4.3. Metodología de Fabricación de los materiales compuestos	145
4.4. Resultados y discusiones	146
4.4.1. Resultados mecánicos.....	146
4.4.2. Resultados físicos	151
4.4.3. Resultados termogravimétricos	154
4.4.4. Análisis morfológicos mediante el SEM	156
4.4.5. Análisis Estructural mediante el FTIR	157
4.5. Conclusiones.....	163
Bibliografía	164

Capítulo 5 . Materiales biocompuestos biodegradables obtenidos con matriz de poliláctico (PLA) cargados con plumas

5.1. Introducción.....	166
5.2. Metodología: materiales y análisis	166
5.2.1. Materiales	166
5.2.2. Preparación del material compuesto.....	170
5.2.3. Biodegradación en tierra.....	171
5.3. Resultados y discusiones	172
5.3.1. Resultados mecánicos.....	172
5.3.2. Resultados físicos	176
5.3.3. Resultados de la biodegradabilidad	178
5.3.4. Análisis morfológicos.....	180
5.3.5. Análisis Estructural mediante el FTIR	182
5.4. Conclusiones.....	184
Bibliografía	185

Capítulo 6 . Envejecimiento de los materiales biocompuestos cargados con plumas

6.1. Introducción.....	187
6.2. Materiales y metodología	189
6.3. Caracterización mecánica, física, térmica, morfológica de los compuestos	190
6.4. Resultados y discusiones	190
6.4.1. Resultados mecánicos.....	190

6.4.2. Resultados físicos	200
6.4.3. Resultados térmicos	204
6.4.4. Análisis morfológicos mediante MO	209
6.4. Conclusiones.....	213
Bibliografía	215
Capítulo 7 . Conclusiones y recomendaciones	
7.1. Conclusiones generales.....	217
7.2. Recomendaciones	219
Anexo I: Artículos publicados en revistas	220
Anexo II: Artículos publicados en congresos	221

RESUMEN

Actualmente, los materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibras sintéticas han adquirido una importancia significativa en numerosas áreas por sus excelentes propiedades. Sin embargo, el uso de polímeros sintéticos está siendo considerado de una forma más crítica ya que su disposición después de su uso supone un serio problema medioambiental. Debido a la creciente demanda para la utilización de materiales más respetuosos con el medio ambiente y con el objetivo industrial de reducir el coste de las fibras utilizadas tradicionalmente como refuerzo para materiales compuestos, el uso de fibras naturales ha ido ganando importancia durante estos últimos años. En este sentido una de las líneas importantes de investigación es la fabricación de nuevos materiales compuestos biodegradables como una alternativa frente a los polímeros tradicionales. El objetivo del trabajo de mi tesis consiste en obtener y caracterizar nuevos materiales compuestos de menor impacto ambiental cargados con fibras de queratina procedentes de las plumas de pollo. Se pretende la revalorización de este residuo con el objetivo de reducir el impacto ambiental del mismo.

Para ello, se propone el estudio de la procesabilidad y de las propiedades de los materiales compuestos de matriz termoplástica reforzados con fibras queratínica (FQ). Así se utilizarán las matrices termoplásticas de polietileno de alta densidad (HDPE), polipropileno (PP) y Etilo Acetato de vinilo (EVA) como polímeros no biodegradables ya que son las matrices de mayor consumo en la fabricación de materiales compuestos reforzados con fibras naturales. En relación al estudio de las propiedades del material compuesto se propone la realización de una caracterización estructural y mecánica de los materiales compuestos obtenidos. Así mismo, se prepararán y caracterizarán materiales compuestos biodegradables obtenidos utilizando plumas en combinación con una matriz biodegradable de Poli-ácido láctico (PLA).

En este sentido, se utilizaron las plumas procedentes de mataderos de pollos, que se lavaron, trituraron y se clasificaron por tamaños de fibras (fibras largas y fibras cortas). Las fibras cortas se clasificaron por tamizado en diferentes categorías de tamaño de partículas de la fibra. Posteriormente, se procedió al mezclado de las fibras con las matrices seleccionadas para diferentes concentraciones de pluma obteniendo el material compuesto. Una vez obtenido el material compuesto se procedió a la determinación de las propiedades físicas, mecánicas, térmicas, morfológicas, de biodegradabilidad y estructurales. Mediante los ensayos físicos se determinaron la densidad, la estabilidad dimensional, mientras que con los ensayos mecánicos de tracción-deformación, se analizaron el Módulo de Young, la resistencia a la tracción, la elongación a rotura y la tenacidad. Con los ensayos termogravimétricos (TGA) se determinaron las temperaturas de degradación de los componentes y se analizó la estabilidad térmica del material compuesto, su morfología y el grado de compatibilidad entre la matriz y el refuerzo mediante observación de la superficie de fractura de las muestras por microscopía electrónica de barrido (SEM). Además, se realizó una caracterización estructural mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) para estudiar

las posibles interacciones químicas entre los componentes del compuesto. Finalmente, se realizó un estudio de envejecimiento de los compuestos en el que se evaluaron sus propiedades después de someter los materiales a un proceso de degradación natural a la intemperie y artificial en cámara de UV (Xenotest).

Capítulo 1.
Introducción

1.1 Contexto de la línea de investigación de la Tesis

Esta Tesis doctoral se enmarca en la línea de investigación de desarrollo y estudio de nuevos materiales compuestos poliméricos que viene desarrollando durante estos últimos años el grupo de investigación POLQUITEX de la UPC. Concretamente, la investigación está centrada en el desarrollo de nuevos materiales más respetuosos con el medioambiente para aplicaciones en distintos sectores industriales. En este sentido, se propone el aprovechamiento de residuos y/o materiales “fuera de uso” con el objetivo de diversificar la utilización de estos subproductos reduciendo así la cantidad de los mismos.

En trabajos precedentes, el grupo de investigación ha planteado propuestas para el aprovechamiento de residuos provenientes de neumáticos fuera de uso (NFU) [1-2] con el objetivo de obtener materiales compuestos. El objetivo ha sido buscar aplicaciones de valorización y aprovechamiento de este tipo de residuos para aplicaciones exteriores en el sector eléctrico [3-4] y acústico [5], mediante procesos de transformación convencionales como extrusión y/o inyección. Además, paralelamente a esta propuesta el grupo de investigación POLQUITEX también ha trabajado con otros refuerzos de origen natural (fibras lignocelulósicas) para la obtención de materiales compuestos de matriz poliolefínica [6].

El estudio que recoge esta Tesis puede considerarse como una continuación parcial de los trabajos anteriores del grupo, centrados en la obtención y caracterización de materiales compuestos más respetuosos con el medio ambiente. Sin embargo, en esta propuesta se opta por centrar los esfuerzos de nuestra investigación en la valorización de un nuevo residuo de interés industrial como son las plumas de pollo procedentes de la industria avícola. Con este trabajo se aborda el problema ambiental de minimización de estos residuos sólidos de queratina, aportando alternativas de aplicación encaminadas al desarrollo de nuevos materiales.

1.2 Motivaciones

Los motivos que me han llevado a realizar la presente Tesis doctoral son:

- Trata una temática medioambiental de forma innovadora con un método que puede ser extensible a otras investigaciones sobre valorización de residuos.
- El interés de estudiar nuevos materiales de aplicabilidad industrial y formar parte del grupo de personas que intentan resolver un problema ambiental como el que supone la gestión de las toneladas de plumas que se generan diariamente.

- Mi interés personal por la investigación, especialmente por los avances que se producen en la ciencia y la técnica.
- Aunque se ha realizado esfuerzos para encontrar alternativas de reutilización de las plumas (relleno de almohadas, colchones, bolsas de dormir, colchas, etc. pueden servir para aislantes, para absorción de metales tóxicos, para capturar los iones como el cromo y arsénico en aguas contaminadas, y también puede ser usado como materia prima para fabricación de papel, pañales, relleno de macetas, etc) todavía no se han desarrollado aplicaciones comerciales que permitan consumir los miles de toneladas de plumas de pollo que se generan anualmente en el mundo. Por ello, este trabajo tiene por objeto estudiar las posibilidades de utilizar plumas en combinación con matrices poliméricas termoplásticas.

1.3 Estado del arte

Como consecuencia de una mayor concienciación medioambiental y las presiones gubernamentales, existe una demanda creciente de materiales compuestos con fibras naturales [7-8]. Con el objetivo de minimizar el impacto ambiental, así como por el deseo de la industria de reducir el coste de las fibras utilizadas tradicionalmente como refuerzo para materiales compuestos (Fibras de carbono, vidrio y aramida), se buscan nuevos materiales biodegradables con propiedades técnicas interesantes [9-10] y que puedan ser una alternativa a los refuerzos artificiales estándares [11]. Recientemente, se está valorando la posibilidad de utilizar residuos fibrosos de plumas de pollo como material de refuerzo en materiales compuestos [12-13], [27-41], observándose que la incorporación de plumas en combinación con matrices plásticas confiere, desde el punto de vista del comportamiento mecánico, térmico [14] y acústico [15], unas propiedades únicas a los materiales compuestos obtenidos.

El uso de fibras naturales para la obtención de materiales compuestos se ha extendido durante estos últimos años. Investigadores como Saheb D. and Jog J. [16] realizaron una revisión completa de las principales fibras naturales de origen vegetal que podrían ser utilizadas en materiales compuestos, teniendo en cuenta tanto su potencial de utilización como refuerzo así como las dificultades inherentes de procesado. Asimismo, otros autores [10-16] también han estudiado las propiedades mecánicas de diferentes fibras naturales, valorando las posibilidades de estas fibras para su uso como refuerzo en materiales compuestos de matriz polimérica.

Okubo K. et al. [17] han estudiado las propiedades mecánicas de materiales compuestos poliméricos obtenidos utilizando fibras de bambú como refuerzo. Encontraron que las fibras de bambú poseen unas propiedades mecánicas apropiadas y que mediante un pretratamiento previo de las fibras (método de explosión con vapor) se puede mejorar la adhesión de éstas a la matriz de polipropileno. Rouison D. et al. [18] utilizaron fibras de cannabis como refuerzo de resinas de poliéster insaturado utilizando el proceso de

moldeo por transferencia, obteniendo resultados alentadores pero con los inconvenientes habituales de baja adhesión de las fibras con la resina. Liu W. et al [19] desarrollaron materiales compuestos con fibras de hoja de piña utilizando procesos de extrusión y de inyección, obteniendo materiales compuestos con buenas propiedades mecánicas, e igual que los autores anteriores, destacaron la importancia de un buen secado de las fibras para evitar la creación de vacíos entre la fibra y la matriz. En el mismo sentido, los materiales compuestos de polipropileno reforzados con fibras vegetales de *Luffa egipciaca* [20], dieron mejores propiedades mecánicas cuando se controló el contenido de humedad de las fibras.

Por otra parte, Gasan and Bledzki [21] estudiaron la influencia de los tratamientos superficiales de fibras vegetales de *Corchorus capsularis* en las propiedades mecánicas de materiales compuestos de polipropileno (PP). Encontraron que con un tratamiento superficial de las fibras adecuado la resistencia mecánica del material compuesto puede mejorarse hasta en un 50%. Carrillo F. et al. [22] estudiaron el efecto de los tratamientos químicos con agente de acoplamiento silano y copolimerización de injerto con polimetilmetacrilato (PMMA) sobre las propiedades mecánicas y la adhesión de los materiales compuestos de polietileno de alta densidad (HDPE) reforzados con fibras de lyocell. Se observó que los tratamientos químicos mejoraban la adhesión fibra-matriz y, en consecuencia, las propiedades mecánicas macroscópicas.

En la misma línea de investigación, Colom X. et al.[23] estudiaron las características morfológica, químicas y mecánicas de los materiales compuestos de HDPE y fibras lignocelulósicos (en presencia o ausencia de un agente de acoplamiento). Mediante espectroscopía FTIR observaron que los agentes de acoplamiento provocaban una variación de la absorción en bandas espectrales características, así como la formación de enlaces éter entre las fibras y la matriz. También se observaron diferencias en las propiedades mecánicas, tales como la resistencia a la tracción, módulo de Young, alargamiento a rotura y la tenacidad.

Además de la utilización de fibras vegetales, algunos investigadores han propuesto el uso de fibras de origen animal de base queratínica (lana [24], plumas [25], pelo [26]) para la fabricación de productos industriales [27-28], por ejemplo materiales compuestos, ya que la queratina es un polímero natural que se caracteriza por ser un material ligero, de alta resistencia mecánica y térmica. Además la masiva producción de las plumas de aves y la dificultad para su eliminación genera un problema medioambiental y económico, y su aplicación en materiales compuestos puede ser una vía alternativa a estudiar. En efecto, el stock de residuos de plumas es cada vez mayor y, por lo tanto, su gestión y tratamiento resultan más costosos a la vez que se incrementan los riesgos de impacto ambiental respecto a la contaminación de aguas superficiales, aguas subterráneas, aire y salud humana.

Recientemente, han aparecido algunos estudios de grupos de investigación de EEUU (Universidad de Michigan, Departamento de agricultura, USDA, Instituto Politécnico

de Virginia, University of Delaware) centrados en la utilización de fibras cortas de plumas de pollo como refuerzo para la obtención de materiales compuestos termoplásticos [35-36].

Winandy. et al. [29] fabricaron materiales compuestos utilizando como refuerzo una mezcla de fibra de maderas con fibra de pluma de pollo, y como adhesivo un 5% de resina de fenol-formaldehído. Se analizaron las propiedades mecánicas y físicas de los materiales, encontrando que se había mejorado la resistencia a la humedad de los compuestos en comparación con los obtenidos con madera sola. Este comportamiento se justificó por la existencia del carácter hidrófobo de los aminoácidos que constituyen la queratina.

Barone. J [30] ha estudiado las propiedades de compatibilidad de materiales compuestos utilizando la fibra de queratina de plumas de pollo con polietileno de diferentes grados de cristalinidad. Se ha encontrado que las fibras de queratina inhiben la cristalinidad de la matriz de polietileno de baja densidad y que aumentan la cristalinidad del polietileno de alta densidad. Además, se observó un aumento de la adhesión entre las fibras y el polímero para los polietilenos más amorfos.

Narenda Reddy et al [31] ha mostrado que el refuerzo con plumas enteras mejora las propiedades mecánicas (tanto las propiedades de flexión como de tracción) y la absorción acústica en comparación a las plumas trituradas en polvo. Los mismos resultados fueron observados por Shah Huda et al [32], en este caso utilizando el raquis de las plumas de pollo como refuerzo de una matriz de PP.

Alexandra Ossa. et al. [33] han realizado un estudio comparativo de las características dimensionales, morfológicas, de densidad y de resistencia mecánica de las fibras de vidrio y de las de queratina de origen humano. Se concluyó que la fibra de queratina posee unas propiedades mecánicas que pueden llegar a ser adecuadas para su utilización como material del refuerzo en materiales compuestos, presentando una relación resistencia-densidad próxima a la que poseen las fibras de vidrio.

Autores como Martínez. et al. [34-35], utilizaron fibras de queratina extraídas de plumas de pollo como refuerzo para preparar materiales compuestos con la matriz de polimetilmetacrilato (PMMA), observando un incremento substancial de las propiedades mecánicas del material compuesto al ser comparado con el PMMA puro, y que el refuerzo de fibras de plumas proporcionaba una estabilidad térmica mayor. Además observaron que la adhesión entre las fibras de queratina y el PMMA era mejor que la que presentaban las fibras vegetales de origen celulósico.

De manera similar, Barone y Schmidt [36] estudiaron las propiedades mecánicas y la adhesión de la interfase de materiales compuestos de matriz de LDPE reforzados con fibras de queratina de plumas de pollo. Encontraron que había una adhesión excelente

entre los componentes y que sin necesidad de agente de acoplamiento se producía una mejora considerable de las propiedades mecánicas.

En el sector de los materiales bio-compuestos biodegradables con poli-ácido láctico (PLA), Cheng et al. [37] estudiaron las propiedades mecánicas y térmicas de los materiales compuestos de PLA reforzado con fibras de pluma de pollo. Los resultados revelaron que el módulo de los materiales compuestos es superior respecto al polímero puro, mientras que el factor de pérdida mecánica ($\tan\delta$) disminuyó. Los resultados del TGA indicaron que la adición de las fibras mejora la estabilidad térmica de los materiales compuestos en comparación con el PLA puro.

Como alternativa al uso de fibras de las plumas de pollo, también ha habido interés por el uso de plumas enteras y su efecto sobre las propiedades de los materiales compuestos obtenidos [38].

Por otra parte, debido al interés que ha despertado la valorización de los residuos de plumas de pollo, éstos están siendo examinados para otras aplicaciones industriales. Por ejemplo, Monroy [39] ha estudiado la síntesis de materiales adsorbentes empleando pluma de pollo para la adsorción de metales pesados (Cr^{3+} , Cd^{2+} y Pb^{3+}) en aguas residuales. En este estudio, se ha desarrollado un material filtrante para recuperar dichos contaminantes y mejorar el proceso de filtración. Saucedo V. et al [40] ha propuesto nuevos materiales biopoliméricos de base queratínica obtenidos de plumas para eliminar cromo de aguas residuales. Encontraron que las membranas poliuretano-sal de queratina sintetizada presentan una miscibilidad homogénea entre la proteína y la matriz del polímero y se consiguieron recuperaciones del 42% de cromo.

Entre otras muchas propuestas, también se ha estudiado la fabricación de películas delgadas de queratina para empaquetado [41], aprovechando la alta biodegradabilidad de la queratina constituyente de las plumas.

1.4 Alcance de la presente investigación

En base a las consideraciones anteriores, la finalidad de la presente tesis es estudiar la viabilidad de aprovechamiento de los residuos biogénicos de plumas de pollo para la obtención de nuevos materiales compuestos poliméricos termoplásticos.

Concretamente, el estudio de investigación que se propone se desarrollará de acuerdo con las siguientes etapas:

- Etapa 1. Estudio de pre-tratamientos físicos y/o químicos de estabilización y acondicionamiento del residuo.
- Etapa 2. Caracterización de propiedades del residuo estabilizado y matrices a utilizar.

- Etapa 3. Optimizar la metodología y condiciones de fabricación para la obtención de materiales compuestos con las mejores propiedades físicas y mecánicas.
- Etapa 4. Caracterizar las propiedades de los materiales compuestos obtenidos en función de las características de las plumas (tamaño de las plumas) y del porcentaje de pluma incorporado.
- Etapa 5. Caracterizar el comportamiento de los materiales compuestos en condiciones de degradación y envejecimiento para establecer la viabilidad de uso en determinadas aplicaciones industriales.

Etapa 1 y etapa 2: Estudio y estabilización de un método del tratamiento de lavado de las plumas. Homogeneización del tamaño de las plumas mediante trituración y tamizado. Caracterización de las propiedades físicas y estructurales del residuo estabilizado y de las diferentes matrices poliméricas a utilizar (polipropileno (PP), polietileno de alta densidad (HDPE), EVA y poliácido láctico (PLA))

En la etapa 3 se optimizarán las condiciones de fabricación de estos compuestos tanto en lo que hace referencia a las condiciones de procesado (temperatura, velocidad y tiempo de mezcla) como al tamaño de partícula más adecuado de las fibras. Para ello se prepararán materiales compuestos utilizando matrices de polipropileno (PP), polietileno de alta densidad (HDPE), y etilo acetato de vinilo (EVA) cargados con plumas estabilizadas de diferentes tamaños de partícula pre-establecidos.

La etapa 4 de la Tesis estudiará la influencia de la concentración de plumas en los materiales compuestos fabricados. Para ello, se caracterizarán los materiales compuestos obtenidos por medio de la determinación de sus propiedades físicas, mecánicas, morfológicas y estructurales.

Finalmente, en la etapa 5 se estudiará el comportamiento de los materiales compuestos obtenidos en condiciones de degradación y envejecimiento acelerado. Para ello se realizará una degradación natural exponiendo las muestras a la intemperie y otra degradación artificial utilizando una cámara de envejecimiento acelerado mediante radiación ultravioleta.

Los resultados de esta Tesis permitirán disponer de una especificación técnica de los nuevos materiales compuestos fabricados que puede ser utilizada para valorar posibles aplicaciones industriales en sectores concretos. Entre dichas aplicaciones, se podrían contemplar el desarrollo de productos para el sector de automoción (paneles, tableros de coches), el sector de la construcción (paneles aislantes acústicos y térmicos) y otros sectores industriales como por ejemplo el textil y el papelero.

Es importante señalar que la incorporación de estos residuos queratínicos biodegradables en matrices poliméricas conduce a priori a la obtención de materiales compuestos más respetuosos con el medioambiente reduciendo así el impacto ambiental

de las aplicaciones implementadas con estos materiales. La demostración de esta minimización de impacto ambiental, por ejemplo mediante métodos de análisis de ciclo de vida, requiere otro estudio complementario que queda fuera del alcance de la propuesta de esta Tesis.

1.5 Objetivos de la tesis

De acuerdo con las cinco etapas en las que se ha estructurado esta Tesis, los objetivos específicos del trabajo a desarrollar son:

- Objetivo 1. Estudio de pre-tratamientos físicos y/o químicos de estabilización y acondicionamiento del residuo:
 - Puesta a punto de los métodos de lavado y estabilización de las plumas.
 - Caracterización estructural de las plumas pretratadas.
 - Caracterización de la distribución de tamaños.
 - Clasificación de las plumas trituradas según el tamaño.

- Objetivo 2. Caracterización de propiedades del residuo estabilizado y matrices a utilizar.
 - Caracterización estructural de las plumas pretratadas y matrices a utilizar.
 - Caracterización térmica de las plumas y matrices.

- Objetivo 3. Optimizar la metodología y condiciones de fabricación para la obtención de materiales compuestos con las mejores propiedades físicas y mecánicas.
 - Estudiar el efecto de los parámetros que controlan el proceso de fabricación (mezcla y conformado) de los materiales compuestos en sus propiedades finales dependiendo del tipo de matriz y concentración de pluma incorporada. Los parámetros que se analizarán son: temperatura, tiempo y velocidad de mezcla.
 - Estudiar el efecto del tamaño de las plumas en las propiedades mecánicas, físicas y morfológicas de los materiales compuestos de matriz termoplástica.

- Objetivo 4. Caracterizar las propiedades de los materiales compuestos obtenidos en función de las características de las plumas (tamaño de las plumas) y del porcentaje de pluma incorporado.
 - Estudiar la influencia del tamaño de partícula de las plumas en los compuestos, mediante la caracterización mecánica, física, morfológica y estructural los diferentes materiales compuestos con la matrices poliméricas de PP, HDPE y EVA a las condiciones óptimas.

Estudiar la influencia de la concentración de la pluma corta (0 %, 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 25 %, 30 % y 35 %) en los materiales compuestos obtenidos con las matrices de PP, HDPE y PLA. Se estudiarán las propiedades mecánicas, físicas, morfológicas y estructurales de los materiales compuestos y, particularmente, en el caso particular del PLA se estudiará su biodegradabilidad.

- Objetivo 5. Caracterizar el comportamiento de los materiales compuestos en condiciones de degradación, y envejecimiento para establecer la viabilidad de uso en determinadas aplicaciones industriales.
 - Estudio del comportamiento al envejecimiento de los materiales compuestos mediante el control de las propiedades mecánicas (ensayos de tracción) físicas, morfológicas y estructurales de probetas envejecidas en cámara artificial ultravioleta a 15, 30, 60 y 120 días.
 - Estudio del comportamiento al intemperie de los mismos materiales estudiando las mismas las propiedades indicadas anteriormente durante 30, 60, 90, 180 días de exposición a la intemperie.

En resumen, los hitos principales de esta Tesis doctoral son:

- Establecer un método para el lavado y adecuación de las plumas que mantenga la integridad del residuo.
- Establecer las condiciones óptimas de procesado para la fabricación de los materiales compuestos con cada una de las matrices.
- Determinar las características técnicas de relevancia industrial de los materiales compuestos obtenidos: propiedades mecánicas, físicas, térmicas, morfológicas y estructurales.
- Establecer el comportamiento de los materiales compuestos en condiciones de envejecimiento y degradación.

1.6 Estructura de la Tesis

Esta memoria se ha estructurado en siete capítulos que se describen a continuación.

Capítulo 1. Es el capítulo actual, en el que se presenta el contexto de la investigación. Se establece el contexto de la Tesis en base a la problemática actual, y se recoge la motivación de la investigación. Además se hace una revisión bibliográfica de los antecedentes del uso de fibras naturales y plumas de aves para la obtención de materiales compuestos. Finalmente, se describen los objetivos que se deben cumplir en esa investigación.

Capítulo 2. Se presenta la justificación de la tesis y la problemática ambiental provocada por residuo de plumas de aves y su evolución a nivel nacional como europeo. Además se exponen las características de los materiales utilizados en esta tesis así

como las técnicas y los métodos de caracterización. Se exponen brevemente aspectos relacionados con la reutilización y reciclaje de estos residuos y se detallan las aportaciones que se pretenden conseguir con la investigación propuesta.

Capítulo 3. Se presenta la optimización de la metodología de fabricación de los materiales compuestos. Además se estudia el efecto del tamaño de partícula de las plumas sobre las propiedades mecánicas, físicas y morfológicas de los materiales compuestos obtenidos.

Capítulo 4. Se estudia la influencia de la concentración de plumas en las propiedades de los materiales compuestos obtenidos en las condiciones óptimas establecidas en el Capítulo 3.

Capítulo 5. Se estudia las propiedades mecánicas, físicas, morfológicas y de biodegradación de los materiales compuestos biodegradables obtenidos con plumas y Poli-ácido láctico (PLA).

Capítulo 6. Estudia el comportamiento de los materiales compuestos en condiciones de envejecimiento acelerado en cámara de Ultravioleta (Xenotest) y a la intemperie.

Capítulo 7. Finalmente, en el Capítulo 7 se exponen las conclusiones finales de la tesis y las futuras líneas de investigación.

Bibliografía:

- [1] X. Colom, J. Cañavate, F. Carrillo, J.I. Velasco , P. Pagès, R. Mujal, F. Nogués “Structural and mechanical studies on modiWed reused tyres composites” *European Polymer Journal* 42 (2006) 2369-2378.
- [2] X. Colom, F. Carrillo, J. Cañavate. “Composites reinforced with reused tyres: surface oxidant treatment to improve the interfacial compatibility” *Composites part A-applied science and manufacturing* 38 (2007) 44-50.
- [3] R.M. Rosas, M. Genesca, J. Orrit, A. Rahhali, X. Colom. “Dielectric, mechanical, and thermal characterization of high-density polyethylene composites with ground tire rubber” *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 25 (2011) 537-559.
- [4] J. Orrit, R. Mujal, F. Nogués and X. Colom. “Dielectric and Mechanical Characterization of PVC Composites with Ground Rubber Tire GTR” *Journal Applied Chemistry Theory* 66 (2009) 278–286.
- [5] X. Colom, J. Cañavate, F. Carrillo, M.J. Lis “Acoustic and mechanical properties of recycled polyvinyl chloride/ground tyre rubber composites” *Journal of Composite Materials* 48(9) (2014) 1061-1069
- [6] F. Carrillo, G. Martin, M. Lopez-Mesas, X. Colom and J. Canavate “High modulus regenerated cellulose fiber-reinforced cellulose acetate butyrate biocomposites” *Journal of Composite Materials* 45 (2010) 1733-1740.
- [7] K. Oksman, M. Skrifvars, J. F Selin, “Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites” *Composites Science and Technology* 63 (2003) 1317-1324.
- [8] M. S. Huda, L. T. Drzal, A. K. Mohanty, M. Misra “Chopped glass and recycled newspaper as reinforcement fibers in injection molded poly(lactic acid) (PLA) composites: a comparative study” *Composites Science and Technology* 66 (2006) 1813-1824.
- [9] M. S. Huda, L. T. Drzal, A. K. Mohanty, M. Misra, A. K. Williams, K. Mielewski “A study on biocomposites from recycled newspaper fiber and poly(lactic acid)”. *Industrial Eng Chem Res* 44 (2005) 5593-601.
- [10] S. A. Sayed, S. M. Saleh, E. E. Hasan, “Removal of some polluting metals from industrial water using chicken feathers”. *Desalination* 181 (2005) 243-255.
- [11] A. K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal “Sustainable biocomposites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world”. *Journal Polymer and the Environment* 10 (2002) 19-26.
- [12] J. Barone, W. Schmidt, C. Liebner “Compounding and molding of polyethylene composites reinforced with keratin feather fiber”. *Composites Sciences and Technology* 65(3-4) (2005) 683-92.
- [13] T. Bullions, R. Gillespie, O. Price, J. Brien, A. Loos “The effect of maleic anhydride modified polypropylene on the mechanical properties of feather fiber, kraft pulp, polypropylene composites”. *Journal Applied Polymers Science* 92 (2004) 3771-3783.
- [14] A. L. Martinez Hernandez, C. Velasco-Santos, M. delCaza , Victor M. Castano. “Dynamical mechanical and thermal analysis of polymeric composites reinforced with keratin biofibers from chicken feathers” *Composites: Part B* 38 (2007) 405–410.

- [15] Shah. Huda, and Yiqi Yang “Feather Fiber Reinforced Light-Weight Composites with Good Acoustic Properties” *Journal Polymer Environment* 17 (2009) 131–142.
- [16] D. N. Saheb and J. P. Jog “Natural fiber polymer composites: A review” *advances in Polymer Technology* 18 (1999) 351-363.
- [17] K. Okubo, T. Fujii, Y. Yamamoto “Development of bamboo-based polymer composites and their mechanical properties” *Composites Part A.* 35 (2004) 377-383.
- [18] D. Rouison, M. Sain, M. Couturier “Resin transfer molding of natural fiber reinforced composites: cure simulation” *Composites Science and Technology* 64 (2004) 629-644.
- [19] W. Liu, M. Misra, P. Askeland, L. T. Drzal, A. K. Mohanty, “Green composites from soy based plastic and pineapple leaf fiber: fabrication and properties evaluation” *Polymer* 46 (2005) 2710-2721.
- [20] H. Demir, U. Atikler, D. Balkose, F. Tihminlioglu “ The effect of Fibre surface treatments on the tensile and water sorption proprieties of polypropylene-luffa fibre composites” *composites Parte A* 37 (2006) 447-456.
- [21] Gasan and Bledzki “The influence of fiber-surface treatment on teh mechanical properties of jute-polipropilene composites” *Composites Parte A* 28 (1997) 1001-1005.
- [22] F. Carrillo. F, X. Colom, X. Canavate “Properties of Regenerated Cellulose Lyocell Fiber-Reinforced Composites” *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 29 (2010) 359-371.
- [23] X. Colom, F. Carrasco, P. Pages, J. Canavate. “Effects of different treatments on the interface of HDPE/lignocellulosic fiber composites” *Composites Science and Technology* 63 (2003) 161-169.
- [24] D. Balköse, H. Baltacioğlu “Adsorption of heavy metal cations from aqueous solutions by wool fibers” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 54 (1992) 393-397.
- [25] Mingjiang Zhan, and R. P. Wool “Mechanical Properties of Chicken Feather Fibers” *Polymer Composites* (2011) 937-944.
- [26] M. Paniagua, A. Ossa, G. Ruiz “Adhesion characteristics between keratin fibers and unsaturated polyester” *Journal Fac. Ing. Univ. Antioquia* 46 (2008) 15-23.
- [27] A. A. Onifade, N. A. Al-Sane, A. A. Al-Musallam & S. Al-Zarban S.A Review “Potentials for biotechnological Aplications of Keratin-degrading microorganisms and their enzymes for nutritional improvement of feathers as livestock feed resources” *Bioresource Technology* 66 (1998) 1-11.
- [28] X. Wang and C. M. Parsons “Effect of Processing Systems on Protein Quality of Feather Meals and Hog Hair Meals” *Poultry Science* 76 (1997) 491-496.
- [29] E. Winandy, H. Muehl, A. Glaeser, W. Schmidt “Chicken Feather Fiber as an Additive in MDF Composites” *Journal of Natural Fibers* 4 (2007) 35-47.
- [30] J. R. Barone “Polyethylene/keratin fiber composites with varying polyethylene crystallinity”. *Composites: Part A* 36 (2005) 1518-1524.
- [31] Narendra Reddy & Yiqi Yang “Light-Weight Polypropylene Composites Reinforced with Whole Chicken Feathers” *Journal of Applied Polymer Science* 116 (2010) 3668-3675.

- [32] Shah Huda and Yiqi Yang “Composites from ground chicken quill and polypropylene” *Composites Science and Technology* 68 (2008) 790-798.
- [33] E. Alexandra Ossa, Felipa Cano, Juliana Aragon, Carolina. Montoya, “Comparative study of the mechanical properties of glass and keratin fibers”. *Scientia et Technica*, 36 (2007) 407-412.
- [34] A.L. Martinez Hernandez, C. Velasco-Santos, M. deIcaza, Victor M. Castano. “Dynamical mechanical and thermal analysis of polymeric composites reinforced with keratin biofibers from chicken feathers” *Composites: Part B* 38 (2007) 405–410.
- [35] A. L. Martínez, C. Velasco, M. de Icazaa, V. M. Castaño. “Mechanical properties evaluation of new composites with protein biofibers reinforcing poly(methyl methacrylate)” *Polymer* 46 (2005) 8233-8238.
- [36] J. R. Barone, W. F. Schmidt. “Polyethylene reinforced with keratin fibers obtained from chicken feathers” *Composites Science and Technology* 65 (2005) 173-181.
- [37] Sha Cheng, Kin Lau, Tao Liu, Yong Zhao, Pou Lam, Yansheng Yin, “Mechanical and thermal properties of chicken feather fiber/PLA green composites” *Composites: Part B* 40 (2009) 650-654.
- [38] Plast 21, Desarrollo de nuevos composites plásticos reforzados con plumas de pollo. *Plast 21: La revista de los plásticos y cultura*, ISSN 1131-7515, N°145-146 (2005) 54-59.
- [39] Monroy Figueroa “Inmovilización de Fibra de Pluma de Pollo en Silica Gel para la Adsorción de Metales Pesados en Agua” *Conciencia Tecnológica* No. 33, (2007).
- [40] V. Saucedo, A. L. Martínez-Hernández, C. Velasco, V. M. Castaño and G. Martínez. “Desarrollo y caracterización microestructural de membranas híbridas polímero-queratina para la remoción de Cromo (VI)” *e-polymer* (2009) 191-198.
- [41] S. M. Martelli, G. Moore, S. Silva, C. Gandolfo, J. Borges. “Influence of plasticizers on the water sorption isotherms and water vapor permeability of chicken feather keratin films” *LWT - Food Science and Technology* 39 (2006) 292-301.

Capítulo 2.
Fundamentos teóricos

2.1 Los materiales compuestos

El término material compuesto engloba de un modo general a una gran variedad de materiales pero que se caracterizan principalmente por tres aspectos esenciales [1]:

- En primer lugar, debe tratarse de un material fabricado artificialmente, con intención expresa de combinar varias fases para obtener un material con nuevas propiedades.
- En segundo lugar, los constituyentes deben tener propiedades claramente distintas, y estar distribuidos de tal modo que exista una separación definida.
- En tercer lugar, los constituyentes deben encontrarse en una proporción significativa.

Por lo tanto, un material compuesto es un sistema integrado por una mezcla o combinación de dos o más micro o macroconstituyentes que difieren en forma y composición química y que son esencialmente insolubles entre sí [2]. Es importante destacar las diferencias de escala referentes a la nanoestructura ($10^{-2} \mu\text{m} - 10^8 \mu\text{m}$), microestructura ($10^{-7} \mu\text{m} - 10^{-4} \mu\text{m}$) y macroestructura ($>10^{-3} \mu\text{m} - 10^3 \mu\text{m}$). La mayor parte de los materiales compuestos están formados por dos o más fases, una matriz continua que rodea a las demás fases que se denominan fases dispersas y que se clasifican en función de su microestructura o geometría. La microestructura de la fase dispersa incluye la forma, tamaño, distribución y orientación de las partículas. Es importante destacar que cuando se expresan las proporciones de los componentes (matriz y constituyentes dispersos) hay que distinguir claramente entre relaciones en masa (% m/m) o en volumen (% v/v) ya que la densidad (g/cm^3) de cada una de estas fases puede ser muy diferente. Por esto, concentraciones de material fibroso dispersado en una matriz del 50 % v/v puede equivaler a una concentración muy diferente en % m/m.

Basados en el criterio de la naturaleza de la microestructura de la fase dispersa, para la clasificación de los materiales compuestos se pueden establecer tres grupos (Figura 2.1):

- Compuestos reforzados con partículas.
- Compuestos reforzados con fibras.
- Compuestos estructurales.

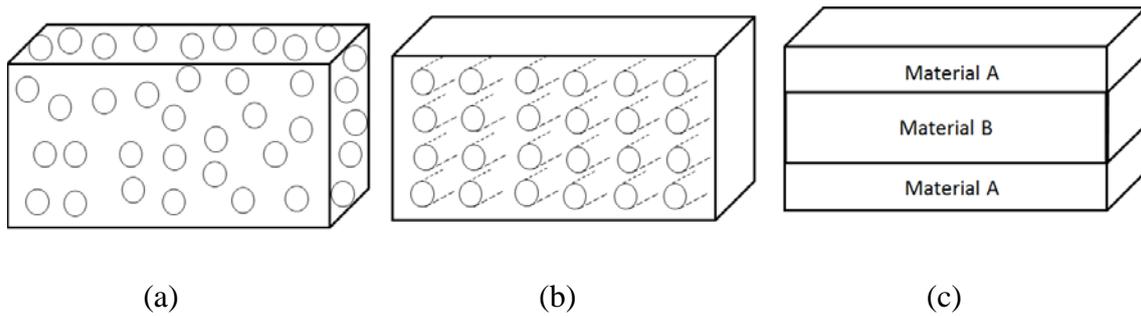


Figura 2.1. Tipos de Materiales compuestos. (a) Con partículas, (b) Con fibras, (c) Laminar [Referencia del libro de la figura]

Por otra parte, los materiales compuestos también pueden clasificarse en función de la naturaleza de la matriz:

- Compuestos de matriz metálica (CMM).
- Compuestos de matriz cerámica (CMC).
- Compuestos de matriz polimérica (CMP).

Los CMP, principalmente cuando están reforzados con fibras, son los de mayor importancia tecnológica (Tabla 2.1). En comparación con los materiales termoplásticos sin reforzar, los reforzados ofrecen las siguientes ventajas:

- Mejores propiedades mecánicas, mayor resistencia a tracción, compresión, flexión y cizalladora.
- Mayores temperaturas de deformación por calor.
- Excelente resistencia al impacto a baja temperatura.
- Buena estabilidad dimensional y pequeña expansión térmica.
- Baja contracción por el moldeo.

Tabla 2.1. Clasificación de los materiales compuestos en función del tipo de matriz [3].

		Reforzo		
		Polimérica	Metálica	Cerámica
Matriz	Polimérica	90% producción mundial	Neumáticos	90% producción mundial
	metálica	-	Acero, bimetálicos	8% producción mundial
	Cerámica	-	Hormigón armado	2% producción mundial

Para el caso de CMP de fibra corta, las aproximaciones micromecánicas utilizadas comúnmente para la predicción de propiedades elásticas, asumiendo el cumplimiento de “la regla de las mezclas”, permiten estimar la resistencia final y el módulo elástico de los materiales reforzados mediante la aplicación de las ecuaciones Ec.2.1 y Ec.2.2.

$$\sigma_c = kV_f\sigma_f + V_m\sigma_m \quad \text{Ec.2.1}$$

$$\frac{1}{E} = \frac{V_m}{E_m} + \frac{V_f}{E_f} \quad \text{Ec.2.2}$$

Donde σ_c , σ_f , σ_m representan la resistencia a tracción del material compuesto, de la fibra y de la matriz polimérica, respectivamente, E_m , E_f : Módulo de la elasticidad de la fibra y de la matriz, V_f y V_m representan la fracción en volumen de las fibras y de la matriz, respectivamente y k es un término denominado “factor de eficiencia del esfuerzo” que es función de la adhesión de la interfase fibra-matriz.

En los últimos años ha habido un crecimiento rápido en la utilización de los materiales compuestos, los cuales han ido reemplazando otros materiales en especial a los metales (Figura 2.2).

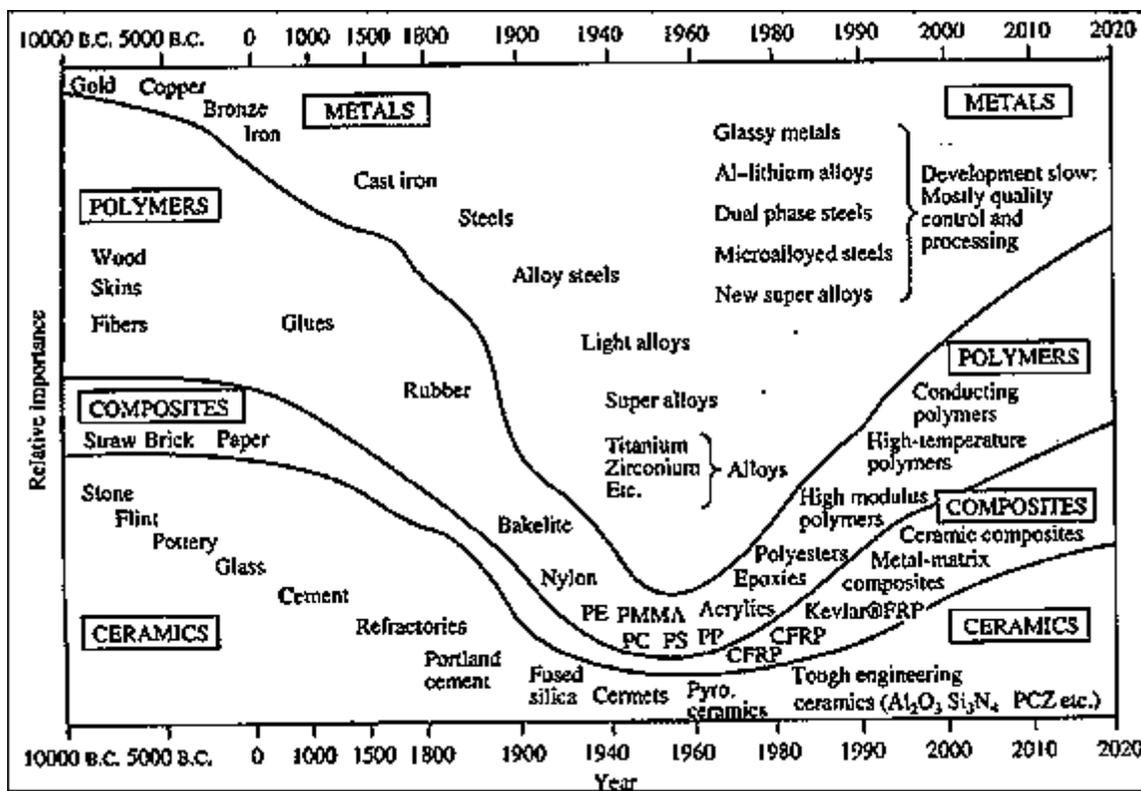


Figura 2.2. Importancia de los materiales compuestos a través del tiempo [2]

2.1.1 La matriz polimérica

Los materiales compuestos de mayor producción son los de matriz polimérica (Tabla 2.1), generalmente reforzados con componentes de origen sintético o natural. A diferencia de otros materiales (p.e. metálicos) las matrices polimérica se caracterizan por tener una baja densidad y consecuentemente permiten obtener materiales compuestos más ligeros. El objetivo de la matriz es proteger el relleno o refuerzo y, además, transferirle las tensiones externas a las que se vea 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.

Las matrices poliméricas, en general, son compuestos orgánicos de elevado peso molecular, producto de reacciones de polimerización por adición o condensación de diferentes compuestos de base. Los compuestos poliméricos son macromoléculas constituidas por la unión repetida de muchas unidades pequeñas (monómeros) a través de enlaces covalentes. La unidad estructural que se repite a lo largo de la cadena polimérica se denomina unidad repetitiva y el número de unidades determina su peso molecular que puede alcanzar varios cientos de unidades de longitud. Cuando el peso molecular aumenta, generalmente las propiedades mecánicas (como la tensión máxima a la tracción y tenacidad) mejoran [4]. Sin embargo, el aumento de las propiedades mecánicas es menos acusado cuanto mayor es el peso molecular, y además la facilidad de procesar un polímero disminuye rápidamente debido a que el punto de fusión y la viscosidad de éste aumentan.

Los matrices poliméricas, a diferencia de los materiales metálicos, suelen ser amorfas, aunque, en algunas ocasiones, pueden presentarse parcialmente cristalizadas. La microestructura y el grado de interacción entre las macromoléculas del polímero determinan sus propiedades macroscópicas, pudiendo destacarse tres tipos según se comporten como termoplásticos, termoestables o elastómeros (Figura 2.3).

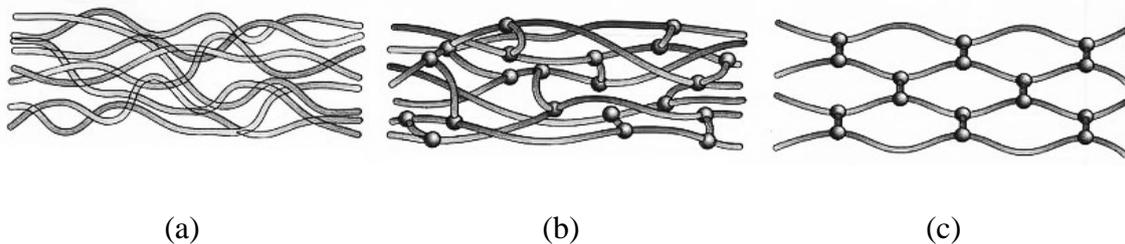


Figura 2.3. (a) Termoplásticos (b) Termoestables (c) Elastómeros [1]

De entre los tres tipos de polímeros, los termoplásticos (p.e. polietileno [PE], polipropileno [PP], poliestireno [PS], policloruro de vinilo [PVC]) representan el 70% del consumo total de materiales plásticos. Es destacable que el uso de los termoplásticos está muy extendido en aplicaciones de bajo coste y en las que las exigencias de resistencia no sean críticas (Tabla 2.2).

Tabla 2.2. Propiedades y aplicaciones de termoplásticos.

Polímero	Estructura	Mod de Young (MPa)	Alarg. (%)	Mód de elasticidad (GPa)	Densidad (g/cm ³)	Aplicaciones
Polietileno (PE) Baja y Alta densidad		8-21 21-38	50-800 15-600	0,1-0,28 0,4-1,20	0,92 0,96	Embalaje, aislantes eléctricos, artículos del hogar, botellas
Policloruro de vinilo (PVC)		34-62	2-100	2,1-4,10	1,40	Tuberías, válvulas, aislantes eléctricos, revestimientos de automóviles
Polipropileno (PP)		28-41	10-700	1,1-1,5	0,90	Tanques, embalaje, fibras para ropa y sobrevolturas
Poliestireno (PS)		22-55	1-60	2,6-3,1	1,06	Embalaje, espumas aislantes, revestimientos de automóviles, electrodomésticos y utensilios de cocina
Etileno Vinil Acetato (EVA)		22-26	320-640	0,4-0,55	0,937	Calzado, Juguetes, Adhesivos, Colchonetas, Artículos para el hogar, Jardines de infantes.
Polimetilmetacrilato (PMMA)		41-82	2-5	2,4-3,1	1,22	Acristalamiento de vehículos, lentes de contacto, iluminación exterior, señales publicitarias, pantallas de seguridad, gafas protectoras.
Poliamida (PA) (Nylon)		76-83	60-300	2,8-3,4	1,14	Cojinetes, engranajes, fibras, textil, componentes de automóviles y componentes eléctricos.
Polietilen tereftalato, poliéster (PET)		55-72	50-300	2,8-4,1	1,36	Fibras, películas fotográficas, cintas audio, recipientes para bebidas y comidas precocinadas.
Policarbonato (PC)		62-76	110-130	2,1-2,8	1,2	Componentes y herramientas eléctricas domésticas, lentes, material antivandálico.
Poliimidas (PI)		76-117	8-10	2,1	1,39	Adhesivos, circuitos impresos, fibras para equipos aeroespaciales.

2.1.2 Las fibras como refuerzo en materiales compuestos

Se conoce con el nombre genérico de fibras a un amplio conjunto de materiales (de origen orgánico, vegetal o animal, mineral o sintético) que tienen en común la característica de poseer un alto valor de la relación longitud/diámetro (L/d) [5]. Los materiales fibrosos se han clasificado tradicionalmente en dos grandes grupos (Figura 2.3) [6]:

- Fibras naturales de origen vegetal, animal o mineral.
- Fibras químicas que pueden ser artificiales o sintéticas.

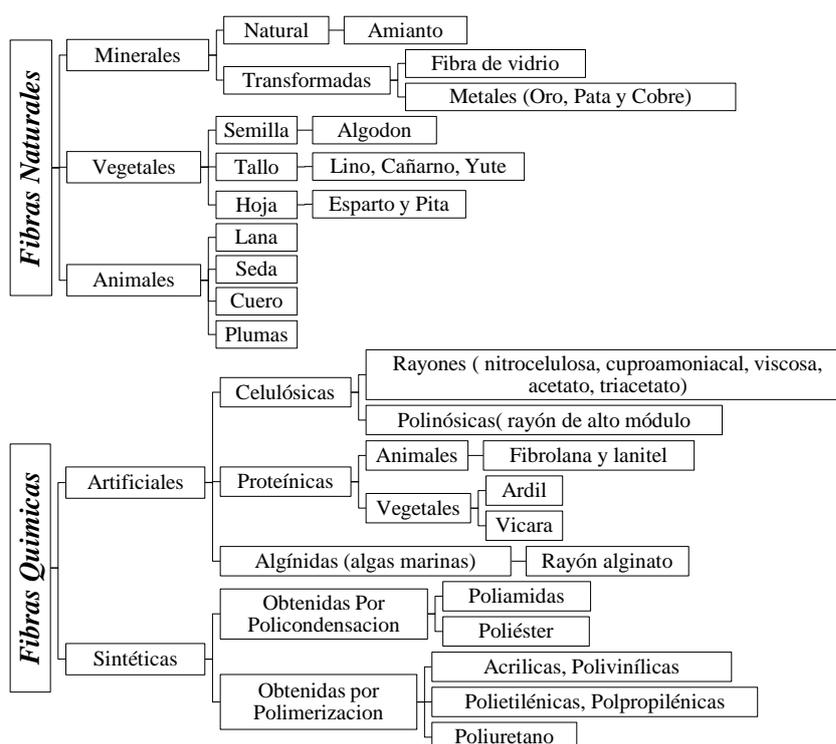


Figura 2.4. Clasificación de los distintos tipos de fibras.

Estas fibras han sido utilizadas ampliamente como materia prima para la elaboración de numerosos productos industriales [7-8], como telas, papel, artesanías, entre otros, de acuerdo con las posibilidades que ofrecen sus propiedades específicas según su origen. Por ejemplo, para aplicaciones en productos textiles las propiedades básicas que deben controlarse son las que se muestran en la Tabla 2.3, y en general es deseable que la fibra se caracterice por [9]:

- Alto punto de fusión, que la haga apta a tratamientos térmicos, ya sean de tintura o planchado.
- Suficiente resistencia y elasticidad.
- Tintabilidad, es decir, para que se le pueda aplicar color de forma permanente.
- Hidrofilidad moderada, para que sea confortable al contacto con la piel.

Tabla 2.3. Clasificación de las propiedades de fibras textiles.

Propiedades	Características
<i>Geométricas</i>	<ul style="list-style-type: none"> — Longitud: valor medio y su variabilidad — Finura: valor medio y su variabilidad — Rizado: frecuencia, forma y amplitud — Forma de la sección transversal
<i>Físicas</i>	<ul style="list-style-type: none"> — Propiedades ópticas: brillo y color — Propiedades térmicas: acción al calor, tratamientos térmicos, comportamiento al fuego — Propiedades eléctricas — Propiedades Superficiales: comportamiento a la fricción (pilling y abrasión) — Propiedades Mecánicas: comportamiento a tracción, a torsión y a flexión
<i>Sorción</i>	<ul style="list-style-type: none"> — Humedad y agua — Disolventes orgánicos: hinchamiento, disolución — Colorantes: propiedades tintóreas
<i>Químicas</i>	<ul style="list-style-type: none"> — Resistencia a tratamientos ácidos, álcalis — Acción de la intemperie: luz solar — Acción de insectos y microorganismos

Por otra parte, las propiedades de las fibras más apreciadas cuando se utilizan para el desarrollo de productos industriales más técnicos son [10]:

- Resistencia a la tracción y a la fatiga.
- Resistencia a diferentes agentes químicos.
- Durabilidad al uso y mantenimiento.
- Protección frente a agentes externos.

Aunque se han realizado numerosos esfuerzos para el desarrollo de productos basados en fibras naturales (vegetales, animales o minerales), todavía hoy las fibras de mayor aplicación industrial son sintéticas. Entre éstas últimas, pueden destacarse, por su mayor aplicación industrial, las fibras de carbono, de vidrio, de polipropileno y de acero. En las últimas décadas, el refuerzo de concreto con fibras de acero le han permitido al concreto, un material frágil, aumentar su capacidad para trabajar en condición de tracción, aumentado a su vez su tenacidad, convirtiéndolo en un material cuasi-frágil, con mayor resistencia a esfuerzos de corte, flexión y tracción [11-12]. Así mismo, las fibras sintéticas de carbono y de vidrio están siendo ampliamente utilizadas para el refuerzo de matrices poliméricas con el fin de mejorar determinadas propiedades y desarrollar nuevos materiales compuestos [13-14].

2.1.3 La importancia actual de las fibras naturales

Las fibras naturales son estructuras filamentosas de origen vegetal, animal o mineral [15]. Por su disponibilidad y características físicas y químicas tienen aplicaciones muy diversas (Tabla 2.4). Desde tiempos ancestrales, las fibras naturales se han venido utilizando en una gran variedad de aplicaciones artesanales e industriales [16]. Estas han sido utilizadas en la fabricación de hilos, textiles, cuerdas, bramantes, redes de pesca, productos de papel, embalajes, materiales para la construcción y geotextiles. Actualmente, las fibras naturales se han convertido en material de estudio y el interés por su aprovechamiento ha adquirido gran importancia como consecuencia de la crisis del petróleo que ha motivado nuevas reglamentaciones ambientales y un mayor interés por el desarrollo de productos más sostenible [17].

En general, las fibras naturales cuentan con una serie de propiedades que para determinadas aplicaciones pueden ser una buena alternativa como refuerzo de materiales compuestos de matriz polimérica. Concretamente, estas fibras se caracterizan y destacan frente a los refuerzos convencionales por [18]:

- Ser un recurso renovable y biodegradable, por lo tanto su impacto ambiental es bajo.
- Tener un coste considerablemente bajo comparado con otras fibras de ingeniería como el Kevlar o la fibra de vidrio.
- Presentar una baja densidad.
- Desempeñar un buen comportamiento como aislante térmico y acústico.
- Presentar unas buenas propiedades específicas de resistencia a la tensión.

Entre las diferentes fibras naturales, las fibras vegetales de constitución celulósica, como por ejemplo, el algodón, el lino, el cáñamo, fibras procedentes del reciclado de la madera o del papel o incluso subproductos procedentes de cultivos agrícolas, han sido las más utilizadas como refuerzos en materiales compuestos de matriz polimérica [19]. Es importante destacar que la matriz polimérica puede ser de origen no renovable o renovable (aceites vegetales o almidones [20]) y, por lo tanto, en este último caso la combinación con fibras naturales permitiría el desarrollo de materiales compuestos más respetuosos con el medioambiente ya que serían completamente biodegradables [21].

Tabla 2.4. Clasificación y características de las fibras naturales

Características de las fibras naturales				
Animal	De glándulas Sedosas	Seda	Un filamento de seda es un hilo continuo de gran fuerza tensora, mide entre 500-1500 m de longitud, con un diámetro de 10 a 13 micras. En la seda tejida, la estructura triangular de la fibra actúa como un prisma que refracta la luz, dando al paño de seda su altamente estimado "brillo natural". Tiene buena absorción, baja conductividad y tiñe fácilmente.	
	De folículo piloso	Lana	Pura lana virgen	La lana tiene un ondulado natural y patrones de escala que la hacen fácil de hilar. Las telas hechas de lana tienen mayor grosor que otros textiles, proveen mejor aislamiento y son resilientes, elásticas y durables. El diámetro de la fibra está entre las 16 micras en la lana superfina del merino (similar a la cachemira) a más de 40 micras en lanas de pelos bastos.
			Rica lana virgen	
			Lana regenerada	
			Lana peinada	
			Lana cardada	
		Queratina	Plumas de aves	La queratina es una proteína, constituye la parte de las capas más externas de la epidermis de los vertebrados y de sus derivados, como plumas, pelos, cuernos, uñas, pezuñas. La fibra de queratina es insoluble y tiene unas buenas propiedades mecánicas, se utiliza en diferentes aplicaciones cosméticas y biomédicas. Productos para la alimentación de animales. También como refuerzo en adhesivos y productos de textura no tejida.
			Pelos	
			Uñas	
			Cuernos	
		Pelo	Alpaca	La fibra de alpaca es parcialmente hueca, de 20 a 70 micras en diámetro y viene en 22 colores naturales. Es ligera, más fuerte que la lana de oveja y provee excelente aislamiento. Las alpacas Huacayo producen fibras suaves, densas y cortas, mientras que el vellón de la rara suri es brillante, sedoso y liso. La alpaca se mezcla bien con la lana, el mohair y la seda.
			Angora	El sedoso pelo blanco del angora es una fibra hueca clasificada como lana. Con un diámetro de 14 a 16 micras, es una de las fibras animales más sedosas.
			Camello	La fina fibra que cae de un camello Bactriano, tiene un promedio de cerca de 20 micras de diámetro y su longitud varía de 2.5 a 12.5 cm. El pelo de la cría de camello, el cual puede medir tan poco como 16 micras (a la par con la fina cachemira), es el más suave y más valioso. Por su calidad y escasez, el pelo de camello se utiliza en textiles de lujo.
			Cachemira	Tiene un rizado natural, que permite que sea hilada en finos tejidos ligeros. La cachemira tiene pequeños espacios de aire entre las fibras, lo que la hace cálida y liviana, mientras que las células delgadas de la cutícula superficial la hacen más lisa y brillante.
			Yak	El diámetro del yak está entre las 23 micras en la primera esquila hasta las 38 micras en los animales más viejos. Luminosa y aislante, su fuerza de tensión es significativamente más alta que aquella de la lana de merino.
		Vegetal	De semilla	Algodón
	De tallo		Lino	Como el algodón, la fibra de lino es un polímero de celulosa, pero su estructura es más cristalina haciéndola más fuerte, rizada y rígida para manejar, y más fácilmente arrugable. El rango de las fibras de lino en longitud es de hasta 90 cm y de un promedio de 12 a 16 micras de diámetro.
Cáñamo			Largas, fuertes y durables, las fibras de cáñamo son cerca del 70% de celulosa y contienen bajos niveles de lignina (alrededor de 8 a 10%). El diámetro de la fibra está entre 16 y 50 micras.	
Yute			Llamada la "fibra dorada", el yute es largo, suave y brillante, con una longitud de 1 a 4 metros y un diámetro de entre 17 a 20 micras. Es una de las fibras naturales vegetales más fuertes y sólo está en segundo lugar con el algodón en términos de cantidad de producción.	
Ramio			La fibra de ramio es blanca con un brillo sedoso, similar al lino en absorción y densidad, pero más basta (25 a 30 micras). Una de las fibras naturales más fuertes, tiene baja elasticidad y tiñe fácilmente. Las virutas de ramio están cerca de los 190 centímetros de longitud, con células individuales tan largas como de 40 centímetros.	
De hoja	Abacá		Abacá es una fibra de hoja, compuesta por células largas y delgadas que forman parte de la estructura de soporte de la hoja. El contenido de lignina está por encima del 15%. El abacá es valorado por su gran resistencia mecánica, flotabilidad, resistencia al daño por agua salada, y por el largo de su fibra (más de 3 metros).	
	Sisal		Brillante y de un blanco cremoso, la fibra de sisal mide cerca de 1 metro de longitud, con un diámetro de 200 a 400 micras. Es una fibra basta, dura e inadecuada para textiles o telas. Pero es fuerte, durable y extensible. No absorbe humedad fácilmente, resiste el deterioro del agua salada, y tiene una textura superficial fina que acepta una amplia gama de teñidos.	
Mineral	Asbesto o Amianto	El asbesto o amianto está compuesto principalmente de silicato de magnesio. Varían en longitud y pueden estar alargadas como bastones o curvadas como uñas. Es mala conductora del calor, insoluble en la mayoría de los ácidos y su estructura fibrosa permite usarla en empaquetaduras a prueba de fuego, siendo muy difícil de hilar debido a la gran fragilidad de las fibras"		

2.1.4 Los materiales compuestos reforzados con fibra natural

El estudio de fibras naturales como refuerzo en materiales compuestos se ha desarrollado exitosamente durante las últimas décadas. El interés en su uso radica principalmente en sus ventajas de bajo coste, ligereza y menor impacto ambiental de los productos fabricados [22]. Las diferentes investigaciones han resaltado principalmente las posibilidades de las fibras vegetales de celulosa como material de refuerzo para materiales compuestos [23]. No obstante, las fibras de origen animal son también una gran área de oportunidad [24]. Ejemplo de ello son las biofibras de queratina obtenidas a partir de plumas de ave de corral que se han estudiado recientemente [25-26].

Los materiales compuestos de fibras naturales se están convirtiendo en alternativas realistas a algunos materiales compuestos reforzados con fibras convencionales en determinadas aplicaciones [27]. Los compuestos de fibra natural como cáñamo/resina epoxi, lino/polipropileno (PP) y fibra de caña/PP son particularmente atractivos en el sector de la automoción debido a su menor coste y densidad. Las fibras de vidrio utilizadas para los compuestos tienen una densidad de 2,6 g/cm³. En comparación, las fibras de lino, por ejemplo, tienen una densidad de 1,5 g/cm³.

Por otra parte, aunque las fibras naturales han sido tradicionalmente utilizadas para rellenar y reforzar matrices termoestables, actualmente los materiales termoplásticos reforzados con fibra natural, especialmente composites de polipropileno, han atraído una gran atención debido a su ventaja de reciclado [28].

Los compuestos reforzados con fibras naturales [29] destacan por las siguientes ventajas frente a los materiales compuestos convencionales:

- Es inalterable a la corrosión en ambientes ácidos o salinos. Es especialmente recomendable su instalación en depuradoras de aguas residuales, plantas químicas, puertos y paseos marítimos.
- Son hasta 4 veces más ligeros que los perfiles de acero convencional.
- Aislante desde el punto de vista térmico, eléctrico y acústico.
- Alta resistencia al impacto y la fatiga.
- Material homogéneo y poco poroso.
- Coeficiente de dilatación inferior al de los perfiles metálicos.
- Alta resistente al fuego.
- Rápido mecanizado.
- Fácil manipulación.
- Mantenimiento nulo.
- Excelente acabado superficial.
- Gran variabilidad de formas y colores.
- Menor densidad, reducción significativa en el peso.
- Menos abrasión [30] (cuidado de herramientas de moldear)

- Buena insonorización y aislamiento térmico
- Aspectos ecológicos

Sin embargo, el uso de fibras naturales en materiales compuestos también presenta ciertos inconvenientes [31-32]:

- Baja estabilidad dimensional.
- Absorción de agua.
- Baja resistencia térmica.
- Calidad variable.
- Baja adhesión a refuerzo-matriz.

Finalmente, es relevante destacar que los materiales compuestos de fibra natural ofrecen ventajas medioambientales como, por ejemplo, una menor dependencia de las fuentes de energía y materiales no renovables, una reducción de las emisiones contaminantes y de las emisiones de gases de efecto invernadero y una mayor facilidad para el tratamiento del material al final de su vida útil dada su mayor biodegradabilidad. En este sentido, la evaluación de impacto ambiental de los nuevos materiales obtenidos será un elemento crucial para demostrar objetivamente las ventajas medioambientales de la utilización de dichos materiales [33].

2.2 Materiales compuestos y su problemática ambiental

Durante estos últimos años, los materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibras sintéticas (MCPFS) han adquirido una importancia significativa en numerosas áreas industriales debido a sus excelentes propiedades específicas y su menor coste comparativamente con los materiales utilizados tradicionalmente [34]. Consecuentemente, se han desarrollado numerosas aplicaciones con el objetivo de reemplazar los materiales tradicionales por estos materiales compuestos poliméricos. No obstante, actualmente el uso de polímeros sintéticos procedentes de fuentes no renovables está siendo considerado de una forma más crítica ya que su acumulación después de su uso supone un serio problema medioambiental puesto que los polímeros sintéticos no se degradan en tiempos razonables y sus procesos de fabricación involucran fuente no renovables y un gran consumo de energía [35].

Los MCPFS más utilizados para aplicaciones industriales utilizan polímeros termoestables (epoxi o de poliéster, por ejemplo) o termoplásticos (por ejemplo, polipropileno, polietileno,..) y fibras de refuerzo sintéticas como la fibra de vidrio, de carbono o kevlar [33-36]. Entre los diferentes refuerzos utilizados. La combinación de estas matrices y refuerzos ha dado lugar a unos materiales versátiles, con excelentes prestaciones técnicas y que pueden fabricarse con un coste razonable. Sin embargo, los MCPFS no son reciclables o requieren costosos métodos de reciclado. Consecuentemente, una vez agotada la vida útil del material, la eliminación del residuo

requiere en la mayoría de las ocasiones el tratamiento por incineración, con el inevitable impacto ambiental que se traduce en fenómenos no deseados tales como el calentamiento global y la lluvia ácida. Por este motivo, el uso de los MCPFS está siendo cada vez más restringido por las organizaciones gubernamentales, fomentándose, al mismo tiempo, el desarrollo de materiales alternativos más sostenibles. En este sentido, es destacable la legislación que fue desarrollada en 2001 en la Unión Europea que prohíbe el vertido de materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio. Así, actualmente la eliminación de estos materiales ha quedado restringida a su incineración y recuperación energética, tratamiento que presenta numerosas limitaciones debido a las altas temperaturas que tienen que alcanzarse para la incineración de la fibra de vidrio [37].

Con objeto de superar los inconvenientes derivados del uso de MCPFS y motivados por la necesidad que existe actualmente de explotar nuevas vías para el desarrollo de nuevos materiales más respetuosos con el medio ambiente, durante los últimos años se han multiplicado las propuestas basadas en el desarrollo y fabricación de materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibras naturales [38-39]. En particular, el uso de fibras celulósicas para la obtención de materiales compuestos se ha extendido ampliamente [40-41], especialmente en combinación con matrices termoplásticas [42-43]. Estos materiales se han presentado como una alternativa, técnica y económicamente viable, en numerosas aplicaciones en sectores como, por ejemplo, los de construcción (paneles aislantes térmicos y/o acústicos) y automoción [44-45]. Además, la incorporación de fibras naturales presenta ciertas ventajas desde el punto de vista ambiental ya que estos materiales pueden ser más fácilmente tratados para su reutilización o incineración [46].

Sin embargo, aun teniendo en cuenta estas ventajas, el uso de refuerzos de origen natural presentan ciertas desventajas que dan lugar a unas propiedades finales del material insatisfactorias que ha limitado su uso en aplicaciones de ingeniería:

- Alta absorción de agua y, por lo tanto, moderada estabilidad dimensional.
- Pobre dispersión de las fibras en la matriz.
- Baja compatibilidad entre los componentes fibra-matriz.
- Temperatura de degradación de las fibras baja.

Con objeto de superar las mencionadas limitaciones, numerosos esfuerzos se han centrado en la búsqueda de soluciones para mejorar dispersión de las fibras y su compatibilidad con la matriz polimérica [47]. En este sentido, las principales soluciones se han centrado en la modificación físico-química de la superficie de las fibras y/o de las matrices utilizadas mediante el uso, por ejemplo, de agentes de acoplamiento [48].

A parte de la utilización de fibras vegetales en materiales compuestos, algunos investigadores han estudiado la fabricación, caracterización y las propiedades de materiales reforzados con fibras de origen animal, como por ejemplo, los materiales fibrosos queratínicos de plumas de aves. Las plumas de aves se caracterizan por sus buenas propiedades mecánicas específicas, su baja densidad [49-50], mínima abrasión sobre los equipos de procesamiento, ausencia de riesgos para la salud durante su manipulación, biodegradabilidad y por su bajo coste.

En este sentido, el objetivo del presente trabajo es potenciar la revalorización de los residuos de plumas de pollo para la obtención de materiales compuestos de matriz polimérica. Este objetivo está en sintonía con las directrices marcadas por la Unión Europea que tratan de impulsar la minimización de los residuos plásticos generados en la actualidad a través de la reutilización de los residuos de producción y transformación de productos plásticos[51]. En este sentido, es importante destacar que la sustitución de parte de la matriz polimérica por un residuo de origen natural tal y como se plantea en esta Tesis, puede suponer, ya en origen, una reducción en la generación de residuos plásticos, a la vez que una reducción de costes, dado el bajo precio de los residuos de pluma de pollo utilizados.

2.3 Residuos de plumas de pollo para la preparación de materiales compuestos poliméricos.

2.3.1 Las plumas como residuo a nivel mundial, europeo y nacional.

El sector de la carne de aves incluye la carne procedente de diferentes especies domésticas, como pollos, pavos, ocas, patos y pintadas. La producción mundial de carne de aves ha experimentado una evolución creciente llegando a representar el 34,3 % del total de la carne consumida [51]. La producción de carne de pollo representa alrededor de 88% de la producción mundial de carne de aves. La producción mundial de carne de pollo ha superado las 93 millones de toneladas en 2013, sólo el continente americano produjo 41,2 millones de toneladas en el año 2013 y se estima que la producción de carne de aves a nivel mundial se acerque a las 106 millones de toneladas en 2014.

Tabla 2.5. Producción mundial de carne de ave por continentes en millones de toneladas (MT)

Fuente: OECD-FAO [52].

<i>Región</i>	<i>2000</i>	<i>2005</i>	<i>2007</i>	<i>2008</i>	<i>2009</i>	<i>2010</i>	<i>2011</i>	<i>2012</i>	<i>2013</i>
<i>África</i>	2,80	3,40	3,70	4,00	4,20	4,40	4,60	4,70	4,80
<i>América</i>	27,20	32,70	35,30	37,40	36,70	38,40	39,20	41,20	41,90
<i>Asia</i>	18,70	22,50	24,90	26,40	27,20	28,60	29,90	30,70	31,20
<i>Europa</i>	9,40	10,70	11,70	12,10	13,40	13,80	14,20	15,20	15,50
<i>Oceanía</i>	0,70	0,90	1,00	1,00	1,00	1,10	1,30	1,30	1,40
<i>Mundo</i>	58,80	70,20	76,60	80,90	82,50	86,30	89,20	93,10	94,80

Por lo que respecta a la carne de pollo, en los últimos 12 años se ha incrementado su producción respecto al resto de carnes de aves. La producción global de carne de pollo aumentó 27,5 millones de toneladas entre 2000 y 2010 (Figura 2.10), lo cual equivale a una tasa promedio de crecimiento anual de casi el 4%.

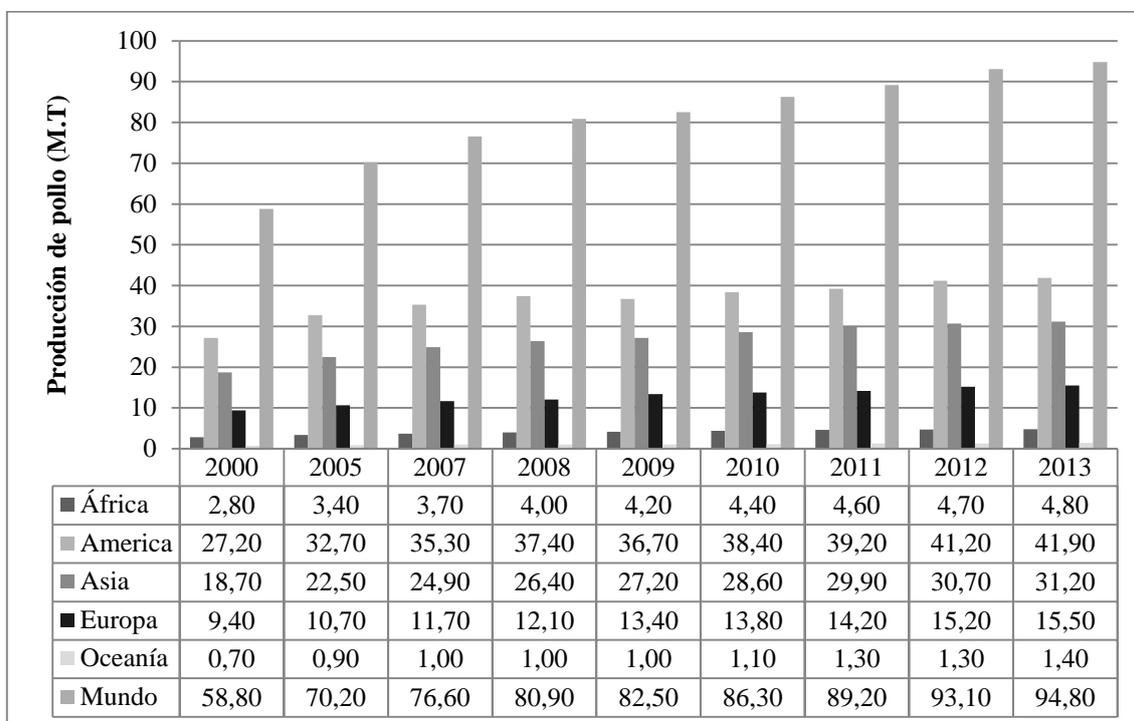


Figura 2.10 Producción mundial de carne de pollo por continentes en millones de toneladas (MT)
Fuente: OECD-FAO [51].

El continente Europeo produce un volumen considerable de carne de aves y, en consecuencia, produce también grandes cantidades de residuos de plumas [53-54], siendo particularmente destacable el volumen de plumas de pollo generado ya que la producción de carne de pollo supone en la Unión Europea el 70 % del total de carne de ave (Tabla 2.6 y Figura 2.11). Las plumas representan entre el 5 % y el 11 % del total de subproductos animales no destinados al consumo humano [55] generados en un matadero y están catalogadas residuo de Categoría 3 (Riesgo mínimo, de mayor posibilidad uso) de acuerdo con el Reglamento 142/2011 de la Comisión Europea de 25 de febrero de 2011 [56].

Tabla 2.6. Producción de carne de pollo en la Unión europea en miles de toneladas (mT)
Fuentes: estadísticas del MAGRAMA y Grupo de expertos "Estadísticas y previsiones" UE. S.G.
 Productos Ganaderos[52].

<i>Países</i>	<i>2006</i>	<i>2007</i>	<i>2008</i>	<i>2009</i>	<i>2010</i>	<i>2011</i>	<i>2012</i>	<i>2013</i>	<i>%</i>
<i>Bélg-Lux</i>	262	254	250	250	249	235	246	246	2,5
<i>Bulgaria</i>		82	74	79	77	81	78	78	0,8
<i>R Checa</i>	203	195	191	181	181	181	158	170	1,8
<i>Dinamarca</i>	163	171	175	175	175	175	175	166	1,7
<i>Alemania</i>	749	826	868	911	1022	1090	1160	1170	12,1
<i>Estonia</i>	14	14	14	14	14	14	14	14	0,1
<i>Grecia</i>	150	161	160	160	160	160	160	160	1,7
<i>España</i>	1065	1131	1144	1112	1133	1148	1137	1123	11,6
<i>Francia</i>	886	993	1009	1027	1042	1076	1080	1080	11,2
<i>Irlanda</i>	90	96	91	98	109	110	116	117	1,2
<i>Italia</i>	612	670	713	742	780	788	808	800	8,3
<i>Chipre</i>	35	35	35	35	35	35	35	35	0,4
<i>Letonia</i>	17	20	23	23	23	23	17	17	0,2
<i>Lituania</i>	59	57	59	58	64	68	59	59	0,6
<i>Hungría</i>	215	217	230	245	240	254	280	300	3,1
<i>Malta</i>	7	7	7	7	7	7	7	7	0,1
<i>Holanda</i>	547	612	626	655	664	687	739	750	7,8
<i>Austria</i>	81	85	85	90	90	91	91	91	0,9
<i>Polonia</i>	985	985	985	985	985	985	985	985	10,2
<i>Portugal</i>	219	245	251	263	269	265	258	259	2,7
<i>Rumania</i>		315	315	315	315	315	325	350	3,6
<i>Eslovenia</i>	46	46	46	51	50	51	51	51	0,5
<i>Eslovaquia</i>	87	87	87	87	87	87	87	87	0,9
<i>Finlandia</i>	75	84	91	86	88	93	99	103	1,1
<i>Suecia</i>	75	78	78	79	79	80	80	80	0,8
<i>R Unido</i>	1289	1261	1267	1269	1380	1357	1323	1372	14,2

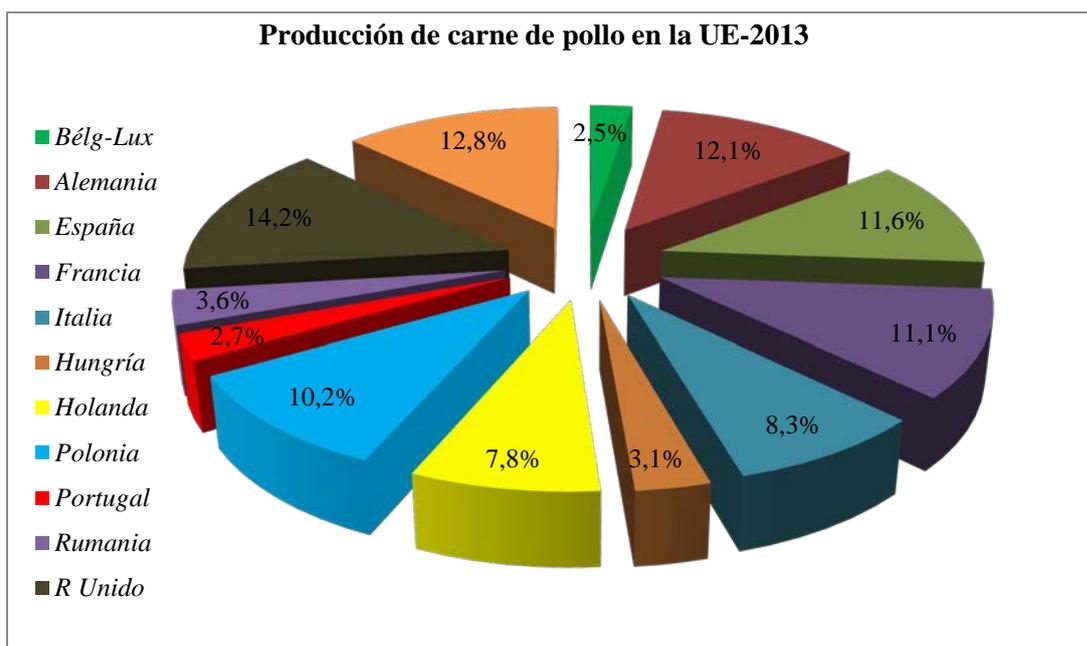


Figura 2.11. Producción de carne de pollo en la Unión europea, año 2013 en miles de toneladas (mT)

De entre todos los países de la Unión Europea, España destaca en la producción de carne de pollo situándose en tercera posición con un 11,6 %, después de Reino Unido (14,2 %) y Alemania (12,1%). Concretamente, en España el consumo medio de carne de pollo se sitúa en unos 22 kg de pollo por habitante al año, lo que supone el sacrificio de 10 millones de pollos a la semana [57].

Si se concreta por Comunidades autónomas, Cataluña es la que más carne de pollos produce (Tabla 2.7), con un 25% de la producción total española (Figura 2.12) [52].

Tabla 2.7. Producción de carne de ave en España por comunidades autónomas en toneladas (T)
Fuentes: estadísticas del MAGRAMA y Grupo de expertos "Estadísticas y previsiones" UE. S.G. Productos Ganaderos) [52].

Comunidad Autónoma	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Galicia	139995	148104	156842	151573	151361	139741	144799	147960
Asturias	2	0	0	0	0	0	0	0
Cantabria	0	0	0	0	0	0	0	0
País Vasco	11188	12922	14500	13177	13439	13713	16708	15574
Navarra	29588	43726	47586	61940	51392	59975	63081	64793
La Rioja	3366	3994	3988	4190	4322	4295	3724	3472
Aragón	2449	1671	925	1619	1467	1388	1372	1279
Cataluña	278541	324289	275880	289017	286978	213871	290064	284791
Islas Baleares	5427	5376	4588	4271	4277	4169	3963	3749
Castellá y León	74112	79668	77088	75508	76625	82055	85342	88476
Madrid	44093	46166	45214	46369	45140	45685	34388	32570
Castellá La Mancha	33018	37162	36295	21024	23952	26094	24908	25360
Valencia	189520	191188	184923	180597	179384	182440	175134	175195
Murcia	28282	28620	28564	26077	24335	22381	20647	18482
Extremadura	20424	21800	28792	29981	39165	40100	44190	47661
Andalucía	187454	178858	229853	198003	224122	220921	221569	205843
Canarias	7349	7988	8851	7924	7562	7440	7958	7891
Total	1054808	1131534	1143890	1111269	1133521	1064268	1139501	1125108



Figura 2.12. Distribución porcentual de la producción de carne de pollo por comunidades Autónomas en 2013.

El volumen notable de producción de carne de ave en España, y en particular de la carne de pollo, genera consecuentemente un aumento del volumen de residuos de plumas ya que entre el 5 y 11% de la masa total de pollo son plumas [54]. Estos subproductos presentan unas propiedades únicas que a priori podrían ser aprovechadas para el desarrollo de nuevos materiales, como los materiales compuestos poliméricos que se proponen en esta Tesis.

2.3.2 Las plumas y sus propiedades.

Las plumas son unas estructuras epidérmicas de queratina características y distintivas de las aves, que desempeñan un papel importante en numerosos procesos fisiológicos y funcionales de las mismas. La mayoría de las aves adultas están cubiertas totalmente de plumas, excepto en el pico, ojos y pies. Las plumas o plumaje no sólo confieren la capacidad de volar, sino que también son esenciales para la regulación de la temperatura del animal, para funciones reproductivas y de camuflaje.

Las plumas son estructuras ordenadas jerárquicamente y ramificadas, situándose entre las más complejas estructuras de queratina que se encuentran en los vertebrados [58-59]. Se cree que el antecesor inmediato de las plumas son las escamas de los reptiles, pues crecen de la misma manera y están formados de la misma sustancia, la queratina, que es la proteína que forma las uñas, el pelo y las escamas de otros grupos de vertebrados [60].

2.3.2.1 Morfología y tipos plumas

La estructura de las plumas es muy compleja, podríamos decir que se trata de una lámina subdividida finamente en gran cantidad de elementos. En una pluma típica (Figura 2.13), la parte central es conocida como raquis, que le sirve de eje y tiene el aspecto de una caña hueca, a pesar de ser una estructura muy ligera, le da la rigidez necesaria para mantenerla firme. La parte inferior de raquis es más ancha y hueca, generalmente desnuda, y se denomina cálamo o cañón, es la parte por la cual la pluma está insertada en la piel.

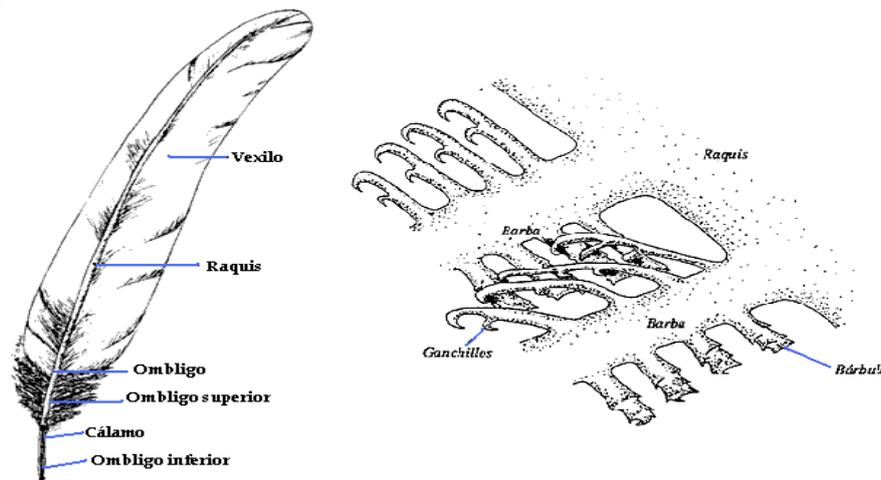


Figura 2.13. Morfología de una pluma [61].

El cañón tiene en la parte inferior un orificio denominado ombligo inferior que es por donde la pluma es alimentada durante su crecimiento. El cañón es hueco, puesto que la pluma es una estructura muerta, como la uñas, y una vez que ha terminado de crecer, los vasos sanguíneos que la alimentaban se retiran y queda el espacio vacío. En la parte superior del cálamo, el raquis empieza a aplanarse y encontramos, justo en donde termina el cálamo, otro orificio denominado ombligo superior que es donde el cuerpo laminar de la pluma emergió al comenzar a crecer [57]. El raquis está relleno de sustancias muertas, pigmentos y proteínas, que quedaron ahí como resultado de su desarrollo. En los márgenes laterales del raquis crece el vexilo, estructura a manera de lámina dividida en dos partes opuestas. Es el cuerpo visible y de mayor área de la pluma y está formado por una complicada red de uñas entrelazadas llamadas bárbulas, que dan la textura de un tejido muy ligero con la capacidad de soportar una carga pesada por unidad de área, principio que permite a las aves volar.

Las bárbulas parten de láminas delgadas y rectas en posición perpendicular al raquis llamadas barbas, que se disponen en forma paralela a lo largo del raquis como las hojas de una palma. De las barbas se proyectan las bárbulas de manera perpendicular, cada una de las cuales lleva varios ganchos (ganchillos), los cuales al entrelazarse con los de las bárbulas adyacentes forman intrincada red del vexilo. La barba de la parte basal del vexilo tienen muy pocos o ningún ganchillo, lo que les da un aspecto laxo. En las plumas del cuerpo, la parte superior del vexilo queda hacia afuera, lo que le confiere al contorno del cuerpo sus características aerodinámicas, pues todas las plumas se encuentran dirigidas hacia atrás, propiciando aire con menor resistencia. La parte laxa queda hacia el interior, produciendo que el aire quede atrapado, formando una bolsa que tiene una función de aislamiento.

Partiendo del patrón básico, las plumas han adquirido diferentes formas de acuerdo con su localización corporal y sus funciones. Hay cinco categorías comúnmente reconocidas de plumas: Contorno, vibrisas, semiplumas, plumón y filoplumas (Figura 2.14) [61].

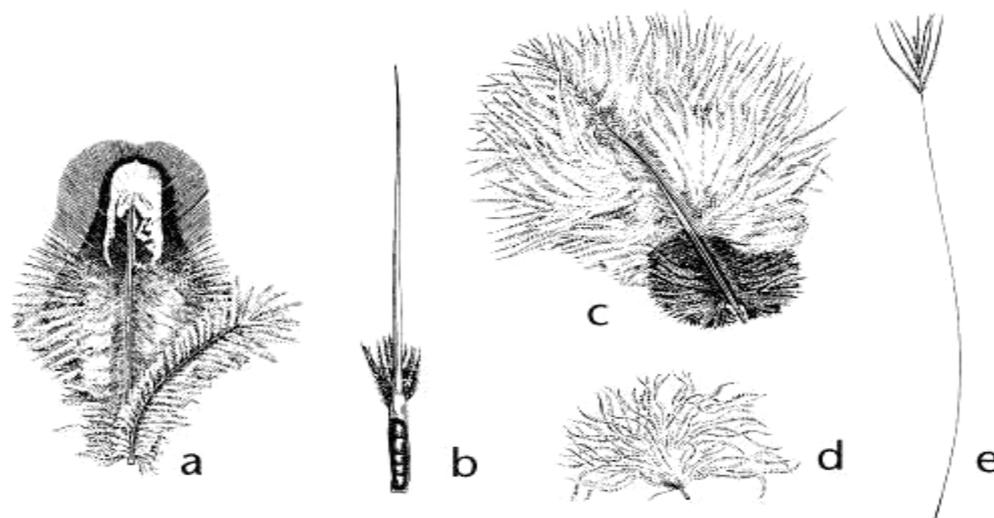


Figura 2.14. Tipos de plumas: (a) Contorno, (b) Vibrisas, (c) semiplumas, (d) plumón y (e) filopluma [62].

Las plumas descritas en el apartado anterior (figura 2.13) se denominan plumas típicas o de contorno, y se encuentran localizadas en la parte exterior del cuerpo, alas y cola. Las plumas del cuerpo son cortas y simétricas, mientras que las de vuelo son más largas, fuertes, planas y con los lados del vexilo asimétricos. Este tipo de plumas generalmente presenta colores diversos y son las que determinan en gran parte los plumajes. Aparecen después de la primera muda substituyendo al plumón, y ejercen la función termorreguladora, el vuelo, el cortejo y muchas más.

El plumón es un tipo de pluma caracterizada por tener un raquis muy corto o ausente, con barbas largas y bárbulas carentes de ganchillos, por lo que su apariencia es la de un mechón muy laxo, lo que le da una importante función en la termorregulación. Por lo general es el primer tipo de pluma que aparece en las aves al salir del cascarón, pues el plumaje típico de los pollos está constituido únicamente por este tipo de pluma aunque también está presente en los adultos debajo de las plumas típicas del cuerpo.

Las semiplumas son un híbrido entre el plumón y la pluma de contorno, son plumas de raquis desarrollado pero con barbas laxas. Estas plumas crecen generalmente en lugares donde se produce flexión de la piel, como los codos, las axilas y las ingles, por lo que se piensa que su función es proteger la piel en esos lugares de fricción.

Las vibrisas o bridas son plumas modificadas con apariencia de pelos gruesos. Por lo general consisten de un raquis muy grueso y rígido, con unas pocas barbas en la parte basal. Las vibrisas se encuentran generalmente alrededor de la boca en las aves insectívoras, sirviéndoles de ayuda para atrapar los insectos. También se localizan sobre los ojos, como pestañas, y cubriendo los nostrilos. Se piensa además que desempeñan alguna función sensorial, similar a la de los bigotes de los gatos, en las aves nocturnas y las que habitan en agujeros como en el búho madriguero.

Las filoplumas son plumas filamentosas, muy delgadas, de raquis largo y unas cuantas barbas en la punta, las cuales se localizan en todo el cuerpo del ave, preferentemente entre las plumas de contorno del dorso y la cabeza. Son difíciles de ver y su función es sensorial y de ornato, pues se vuelven muy largas en algunos plumajes nupciales.

2.3.2.2 Constitución química de las plumas

Las plumas, igual que las fibras de lana, son materiales biogénicos constituidos principalmente por queratina, un polímero natural que tiene unas propiedades estructurales y físico-químicas únicas y constituye las capas más externas de la epidermis de los vertebrados (aves y mamíferos): plumas, pelos, cuernos, uñas, pezuñas. La queratina es una proteína fibrosa cuyas macromoléculas están unidas principalmente por enlaces disulfuro y por puentes de hidrógeno. Esta proteína es resistente a los agentes ambientales, insoluble en agua, ácidos débiles y en álcalis, disolventes orgánicos y son insensibles al ataque de enzimas proteolíticas tales como tripsina o pepsina [63].

La queratina posee una nanoestructura autoensamblada y jerárquica de tipo fibrilar, cuya cadena poli-peptídica contiene diferentes aminoácidos con grupos funcionales de carácter ácido y alcalino. En las plumas de las aves se han identificado una secuencia de 95 aminoácidos para la queratina. Los aminoácidos más abundantes son (Figura 2.15): serina (Se), prolina (Pro), glicina (Gly), valina (Val). Cisteína (Cys) y leucina (Leu). Otros aminoácidos como el aspartato (Asp), aspargina (Asn), glutamina (Glu), treonina (Thr) la arginina (Arg) se encuentran en concentraciones inferiores al 6% [64].

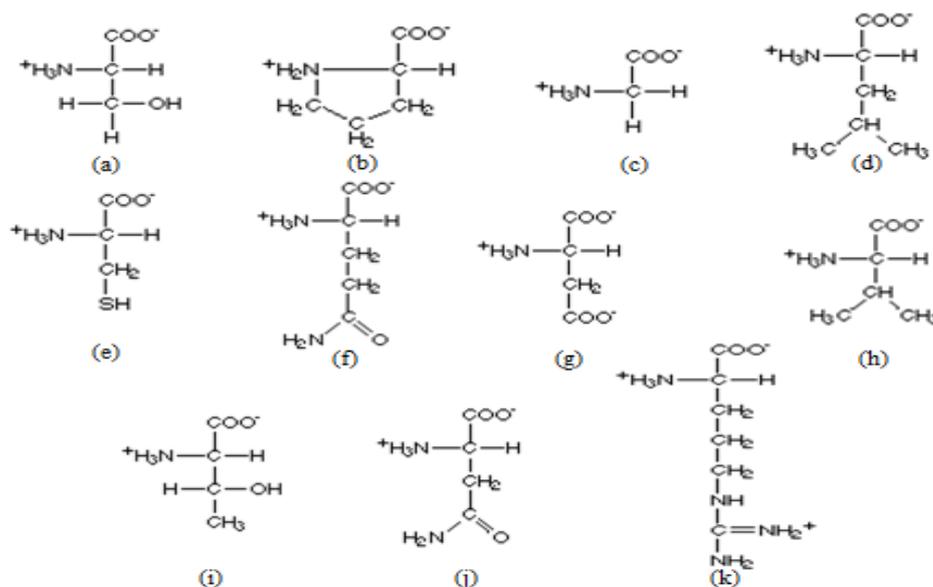


Figura 2.15. Estructura química de los aminoácidos (a) serina, (b) prolina, (c) glicina, (d) leucina, (e) cisteína, (f) glutamina, (g) aspartato, (h) valina, (i) treonina, (j) aspargina, (k) arginina [65].

Las cadenas poli-peptídicas estarán formadas por la unión de los distintos aminoácidos a través del enlace peptídico formando la estructura primaria de la proteína (Figura 2.16) [66]. Conforme se van sintetizando proteínas, éstas tienden a enrollarse, ya que en los extremos, los residuos de los aminoácidos son hidrófobos y tienden a quedar agrupados en la parte interna de la proteína. La estructura secundaria se forma en hélice o placas dejando fuera los residuos (Figura 2.16). La estructura terciaria viene a ser como dos secundarias unidas con dos materiales diferentes, como un ovillo de lana hecho con dos hilos de diferentes colores. Finalmente, la estructura cuaternaria corresponde a la de la proteína formada por dos unidades diferentes, es exactamente como el acoplamiento de dos unidades terciarias.

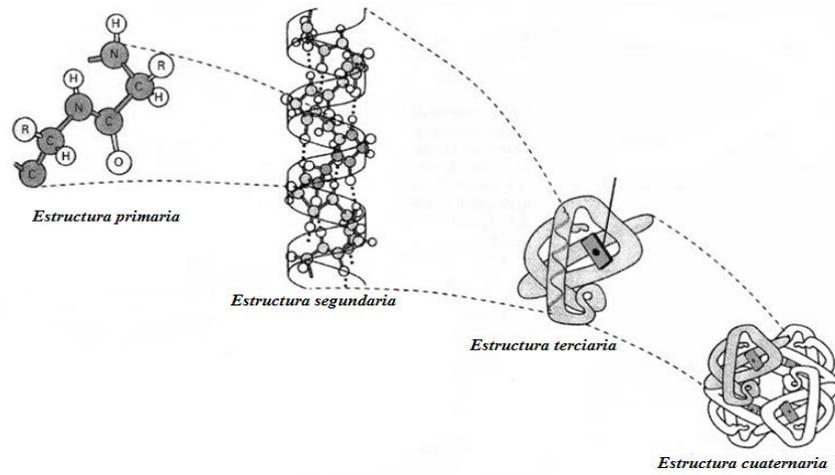


Figura 2.16. Estructuras de la queratina [65].

Una vez se han formado las macromoléculas de queratina, éstas se unen entre sí mediante los siguientes enlaces (Figura 2.17) [67] que determinan sus propiedades macroscópicas:

- Enlaces amídicos: Estos enlaces son muy sólidos y sólo se rompen mediante soluciones concentradas de ácidos y bases fuertes.
- Enlaces salinos: Son extremadamente fuertes y configuran el punto isoeléctrico de la proteína que para la queratina está a pH 4. Al alejarse de ese valor de pH se debilitan y se rompen, con lo que la queratina se hincha.
- Puentes de Hidrógeno: Son de naturaleza muy lábil y se rompen simplemente por la presencia de agua o de soluciones alcalinas débiles dando lugar a la forma alargada de la queratina.
- Puentes disulfuro: Estos puentes son sólidos y se rompen mediante hidrólisis con ácidos o bases fuertes, especialmente si concurren la presencia de ciertos reductores como sulfitos.

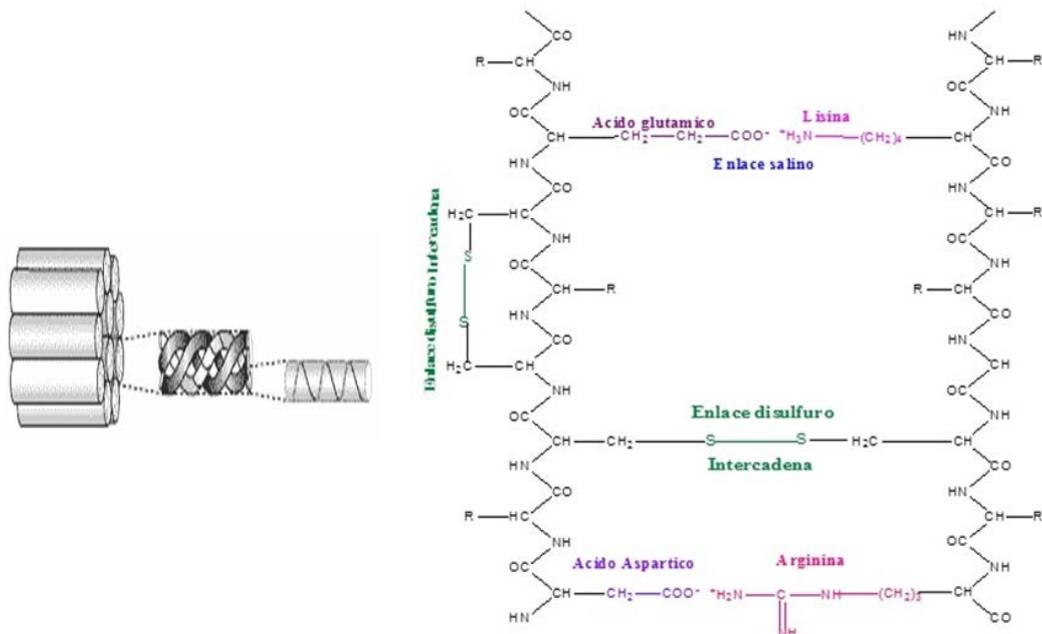


Figura 2.17. Estructura química de la queratina: interacciones entre macromoléculas.

El empaquetamiento de las cadenas macromoleculares de queratina puede llevarse a cabo en forma de hélice (α -hélice), la más ordenada, o en forma plana (β -lámina), tal y como ha sido demostrado mediante espectroscopia de infrarrojos FTIR y difracción de rayos X [65]. Ambos tipos de empaquetamientos son los que determinan las diferentes propiedades macroscópicas entre raquis de una pluma (Figura 2.18) y las fibras de una pluma o lana (Figura 2.19).

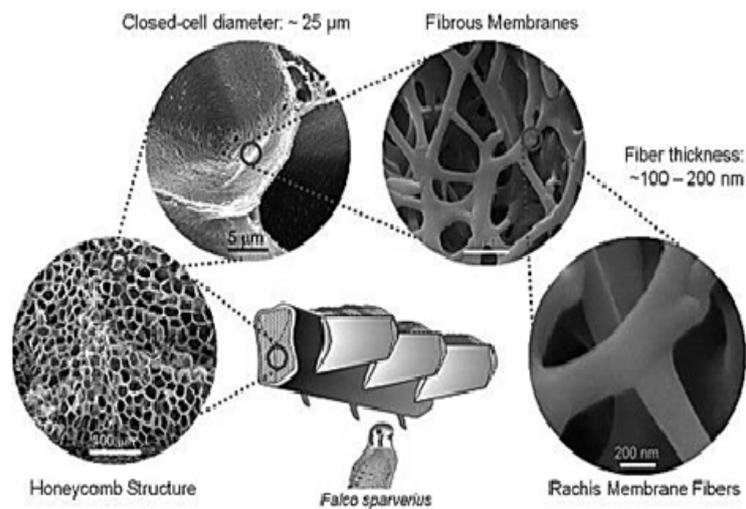


Figura 2.18. Microestructura del raquis de una pluma caracterizada por el empaquetamiento en forma de β -lámina de las macromoléculas de queratina [68].

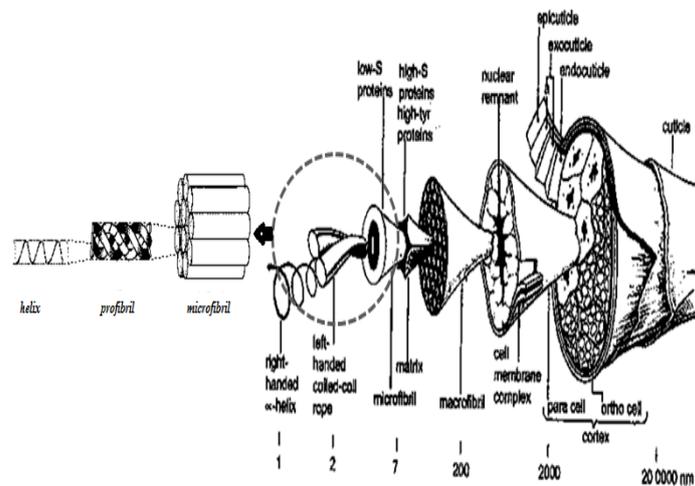


Figura 2.19. Microestructura de una fibra de lana caracterizada por el empaquetamiento en forma de α -hélice de las macromoléculas de queratina [69].

En el raquis de una pluma (figura 2.18) las cadenas de queratina se organizan en una estructura β laminar, mientras que en las fibras su empaquetamiento es α -hélice. En la estructura α -hélice los grupos $-NH-$ se orientan en una misma dirección (en la estructura β -lámina tanto lo hacen a derecha como izquierda) y todos se atornillan en el mismo sentido, favoreciendo un mejor empaquetamiento y confiriendo a las fibras mejores propiedades elásticas comparadas con la estructura β -lámina [68].

2.3.2.3 Propiedades de las plumas de pollo

Las plumas de pollo están constituidas por un 91% de proteína (queratina), 1% de lípidos, y 8% de agua. La secuencia de aminoácidos de una pluma de pollo es muy similar a la de otras plumas y también tiene mucho en común con las queratinas de las garras de reptil. La secuencia de aminoácidos se compone en gran parte de cistina, glicina, prolina y serina, histidina y casi no hay presencia de lisina o metionina [70].

Las plumas de pollo se componen de dos partes diferenciadas: las fibras (barbas y bárbulas) y el raquis. La fibra es delgada y se compone de materiales filamentosos elásticos. El raquis es el eje principal de la pluma.

Las plumas se caracterizan por su elevada resistencia mecánica, durabilidad, ser inerte en solventes orgánicos, buena resistencia térmica y baja densidad, por lo que podría utilizarse como material alternativo biodegradable en determinadas aplicaciones industriales.

En referencia a su microestructura [71], las fibras de queratina procedentes de plumas del pollo destacan por una estructura jerárquica compleja (Figura 2.18) que les confiere propiedades como sólido biodegradable, alta flexibilidad, baja densidad (890kg/m^3),

buenas propiedades de aislamiento térmico y acústico, alta superficie específica y buenas propiedades adsorbentes. Debido a su concentración en aminoácidos con grupos hidrófobos, su solubilidad en agua es muy baja. La mitad de los aminoácidos presentados en la queratina son hidrófilos, siendo la otra mitad hidrofóbicos. Las propiedades de la superficie de la fibra dependen del grado en que los aminoácidos hidrofóbicos son externos o internos en relación a dicha superficie. Dicha hidrofobicidad sería una ventaja para su dispersión en diferentes matrices poliméricas como polietileno, polipropileno, poliuretano, entre otros [72-73]. La α -queratina tiene una estructura secundaria y terciaria fuerte, con una elevada proporción de puentes de disulfuro entre residuos de cistina.

Aunque las plumas son materiales muy estables, éstas pueden ser atacadas por diferentes agentes químicos, principalmente por tratamiento con oxidantes y álcalis. La variación del grado de reticulación se presenta en tratamientos donde se rompe el enlace disulfuro, como se puede dar en operaciones con peróxidos o en tratamientos de cloración. Hay también que considerar la formación de enlaces reticulantes que sucede durante la aplicación de tratamientos alcalinos a los que pueda ser sometida la fibra [74]. El ataque de la cadena lateral es debido a reactivos de diversos tipos, sobretodos alcalinos y oxidantes. Se sabe que los tratamientos alcalinos atacan los restos de cistina, arginina y serina, y que los agentes oxidantes ocasionan variaciones en el contenido de cistina[75].

El ataque sobre las plumas puede afectar significativamente a sus propiedades, limitando sus aplicaciones.

2.3.3 Métodos de reutilización y valorización de las plumas

El tratamiento de los residuos de plumas de ave representa un problema medioambiental, y aunque se ha avanzado en la búsqueda de soluciones para su disposición y aprovechamiento en diversas aplicaciones industriales, es necesaria la investigación de nuevas fórmulas de aprovechamiento de este residuo.

Históricamente, las plumas han sido tratadas como un residuo con los consecuentes problemas derivados de su disposición en vertederos. Sin embargo, estos residuos queratínicos presentan unas propiedades interesantes que pueden ser explotadas para determinadas aplicaciones industriales, como por ejemplo para el desarrollo de materiales compuestos termoplásticos.

En los últimos años muchos investigadores están explorando nuevos métodos para convertir el exceso de los residuos de plumas en nuevos productos de interés industrial. Las plumas tienen propiedades físicas y mecánicas interesantes, que pueden aprovecharse para el desarrollo de productos, sustituyendo a otras fibras más caras como por ejemplo la pulpa de madera, lana o fibra de vidrio [76].

Schmidt [77] ha creado un método eficiente para aprovechar plumas de pollo para fabricar pañales. Esta alternativa podría reemplazar un 25% de la pulpa de madera utilizada anualmente y por lo tanto reducir el impacto ambiental del uso de madera de los árboles. Otros métodos utilizados para la aprovechamiento de plumas de pollo han sido los de producción de harina de pluma para alimentación de aves [78] y su uso como fertilizante [79].

Por otra parte, también se han utilizado fibras procedentes de plumas o mezcla de plumas con pulpa de madera para la producción de papel para la obtención de papel decorativo, papel de filtro, filtros y absorbentes. Además, las fibras de las plumas tienen una estructura nanoporosa muy útil para atrapar partículas por lo que también se han desarrollado aplicaciones para filtración de agua y aire [80].

Justin Barone y Walter Smith descubrieron [81-82] que los derivados del polímero de queratina de pluma de pollo pueden ser moldeados igual que cualquier otro plástico y tiene propiedades muy similares a los plásticos comerciales tales como el polietileno y el polipropileno. De esta manera pueden desarrollarse materiales para envasado o cualquier otra aplicación similar en la que se necesite resistencia y biodegradabilidad.

Teniendo en cuenta las posibilidades de valorización de los residuos de plumas de pollo, la presente Tesis propone el aprovechamiento de este residuo para la obtención de materiales compuestos con matrices termoplásticas. Concretamente, se pretenden obtener nuevos materiales compuestos termoplásticos cargados con plumas y estudiar sus propiedades para poder establecer las posibilidades de uso en aplicaciones industriales como, por ejemplo, paneles no estructurales para construcción, automoción, empaquetado y mobiliario.

2.4 Materiales, métodos y técnicas de caracterización.

2.4.1 Materiales

Las matrices termoplásticas utilizadas en la Tesis fueron: polietileno de alta densidad (HDPE), polipropileno (PP), copolímero etileno acetato de vinilo (EVA) y poli- ácido láctico (PLA). Todas las matrices fueron suministradas por Repsol YPF (España) y son materiales que están disponibles comercialmente en forma de granza (1-2 mm) a un coste económico. Además, desde el punto de vista técnico, estas matrices se pueden mezclar fácilmente con otros plásticos, son fácilmente extraíbles y moldeables, tienen buenas propiedades físicas, mecánicas, y térmicas.

Todas las matrices son polímeros utilizados comúnmente en la industria, y no requieren de tratamientos específicos o complejos para su utilización y manejo. En particular, es relevante destacar la biodegradabilidad del PLA y su origen de fuentes renovables en comparación con el resto de las matrices. Por todos los motivos expuestos anteriormente se ha decidido trabajar con las cuatro matrices propuestas.

El residuo queratínico de plumas de pollo fue suministrado por un gestor de residuos autorizado de Cataluña (España). Las plumas de pollo fueron previamente pretratadas, para su limpieza, desinfección y estabilización, de acuerdo con los métodos que se expondrán posteriormente. Las propiedades, la estructura química y la microestructura de las plumas de pollo han sido expuestas anteriormente en el apartado 2.3.

2.4.2 Propiedades de las matrices utilizadas

2.4.2.1 Polietileno de alta densidad (HDPE)

El polietileno de alta densidad, es un polímero termoplástico conformado por unidades repetitivas de etileno. Se designa como HDPE (en inglés, High Density Polyethylene) o PEAD (en castellano, polietileno de alta densidad). El HDPE es probablemente el polímero que más se utiliza en la vida diaria. Tiene una estructura muy simple formada por una cadena larga de átomos de carbono.

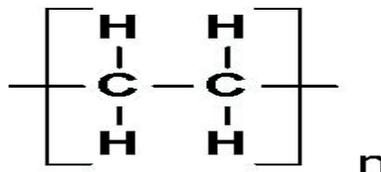


Figura 2.20. Estructura química del HDPE.

Las propiedades más destacables del HDPE son:

- Bajo nivel de ramificaciones, las fuerzas intermoleculares son altas y, por lo tanto, su densidad es elevada.
- Resistente a las bajas temperaturas.
- Alta resistencia a la tensión, compresión, tracción.
- Baja densidad en comparación con metales u otros materiales.
- Impermeable, inerte, baja reactividad, no tóxico.
- Poca estabilidad dimensional.
- Excelente resistencia térmica y química y muy buena resistencia al impacto.
- Es sólido, incoloro, translucido, casi opaco.
- Buena procesabilidad, es decir, se puede procesar por los métodos de conformados empleados para los termoplásticos, como inyección y extrusión.
- Es flexible, aún a bajas temperaturas.
- Es tenaz y más rígido que el polietileno de baja densidad.



- No es atacado por los ácidos, resistente al agua a 100°C y a la mayoría de los disolventes ordinarios.

El HDPE utilizado como matriz en este estudio es granulado y fue suministrado por la empresa de Repsol-YPF (España), con denominación HDPE Alcudia® 4810-B. Las propiedades de este polímero se muestran en la Tabla 2.20.

Tabla 2.8. Propiedades del HDPE - Alcudia® 4810-B

Propiedad	Unidad	Valor típico	Método
Índice de Fluidez (2,16Kg/190°C)	g/10min	1.0	ISO-1133
Densidad a 23°C	Kg/m ³	960	ISO-1183
Punto Vicat	°C	126	ISO-306
Resistencia a la tracción a la rotura	MPa	21	ISO-527
Alargamiento a la rotura	%	700	ISO-527
Módulo elástico de flexión	MPa	1000	ISO-178

2.4.2.2 Polipropileno (PP)

El polipropileno (PP) es un termoplástico semicristalino que se produce polimerizando propileno en presencia de un catalizador estéreo específico. El PP tiene múltiples aplicaciones, por lo que es considerado como uno de los productos termoplásticos de mayor desarrollo en el futuro. Es un producto inerte, reciclable, su incineración no tiene ningún efecto contaminante, y su tecnología de producción es la de menor impacto ambiental [83].

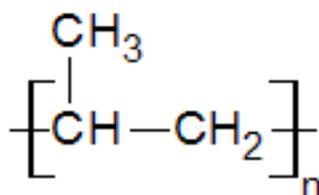


Figura 2.21. Estructura química del PP.

Las propiedades más destacables del PP son:

- Posee una gran capacidad de recuperación elástica.
- Resiste al agua hirviendo, pudiendo esterilizarse a temperaturas de 140 °C sin deformación.
- Resiste a las aplicaciones de carga en un ambiente a una temperatura de 70 °C sin deformación.
- Gran resistencia a la penetración de los microorganismos.



- Grado de cristalinidad intermedio entre el polietileno de alta y el de baja densidad.

El PP utilizado como matriz en este estudio es granulado y fue suministrado por la empresa de Repsol-YPF (España), con denominación PP Isplen® 099 K2M. Las propiedades de este polímero se muestran en la Tabla 2.9.

Tabla 2.9. Propiedades del PP - Isplen® 099 K2M.

Propiedad	Unidad	Valor típico	Método
Índice de Fluidez (2,16Kg/230°C)	g/10min	55	ISO-1133
Densidad a 23°C	Kg/m ³	902	ISO-1183
Punto Vicat 9,8/49N	°C	94	ISO-306
Resistencia a la tracción a la rotura	MPa	34	ISO-527-2
Alargamiento a la rotura	%	500	ISO-527-2
Módulo elástico de flexión	MPa	1700	ISO-178

2.4.2.3 Etileno Acetato de Vinilo (EVA)

El Etileno Vinilo Acetato o Etileno acetato de vinilo, también conocido como goma EVA, es un copolímero termoplástico formado por unidades repetitivas de etileno y acetato de vinilo. Se designa como EVA por sus siglas en inglés, Ethylene Vinyl Acetate. La composición de acetato de vinilo en general varía entre el 20 y el 40%, siendo el resto monómero etileno (Figura 2.22).

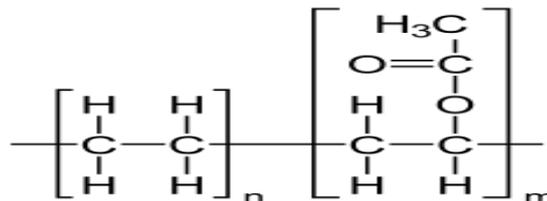
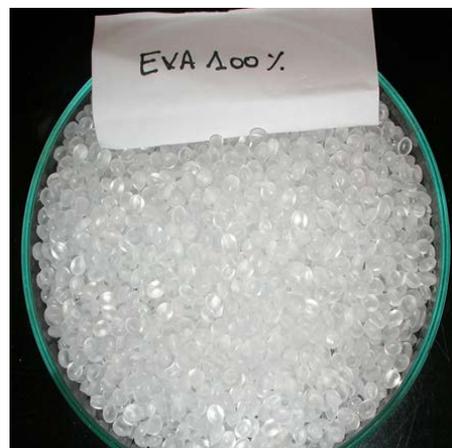


Figura 2.22. Estructura del EVA

Las características más destacables del EVA son:

- Buena claridad y brillo, material translúcido.
- Material flexible.
- Buenas propiedades de barrera.
- Baja absorción de agua.
- Fácil de moldear al calor, fácil de pegar, fácil de cortar, fácil de pintar.
- No es tóxico (aunque puede producir alergias cutáneas severas).



- Se puede reciclar o incinerar.
- Buena resistencia a la temperatura y a la radiación UV
- Poco o ningún olor.
- Compite con la goma y productos vinílicos en muchas aplicaciones eléctricas.

El polímero EVA utilizado como matriz en este estudio es granulado y fue suministrado por la empresa de Repsol-YPF (España), con denominación copolímero EVA Alcudia® PA-539. Las propiedades de este polímero se muestran en la Tabla 2.10.

Tabla 2.10. Propiedades del EVA Alcudia® PA-539.

Propiedad	Unidad	Valor típico	Método
Índice de Fluidez (2,16Kg/190°C)	g/10min	2	ISO-1133
Densidad a 23°C	Kg/m ³	937	ISO-1183
Punto Vicat 10N	°C	64	ISO-306
Resistencia a la tracción a la rotura	MPa	22-26	ISO-527-3
Alargamiento a la rotura	%	320-640	ISO-527-3
Módulo elástico de flexión	MPa	10-12	ISO-178

2.4.2.4 Poli-ácido láctico (PLA)

El poli-ácido láctico o ácido poliláctico (PLA) (en inglés Polylactic acid or polylactide) es también un termoplástico, pero no está dentro de la familia de las poliolefinas. Es un poliéster alifático termoplástico que se obtiene por polimerización del monómero L,L-lactida procedente de recursos renovables como almidón de maíz, tapioca o caña de azúcar [84]. Debido a la naturaleza quiral del ácido láctico monómero, existen varias formas isómeras de PLA, (PLLA, PDLA). El PLA es biodegradable en determinadas condiciones, por ejemplo, en presencia de oxígeno, y es difícil de reciclar.

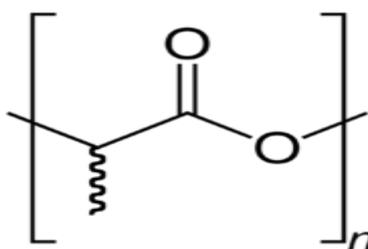


Figura 2.23. Estructura química del PLA

Las características más destacables del PLA son:

- Es un material biodegradable
- Tiene una cristalinidad de alrededor de 37%.
- Es resistente al calor.
- Es soluble en disolventes clorados, benceno caliente, tetrahidrofurano, y dioxano.
- Tiene propiedades mecánicas similares al polímero polietilentereftalato (PET).



- Puede ser procesado como la mayoría de los termoplásticos.
- Es un material altamente versátil adaptable a muchas aplicaciones.

El polímero PLA utilizado como matriz en este estudio es granulado y fue suministrado por la empresa de Velox GmbH (Hamburgo), con denominación copolímero PLA, PLE-5. Las propiedades de este polímero se muestran en la Tabla 2.11.

Tabla 2.11. Propiedades del PLA- PLE-5

Propiedad	Unidad	Valor típico	Método
Índice de Fluidez (2,16Kg/190°C)	g/10min	2-5	ISO-1238
Densidad a 23°C	Kg/m ³	1250	ISO-792
Punto Vicat 10N	°C	165	ISO-306
Resistencia a la tracción a la rotura	MPa	55-58	ISO-882
Alargamiento a la rotura	%	5-6	ISO-882
Módulo elástico de flexión	GPa	1,9-2,1	ISO-882

2.4.2.5 Plumas procedentes de residuos de mataderos de pollos

El residuo queratínico de plumas de pollo a valorizar fue suministrado por un gestor de residuos autorizado de Cataluña (España). Una vez recibido el residuo, éste se almacena en un congelador a la temperatura de -15°C para evitar su degradación. Las plumas de pollo fueron previamente pretratadas para su limpieza, desinfección, estabilización. Posteriormente fueron acondicionadas (homogeneización de tamaños y secado), de forma que fuera posible procesarlas para la preparación del material compuesto. Básicamente, el pretratamiento consistió en tres operaciones (Figura 2.17):

- Lavado para la limpieza, desinfección, estabilización.
- Triturado mecánico para uniformizar tamaños.
- Tamizado para clasificación por tamaños.

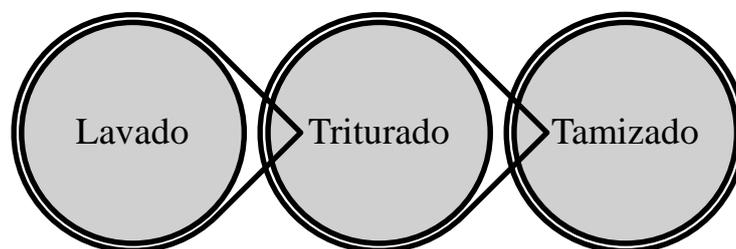


Figura 2.24: Esquema general del proceso de adecuación de las plumas

El pretratamiento consistió en el lavado a temperatura ambiente utilizando una solución acuosa conteniendo 0,7% v/v de un tensioactivo catiónico (Tetranyl BC-80, Kao Corporation S.A., España). Después del lavado, las plumas se aclararon con agua

destilada y se secaron en una estufa a 60 °C hasta masa constante, almacenándose finalmente en un desecador a temperatura ambiente. Las plumas pretratadas presentan una longitud variable en un amplio rango que varía entre 2,46 ±0,67 mm y 13,43±1,75 mm, que a priori podría limitar las propiedades finales de los materiales compuestos que se quieren fabricar, por lo que se optó por uniformizar el tamaño de partícula a 1000 µm mediante el triturado mecánico (RETSCH mod. SN100) y posterior tamizado (RESTCH mod. AS200) de las plumas pretratadas. Posteriormente, las plumas trituradas fueron molturadas en un molino de bolas (Retsch MM301) y tamizadas para conseguir fracciones de diferente tamaño de partícula ($\leq 100\mu\text{m}$, 100-250µm, 250-500µm, 500-1000µm y 1000µm), con el objetivo de estudiar el efecto del tamaño de partícula en las propiedades de los materiales compuestos fabricados.

2.4.2.5.1 Etapa de lavado

El proceso de lavado y pre-tratamiento de las plumas se ha basado en el propuesto en la patente de George Gassner, Walter Schmidt [79]. Este procedimiento consta básicamente de cinco etapas básicas:

- Aprovechamiento de las plumas.
- Lavado de las plumas con un tensioactivo catiónico durante 1h, con el objetivo de sacar grasas y aceites, esterilizar y deshidratar parcialmente las plumas.
- Repetición de lavado, para extraer las proteínas solubles y acabar de esterilizar las plumas. Así, se vuelve a lavar con el mismo disolvente orgánico polar o bactericida durante 1h.
- Secado de las plumas en una estufa a 60 ° C.
- Trituración mecánica de las plumas.

Según el uso final que se le pretenda dar al residuo lavado se valorará la conveniencia de separar los componentes de la pluma. La mezcla del raquis con las fibras permite obtener un material granular, voluminoso y ligero, mientras que con la ausencia de cañón se consigue un material más denso. Además se pueden conseguir diferentes longitudes de fibra si la separación se hace con un desfibrador mecánico [79].

El método de lavado propuesto en este trabajo ha consistido en la adaptación del proceso propuesto por George Gassner y Walter Schmidt descrito anteriormente. La adaptación ha consistido en el uso de un agente de lavado tensioactivo en lugar del disolvente orgánico propuesto en la patente. Concretamente, se ha utilizado como agente de lavado un tensioactivo catiónico antibacteriano de estructura tipo cloruro de benzalconio (Tetranyl BC-80, Kao Corporation S.A., España). Este agente químico cumple la Directiva Europea de Biocidas 98/8/EC, es un tensioactivo barato, factor importante con objeto de economizar esta etapa, y se ha comprobado que no afecta las propiedades de las plumas. El pretratamiento consistió (Figura 2.25) en el lavado a temperatura ambiente utilizando una solución acuosa conteniendo 0,7% v/v del tensioactivo catiónico. Después del lavado, las plumas se aclararon con agua destilada y

se secaron en una estufa a 60 °C hasta conseguir una masa constante, almacenándose finalmente en un desecador a temperatura ambiente tal como se muestra en la Figura (2.26).

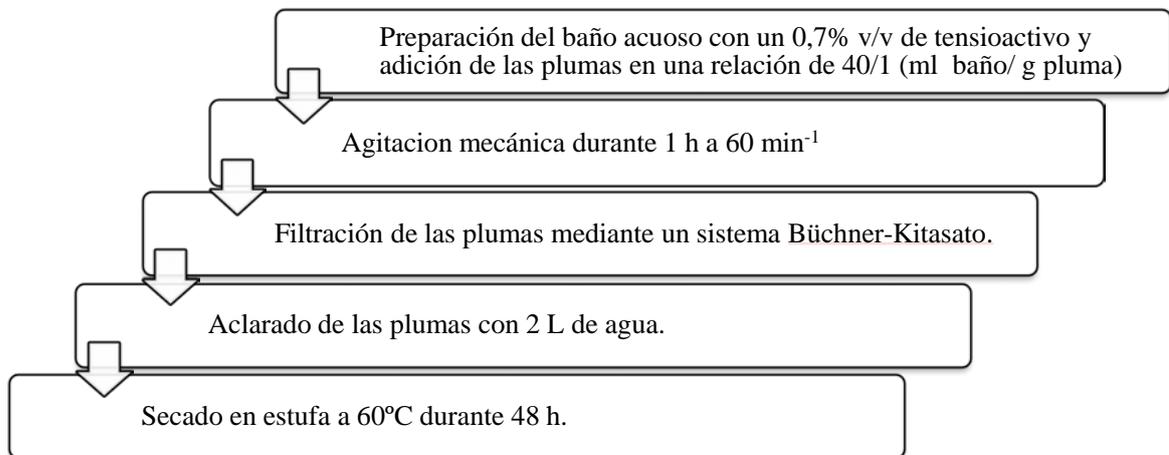


Figura 2.25. Diagrama de bloques indicando las etapas del proceso de lavado de las plumas.



Figura 2.26. Proceso de secado de las plumas en la estufa.

Finalmente se calculó el rendimiento de la operación de lavado mediante la ecuación Ec. 2.3:

$$R = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad \text{Ec.2.3}$$

Dónde: **R** representa el rendimiento en %, **m_i** y **m_f** representa la masa (g) de plumas inicial y final después del lavado, respectivamente.

2.4.2.5.2 Triturado de las plumas: uniformización de tamaños

Las plumas pretratadas presentan una longitud variable (figura 2.27) en un amplio rango que varía entre $2,46 \pm 0,67$ mm y $13,43 \pm 1,75$ mm. Esta variabilidad podría limitar las propiedades finales de los materiales compuestos que se quieren fabricar, por lo que se optó por uniformizar el tamaño de partícula a $1000 \mu\text{m}$ mediante el triturado mecánico y posterior tamizado de las fracciones. Esta etapa es relevante ya que permite homogeneizar las plumas que se van a utilizar para fabricar los materiales, mejorando la dispersión y cohesión entre las plumas y la matriz.



Figura 2.27. Clasificación de las diferentes plumas.

Básicamente, se han utilizado tres tipos de fracciones de plumas de diferente tamaño obtenidas con diferentes sistemas de trituración:

- Fibras cortas de plumas (Figura 2.29.a): El residuo de plumas pretratado se trituró utilizando un molino de cuchillas centrífugo casero (Moulinex 1000W, Figura 2.28.a).
- Partículas de fibras de pluma de tamaño de 1 mm (figura 2.29.b): El residuo de plumas pretratado se trituró utilizando una trituradora mecánica (RETSCH mod. SN100, Figura 2.28.b) y posterior tamizado (RETSCH mod. AS200) con un tamiz de diámetro de malla de 1 mm.
- Partículas de fibras de pluma de tamaño < 1 mm (figura 2.29.c): Fracciones de plumas de 1 mm fueron molturadas en un molino de bolas (Retsch MM301, Figura 2.26.c) y tamizadas para conseguir fracciones de diferente tamaño de partícula. El rango de tamaños estudiado fue: $\leq 100 \mu\text{m}$, $100-250 \mu\text{m}$, $250-500 \mu\text{m}$, $500-1000 \mu\text{m}$ y $1000 \mu\text{m}$.

El poder disponer de fracciones de plumas de diferente tamaño permitió estudiar el efecto del tamaño de partícula del material fibroso (ratio longitud/diámetro) en las propiedades de los materiales compuestos.

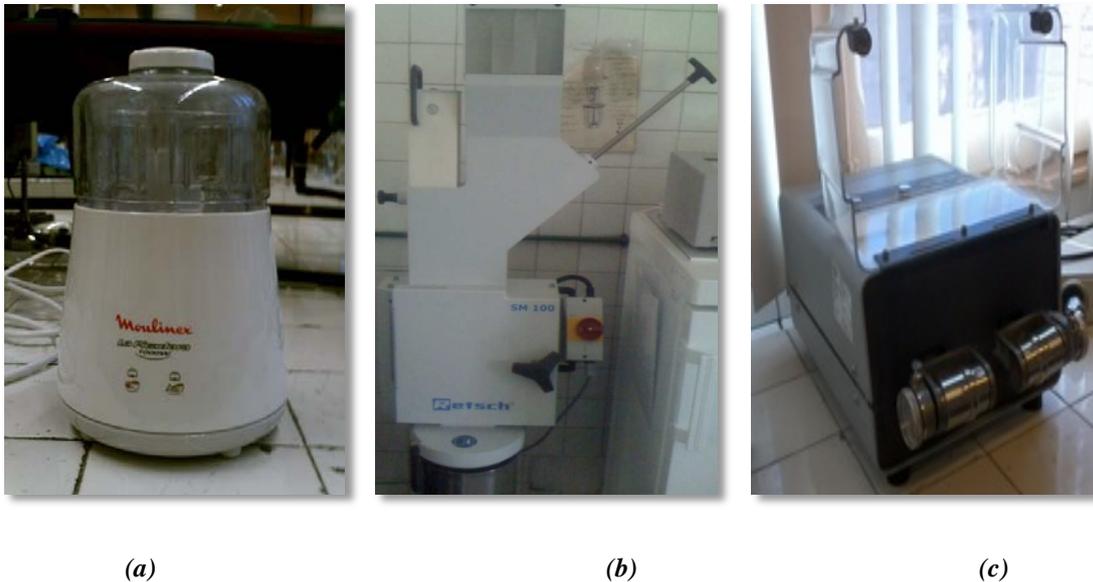


Figura 2.28. Equipos para trituración de las plumas: (a) Molino de cuchillas Moulinex, (b) Molino centrífugo Retsch SN100, (c) Molino de bolas Retsch MM301.

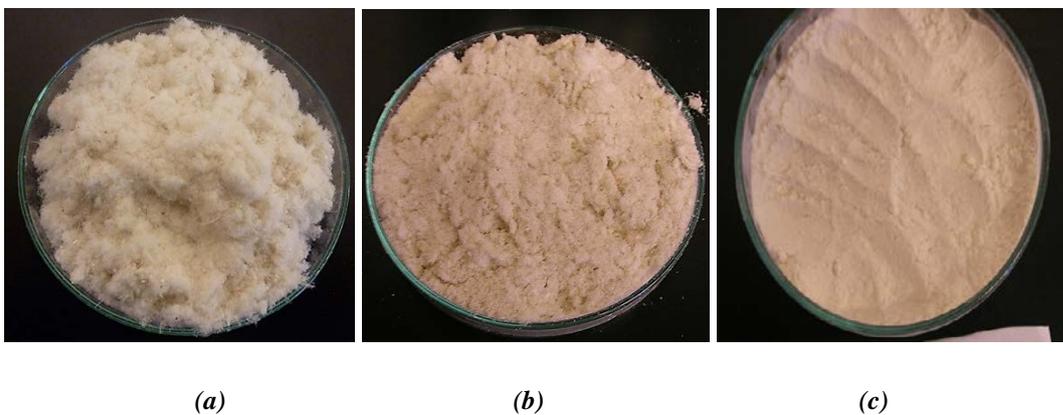


Figura 2.29. Plumitas trituradas en diferentes equipos (a) Molino de cuchillas Moulinex, (b) Molino centrífugo Retsch SN100, (c) Molino de bolas Retsch MM301.

2.4.2.5.3 Proceso tamizado

El tamizado de las fracciones de plumas de tamaño inferior a 1 mm se realizó en una tamizadora vibratoria (Retsch AS200, Figura 2.30) especialmente indicada para el tratamiento de materiales sólidos secos y con ajuste libre de los parámetros de tamizado de tiempo y amplitud de la frecuencia. Este tamiz se utilizó con el objetivo de separar y clasificar por tamaño de partícula dichas fracciones. Se estableció un tiempo de 60 min

para el tamizado y se clasificaron cinco fracciones: $\leq 100\mu\text{m}$, $100-250\mu\text{m}$, $250-500\mu\text{m}$, $500-1000\mu\text{m}$ y $1000\mu\text{m}$.



Figura 2.30. Tamizadora Retsch AS200

2.4.3 Metodología de la fabricación de los materiales compuestos

Una vez las plumas han sido pre-tratadas y acondicionadas, se mezclaron junto con las correspondientes matrices termoplásticas en una amasadora Plastograph de Brabender tipo W PL 50 EHT (Brabender R GmbH & Co. KG, Alemania, Figura 2.31.a). El proceso de mezclado pretende garantizar una buena homogenización de los componentes según condiciones de temperatura, tiempo y revoluciones, que se establecieron de acuerdo con un diseño de experimentos factorial a 3 niveles para diferentes composiciones de plumas previamente seleccionadas (5%, 10%, 20% y 40%). Después de la mezcla, el material compuesto se consolidó en una prensa de platos calientes (Dr. Collin GmbH Mod. 200E, Alemania, Figura 2.31.b) a 100 kN durante 5 min, obteniendo placas de material compuesto de $160 \times 160 \times 2 \text{ mm}^3$. Posteriormente la placa se enfrió con agua en circuito cerrado durante 5 min manteniendo la placa a la misma presión. Finalmente, la placa se enfrió hasta temperatura ambiente. En todos los casos se preparó una muestra de referencia con las matrices originales sin carga de plumas.



(a)

(b)

Figura 2.31. (a) Amasadora Plastograph, (b) Prensa de platos calientes.

2.4.4 Técnicas de caracterización de los materiales compuestos

Los materiales compuestos obtenidos se sometieron a los ensayos enumerados en la Tabla 2.12 con el objetivo de caracterizar sus propiedades físicas, mecánicas, morfológicas, estructurales, acústicas y de biodegradabilidad.

Tabla 2.12. Propiedades analizadas y ensayos realizados.

PROPIEDADES	TIPOS DE ENSAYOS	APARTADO
Propiedades Mecánicas	- Curva esfuerzo – deformación: <ul style="list-style-type: none"> ○ Módulo de Young (E_c) ○ Resistencia máxima de tracción (σ_c) ○ Deformación a rotura (ϵ_c) ○ Tenacidad (W_c) 	2.4.4.1
Propiedades Físicas	- Densidad - Estabilidad dimensional - absorción de agua: <ul style="list-style-type: none"> ○ Variación de masa ○ Variación de espesor 	2.4.4.2
Propiedades Morfológicas de la superficie de rotura	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	2.4.4.3
Propiedades Estructurales	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	2.4.4.4
Propiedades Térmicas	Análisis termogravimétrico (TGA)	2.4.4.5
Degradación y Envejecimiento	- Degradación y envejecimiento en cámara UV. - Biodegradabilidad de biocomposites PLA/plumas.	2.4.4.6

2.4.4.1 Propiedades mecánicas

La caracterización del comportamiento mecánico de los materiales compuestos se realizó por análisis de la curva de esfuerzo-deformación obtenida en un ensayo de tracción uniaxial. Los ensayos se realizaron con una máquina universal de ensayos Instron 3366 (figura 2.32). Este ensayo consiste en someter unas probetas, de formas y dimensiones normalizadas, a esfuerzos de tracción (σ) que producen deformaciones (ϵ) en forma de alargamientos. A medida que se incrementan los esfuerzos, se van obteniendo los valores del alargamiento de la probeta, hasta que llega el momento en que ésta se rompe.

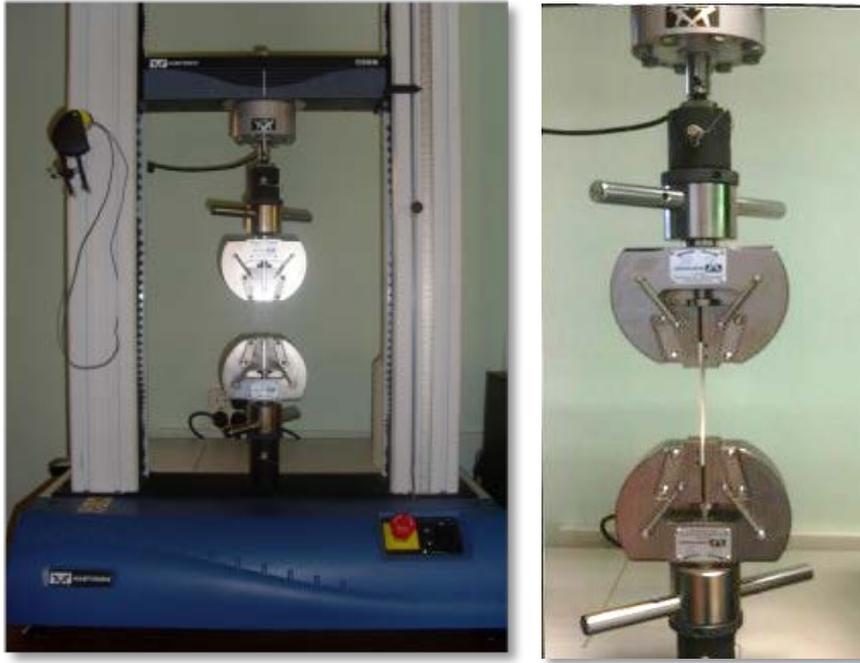


Figura 2.32. Máquina universal de ensayos (Instron 3366)

Los resultados obtenidos se representan en unos diagramas que reciben el nombre de curvas de esfuerzo-deformación (Figura 2.33), a partir de las cuales se calculan los parámetros que definen la resistencia mecánica a la tracción los materiales compuestos analizados.

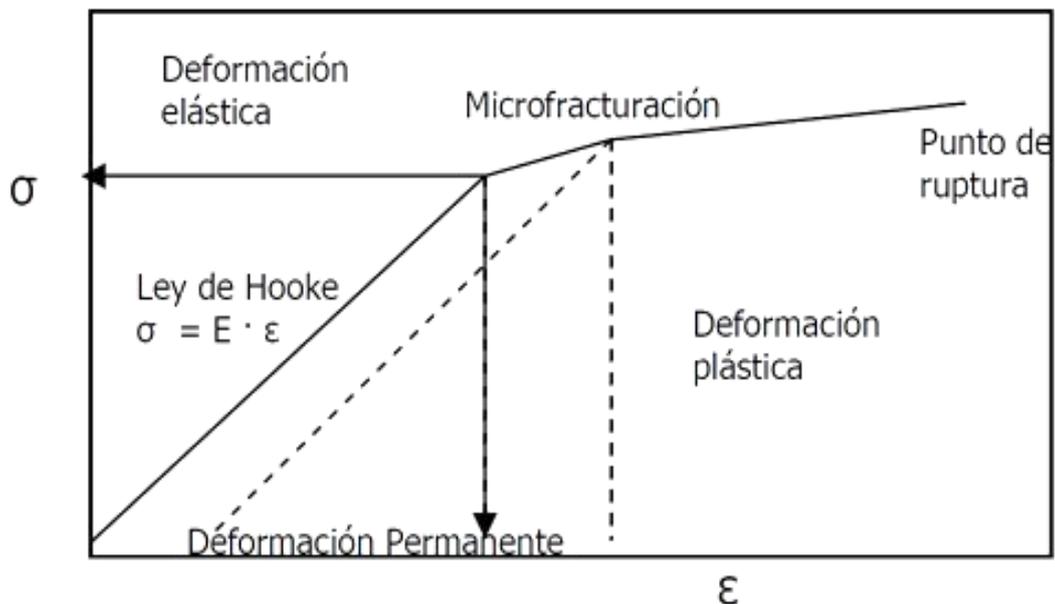


Figura 2.33. Curva esfuerzo-deformación de un ensayo de tracción uniaxial (σ : esfuerzo, ε : deformación) .

Los ensayos de tracción permiten cuantificar la resistencia de un material a una fuerza estática o gradualmente aplicada. Los parámetros del ensayo se calculan según las ecuaciones siguientes:

— Esfuerzo:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \text{Ec.2.4}$$

Donde: σ representa el esfuerzo (Pa), F la fuerza aplicada a tracción (N), A el área de la sección transversal de la probeta (m^2).

— Deformación:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l} \quad \text{Ec. 2.5}$$

Donde ε representa la deformación (m/m), Δl es el alargamiento después de aplicar la fuerza (m) y l es la distancia original entre las marcas calibradas de la probeta (m)

— Módulo de Young (según ley de Hooke para deformación elástica)

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \text{Ec.2.6}$$

E: Módulo de elasticidad o módulo de Young (MPa)

En el caso de materiales compuestos de fibra corta, las propiedades elásticas podrían estimarse teniendo en cuenta las aproximaciones micromecánicas y las propiedades de cada uno de los componentes (matriz y refuerzo). Bajo la hipótesis de que puede aplicarse la ‘regla de las fases’ [33] la resistencia del material compuesto puede estimarse mediante la ecuación Ec. 2.1.

$$\sigma_c = kV_f \sigma_f + V_m \sigma_m \quad \text{Ec.2.1}$$

$$\frac{1}{E} = \frac{V_m}{E_m} + \frac{V_f}{E_f} \quad \text{Ec.2.2}$$

Dónde: σ_c , σ_f , σ_m representan la resistencia a tracción del material compuesto, de las plumas y de la matriz polimérica respectivamente, E_m , E_f Módulo de la elasticidad de la fibra y de la matriz V_f y V_m representan la fracción en volumen de plumas y matriz, respectivamente y k es un término denominado “factor de eficiencia del esfuerzo” que es función de la adhesión entre las partículas fibrosas y la matriz. Teniendo en cuenta las propiedades de las matrices y de las plumas (Tabla 2.13), en condiciones ideales de buena adhesión y adecuada orientación de las partículas en la dirección de la deformación (es decir, $k=1$), los valores de resistencia esperables deberían de ser superiores a los de las matrices.

Tabla 2.13. Módulo y resistencia a tracción de matrices y plumas utilizados para la fabricación del material compuesto.

Material	Densidad (g/cm ³)	Resistencia a tracción (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Deformación a rotura (%)
HDPE	0,96	26 ± 0,5	1,5 ± 0,15	297 ± 95
PP	0,90	37 ± 5	1,6 ± 0,15	436 ± 61
EVA	0,93	23 ± 1,5	3,2.10 ⁻² ± 3.10 ⁻³	692 ± 58
PLA	1,25	55 ± 3	2,1 ± 0,2	6 ± 1
Barbas de las plumas [85]	0,90	180 ± 58	4,8 ± 1,5	7,7 ± 0,8

Las probetas para materiales compuestos reforzadas son probetas normalizadas tipo hueso de perro (Figura 2.34) y deben presentar superficies libres de defectos visibles, arañazos o imperfecciones.

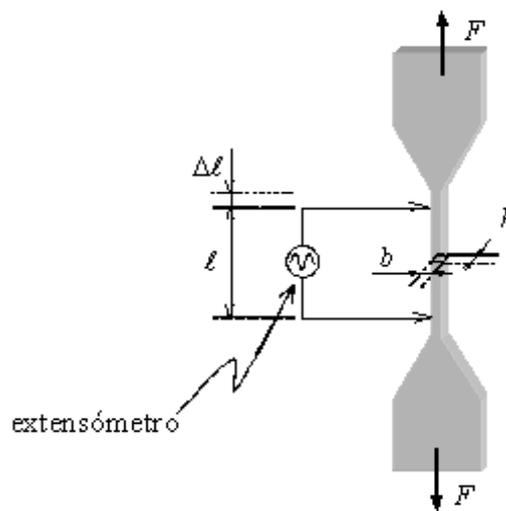


Figura 2.34. Tipo de probeta (hueso de perro) ensayada en máquina instron 3366

Concretamente, las curvas de esfuerzo-deformación de los materiales compuestos fueron determinadas mediante un ensayo de tracción uniaxial con una máquina universal de ensayos Instron mod. 3366 de 10 kN (Instron, Reino Unido, Figura 2.32) y según las especificaciones del método ASTM D-638-84 Serie V. Las probetas de ensayo fueron troqueladas con un troqueladora neumática (J.BOT, España, Figura 2.33) en forma de probetas halterio (Figura 2.30) según las especificaciones de la norma ASTM-D-412-98. La velocidad de ensayo fue de 20 mm/min y las condiciones de temperatura y humedad relativa fueron de 23±2 °C y 50±5%, respectivamente.



Figura 2.33. Troqueladora neumática J. BOT.

A partir de las curvas esfuerzo-deformación obtenidas se determinaron el módulo de Young (E_c), la resistencia máxima de tracción (σ_c), deformación a rotura (ϵ_c) y la tenacidad (W_c) del material compuesto sometido a ensayo utilizando el programa de cálculo Bluehill V.2 (Instron). Cinco muestras de cada material compuesto fueron analizadas, representándose el promedio y la desviación estándar de dichas propiedades. Se realizó un análisis estadístico para determinar la significación (con un 95% de probabilidad) de los resultados.

2.4.4.2 Propiedades Físicas

La mayoría de los materiales compuestos poseen una alta resistencia mecánica al mismo tiempo que una baja densidad, lo cual permite realizar estructuras y dispositivos resistentes y a la vez livianos.

Por otra parte, la estabilidad dimensional de los materiales compuestos obtenidos en diferentes medios es crucial para su viabilidad en determinadas aplicaciones.

Con el objetivo de evaluar las características de los nuevos materiales compuestos se determinarán:

- La densidad experimental. Se comparará el valor experimental con la estimación teórica teniendo en cuenta la fracción de fibras y matriz del material compuesto y se calculará el porcentaje de fracción de huecos.
- La variación de masa y de espesor de placas de material compuesto sumergidas en agua.

2.4.4.2.1 Densidad

La densidad es una propiedad elemental y fundamental de los materiales, se define como la masa (m) por unidad de volumen (V), y se expresa en kg/m^3 . La Densidad teórica (ρ_{tc}) de un material compuesto es función de las densidades de los materiales constituyentes y de sus proporciones en volumen. Su valor puede calcularse de forma teórica a partir de la densidad de los materiales constituyentes, siempre que se conozca con precisión la composición cuantitativa de los componentes que forman el material compuesto y la densidad de cada componente. Atendiendo a la ‘regla de las fases’ la densidad teórica puede calcularse mediante la Ec. 2.7:

$$\rho_{tc} = V_f \cdot \rho_f + V_m \cdot \rho_m \quad \text{Ec.2.7}$$

Dónde: ρ_{tc} representa la densidad teórica del material compuesto (kg/m^3), V representa la composición en volumen, ρ representa la densidad de cada componente. Los subíndices f y m representan a la fibra y a la matriz, respectivamente.

En el caso de disponer de las fracciones máxicas de los componentes del material compuesto, la densidad teórica puede calcularse mediante la Ec.2.8:

$$\rho_t = \left(\frac{W_f}{\rho_f} + \frac{W_m}{\rho_m} \right)^{-1} \quad \text{Ec.2.8}$$

Dónde: ρ_t representa la densidad teórica del material compuesto (kg/m^3), W_f , W_m : fracción máxica de cada constituyente (f : fibra, m : matriz) y ρ_f , ρ_m : Densidad de cada constituyente (kg/m^3).

Por otra parte, la densidad puede determinarse experimentalmente mediante el método del picnómetro ASTM D 792-91 (método de ensayo A), utilizando alcohol isopropílico como líquido de ensayo (Figura 2.34).



Figura 2.34. Picnómetro.

La densidad del material compuesto se calculó según la ecuación Ec.2.9:

$$\rho_{MC} = \frac{m_a}{(m_a - m_i)} \rho_i \quad \text{Ec.2.9}$$

Dónde: ρ_{MC} representa la densidad aparente del material compuesto (g/cm^3), m_a representa la masa aparente de la muestra en aire (g), m_i representa la masa aparente de la muestra completamente inmersa en el líquido de ensayo (g) y ρ_i representa la densidad del líquido de ensayo (es este caso es alcohol isopropílico: $0,875 \text{ g/cm}^3$). En este trabajo, tres muestras de cada tipo de material compuesto fueron analizadas.

Finalmente, puede estimarse la fracción de huecos del material compuesto, a partir de los valores de densidad teórica y experimental (Ec.2.10):

$$FH(\%) = \left(\frac{\rho_{tc} - \rho_{expc}}{\rho_{tc}} \right) \quad \text{Ec.2.10}$$

Dónde: **FH** representa el porcentaje de huecos del material compuesto (%), ρ_{expc} y ρ_{tc} representan la densidad teórica (kg/m^3) y experimental del material compuesto.

2.4.4.2.2 Estabilidad dimensional

La estabilidad dimensional del material compuesto se evaluó indirectamente mediante la determinación de la variación del espesor y de la absorción de agua según el método ASTM D570-99 (Figura 2.35). Se prepararon probetas rectangulares ($25.4 \times 12.7 \text{ mm}^2$) de 2 mm de espesor que se secaron con aire caliente a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h y se acondicionaron en un desecador a temperatura ambiente. Seguidamente, la muestra se sumergió en agua a 25°C durante 24 h.

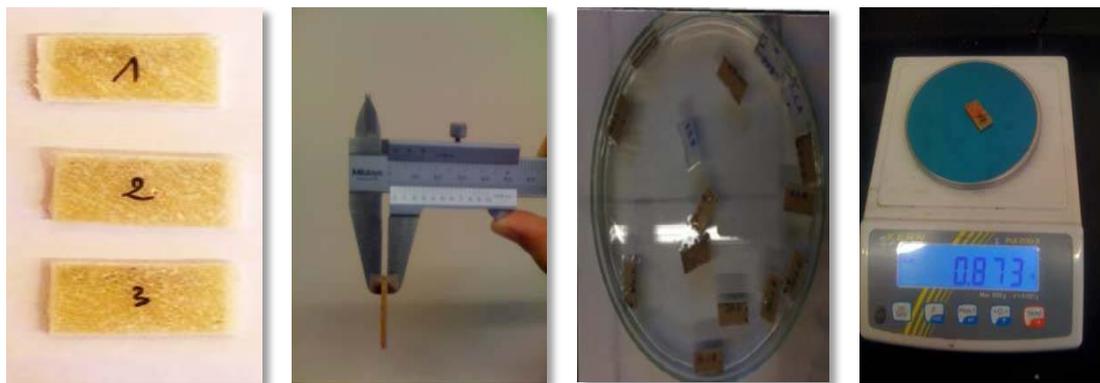


Figura 2.35. Ensayo de estabilidad dimensional.

Finalmente, la muestra se extrajo del baño, se eliminó con un papel absorbente el exceso de agua superficial, y se determinó la masa y espesor final de la probeta de ensayo. El porcentaje de absorción de agua (WA in %) de la muestra del material compuesto se ha calculado según la Ecuación Ec.2.11:

$$WA = \frac{(w - w_o)}{w_o} \times 100 \quad \text{Ec.2.11}$$

Dónde: w_o y w representan la masa inicial y final de la muestra, respectivamente.

La variación porcentual de espesor de la muestra de la placa de material compuesto se ha calculado según la Ecuación E.2.12:

$$\Delta e_s = \frac{(e - e_o)}{e_o} \times 100 \quad \text{Ec.2.12}$$

Dónde: Δe_s representa la variación porcentual del espesor de la muestra (%), e_o y e representan el espesor inicial y final de la muestra (mm), respectivamente.

Tres muestras de cada tipo de material compuesto fueron analizadas.

2.4.4.3 Análisis morfológico

2.4.4.3.1 Análisis morfológico de la superficie de rotura

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento para obtener fotografías tridimensionales debido a que tiene una alta resolución y una gran profundidad de campo. En las fotografías se puede apreciar la microestructura de muestras microscópicas. El SEM utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

El SEM se utilizó para analizar la superficie de fractura de las muestras rotas en las pruebas de tensión-deformación según la norma ASTM E-986-04. Es posible analizar los efectos de este material de relleno en la matriz mediante la observación de la superficie de fractura del polímero con las partículas de refuerzo. Algunas de las imágenes de las muestras fueron analizadas de acuerdo al tamaño de las partículas y la concentración de la fibra FQ. Un microscopio JEOL 5610 (USA, Figura 2.36) se utilizó, y las muestras fueron recubiertas previamente con una capa delgada de oro-paladio de 15-20 nm con el fin de aumentar la conductividad. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectadas en una imagen digital.



Figura 2.36. Microscopio electrónico de barrido JEOL 5610

Los requisitos que deben cumplirse para la preparación de las muestras son: fijación, deshidratación y secado; además, la superficie debe ser conductora de la corriente eléctrica. Por lo que éstas se recubren con una capa fina de oro. El sputtering (figura 2.37.a) es un proceso en el que se depositan iones a alta velocidad de algún material conductor (oro en este caso) sobre una superficie que se buscará que esté limpia y sin imperfecciones.

La cámara portamuestras (Figura 2.37.b) está situada en la base de la columna del microscopio y en línea con el haz electrónico. La pieza o platina que sostiene la muestra permite varios movimientos. Esto permite inclinar la muestra, tomando como eje cualquier punto que se esté observando. Existen diferentes tipos de portamuestras, según el tamaño de la muestra a observar.



Figura 2.37. (a) La máquina de recubrimientos (sputtering) (b) Portamuestras del SEM.

2.4.4.3.2 Análisis morfológicos de la superficie de la muestra

Un microscopio óptico (MO) es un microscopio basado en lentes ópticos. También se le conoce como microscopio de luz, (que utiliza luz o "fotones") o microscopio de campo claro. Se utiliza para ofrecer una imagen estereoscópica (3D) de la muestra. Para ello, es necesario que los dos ojos observen la imagen con ángulos ligeramente distintos.

El microscopio óptico OM se utilizó para analizar la superficie de las muestras afrentadas al proceso de foto degradación en la cámara de UV Xenontest y en la intemperie. Se analizará los efectos de la degradación superficial de este material en función del tiempo mediante la observación de la superficie de cada muestra. Para ello se utilizó un microscopio (OLYMPUS BX43F, Japón) figura 2.38, conectado con una cámara digital de alta resolución (Schott KL300 LED, Alemania). Algunas imágenes han sido cogidas mediante el programa LCmicro y analizadas en diferentes ciclos de degradación a en los dos métodos de envejecimiento.

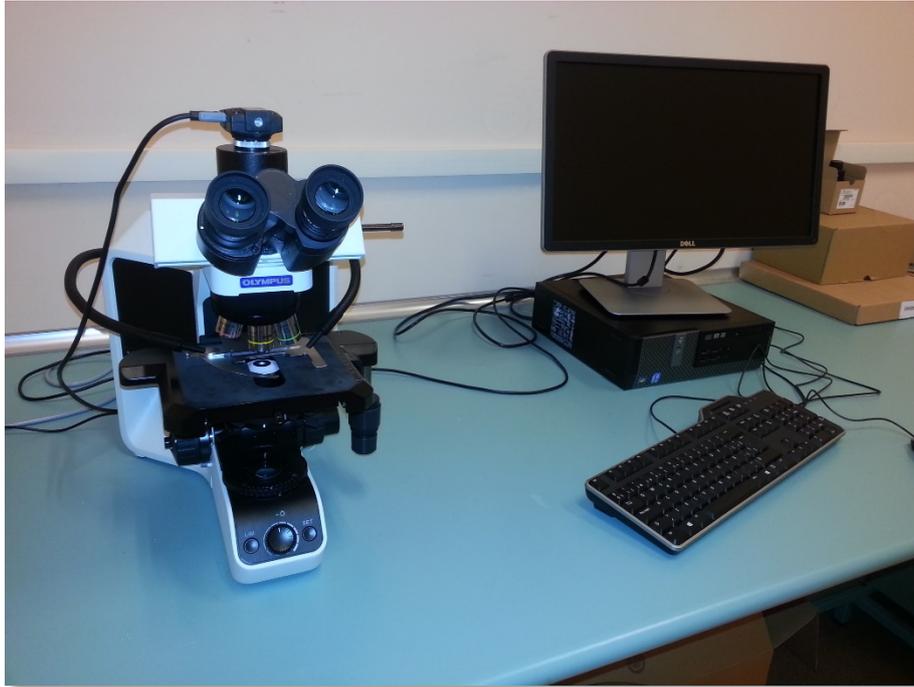


Figura 2.38. Microscopio óptico MO OLYMPUS BX43F.

2.4.4.4 Caracterización estructural por FTIR

Las interacciones entre los componentes del material compuesto se determinaran mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (ATR-FTIR). Se analizaran las posibles interacciones entre los grupos funcionales de las matrices y de las plumas. Asimismo, se analizará la estructura química de las matrices termoplásticas procesadas, a partir de la evolución de las bandas de absorción características de los componentes del material compuesto.

El análisis se realizará mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) con un equipo FTIR Nicolet modelo AVATAR 320 (USA, Figura 2.39.a). Para ello, se prepara una pastilla, mezclando unos 3-5 mg de material a analizar con 300mg de KBr. Las pastillas se preparan por compresión a 16 MPa en una prensa (SPECAC, Figura 2.39.b), se secan en una estufa a 80°C durante 2h y posteriormente se

acondicionan durante 30 min en un desecador. Los espectros FTIR muestran las bandas de absorción en el rango de $4000-700\text{ cm}^{-1}$.

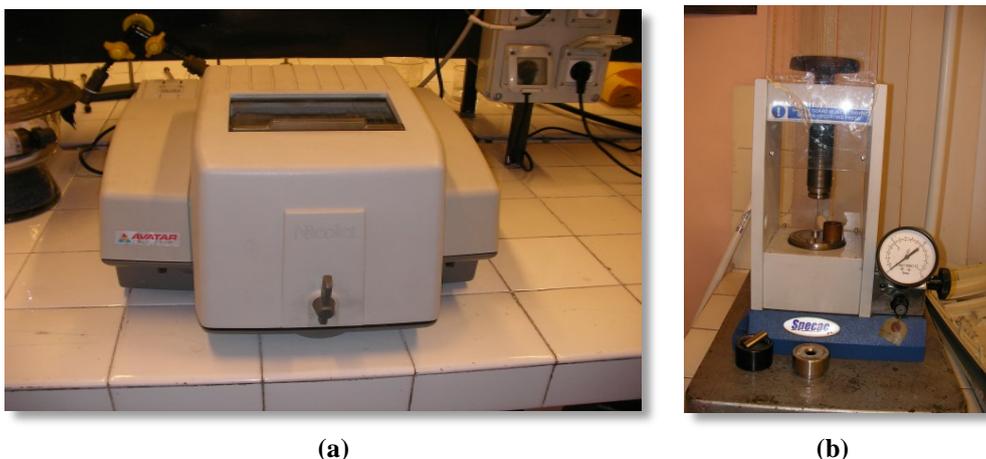


Figura 2.39. (a) Espectrofotómetro FTIR- Nicolet AVATAR 320, (b) Prensa para preparación de pastillas FTIR SPECAC.

2.4.4.5 Propiedades térmicas

El análisis termogravimétrico (TGA) se utilizó para analizar el comportamiento de un material sometido a un cambio de temperatura. En nuestro caso, utilizamos la técnica de TGA para estudiar los cambios físicos o químicos de pluma o de la matrices utilizadas, en función de la temperatura cuando se calentada a una velocidad programada. Para ello se utilizó un equipo TGA/SDTA850^e (Mettler Toledo, Suiza, Figura 2.40). La muestra se calienta en un rango de temperatura de $30-600^{\circ}\text{C}$ a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de nitrógeno N_2 con un caudal de $20\text{ cm}^3/\text{min}$, determinando la pérdida de masa en función de la temperatura.



Figura 2.40. Equipo de análisis térmico - TGA/ SDTA850^e.

2.4.4.6 Envejecimiento y degradación de los materiales compuestos

Por degradación de un material se entiende todo tipo de transformaciones que afectan a su composición original y repercuten en sus propiedades y prestaciones iniciales. Estas transformaciones pueden ser de tipo físico, o bien de tipo químico [86]. En este último caso, el polímero experimenta cambios en su composición química y estos, a su vez, provocan variaciones en sus propiedades físicas iniciales (color, resistencia, flexibilidad, solubilidad, etc). Las causas responsables de estas transformaciones son, por una parte, la composición y estructura del polímero y, por otra, las condiciones ambientales en las que se encuentran [87].

Una vez revisados los factores responsables de la degradación de los polímeros, se ha procedido a establecer los protocolos de los ensayos de degradación y envejecimiento para estudiar el comportamiento de los compuestos fabricados.

2.4.4.6.1 Biodegradación en tierra

Se aplica este término cuando las transformaciones y el deterioro del polímero se deben a la acción de organismos vivos. El proceso está catalizado por la acción de hongos, bacterias, etc. Al suceder en medios acuosos, en ocasiones biodegradación y degradación hidrolítica van de la mano. La biodegradación comienza por la colonización de la superficie del polímero por bacterias y hongos. La unión a su superficie depende de factores tales como la tensión superficial, porosidad y textura superficial [88].

El método experimental seguido para la determinación de la biodegradabilidad se basa en el método "Soil Burial Test" que se utilizó en varios trabajos [89-90] y para muestras de diversas naturalezas. Para llevar a cabo este ensayo es necesario disponer de un recipiente en el que pueda controlar la temperatura y la humedad para que se mantengan constantes o sin oscilaciones importantes. Este estudio se determinó mediante enterramiento en abono orgánico (Recebo Green 2000, Burés S.A., Spain) (figura 2.41) de muestras de materiales compuestos (25,4 x 12,7 x 3mm³) cargados con diferentes concentraciones de pluma (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 % v/v) en condiciones de temperatura 25±2°C y humedad 40±4% (w/w) preestablecidas. Las muestras se enterraron a una profundidad de 40 mm y transcurridos 60 días, se lavaron con agua destilada y se secaron a 105 °C en una estufa durante 24 h.



Figura 2.41. El recipiente donde se lleva a cabo la prueba de biodegradabilidad Soil Burial Test

Finalmente, las muestras se acondicionaron en un desecador. La masa de cada muestra se registró antes y después de la prueba. Cuatro muestras fueron medidas y se calculó la media y desviación estándar. El porcentaje la pérdida de la masa LM se calculó utilizando la ecuación Ec.2.13:

$$LM = \left(\frac{m_{Si} - m_s}{m_{Si}} \right) \times 100 \quad \text{Ec.2.13}$$

Dónde: LM representa la pérdida de masa (%), m_{Si} , m_s : Masa de la muestra antes y después del ensayo de degradación (g), respectivamente.

2.4.4.6.2 Fotodegradación – Envejecimiento en cámara UV.

Las reacciones promovidas por la acción de la luz pueden ser fotolíticas provocadas por la acción exclusiva de la luz o fotoquímicas que debe ser combinada a la acción de algún otro agente, como por ejemplo el oxígeno (O₂) o la humedad [88].

Para que una reacción fotolítica tenga lugar, es necesario que el contenido energético de la radiación sea suficientemente elevado como para provocar la ruptura de enlaces covalentes y ocasionar el amarilleo y fragilidad de los compuestos y polímeros. Dentro del rango del espectro visible (400 a 750 nm) se sabe que la luz azul tiene más energía radiante que la luz roja y, por lo tanto, la radiación ultravioleta ($\lambda < 400$ nm) es la que mayor degradación provoca sobre los materiales poliméricos.

Los ensayos de envejecimiento propuestos en este estudio comprenden se realizaron por dos métodos diferentes:

- Degradación a la intemperie: En este caso las muestras de material compuesto con un porcentaje de pluma del 20 % v/v y se han sometido a un proceso de envejecimiento natural. Para ello las muestras se dispusieron en una estructura

metálica en el tejado de uno de los laboratorios de la Universidad en condiciones de temperatura y humedad de la zona (C/Colom 1, Terrassa, 08222, Figura 2.42). Las muestras fueron degradadas durante 30, 60, 120 y 180 días.



Figura.2.42. Ensayo de degradación a la intemperie con disposición de las muestras de material compuesto en estructura metálica.

- Degradación en cámara de envejecimiento ultravioleta (UV): En este caso la degradación de las muestras se lleva a cabo por un método acelerado teniendo en cuenta que aproximadamente 2000 horas de exposición corresponden a una exposición de un año en clima mediterráneo. El ensayo se realizó en una cámara QUV- Accelerated Weathering Tester (Figura 2.43) equipada con unas lámparas UV que emiten radiación en una longitud de onda $\lambda \geq 295\text{nm}$, según las especificaciones de la norma ISO 13206:2001 (Anexo A. punto 8.10) en lo que se refiere a los ciclos de tiempos de envejecimiento. La exposición de las muestras se realizó durante 15, 30, 60 y 120 días. Seguidamente, las muestras fueron caracterizadas según los ensayos descritos anteriormente.



Figura.2.43. Cámara de envejecimiento acelerado UV.

Bibliografía:

-
- [1] K. K. Chawla “Composites materials”, Springer-Verlag New York, pag: 292 (1987).
http://books.google.es/books/about/Composite_Materials.html
- [2] W. F. Smith “Ciencia e ingeniería de materiales” Mc Graw Hill/Interamericana España 3ª edición, Madrid, Pag: 371-372 (2004).
- [3] S. Ramakrishna , Z. M. Huang, G. V. Kumar, A. W. Batchelor, J. Mayer “An Introduction to Biocomposites” Pag 236 ISBN: 978-1-86094-425-3 (2004).
- [4] Dr. Javier García-Jaca. Química: bioproductos a partir de biomasa; influencia de las fibras naturales en composites biodegradables. Madrid, 13 de Mayo de 2009.
- [5] C.H Cristina Isabel Tesis: “Evaluación de la influencia de diferentes condiciones de tratamientos superficiales sobre el comportamiento de fibra de fique” UPB (2006) Bolivia.
- [6] A. Simbaña, C. Tapia, P. Cecilia, B. Javier “Aplicación de las Fibras Naturales en el Desarrollo de Materiales Compuestos y como Biomasa” Revista tecnología ESPOL 19 (2006) 113-120.
- [7] R. A. Young, A. L. Leao, F. X. Carvalho, and E. Frollini “Utilization of Natural Fibers: Characterization, Modification and Applications “, in Lignocellulosic-Plastics Composites, USP and UNESP, Brazil, 1997.
- [8] S. Kalia, B.S. Kaith, Inderjeet. Kaur “Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites”. Polymer Engineering & Science 49, (2009) 1253–1272.
- [9] S. Adanur “Wellington Sears handbook of industrial textiles” ISBN: 1-56676-340-1 USA. (1995)
<http://books.google.es/books>.
- [10] John. D. Currey. “Biocomposites: Micromechanics of biological hard tissues” Current Opinion in Solid State and Materials Science 1 (1996) 440-445.
- [11] V. S. Gopalaratnam and S. P. Shah “Properties of Steel Fiber Reinforced Concrete Subjected to Impact Loading” Journal Proceedings 83 (1986) 117-126.
- [12] J. Gao, Wei. Sun, Keiji. Morino “Mechanical properties of steel fiber-reinforced, high-strength, lightweight concrete” Cement and Concrete Composites 19 (1997) 307-313.
- [13] H. D. Stipho, “Effect of glass fiber reinforcement on some mechanical properties of autopolymerizing polymethyl methacrylate The Journal of Prosthetic Dentistry 79 (1998) 580–584.
- [14] D. Mark Frogley, Diana. Ravich, H. Daniel Wagner “Mechanical properties of carbon nanoparticle-reinforced elastomers” Composites Science and Technology 63 (2003) 1647-1654.
- [15] M. R. Mootz, A. M. Leimbach Lotion composition and fibrous structure comprising same - US Patent App. US 20130004602, A1 13/537, 339, (2012).
- [16] A. K. Mohanty, Manjusri. Misra, L. T. Drzal “Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites” (2005) ISBN 0-203-50820-3.
- [17] R. Anand. Sanadi, R. Caulfield, D. F. Rowell, M. Roger “Reinforcing polypropylene with natural fibers” Plastics Engineering, 50 (1994) 27-28.

- [18] Efrén. Muñoz “Fibras naturales y biocomposites” UPT de Colombia, 2010.
- [19] A. K. Bledzki, J. Gassan “Composites reinforced with cellulose based fibres” *Progress in Polymer Science* 24 (1999) 221–274.
- [20] M. Avella, J. J. De Vlieger, M. E. Errico, S. Fischer, P. Vacca, , M. Grazia Volpe “Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications” *Food Chemistry* 93 (2005) 467–474.
- [21] K. G. Satyanarayana, G.C. Arizaga, F. Wypych “Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers” *Progress in Polymer Science* 34 (2009) 982–1021.
- [22] K. Oksmana, M. Skrifvars, J-F. Selin. “Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites” *Composites Science and Technology* 63 (2003) 1317–1324.
- [23] T. Nishino, I. Matsuda , and K. Hirao “All-Cellulose Composite” *Macromolecules* 37 (2004), 7683–7687.
- [24] J. R. Barone, W. F. Schmidt. “Polyethylene reinforced with keratin fibers obtained from chicken feathers” *Composites Science and Technology* 65 (2005) 173-181.
- [25] M. Zhan, and R. P. Wool “Mechanical Properties of Chicken Feather Fibers” *Polymer Composites* (2011) 937-944.
- [26] Narendra. Reddy & Yiqi. Yang “Light-Weight Polypropylene Composites Reinforced with Whole Chicken Feathers” *Journal of Applied Polymer Science* 116 (2010) 3668-3675.
- [27] P. Wambua, J. Ivens and I. Verpoest “Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?” *Composites Science and Technology* 63 (2003)1259–1264.
- [28] R. Malkapuram, V. Kumar and Y. Singh Negi “Recent development in natural fiber reinforced polypropylene composites “ *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 28 (2009) 1169-1189.
- [29] A. K. Bledzki, V. E. Sperber. *Comportamientos Recientes y Aplicaciones de Polímeros Rellenos de Fibra Natural*. Universität Kassel, Alemania, 8th congreso iberoamericano de ingeniería mecánica.
- [30] S.H Lee, Wang S. “Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with biobased coupling agent” *Composites: Part A* 37 (2006) 80–91 *Composites: Part A* 37 (2006) 80-91.
- [31] S. Y. Kim, T. Kanamori, Y. Noumi, P-C. Wang, T. Shinbo. “Preparation of porous poly(D,L-lactide) and poly(D,L-lactide-co-glycolide) membranes by a phase inversion process and investigation of their morphological changes as cell culture scaffolds. *Journal of Applied Polymer Science* 92 (2004) 2082-2092.
- [32] Dr. Javier García-Jaca. “Bioproductos a partir de biomasa; influencia de las fibras naturales en composites biodegradables” Madrid, Mayo 2009.
- [33] S.V. Joshi, L.T. Drzal, A.K. Mohanty, S. Arora. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? *Composites: Part A* 35 (2004) 371-376
- [34] Derek Hull, “An Introduction to composite materials” New York Cambridge University Press, (1981) ISBN: 0521239915.
- [35] Caroline Baillie “Green Composites, Polymer composites and the environment. (2004) ISBN 9781855737396, 308.

- [36] M.S. Huda, L.T. Drzal, A.K. Mohanty, M. Misra “Chopped glass and recycled newspaper as reinforcement fibers in injection molded poly(lactic acid) (PLA) composites: a comparative study” *Composites Science and Technology* 66 (2006) 1813-1824.
- [37] T. Corbiere-Nicollier, B.G Laban, L. Lundquist, Y Leterrier, J.A.E Manson, O Joliet “Lifecycle assessment of biofibers replacing glass fibers as reinforcement in plastics Resour” *Conservation Recycling* 33 (2001) 267-287
- [38] D. N Saheb, and J.P Jog “Natural fiber polymer composites: A review” *advances in Polymer Technology* 18 (1999) 351-363.
- [39] A. K. Bledzki, S. Reihmane and J. Gassan, “Properties and Modification Methods for Vegetable Fibers for Natural Fiber Composites” *Journal of Applied Polymer Science* 59 (1996) 1329-1336.
- [40] F. Carrillo, G. Martin, M. Lopez-Mesas, X. Colom and J. Canavate “High modulus regenerated cellulose fiber-reinforced cellulose acetate butyrate biocomposites” *Journal of Composite Materials* 45(2010) 1733-1740.
- [41] X. Colom, J. Cañavate, F. Carrillo , J.I. Velasco , P. Pagès , R. Mujal, F. Nogués “Structural and mechanical studies on modified reused tyres composites” *European Polymer Journal* 42 (2006) 2369-2378.
- [42] C. A. Rodríguez, J. A. Medina, and Helmut Reinecke “New thermoplastic materials reinforced with cellulose based fibers” *Journal of Applied Polymer Science* 90 (2003) 3466–3472.
- [43] J. Ganster, H. Peter. Fink “Novel cellulose fibre reinforced thermoplastic materials” *Cellulose* 13 (2006) 271-280.
- [44] Ulrich Riedel and Jörg Nickel “Natural fibre-reinforced biopolymers as construction materials – new discoveries” *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 272 (1999) 34–40.
- [45] James Holbery, and Dan Houston “Natural-fiber-reinforced polymer composites in automotive applications” *Low-Cost Composites in Vehicle Manufacture* 58 (2006) 80-86.
- [46] F. P. La Mantia, M. Morreale “Green composites: A brief review “Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 42 (2011) 579–588.
- [47] Gasan and Bledzki “The influence of fiber-surface treatment on the mechanical properties of jute-polypropylene composites” *Composites Parte A* 28A (1997) 1001-1005.
- [48] X. Colom, F. Carrasco, P. Pages, J. Canavate. “Effects of different treatments on the interface of HDPE/lignocellulosic fiber composites” *Composites Science and Technology* 63 (2003) 161-169.
- [49] Mingjiang Zhan and Richard P. Wool “Mechanical Properties of Chicken Feather Fibers” *Polymer Composites* (2011) 937-944.
- [50] G. J. Cameron,^a T.J. Wess,^b and R.H.C. Bonser “Young's modulus varies with differential orientation of keratin in feathers” *Journal of Structural Biology* 143 (2003) 118-123.
- [51] G. C. Exposito. L.A, Charro. L.M, Gardin. P. “El problema de los residuos plásticos” *ingeniería química* (1997) 339, 141-151.
- [52] OECD-FAO Agricultural Outlook 2013-2022, © OCDE/FAO 2013 “OCDE-FAO Perspectivas Agrícolas 2013-2022” ISBN 978-92-5-307694-9 edición 2013 en español.

- [53] “El sector de la carne de aves en cifras”, Subdirección general de productos ganaderos, Abril 2012.
- [54] Comisión Europea, Dirección general de agricultura “El sector cárnico en la Unión Europea” http://europa.eu.int/comm/agriculture/index_es.htm.
- [55] M.M. Deyanera, D.U. Nady Carolina, C. G. Cabrera “Efecto de la temperatura y velocidad de la línea de colgado, en el porcentaje de pluma y despigmentación de aves blanca y campesina, durante el proceso de escaldado” *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial* 9 (2011) 69-76.
- [56] BOE-A-2012-14165, Núm. 277, Sábado 17 de noviembre de 2012, Sec. I. Pág. 80199.
- [57] http://www.magrama.gob.es/es/ministerio/servicios/publicaciones/ii.i._ganader%C3%ADa_tcm7-213203.pdf.
- [58] Yu. M., Wu. P, R.B. Wideltz, C. Chuong “The morphogenesis of feathers” *Nature* 420 (2002) 308-312.
- [59] B. W. Randall, X. J. Ting, Mingke.YU, S. Ted, S. Jen-Yee, W. Ping, Zhicao. Yu, and Cheng-Ming “Molecular Biology of Feather Morphogenesis A Testable Model for Evo-Devo Research” *Journal of Experimental Zoology* 298B: (2003)109-122.
- [60] R. Schor and S. Krimm “Studies on the structure of feather keratin II. A, -helix model for the structure of feather keratin” *Biophysical Journal* 1 (1961) 489-515.
- [61] A. Navarro / H. Benítez, Libro. “EL DOMINIO DEL AIRE” 1ª edición, 1995 México, ISBN 968-16-4737-9. http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/138/htm/sec_5.htm
- [62] T. Bartels “Variations in the morphology, distribution, and arrangement of feathers in domesticated birds”. *Journal of Experimental Zoology* 298B: (2003) 91-108.
- [63] K. K. Teresa and B. Justyna “Biodegradation of keratin waste: Theory and practical aspects” *Waste Management* 31 (2011) 1689-1701.
- [64] J. Winandy, J. Muehl, J. Micales, A. Raina, W. Schmidt “Potential of chicken feather fiber in wood MDF composites” In: *Proceedings from EcoComp, Queen Mary, University of London, United Kingdom*; September 1–2 2003.
- [65] Shah. Huda and Yiqi. Yang “Composites from ground chicken quill and polypropylene” *Composites Science and Technology* 68 (2008) 790-798.
- [66] R. D. Bruce Fraser, David A.D. Parry “Molecular packing in the feather keratin filament” *Journal of Structural Biology* 162 (2008) 1-13.
- [67] T. Frederick Wallenberger, and N. E. Weston “Natural fibers, plastics and composites” chapter 4 first edition Boston: Kluwer Academic Publishers (2004) ISBN: 1402076436.
- [68] A. M. Marc, Po-Yu Chen, M. I. Lopez, Y. Seki, Y. M. Albert “Biological materials: A materials science approach” *Journal of The Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 4 (2011) 626–65.
- [69] Akio Kuzuhara, “Analysis of Structural Change in Keratin Fibers Resulting from Chemical Treatments Using Raman Spectroscopy Biopolymers” *Journal in Wiley InterScience* 77 (2005) 335-344.
- [70] R. Fraser and D. A. Parry “The molecular structure of reptilian keratin” *International Journal of Biological Macromolecules* 19 (1996) 207-211.

- [71] C. K. Hong, R. P. Wool, “Development of a Bio-Based Composite Material from Soybean Oil and Keratin Fibers”, *Journal of Applied Polymer Science* 95 (2005) 1524-1538.
- [72] A. L. Martínez-Hernández “Integración de queratina en el desarrollo de nuevos composites poliméricos” *Ingeniería en Materiales*, Instituto Tecnológico de Querétaro, México.
- [73] A. L. Martínez-Hernández, C. Velasco-Santos, M. de Icaza and V.M. Castaño “Mechanical properties evaluation of new composites with protein biofibers reinforcing poly(methyl methacrylate)” *Polymer* 46 (2005) 8233-8238.
- [74] J. L. Rivera-Armenta, C. F. Hernández, R. A. Aldana, A. M. Mendoza, C. Velasco-Santos and A. L. Martínez-Hernández “Evaluation of Graft Copolymerization of Acrylic Monomers Onto Natural Polymers by Means Infrared Spectroscopy” *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology* ISBN:978-953-51-0537-4, (2012) 245-260.
- [75] A. L. Martinez-Hernandez, A. L. Santiago-Valtierra, M. J. Alvarez-Ponce “Chemical modification of keratin biofibres by graft polymerisation of methyl methacrylate using redox initiation” *Materials Research Innovations* 12 (2008) 184-191.
- [76] O. Faruk A. K. Bledzki, H. Peter Fink, M. Sain “Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010” *Progress in Polymer Science* 37 (2012) 1552–1596.
- [77] W.F. Schmidt “Recycling Poultry Feathers more bang for the cluck” *Environmental Health Perspectives* 108 (2000) 206-214.
- [78] R. Gupta, Priya Ramnani “Microbial keratinases and their prospective applications: an overview” *Appl Microbiol Biotechnol* 70 (2006) 21–33.
- [79] R. Y. Adel El Boushy, A.F.B. van der Poel, A. F. Bernadus Poel “Handbook of Poultry Feed from Waste: Processing and Use” (2000) ISBN: 0-7923-6465-1.
- [80] G. Gassner, W. Schmidt, M. Line, C. Thomas, R. M. Waters “Fiber and fiber products produced from Feathers” *US Patent* 5-705-030 (1998).
- [81] J. R. Barone, W. F. Schmidt, N. T. Gregoire “Extrusion of Feather Keratin” *Journal of Applied Polymer Science* 100 (2006) 1432-1442.
- [82] J. R. Barone, W. F. Schmidt “Effect of formic acid exposure on keratin fiber derived from poultry feather biomass” *Bioresource Technology* 97 (2006) 233-242.
- [83] J. W. Nicholson “The Chemistry of Polymers” 3rd ed. RSC Paperbacks. (2006) ISBN 978-0-85404-684-3
- [84] <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.es/2011/08/poliacido-lactico-pla.html>.
- [85] N. Reddy, Y. Yang. “Structure and Properties of Chicken Feathers Barbs as Natural Protein Fibers” *Journal Polymers Environment* 15 (2007) 81-87.
- [86] Y. Tokiwa, B. P. Calabia, U. Charles Ugwu, and S. Aiba “Biodegradability of Plastics” *International Journal Molecular Sciences* 10 (2009) 3722–3742.
- [87] M. S. Andrés, R. Chércoles, J. M. de la roja, M. Gómes “Factores responsables de la degradación química de los polímeros. Efectos provocados por la radiación lumínica sobre algunos materiales utilizados en conservación: primeros resultados” *Restauración* (2010) 283-307.

[88] Marko Kolari “Attachment mechanisms and properties of bacterial biofilms on non-living surfaces” ISBN 952-10-0345-6 (pdf) Helsinki Finland 2003.

[89] F. Carrillo, G. Martin, M. Lopez-Mesas, X. Colom and J. Canavate “High modulus regenerated cellulose fiber-reinforced cellulose acetate butyrate biocomposites” Journal of Composite Materials 45 (2010) 1733-1740.

[90] A. K. Mohanty, M. Misra and G. Hinrichsen . “Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview” Macromol Mater Eng 1–24 (2000) 276-277.

Capítulo 3.
Optimización del proceso de preparación de
materiales compuestos termoplásticos cargados con
residuos queratínicos.

3.1 Introducción

Entre la gran variedad de fibras naturales que actualmente han sido propuestas para el desarrollo de materiales compuestos más respetuosos con el medio ambiente, las plumas de pollo procedentes de residuos de la industria avícola son una alternativa que merece ser considerada por su disponibilidad, bajo coste y propiedades. Concretamente, estos residuos son un material de desecho biogénico que se genera en gran cantidad ya que representan un 7-11 % de la masa total del pollo [1] y su producción anual en la Unión Europea es de aproximadamente 925.000 ton/año [2-3].

Respecto a la incorporación de plumas en materiales compuestos, es importante destacar las ventajas técnicas, medioambientales y económicas que se derivarían de una posible valorización de estos residuos. La sustitución de parte de la matriz polimérica por un residuo ligero y biodegradable supondría, por un lado, un ahorro de matriz polimérica de origen no renovable y, por otro lado, una reducción de la cantidad de residuo a tratar por parte de la industria avícola. Al mismo tiempo, esta propuesta podría representar una reducción de costes en el procesado de la carne de pollo debido a que el aprovechamiento de un residuo sin valor [4-5] evitaría su gestión y tratamiento.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, el objetivo de este capítulo es determinar las condiciones óptimas, tales como temperatura, tiempo y velocidad de mezcla, para la preparación de materiales compuestos termoplásticos cargados con plumas de pollo con el objetivo de obtener las mejores propiedades mecánicas a tracción. Para ello, se han preparado y caracterizado tres tipos de materiales compuestos con matrices termoplásticas de Polipropileno (PP), Polietileno de Alta Densidad (HDPE) y el Copolímero Etilo vinil acetato (EVA) cargados con un 20 % v/v de plumas. Concretamente, la optimización se llevó a cabo estableciendo un plan de trabajo experimental que estudió la influencia de los tres parámetros cruciales que controlan el proceso de mezclado: temperatura, tiempo y velocidad de mezcla. El rango de valores seleccionado para la variable temperatura está limitado por el inicio de la degradación de las plumas y por la temperatura de fusión de la matriz utilizada. Asimismo, para el tiempo de mezcla también será determinante la condición de inicio de la degradación del residuo biogénico, mientras que el rango de valores de la velocidad de mezclado está controlado por las condiciones de trabajo del equipo de mezcla. Una vez obtenidos los materiales compuestos, sus propiedades físicas y mecánicas fueron estudiadas para las diferentes condiciones de operación. Finalmente, se realizó también un análisis térmico por termogravimetría (TGA) y un estudio de caracterización estructural por Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) con el objetivo de corroborar los resultados mecánicos.

Por otra parte, también se ha estudiado cuál es la influencia del tamaño de partícula de las plumas sobre las propiedades finales de los materiales compuestos con el objetivo de concretar el tamaño que permite obtener mejores resultados. En este caso, se utilizarán las condiciones óptimas de fabricación que habrán sido determinadas para cada tipo de matriz. Concretamente, se ha estudiado el efecto del tamaño de partícula del residuo

fibroso de queratina sobre las propiedades mecánicas, físicas, morfológicas y térmicas de los materiales compuestos obtenidos conteniendo un 20% v/v de plumas en disposición aleatoria. El residuo, una vez lavado y desinfectado, ha sido triturado y tamizado para obtener cinco fracciones de diferente tamaño de partícula (<100 µm, 100-250 µm, 250-500 µm, 500-1000 µm y 1000 µm) con las que se han preparado placas de materiales compuestos (160 x 160 x 2 mm³) en las condiciones óptimas de temperatura, tiempo y velocidad de mezclado establecidas previamente.

3.2 Procedimiento experimental

3.2.1 Materiales

La procedencia y propiedades de las matrices termoplásticas y el residuo de plumas utilizados se han indicado en el capítulo 2 (apartados 2.4.1 y 2.4.2, respectivamente). En los siguientes apartados, se exponen, los detalles correspondientes a los procedimientos de pretratamiento y trituración de las plumas, así como de preparación de los materiales compuestos:

3.2.1.1 Plumas: lavado, trituración y clasificación por tamaños

Las plumas de pollo fueron suministradas por un gestor de residuos autorizado de Cataluña (España). Para la determinación de la masa de plumas en un pollo se han pesado 5 pollos muertos y desangrados, con y sin plumas y se ha determinado el porcentaje de plumas para cada uno de ellos. Los resultados están en la tabla siguiente.

Tabla 3.1. Porcentaje de Masa de plumas en un pollo

<i>Masa de pollo (g)</i>	<i>Masa de plumas (g)</i>	<i>% Masa de plumas</i>
2130	199	9,34
2450	241	9,84
2675	277	10,36
2195	213	9,70
2555	255	9,98

Las medidas revelan que un porcentaje del $9,84 \pm 0,37\%$ de la masa total de un pollo corresponde a sus plumas, valor que posiblemente difiera en diferentes especies o ejemplares, aunque los datos obtenidos se consideran representativas porque son bastante similares entre sí.

3.2.1.1.1 Lavado de plumas

El proceso de lavado y pre-tratamiento de las plumas se ha basado en el propuesto en la patente de George Gassner, Walter Schmidt [6]. Este procedimiento consta básicamente de tres etapas básicas:

- Lavado y desinfección a temperatura ambiente en un baño con agitación mecánica (Heidolph, 60 rpm) conteniendo una solución acuosa con el 0,7% v/v de un tensioactivo catiónico (Tetranyl BC-80, Kao Corporation S.A., España). La proporción de plumas respecto al volumen de baño fue de 1/40 (g/ml).
- Después del lavado, el baño se filtró mediante un sistema Büchner-Kitasato, aclarando las plumas con 2L de agua destilada.
- Finalmente, las plumas pre-tratadas se secaron en una estufa a 60 °C durante 48h hasta masa constante y posteriormente se almacenaron en un desecador a temperatura ambiente.

El rendimiento de la operación de lavado se calculó con la ecuación 2.3 (vease capítulo 2), obteniéndose los resultados que se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Rendimiento (%) del proceso de lavado

Masa inicial (g)	Masa final (g)	Rendimiento (%)
200	91,7	45,8
400	174,3	43,6
80	36,1	45,2
200	89,9	45,0
400	176,3	44,1
100	45,3	45,3
100	44,7	44,7

El rendimiento promedio de la etapa de lavado es del $44,81 \pm 0,75\%$, indicando que el contenido de suciedad del residuo plumas procedente de matadero que es eliminado durante el lavado es significativo. Consecuentemente, esta etapa merece especial atención con respecto al impacto ambiental que puede producir por la generación de los efluentes acuosos contaminantes que requerirán de un tratamiento posterior. En este sentido, la búsqueda de tratamientos de desinfección alternativos para esta etapa es crucial aunque su estudio ha quedado fuera del alcance del plan de trabajo de esta Tesis.

3.2.1.1.2 Trituración y clasificación de las plumas

Las plumas pretratadas presentan una longitud variable en un amplio rango que varía entre $2,46 \pm 0,67$ mm y $13,43 \pm 1,75$ mm [7], lo que a priori podría limitar las propiedades finales de los materiales compuestos que se quieren fabricar. Con el objetivo de homogeneizar y garantizar una buena dispersión de las plumas en la matriz termoplástica, se optó por uniformizar el tamaño de partícula a 1000 μ m mediante el

triturado mecánico (Retsch mod.SN100) y posterior tamizado (Retsch mod. AS200) de las plumas pretratadas (Capítulo 2, Apartado 2.4.2.5). Posteriormente, diferentes fracciones de las plumas trituradas se molturaron en un molino de bolas (Retsch MM301) y se tamizaron nuevamente, utilizando un tamiz vibratorio, para conseguir fracciones de diferente tamaño de partícula ($\leq 100 \mu\text{m}$, $100\text{-}250 \mu\text{m}$, $250\text{-}500 \mu\text{m}$, $500\text{-}1000 \mu\text{m}$ y $1000 \mu\text{m}$), con el objetivo de estudiar el efecto del tamaño de partícula en las propiedades de los materiales compuestos fabricados.

3.2.1.1.2.1 Trituración mecánica

La trituración mecánica se realizó por efecto de corte y cizalla utilizando un molino centrífugo Retsch SM100 (figura 2.28.b, Capítulo 2). Las plumas entran en el campo de acción del rotor que consta de discos de corte reversibles de metal duro colocados en forma de espiral que van cortando el material sucesivamente. Este molino de corte tiene una potencia de 2,2 kW y una velocidad del rotor de 1500 rpm. La granulometría final seleccionable mediante tamiz de fondo es de 1mm. Posteriormente, se pesa la cantidad de pluma triturada con el objetivo de determinar el rendimiento de la operación de triturado que se calcula utilizando la Ecuación 2.3. Los rendimientos de la operación de triturado se determinaron para diferentes partidas de plumas pretratadas y los resultados se han tabulado en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Rendimiento de la trituración en molino Retsch SM100

<i>Masa inicial (g)</i>	<i>Masa final (g)</i>	<i>Rendimiento (%)</i>
348,44	337,55	96,9
344,28	325,80	94,6
254,08	241,38	95,0
556,19	527,16	94,8

Como puede observarse el rendimiento medio de la operación de triturado es de un $95 \pm 1,06 \%$.

3.2.1.1.2.2 Triturado en molino de bolas

Para la obtención de tamaños de partícula de pluma inferiores a 1 mm se utilizó un molino de bolas Retsch MM301 (Figura 2.28.c, capítulo 2), especialmente concebido para la molienda de materiales sólidos con una frecuencia de oscilación ajustable hasta 30 Hz. Entonces, las plumas previamente trituradas ($\sim 1\text{mm}$) se molturaron en el molino de bolas (Retsch MM301), seleccionando diferentes condiciones de operación (tiempo, masa inicial de muestra y frecuencias), según se muestra en la Tabla 3.4, con el objetivo de obtener fracciones de tamaño de partícula inferiores a $1000 \mu\text{m}$.

Tabla 3.4. Condiciones de molturación en molino de bolas.

<i>Condiciones</i>	<i>Tiempo (s)</i>	<i>Masa (g)</i>	<i>Frecuencia (1/s)</i>
1	120	2,5	20
2	150	2	25
3	180	1,5	25

Finalmente, las fracciones resultantes de la molturación se tamizaron para conseguir varias fracciones de diferente tamaño de partícula según se indica a continuación.

3.2.1.1.2.3 Separación y clasificación de las fibras

La masa de plumas resultante de la etapa de molturación se tamizó para conseguir fracciones de diferente tamaño de partícula ($\leq 100 \mu\text{m}$, 100-250 μm , 250-500 μm , 500-1000 μm y 1000 μm), con el objetivo de estudiar el efecto del tamaño de partícula en las propiedades de los materiales compuestos propuestos. Para la separación y clasificación de las partículas de pluma se utilizó un tamiz vibratorio analítico Retsch AS 200 (figura 2.30, Capítulo 2). Concretamente, para la separación de las fracciones se utilizó un juego de tamices de 100 μm , 250 μm , 500 μm y 1000 μm y se ajustó la máquina para un tiempo de operación de 30 minutos y una frecuencia de 70 s^{-1} . Después de la operación se obtuvieron cinco fracciones con los siguientes rangos de tamaño de partícula $\leq 100 \mu\text{m}$, 100-250 μm , 250-500 μm , 500-1000 μm y 1000 μm . El análisis granulométrico de tres partidas de plumas partiendo de una masa inicial de 20 g se muestra en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Porcentaje de plumas en cada una de las fracciones para tres muestras molturadas en diferentes condiciones.

<i>Muestras</i>	<i>Tamaño (μm)</i>	<i>Masa (g)</i>	<i>Fracciones (%)</i>
1	100	0,99	4,95
	100-250	8,39	41,93
	250-500	7,47	37,33
	500-1000	3,16	15,79
2	100	4,89	24,45
	100-250	11,68	58,40
	250-500	3,12	15,60
	500-1000	0,31	1,65
3	100	9,86	49,28
	100-250	7,95	39,73
	250-500	2,13	10,64
	500-1000	0,07	0,35

De acuerdo con el análisis granulométrico obtenido, se procedió a la molturación y tamizado de otras partidas de plumas, previamente lavadas y trituradas, hasta obtener la cantidad de plumas de cada una de las fracciones necesaria para la preparación de los materiales compuestos termoplásticos objetivo.

3.2.2 Fabricación de los materiales compuestos

3.2.2.1 Cálculo de la masa de los componentes

La masa de cada uno de los componentes que formarán el material compuesto vendrá determinada por el tipo y tamaño de pieza que podemos fabricar en nuestro laboratorio. Concretamente, se prepararán muestras de placas de material compuesto de 160 x 160 x 2,2 mm³ (Figura 3.1)

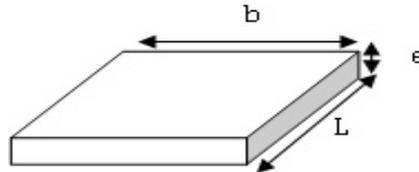


Figura 3.1. Dimensiones de la placa de material compuesto que se fabricará en el laboratorio (L= 160 mm, b= 160mm, e= 2,2 mm)

Teniendo en cuenta las dimensiones de la placa de material compuesto, el volumen total de la misma puede calcularse según la Ec 3.1 siendo de 56,32 cm³:

$$V = b * L * e \quad \text{Ec.3.1}$$

$$V = 160 \text{ mm} \times 160 \text{ mm} \times 2,2 \text{ mm} = 56320 \text{ mm}^3$$

Por lo tanto, la masa de cada uno de los componentes (matriz, pluma) puede calcularse según la ecuación (Ec.3.2), en la que para compensar posibles pérdidas durante el proceso de preparación del material compuesto se ha contemplado un término que incluye la adición de un exceso del 10% de ambos componentes

$$m_{m,f} = V * X_{m,f} * \rho_{m,f} + (V * X_{m,f} * \rho_{m,f}) * 0,01 \quad \text{Ec. 3.2}$$

Dónde:

m_{m,f}: representa la masa de la matriz (m_m) o de las fibras de pluma (m_f), en g.

V: representa el volumen de la placa, en cm³.

X_{m,f}: representa el porcentaje en volumen de matriz (X_m) o de pluma (X_f), en tanto por uno.

ρ_{m,f}: representa la densidad de la matriz (ρ_m) y las plumas (ρ_f), en g/cm³.

Tabla 3.6. Cálculo de la masa necesaria de cada uno de los componentes (matriz y pluma) para la obtención de una placa de material compuesto de 56,32 cm³ con un contenido de pluma del 20 % v/v (FQ: Fibra queratínica (Pluma), PP: Polipropileno, HDPE: Polietileno de Alta Densidad, EVA: Copolímero Etilvinilacetato)

	Densidad (g/cm ³)	Porcentaje v/v (%)	Masa Matriz/FQ (g)	Exceso (g)	Masa final (g)
FQ	0,891	20	10,03	1,01	11,04
PP	0,902	80	40,64	4,06	44,70
HDPE	0,960	80	43,25	4,33	47,58
EVA	0,937	80	42,21	4,22	46,44

Una vez las plumas están lavadas y trituradas pasamos a la fase de fabricación de los materiales compuestos Matriz/Fibra en una cantidad media en volumen (v/v) de 80% de la matriz polimérica y 20% de la fibras de queratina trituradas.

3.2.2.2 Determinación de las temperaturas de degradación

Se ha estudiado el comportamiento térmico por termogravimetría (TGA) de los componentes Polipropileno (PP), Polietileno de Alta Densidad (HDPE), Copolímero Etilo vinil acetato (EVA) y plumas (FQ) con el objetivo de recopilar información para la selección de las temperaturas de fabricación del material compuesto. Para el análisis termogravimétrico se seleccionó un rango de temperaturas de 30 a 600 °C y una velocidad de 10 °C/min, determinando la pérdida de masa que experimenta una muestra del material expuesta en dichas condiciones. Los termogramas obtenidos se muestran en la figura 3.2.

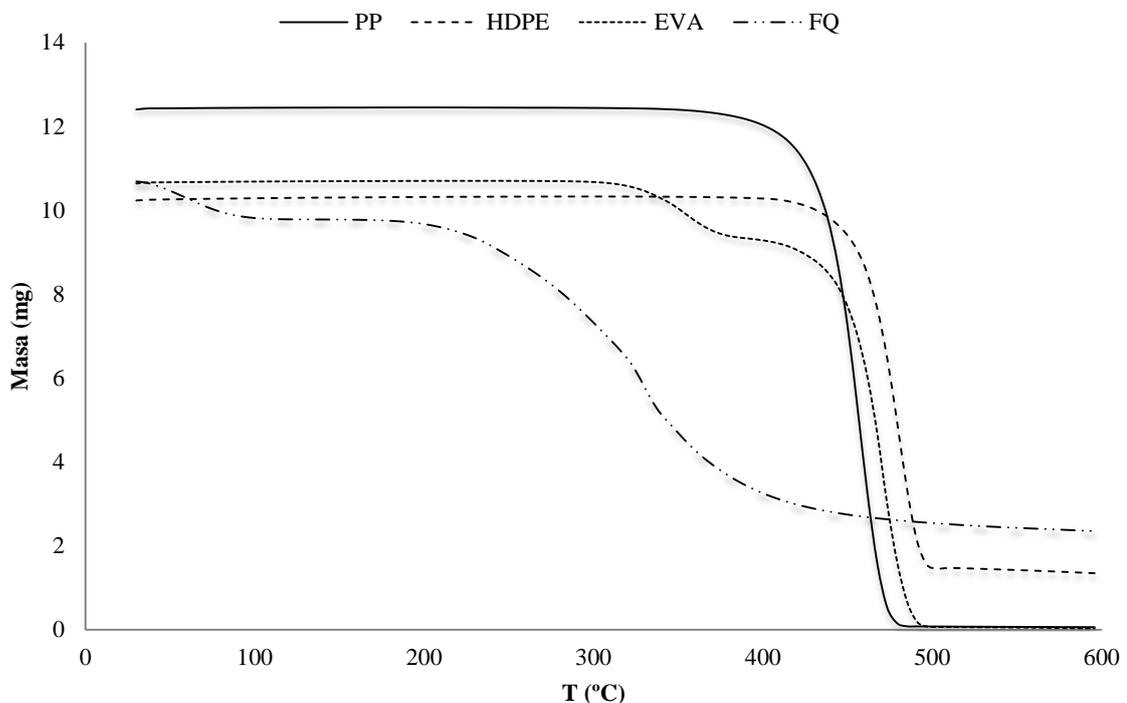


Figura 3.2 Termogramas de los materiales PP, HDPE, EVA y FQ.

Según los datos de la Figura 3.2 podemos observar que la temperatura más baja de inicio de la degradación corresponde al residuo de plumas, siendo de 195 - 200°C. Para el resto de matrices la temperatura de inicio de la degradación es superior a 200°C, siendo de 356°C, 415 °C, 315 °C para el PP, HDPE y EVA, respectivamente. En base a estos resultados, se seleccionaron temperaturas por debajo de 195 °C para el procesado de los materiales compuestos con el objetivo de evitar la degradación de las plumas.

3.2.2.3 Preparación del material compuesto

Los materiales compuestos fueron obtenidos mediante el mezclado de la correspondiente fracción de pluma pretratada, previamente acondicionada por secado en una estufa durante 4 h a 105 °C, con las distintas matrices de HDPE, PP y EVA. Se prepararon mezclas de plumas con cada una de las tres matrices para una composición fija del 20 % en volumen de plumas. En todos los casos se fabricó también una placa de referencia con las matrices poliméricas puras de HDPE, PP y EVA para el correspondiente análisis comparativo.

El mezclado se ha realizado utilizando una mezcladora Brabender (Brabender® mod. W50EHTPL, GmbH & Co. KG, Alemania) que trabajó en condiciones preestablecidas según un diseño de experimentos. El diseño de experimentos contempló el efecto de 3 factores, cada uno a 3 niveles (Tabla 3.7): temperatura (T_1 , T_2 , T_3 , °C), tiempo de mezcla (t_1 , t_2 , t_3 , min) y velocidad de mezcla (Rev_1 , Rev_2 , Rev_3 , rpm). Las temperaturas se seleccionaron tomando como referencia la temperatura de fusión de las matrices utilizadas mientras que el tiempo y la velocidad de mezcla se establecieron a 5, 10 y 15 min y 50, 75 y 100 rpm, respectivamente.

Tabla 3.7. Factores, niveles y codificación de las muestras del diseño de experimentos

PP/FQ T(°C)	HDPE/FQ T(°C)	EVA/FQ T(°C)	t (min)	Rev (rpm)	Código PP/FQ	Código HDPE/FQ	Código EVA/FQ
170	140	100	5	50	5_170_50	5_140_50	5_100_50
				75	5_170_75	5_140_75	5_100_75
				100	5_170_100	5_140_100	5_100_100
			10	50	10_170_50	10_140_50	10_100_50
				75	10_170_75	10_140_75	10_100_75
				100	10_170_100	10_140_100	10_100_100
			15	50	15_170_50	15_140_50	15_100_50
				75	15_170_75	15_140_75	15_100_75
				100	15_170_100	15_140_100	15_100_100
180	150	110	5	50	5_180_50	5_150_50	5_110_50
				75	5_180_75	5_140_75	5_110_75
				100	5_180_100	5_140_100	5_110_100
			10	50	10_180_50	10_140_50	10_110_50
				75	10_180_75	10_140_75	10_110_75
				100	10_180_100	10_150_100	10_110_100
			15	50	15_180_50	15_150_50	15_110_50
				75	15_180_75	15_150_75	15_110_75
				100	15_180_100	15_150_100	15_110_100
190	160	120	5	50	5_190_50	5_160_50	5_120_50
				75	5_190_75	5_160_75	5_120_75
				100	5_190_100	5_160_100	5_120_100
			10	50	10_190_100	10_160_100	10_120_100
				75	10_190_50	10_160_50	10_120_50
				100	10_190_75	10_160_75	10_120_75
			15	50	15_190_100	15_160_100	15_120_100
				75	15_190_50	15_160_50	15_120_50
				100	15_190_75	15_160_75	15_120_75

Una vez obtenida la mezcla de ambos componentes en las condiciones preestablecidas, ésta se consolidó por compresión en una prensa de placas calientes (Collin Mod. P 200E, Dr. Collin GmbH, Alemania) durante 5 minutos, a una presión de 100 kN y a las respectivas temperaturas de trabajo, obteniéndose placas de material compuesto de 160 x 160 x 2,2 mm³. Finalmente, las placas se enfriaron bajo presión durante 5 min utilizando agua fría.

Teniendo en cuenta que el diseño de experimentos para la optimización de las condiciones de fabricación de los materiales compuestos es un diseño factorial de 3 factores y 3 niveles, el número total de placas de material compuesto será de 27 placas.

A partir de estas placas se prepararon probetas para los diferentes ensayos de caracterización.

3.2.3 Caracterización mecánica, física, térmica, morfológica y estructural de los compuestos

3.2.3.1 Caracterización mecánica

Las curvas de esfuerzo-deformación de los materiales compuestos se determinaron mediante un ensayo de tracción uniaxial con una máquina universal de ensayos Instron mod. 3366 (Instron, Reino Unido), según las especificaciones del método ASTM D-638-SerieV. Las probetas de ensayo se troquelaron en forma de probetas halterio según las especificaciones de la norma ASTM-D-412-98. La velocidad de ensayo fue de 20 mm/min y las condiciones de temperatura y humedad relativa de 23 ± 2 °C y $50\pm 5\%$, respectivamente. A partir de las curvas esfuerzo-deformación obtenidas se determinó el módulo de Young (E_c), la resistencia máxima de tracción (σ_c), la deformación a rotura (ϵ_c) y la tenacidad (W_c) tanto del material compuesto sometido a ensayo como de las matrices puras, mediante el programa de cálculo Bluehill v2 (Instron, Reino Unido). Se analizaron cinco muestras de cada material compuesto, representándose el promedio y la desviación estándar de dichas propiedades.

3.2.3.2 Caracterización física

3.2.3.2.1 Densidad y fracción de huecos

La densidad de los materiales compuestos se determinó mediante el método del picnómetro ASTM D 792-91 (método de ensayo A), utilizando alcohol isopropílico como líquido de ensayo. La densidad del material compuesto se calculó según la Ecuación Ec.2.9:

$$\rho_{MC} = \frac{m_a}{(m_a - m_i)} \rho_i \quad \text{Ec.2.9}$$

Dónde:

ρ_{MC} representa la densidad aparente del material compuesto (g/cm^3), m_a representa la masa aparente de la muestra en aire (g), m_i representa la masa aparente de la muestra completamente inmersa en el líquido de ensayo (g) y ρ_i representa la densidad del líquido de ensayo (en este caso es alcohol isopropílico: $0,875 \text{ g/cm}^3$). Se analizaron tres muestras de cada tipo de material compuesto se calculó la correspondiente desviación estándar.

Finalmente, se determina la fracción de huecos del material compuesto, a partir de los valores de densidad teórica y experimental (Ec.2.10).

$$FH(\%) = \left(\frac{\rho_{tc} - \rho_{expc}}{\rho_{tc}} \right) \quad \text{Ec.2.10}$$

Dónde:

FH representa el porcentaje de huecos del material compuesto (%), ρ_{expc} y ρ_{tc} representan la densidad teórica (kg/m^3) y experimental del material compuesto.

3.2.3.2 Estabilidad dimensional

La estabilidad dimensional del material compuesto se evaluó indirectamente mediante la determinación de la variación del espesor y de la absorción de agua según el método ASTM D570-99. Se prepararon probetas rectangulares (25,4 x 12,7 x 2 mm³) que se secaron con aire caliente a 60 °C durante 24 h y posteriormente se acondicionaron en un desecador a temperatura ambiente. Seguidamente, se sumergió la muestra en agua a 25 °C durante 24 h. Finalmente, la muestra se extrajo del baño, eliminando con un papel absorbente el exceso de agua superficial, y se determinó tanto la masa como el espesor final de la probeta de ensayo. El porcentaje de absorción de agua (WA en %) de la muestra del material compuesto se calculó según la Ecuación Ec.2.11.

$$WA = \frac{(w - w_o)}{w_o} \times 100 \quad \text{Ec.2.11}$$

Donde:

w_o y w representan la masa inicial y final de la muestra, respectivamente.

La variación porcentual de espesor de la muestra de la placa de material compuesto se calculó según la Ecuación Ec.2.12.

$$\Delta e_s = \frac{(e - e_o)}{e_o} \times 100 \quad \text{Ec.2.12}$$

Donde:

Δe_s representa la variación porcentual del espesor de la muestra (%), mientras que e_o y e representan el espesor inicial y final de la muestra (mm), respectivamente. Para esta caracterización se analizaron tres muestras de cada tipo de material compuesto.

3.2.3.3 Análisis térmico

El análisis termogravimétrico (TGA) se utilizó para analizar el comportamiento frente a la temperatura de los distintos materiales compuestos. El equipo utilizado fue el TGA/SDTA850e Mettler Toledo. En el ensayo la muestra se calienta en un rango de temperatura de 30-600 °C a 10 °C/min en atmósfera inerte (N₂), determinando la pérdida de masa en función de la temperatura.

3.2.3.4 Análisis morfológico

Se caracterizó la superficie de rotura de las probetas sometidas al ensayo de tracción uniaxial para obtener una medida indirecta de la resistencia de unión de la interfase partículas de pluma-matriz. El análisis de la superficie se realizó mediante microscopía

electrónica de barrido (SEM) con un microscopio JEOL 5610 (USA). Antes del análisis, las muestras seleccionadas se recubrieron con una capa de oro-paladio de aproximadamente 15 nm para mejorar su conductividad. Se analizó la superficie de rotura correspondiente a las muestras de los materiales compuestos preparados con cada una de las matrices utilizadas.

3.2.3.5 Análisis estructural FTIR

La técnica de espectroscopia FTIR se utiliza para identificar un compuesto e investigar la composición de una muestra. Las interacciones entre los componentes del material compuesto y la caracterización estructural en función de los diferentes parámetros analizados se determinarán mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (ATR-FTIR). Por una parte se analizarán las posibles interacciones de los grupos funcionales de las matrices y de la fibra de pluma, y, por otra parte, se estudiarán los cambios estructurales de las matrices termoplásticas, a partir de la evolución de las bandas de absorción características de los componentes del material compuesto.

Este estudio estructural se realizó con un espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) modelo Nicolet AVATAR 320 (USA), con óptica de CsI que está acoplado al software Nicolet EZ OMNIC. Para el análisis, se prepararon pastillas mezclando unos 5-10 mg de muestra triturada de material compuesto en 300 mg de KBr. La mezcla fue consolidada por compresión, 167 MPa, en una prensa marca SPECAC y las pastillas se secaron en una estufa a 80°C durante 2 h, siendo finalmente almacenadas en un desecador durante al menos 30 minutos. Los espectros FTIR fueron obtenidos en el rango de longitudes de onda de 4000-700 cm^{-1} con 40 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} .

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Optimización del proceso de obtención de materiales compuestos cargados con plumas.

3.3.1.1 Propiedades mecánicas

La Figura 3.3 muestra las curvas esfuerzo-deformación representativas de materiales compuestos obtenidos utilizando matrices de HDPE, PP y EVA cargados con un 20% v/v de plumas de 1000 μm . En general, se observa que las matrices puras de PP y HDPE presentan un Módulo de Young y una resistencia a la tracción superior a las de la matriz EVA. Por el contrario, esta última presenta mayor deformación a rotura. Además, cuando se incorpora un 20% v/v de pluma en las matrices se produce, en todos los casos, una disminución significativa de la deformación a rotura comparada con la propia de las matrices puras, tal y como puede apreciarse en el gráfico ampliado de la Figura 3.3. Por el contrario, la reducción de la resistencia a tracción de los materiales HDPE/FQ y PP/FQ fue moderada frente a las matrices puras. Asimismo, se apreció un incremento del módulo para los materiales compuestos obtenidos con plumas de tamaño de partícula de 1000 μm . No obstante, la evolución de estas propiedades mecánicas depende del tamaño de partícula, tal y como se comentará más detalladamente en el siguiente apartado.

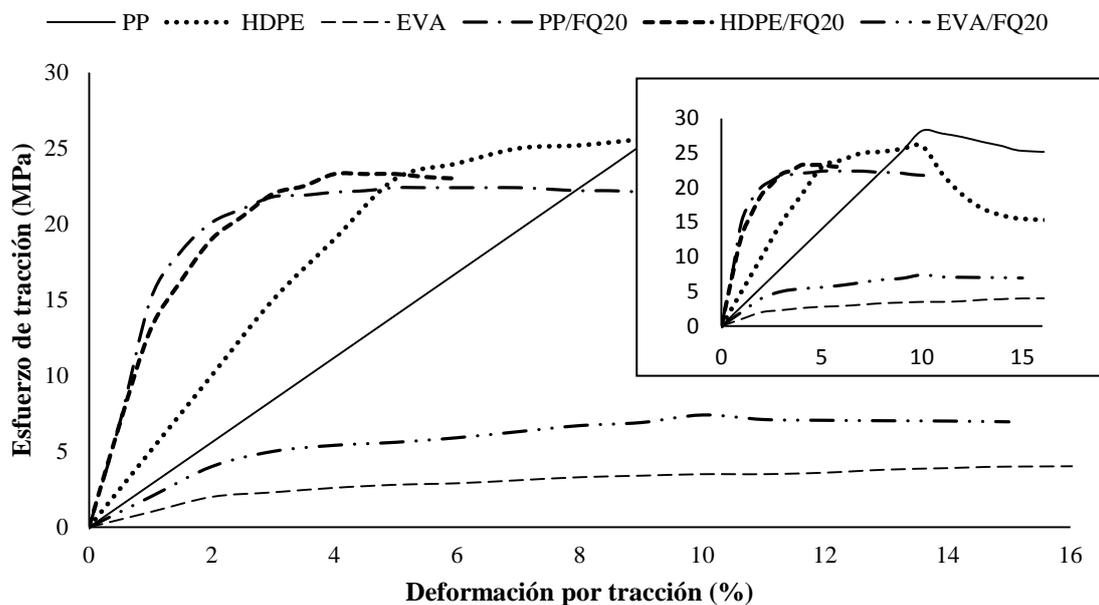


Figura 3.3. Curvas esfuerzo-deformación de las matrices de PP, HDPE y EVA y de los materiales compuestos PP/FQ HDPE/FQ y EVA/FQ cargados con un 20 % v/v de plumas de 1000 μm . También se muestra arriba a la derecha una ampliación de la zona de bajas deformaciones en el rango de 0 a 15%.

Específicamente, en las tablas 3.8, 3.9 y 3.10 se presentan los resultados del comportamiento mecánico a tracción de los materiales compuestos PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ, respectivamente, preparados en las diferentes condiciones de temperatura,

tiempo y velocidad de mezcla según el diseño de experimentos propuesto. En todos los casos, el porcentaje de plumas añadido fue del 20 % v/v.

Tabla 3.8. Propiedades mecánicas de los materiales compuestos PP/FQ obtenidas en diferentes condiciones de temperatura, tiempo y velocidad de mezcla.

		Módulo de Young (MPa)	Resistencia a tracción (MPa)	Elongación a la rotura (%)	Tenacidad (J)
PP/FQ	170_5_50	1683 ± 58,7	22,7±0,95	9,7±2,06	1,7±0,37
	170_5_75	1705 ± 53,6	21,6±1,89	5,3±1,03	0,8±0,21
	170_5_100	1749,36±32,68	20,36±1,56	4,98±1,06	0,7±0,20
	170_10_50	1684,41±44,93	23,27±1,19	8,94±1,37	1,58±0,37
	170_10_75	1559,76±41,45	21,25±0,68	10,31±3,44	1,71±0,64
	170_10_100	1608,94±48,99	19,95±0,67	3,47±0,56	0,46±0,09
	170_15_50	1763,49±60,47	20,10±0,86	4,35±1,04	0,61±0,37
	170_15_75	1763,86±44,81	19,51±1,06	7,05±1,20	1,06±0,23
	170_15_100	1721,68±51,75	19,67±0,41	8,54±1,60	1,32±0,28
	180_5_50	1743,42±59,52	23,62±0,75	6,81±1,34	1,16±0,26
	180_5_75	1699,48±81,82	22,99±1,23	5,73±0,91	0,93±0,21
	180_5_100	1583,24±48,57	18,94±0,27	4,65±0,73	0,62±0,11
	180_10_50	1675,82±47,17	18,99±1,16	3,88±0,72	0,51±0,12
	180_10_75	1629,14±41,87	18,43±0,47	15,40±6,05	2,35±0,98
	180_10_100	1659,05±85,75	19,33±0,55	23,73±5,53	3,82±0,96
	190_5_50	1718,48±74,17	22,07±1,39	7,07±1,49	1,12±0,27
	190_5_75	1536,01±24,11	20,96±1,16	5,27±0,98	0,77±0,17
	190_5_100	1580,38±41,42	20,97±0,14	9,18±1,92	1,48±0,33
	PP	1596,71±146,95	37,34±4,97	436,62±60,73	102,79±22,36

Tabla 3.9. Propiedades mecánicas de los materiales compuestos HDPE/FQ obtenidos en diferentes condiciones de temperatura, tiempo y velocidad de mezcla.

		Módulo de Young (MPa)	Resistencia a tracción (MPa)	Elongación a la rotura (%)	Tenacidad (J)
HDPE/FQ	140_5_50	1631,65±125,14	22,93±1,54	5,89±0,75	0,93±0,17
	140_5_75	1532,57±105,76	21,51±0,53	5,92±0,90	0,89±0,17
	140_5_100	1588,69±106,08	20,85±1,09	6,33±1,44	0,93±0,24
	140_10_50	1560,01±11,82	20,19±2,16	5,16±0,70	0,72±0,15
	140_10_75	1597,58±130,38	20,66±1,85	4,55±0,79	0,63±0,16
	140_10_100	1643,74±78,98	22,63±1,93	3,45±0,35	0,49±0,09
	140_15_50	1612,36±117,85	18,51±1,02	4,44±0,78	0,57±0,13
	140_15_75	1650,92±55,23	20,76±1,18	4,70±0,52	0,67±0,11
	140_15_100	1549,24±134,31	20,73±2,02	2,99±0,61	0,38±0,12
	150_5_50	1629,36±106,13	22,53±0,93	5,28±0,74	0,82±0,16
	150_5_75	1631,65±125,14	20,92±1,72	4,65±0,74	0,65±0,15
	150_5_100	1532,57±105,76	22,31±1,18	6,17±1,04	0,97±0,20
	150_10_50	1588,69±106,08	20,35±0,79	5,33±0,73	0,73±0,14
	150_10_75	1560,01±11,82	21,88±0,70	4,41±0,28	0,62±0,06
	150_10_100	1597,58±130,38	21,39±0,52	3,67±0,42	0,50±0,07
	150_15_50	1643,74±78,98	18,81±1,10	4,41±0,58	0,57±0,12
	150_15_75	1612,36±117,85	21,37±1,77	4,27±0,53	0,60±0,09
	150_15_100	1650,92±55,23	21,63±1,11	4,55±0,75	0,68±0,15
	160_5_50	1549,24±134,31	23,16±1,36	6,33±1,03	1,03±0,23
	160_5_75	1629,36±106,13	22,95±1,13	6,06±0,53	0,97±0,10
	160_5_100	1631,65±125,14	19,36±1,4	4,50±0,91	0,59±0,18
	160_10_50	1532,57±105,76	18,94±0,72	5,26±0,74	0,69±0,11
	160_10_75	1588,69±106,08	20,84±0,62	4,69±0,77	0,66±0,14
	160_10_100	1661,43±130,62	20,21±0,89	4,69±1,02	0,67±0,20
160_15_50	1524,58±107,33	19,87±1,4	4,72±0,37	0,64±0,04	
160_15_75	1525,14±53,76	19,67±0,86	3,59±0,29	0,46±0,06	
160_15_100	1539,16±77,97	20,62±0,19	7,37±0,80	1,08±0,17	
HDPE	1505,76±51,76	26,41±0,31	297,17±94,45	44,29±14,05	

Tabla 3.10. Propiedades mecánicas de los materiales compuestos EVA/FQ obtenidas en diferentes condiciones de temperatura, tiempo y velocidad de mezcla.

		Módulo de Young (MPa)	Resistencia a tracción (MPa)	Elongación a rotura (%)	Tenacidad (J)
EVA/FQ	100_5_50	195,36±4,18	6,71±0,68	179,40±62,67	9,48±3,68
	100_5_75	176,08±25,18	7,17±0,85	213,04±40,99	11,70±3,21
	100_5_100	190,87±25,23	7,37±0,46	229,95±15,71	12,84±1,42
	100_10_50	154,94±12,79	6,86±0,60	215,47±31,64	11,04±2,21
	100_10_75	160,88±16,56	7,19±0,44	226,11±13,24	12,20±11,16
	100_10_100	159,11±8,47	6,60±0,29	191,52±30,83	9,89±1,76
	100_15_50	150,1±11,03	6,67±0,52	200,46±36,76	10,07±2,51
	100_15_75	152,93±11,91	6,90±0,90	209,26±31,20	11,02±2,70
	100_15_100	151,16±7,77	6,98±0,16	178,17±5,20	9,90±0,32
	110_5_50	148,77±16,98	6,30±0,19	200,46±36,76	9,62±1,71
	110_5_75	164,82±17,26	6,72±0,26	214,51±11,36	10,99±0,31
	110_5_100	180,88±21,26	7,27±0,63	198,24±20,55	11,13±2,08
	110_10_50	173,69±14,94	7,42±0,29	221,85±11,69	12,37±0,83
	110_10_75	175,08±15,56	7,23±0,19	191,59±27,25	10,84±1,58
	110_10_100	157,28±18,10	6,62±0,65	180,70±33,22	9,47±2,60
	110_15_50	166,45±18,22	7,27±0,48	201,64±26,03	11,42±2,02
	110_15_75	170,24±14,13	6,97±0,49	112,25±36,74	6,22±1,80
	110_15_100	157,04±18,73	6,89±0,38	98,78±35,41	5,42±1,78
	120_5_50	197,98±30,79	7,71±0,95	227,24±22,23	13,22±2,76
	120_5_75	175,41±9,88	7,74±0,27	225,90±17,38	13,33±1,32
	120_5_100	168,75±5,56	7,03±0,31	182,86±24,56	10,24±1,50
	120_10_50	163,98±8,19	6,70±0,42	214,76±24,43	11,29±1,23
	120_10_75	156,53±4,34	6,15±0,36	140,84±37,14	7,19±2,27
	120_10_100	165,89±9,12	7,28±0,40	53,54±17,76	3,02±1,03
120_15_50	162,92±6,65	6,50±0,31	120,35±30,56	6,41±1,91	
120_15_75	157,46±16,11	6,91±0,72	76,10±28,26	4,09±1,57	
120_15_100	162,8±11,43	7,88±0,73	34,55±13,47	1,93±0,77	
	EVA	28,62±8,28	20,68±1,57	642,10±36,03	63,60±7,69

A partir de los resultados obtenidos, se observa que el comportamiento de los materiales compuestos preparados con las matrices de PP, HDPE y EVA es muy similar en lo que respecta al efecto de la adición de plumas. Concretamente, se observó que la adición de plumas en un 20 % v/v provoca una reducción significativa de la resistencia a tracción, elongación a rotura y tenacidad en todos los materiales compuestos comparada con las propiedades de las matrices puras. En particular, la resistencia se redujo entre un, 37 - 51% (de 37,34 a 18,43 y 23,62 MPa), 12 - 30% (de 26,4 a 18,51 y 23,16 MPa) y un 62 - 70% (de 20,68 a 6,15 y 7,88 MPa) según las condiciones de procesado y en comparación con las resistencias de las matrices puras, HDPE, PP y EVA

respectivamente. Por lo tanto, los resultados indican que la incorporación de residuo de plumas de 1000 μm no actúa como refuerzo de ninguna de las matrices poliméricas termoplásticas utilizadas.

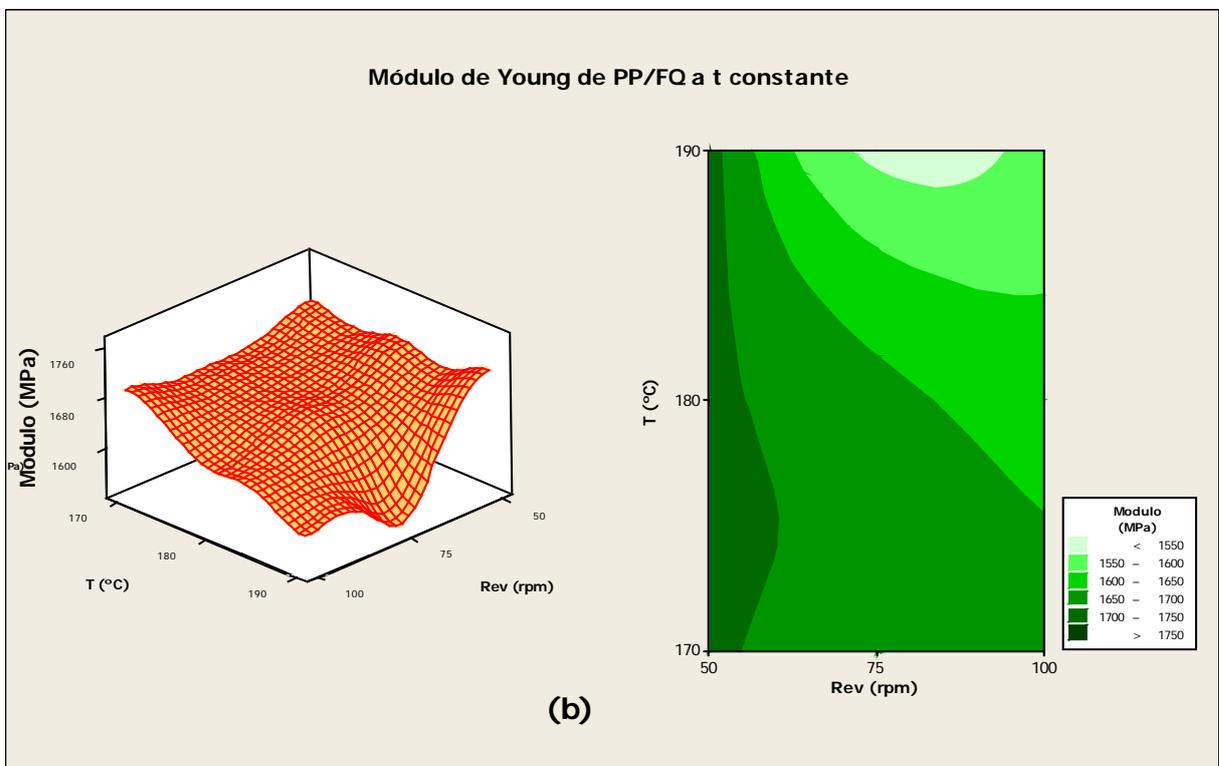
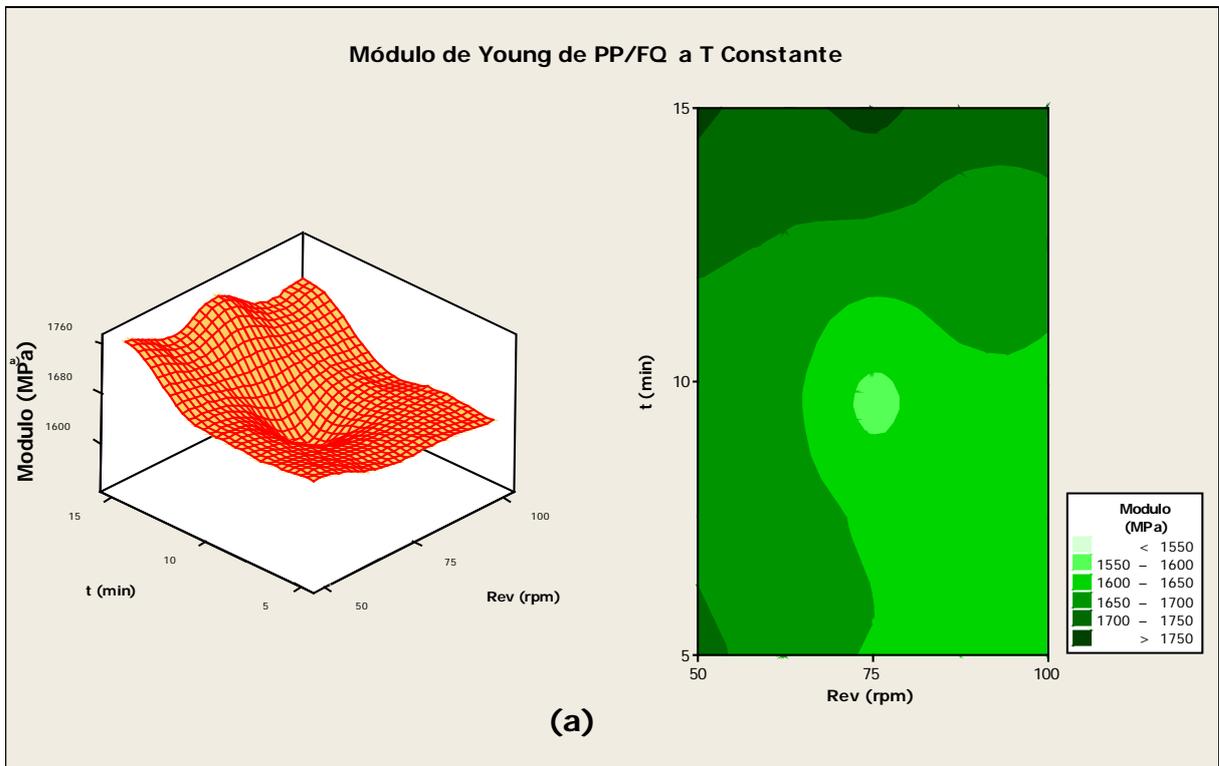
Por otra parte, la evolución del Módulo de Young (E) de los materiales compuestos PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ mostró una tendencia distinta a la descrita anteriormente para el comportamiento de la propiedad de resistencia a la tracción. En este caso, la incorporación de la fibra queratínica (FQ) en las matrices tuvo un efecto diferenciado entre el grupo de matrices poliolefínicas (PP y HDPE) y la matriz etilvinilacetato (EVA). Por una parte, en las matrices de PP y HDPE se produjo sólo un ligero incremento del Módulo de Young, entre el 0,7 - 10 % (1596 a 1608 y 1763 MPa) y del 0,7 - 7,8 % (de 1505 a 1516 y 1675 MPa), respectivamente. Por otro lado, la combinación de FQ con la matriz de EVA sí que produjo un incremento significativo del módulo (1130 - 1535%) y a la vez se observó una menor reducción de la elongación y la tenacidad en comparación con los materiales de base HDPE y PP. En este sentido, este comportamiento diferenciado entre estos dos grupos de matrices podría ser debido a las diferencias en la naturaleza hidrofílica/hidrofóbica de cada una de las matrices. Así, atendiendo a su constitución química, las matrices HDPE y PP son más hidrofóbicas que la matriz EVA y, por lo tanto, ésta segunda tendría a priori más posibilidades de interactuar con las plumas.

Respecto a la optimización de las condiciones de fabricación se ha de destacar que el criterio de selección que se ha tenido en consideración atiende a la viabilidad de obtener materiales compuestos con las mejores propiedades mecánicas de resistencia y módulo en compromiso con la disminución de la elongación y tenacidad que ha sido discutida anteriormente. Para ello deberá encontrarse un equilibrio entre la obtención de una buena mezcla entre los componentes (fibra y matriz) del material compuesto y su posibilidad de degradación. En el caso de diferencias poco significativas entre las propiedades mecánicas se priorizarán las condiciones de mayor rentabilidad, es decir, seleccionando temperaturas, tiempos y velocidad de mezcla lo menores posibles.

Como se muestra en la Tabla 3.8, no hay una dependencia clara de las variables de operación en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos PP/FQ al 20 % v/v. En general, los materiales compuestos con mejor comportamiento mecánico (módulo y resistencia) principalmente se obtuvieron para temperaturas de mezcla de 170-180 °C y tiempos y velocidad de mezcla de 5 min y 50 rpm, respectivamente (Figuras 3.4, 3.5). No obstante, es importante resaltar que los valores de deformación a rotura y tenacidad mejoraron ligeramente para tiempo y velocidad de mezcla de 10 min y 100 rpm (Figuras 3.6 y 3.7).

3.3.1.1.1 Los resultados mecánicos de PP/FQ

3.3.1.1.1.1 Módulo de Young de PP/FQ



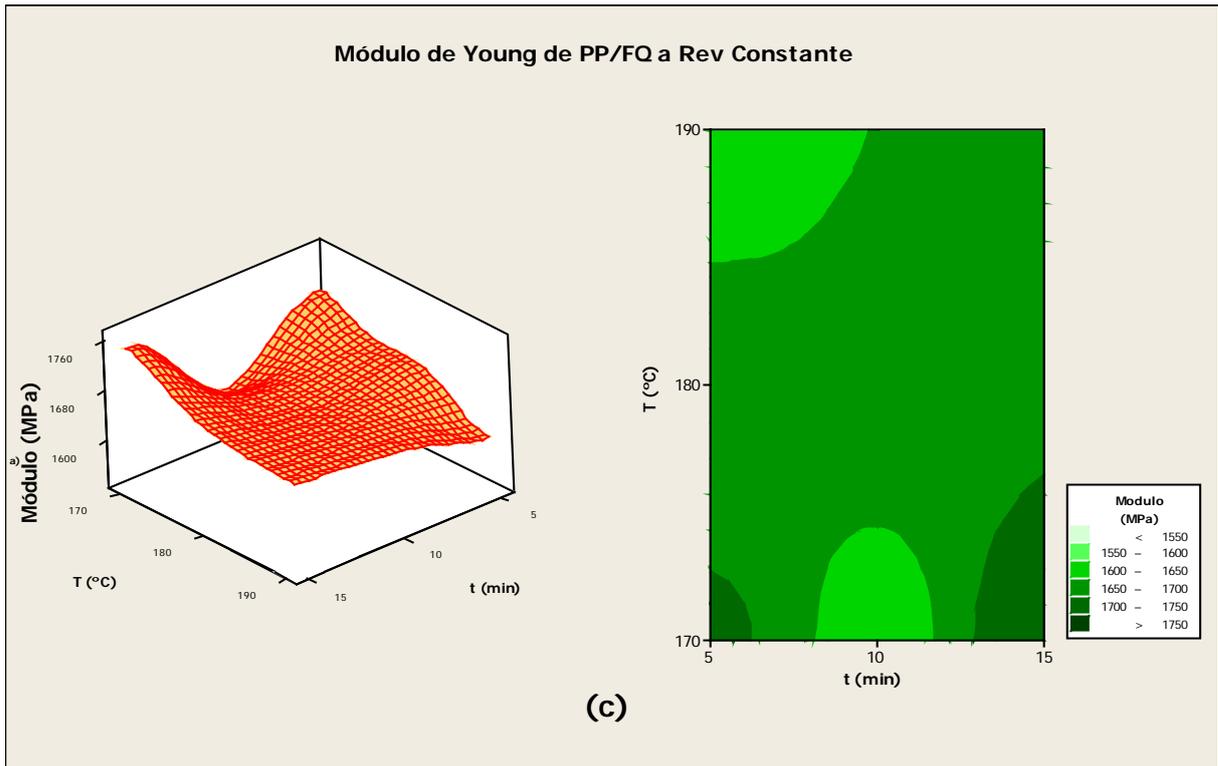
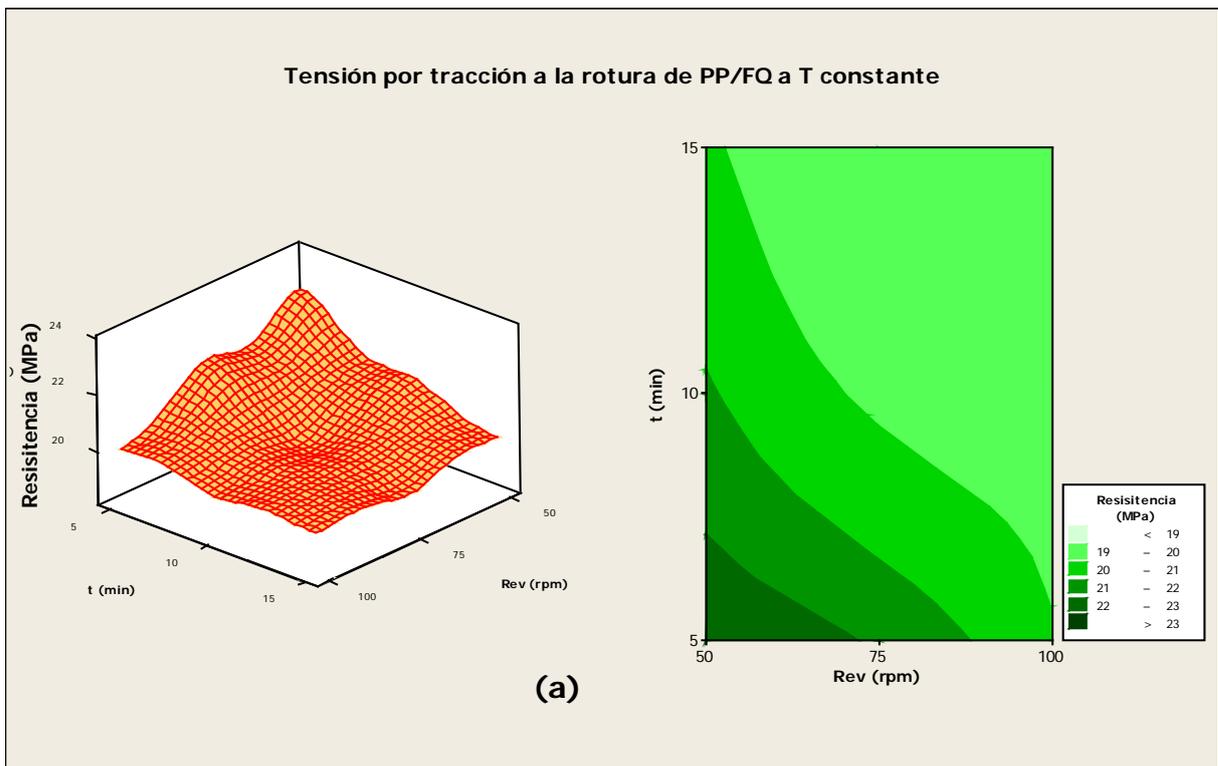


Figura 3.4. Módulo de Young de los materiales compuestos PP/FQ en función de la temperatura (T , °C) tiempo (t , min) y velocidad de mezcla (Rev , rpm): t y Rev (Fig 3.4.a), T y Rev (Fig 3.4.b) y T y t (Fig3.4.c).

3.3.1.1.2 La resistencia de PP/FQ



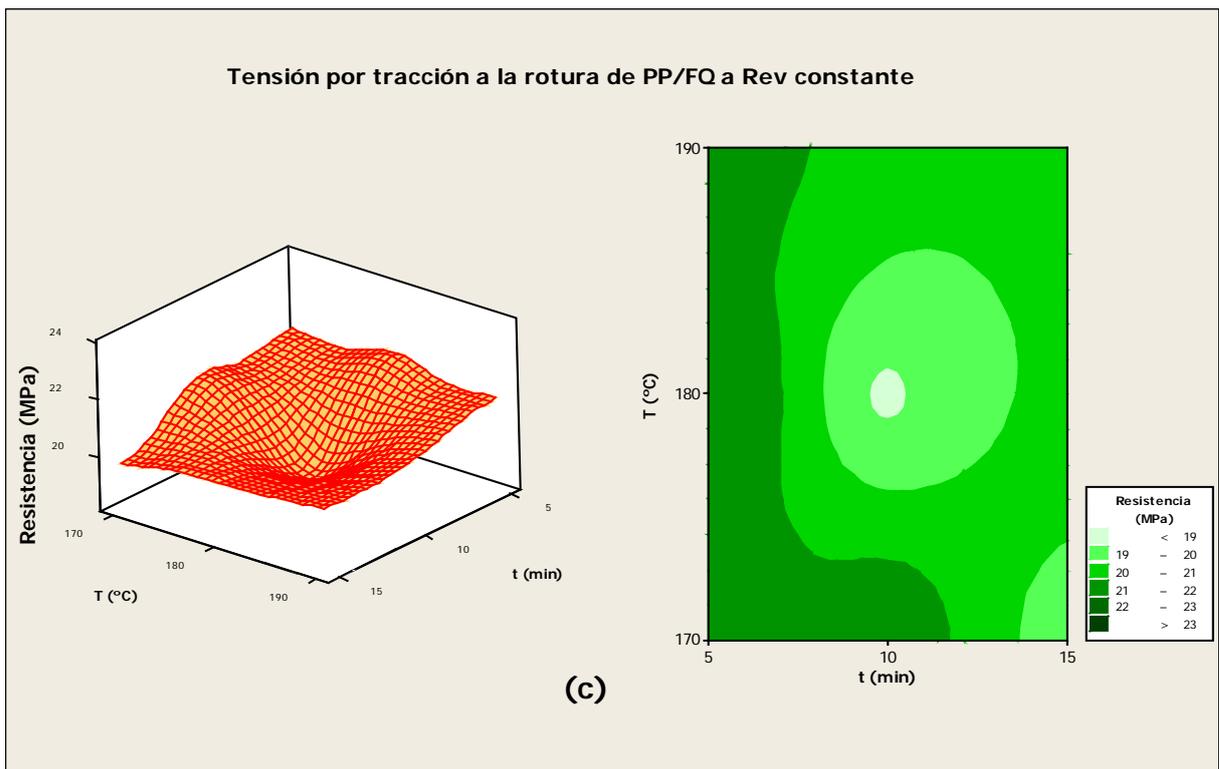
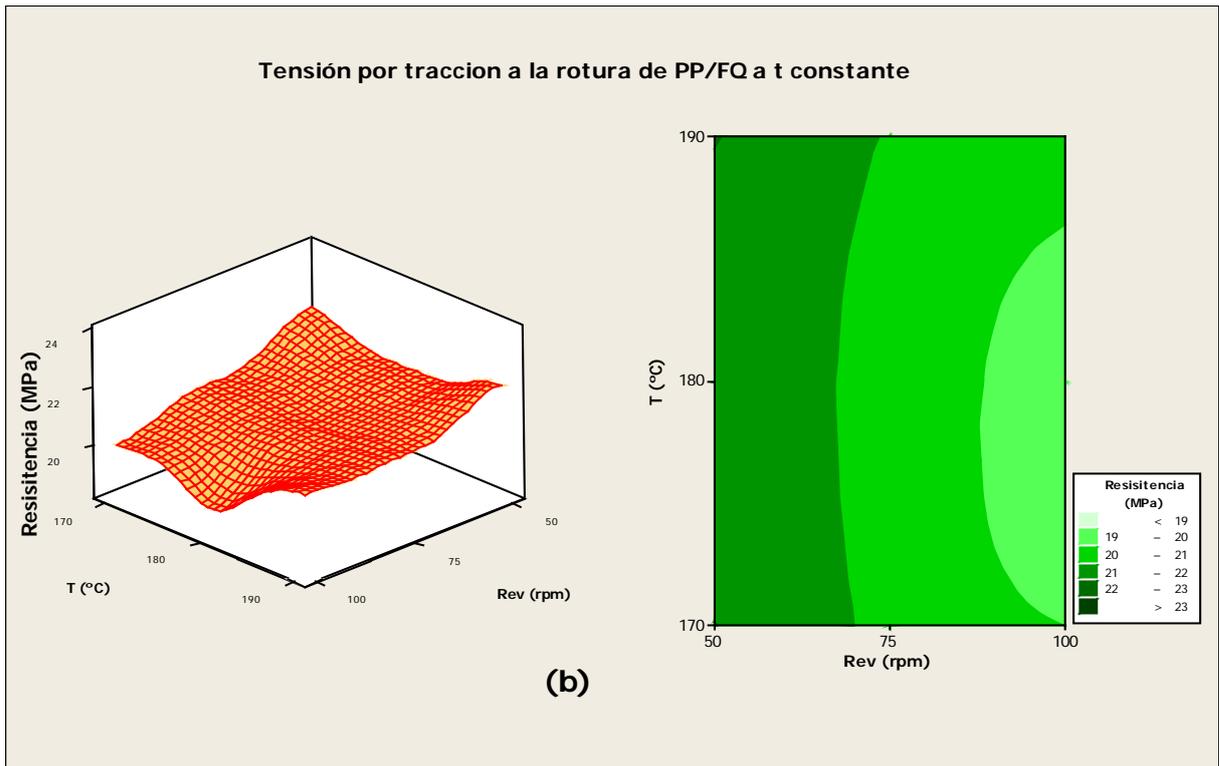
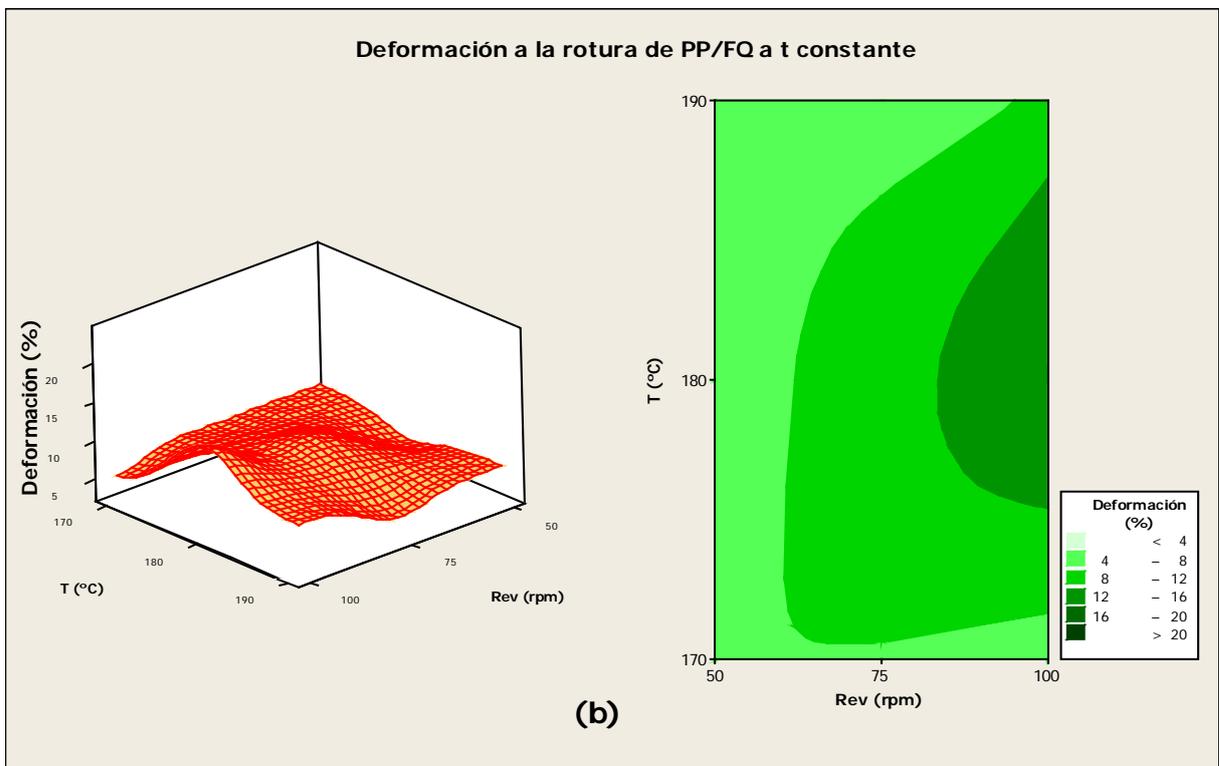
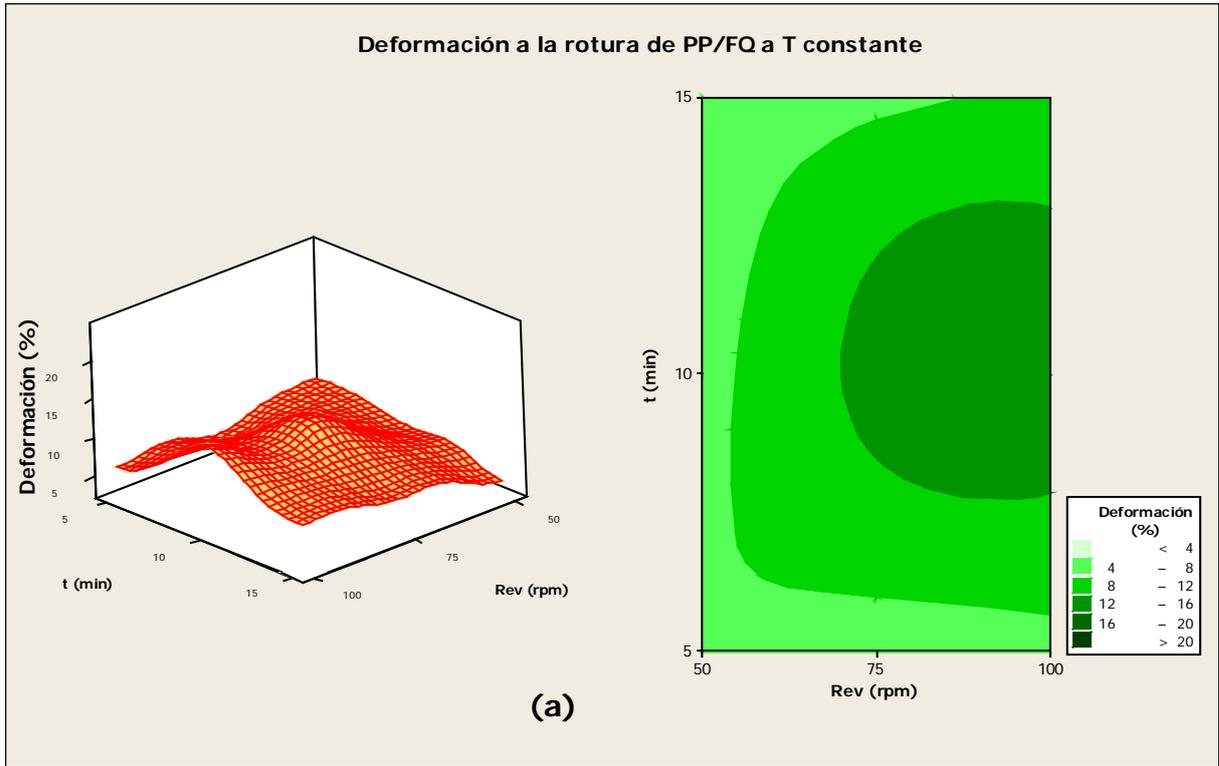


Figura 3.5. Tensión por tracción a la rotura de los materiales compuestos PP/FQ en función de la temperatura (T , °C) tiempo (t , min) y velocidad de mezcla (Rev , rpm): t y Rev (Fig 3.5.a), T y Rev (Fig 3.5.b) y T y t (Fig 3.5.c).

3.3.1.1.1.3 Deformación por tracción a la rotura de PP/FQ



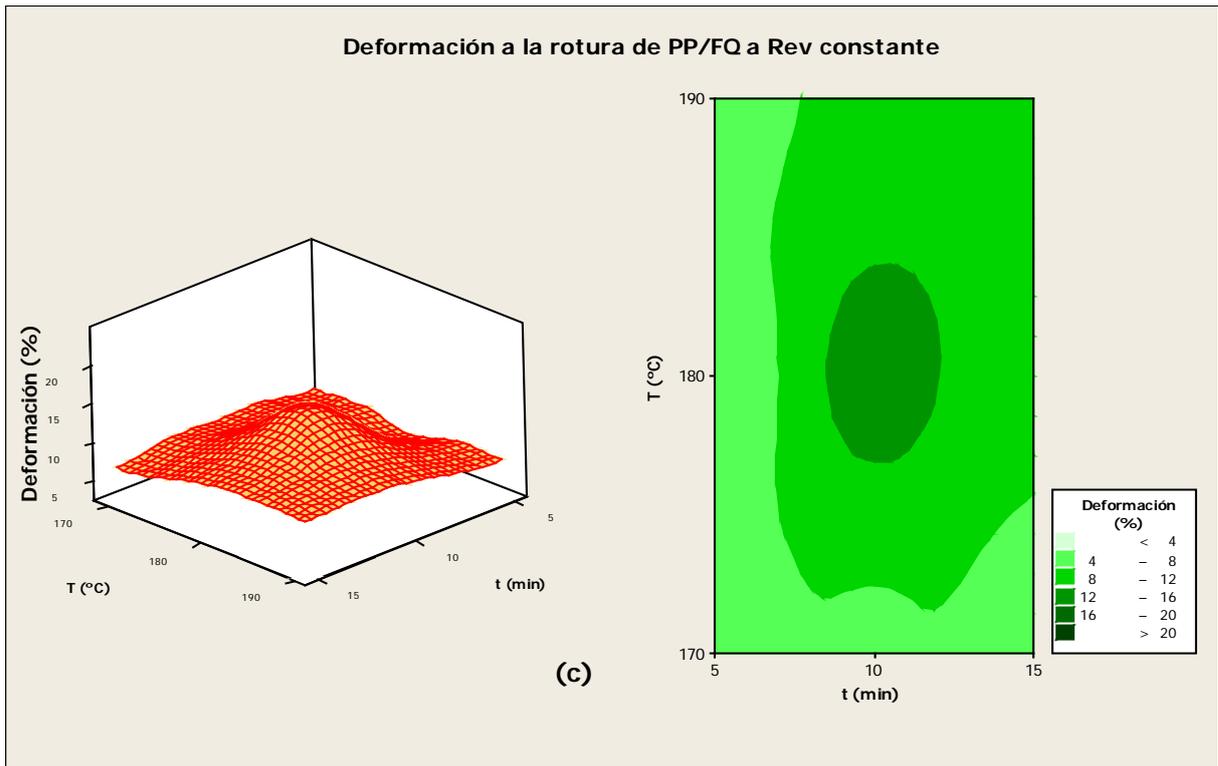
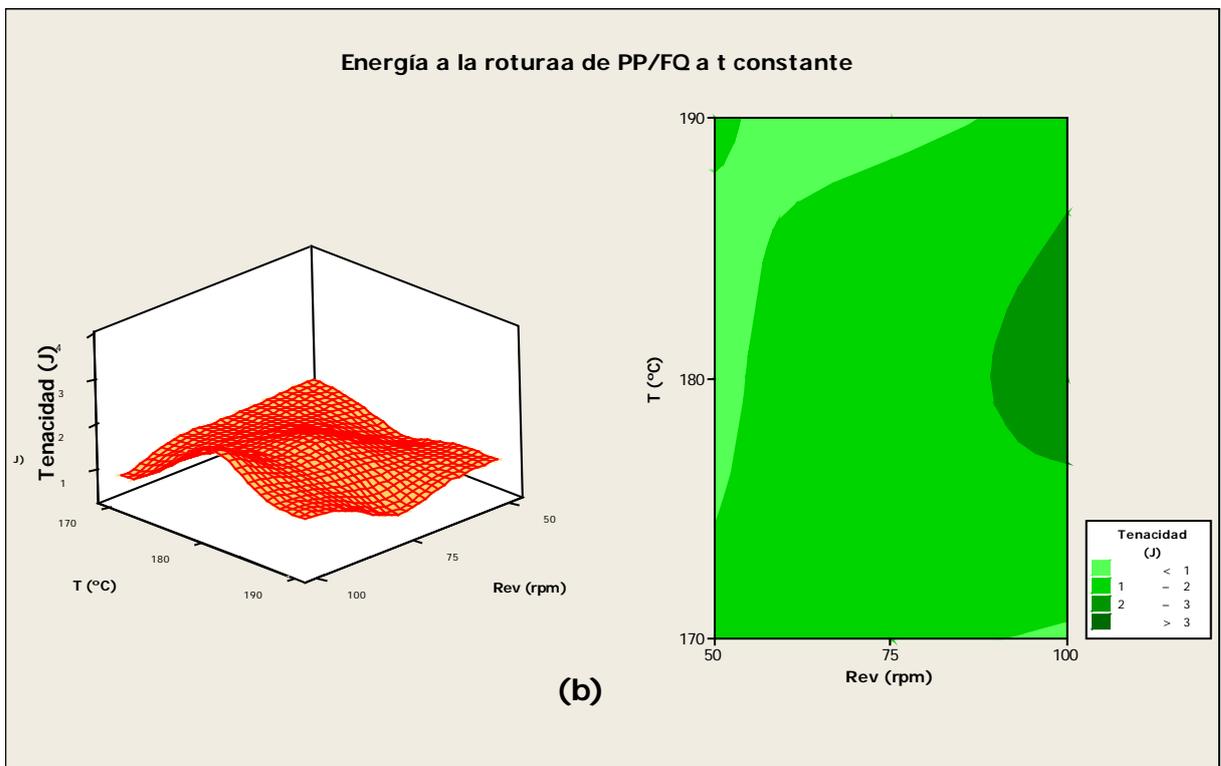
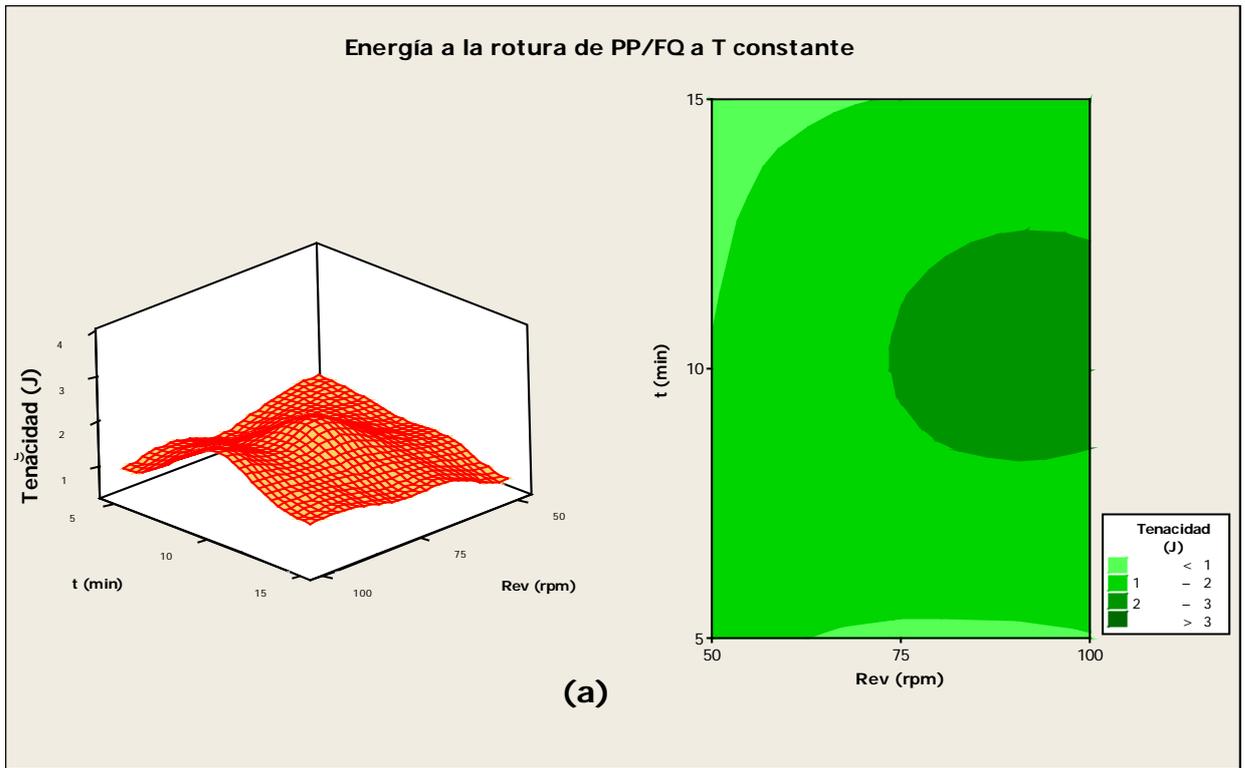


Figura 3.6. Deformación a la rotura de los materiales compuestos PP/FQ en función de la temperatura (T , °C) tiempo (t , min) y velocidad de mezcla (Rev , rpm): t y Rev (Fig 3.6.a), T y Rev (Fig 3.6.b) y T y t (Fig 3.6.c).

La elongación a la rotura de los compuestos, muestran valores mucho más bajos que la matriz de PP pura. La adición de las fibras de pluma en todos los compuestos de PP/FQ produce una notable disminución de la deformación por tracción a la rotura (Tabla 3.8). La disminución de la elongación a la rotura está relacionada con la adhesión interfacial imperfecta entre los componentes. La incidencia de la mala adherencia entre las fases es una consecuencia especialmente importante. La reducción de la capacidad de deformación del polímero influye en la disminución del alargamiento.

3.3.1.1.1.4 Tenacidad de PP/FQ



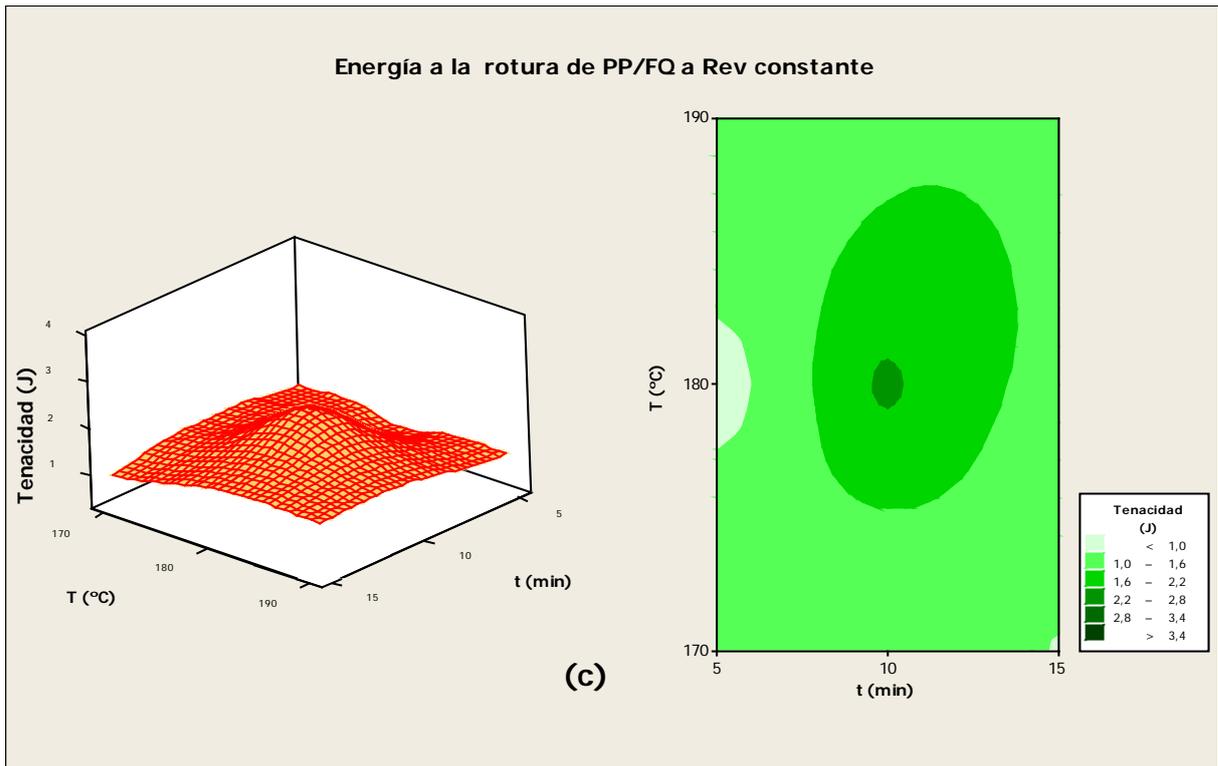


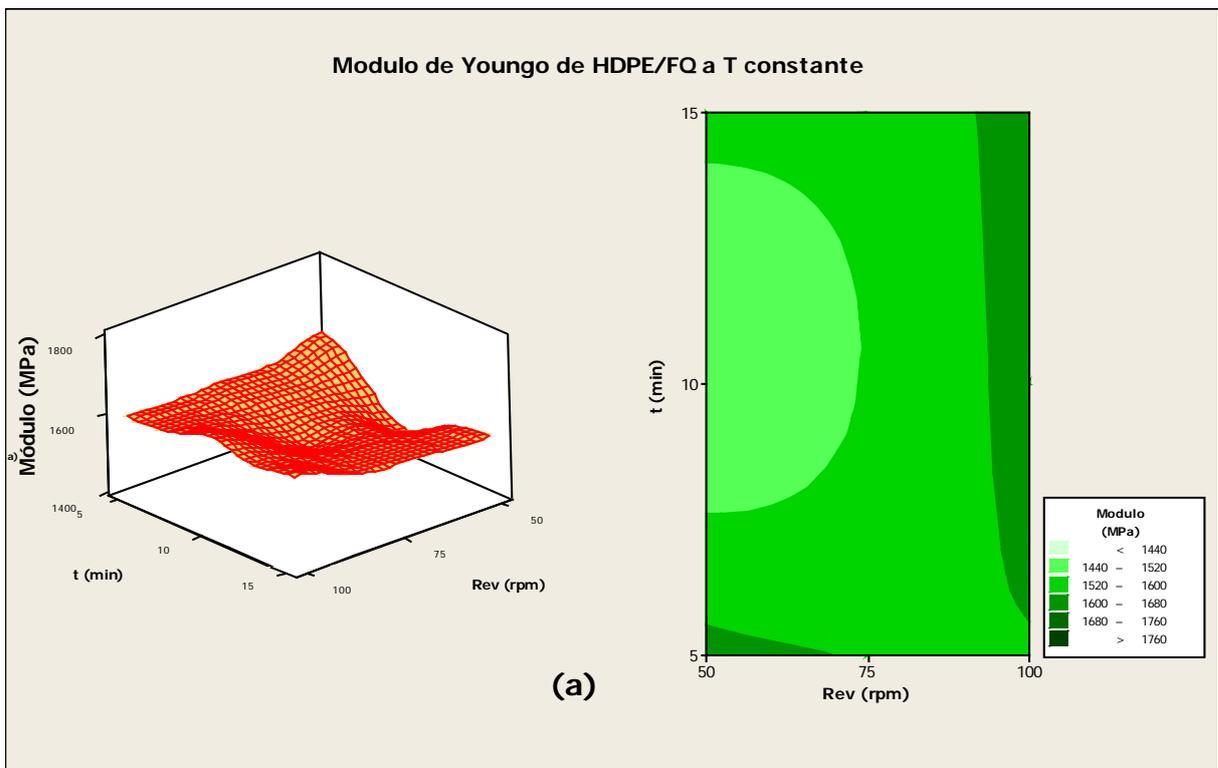
Figura 3.7. Energía a la rotura de los materiales compuestos PP/FQ en función de la temperatura (T , °C) tiempo (t , min) y velocidad (Rev , rpm) de mezcla: t y Rev (Fig 3.7.a), T y Rev (Fig 3.7.b) y T y t (Fig 3.7.c).

Lo mismo que se ha observado por la deformación a la rotura lo podemos decir de la tenacidad comparando los resultados de PP puro con los compuestos de PP/FQ y de las gráficas 3.7 ((a), (b), (c)) podemos establecer como condiciones más óptimas en cuanto a deformación por Tracción y a la energía a la rotura de PP/FQ: 180°C, 10min, 75rpm y 100rpm.

3.3.1.1.2. Resultados mecánicos de HDPE/FQ

Por otra parte, en la Tabla 3.9 se muestran los resultados del comportamiento mecánico de los materiales compuestos HDPE/FQ al 20 % v/v. Igual que se observó para los materiales compuestos PP/FQ, en los materiales HDPE/FQ tampoco se observó una dependencia clara de las variables de operación en las propiedades mecánicas finales. En general, los materiales compuestos con mejor comportamiento mecánico (módulo y resistencia), principalmente se obtuvieron para temperaturas de mezcla de 150-160 °C y tiempos y velocidad de mezcla de 5 min y 50 rpm, respectivamente (Figuras 3.8 y 3.9).

3.3.1.1.2.1 Módulo de Young de HDPE/FQ



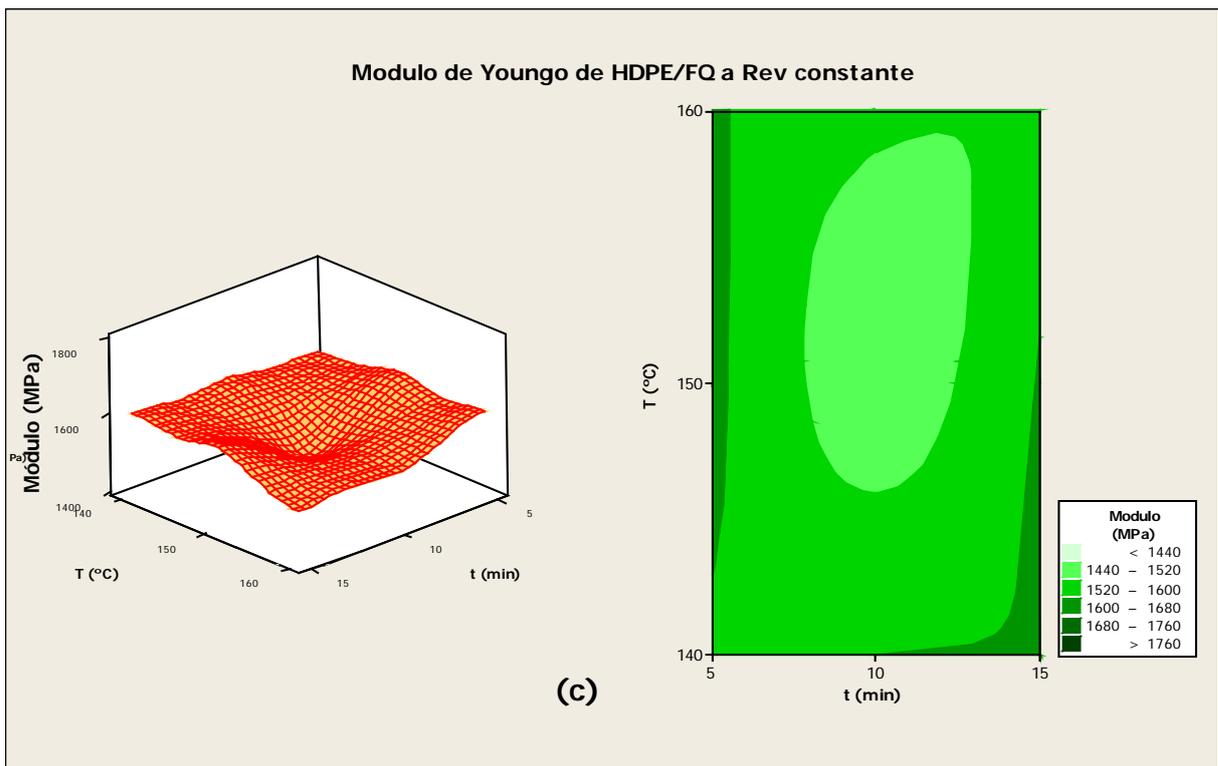
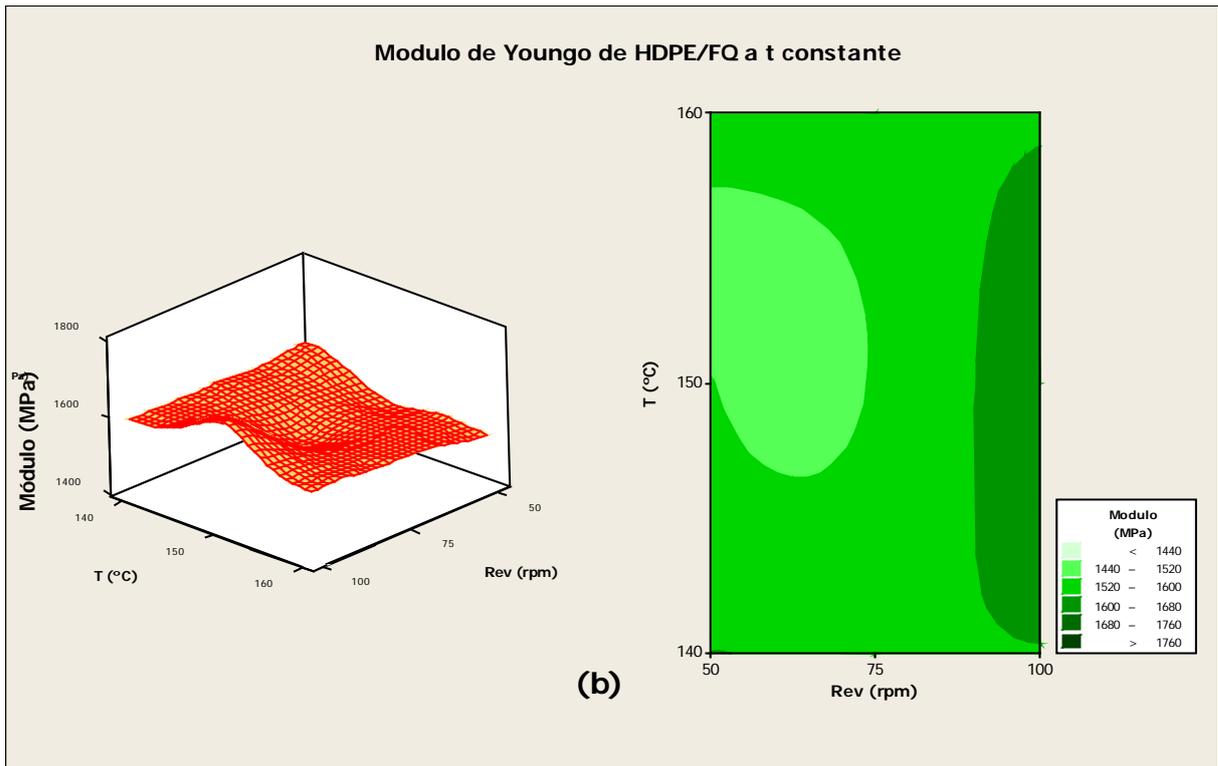
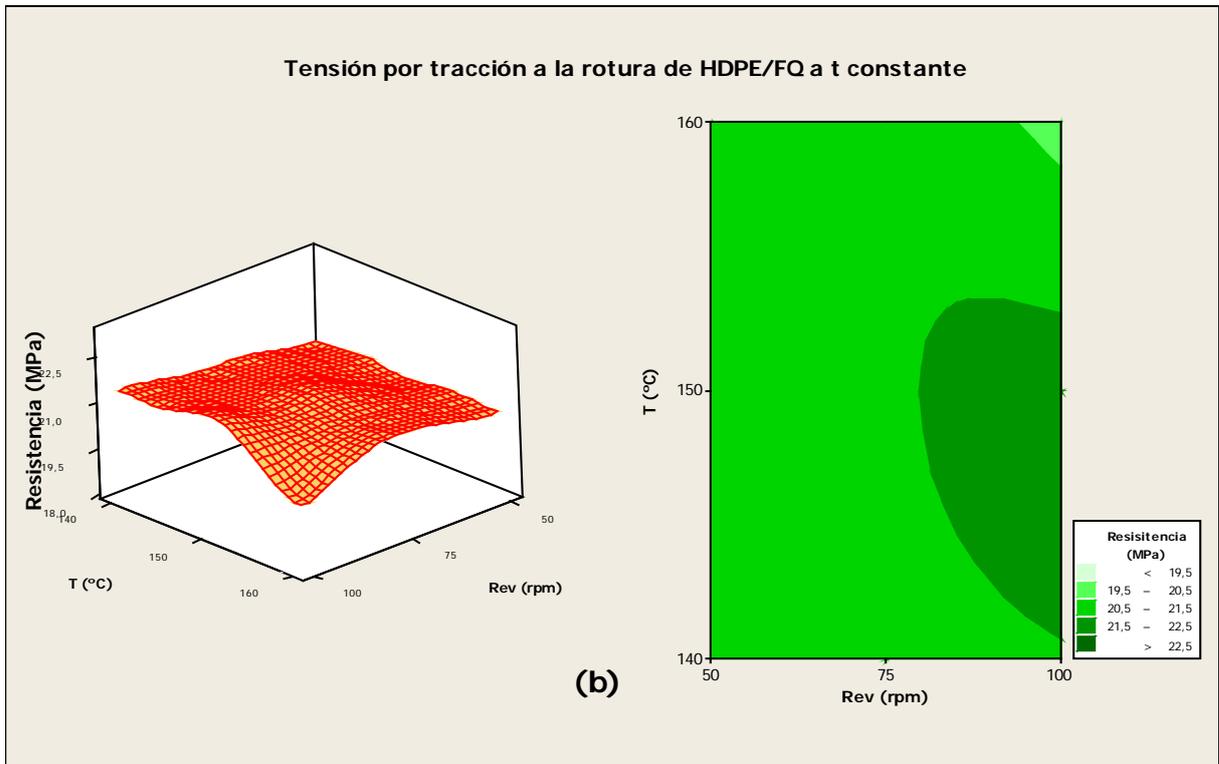
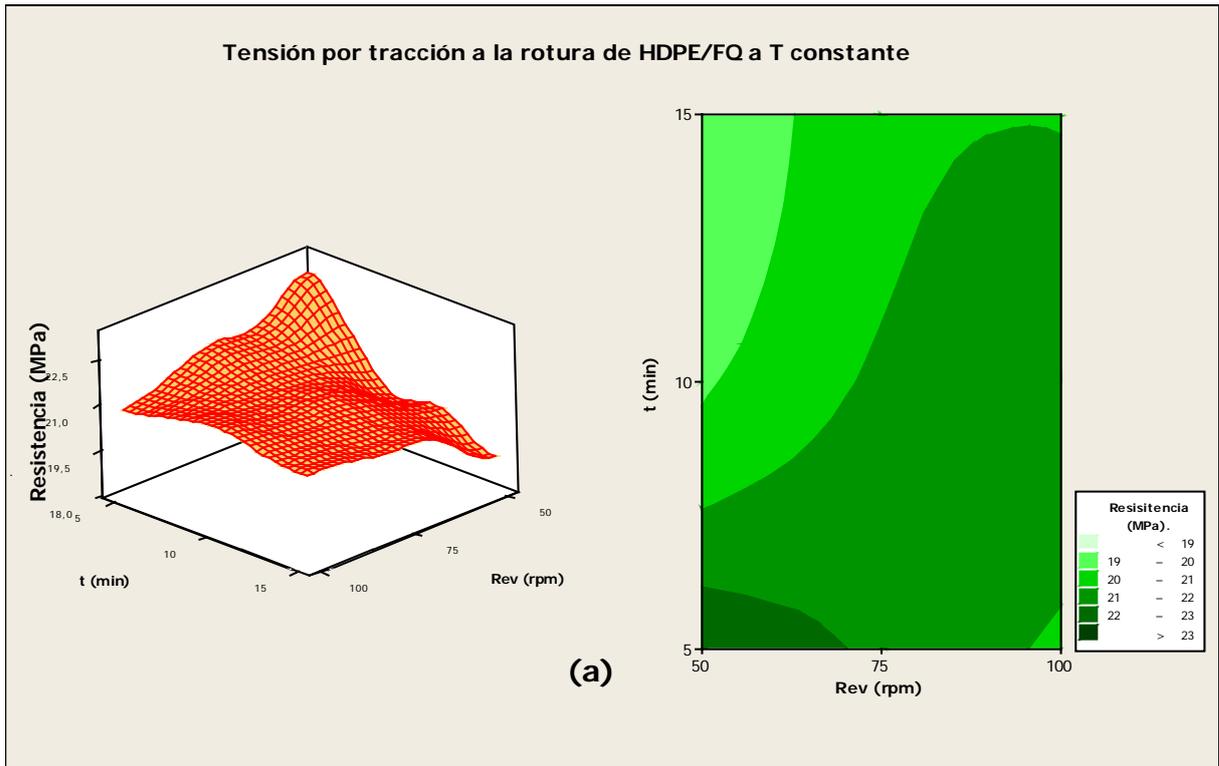


Figura 3.8. Módulo de Young de los materiales compuestos HDPE/FQ en función de la temperatura (T , °C) tiempo (t , min) y velocidad de mezcla (Rev , rpm): t y Rev (Fig 3.8.a), T y Rev (Fig 3.8.b) y T y t (Fig 3.8.c).

3.3.1.1.2.2 La resistencia de HDPE/FQ



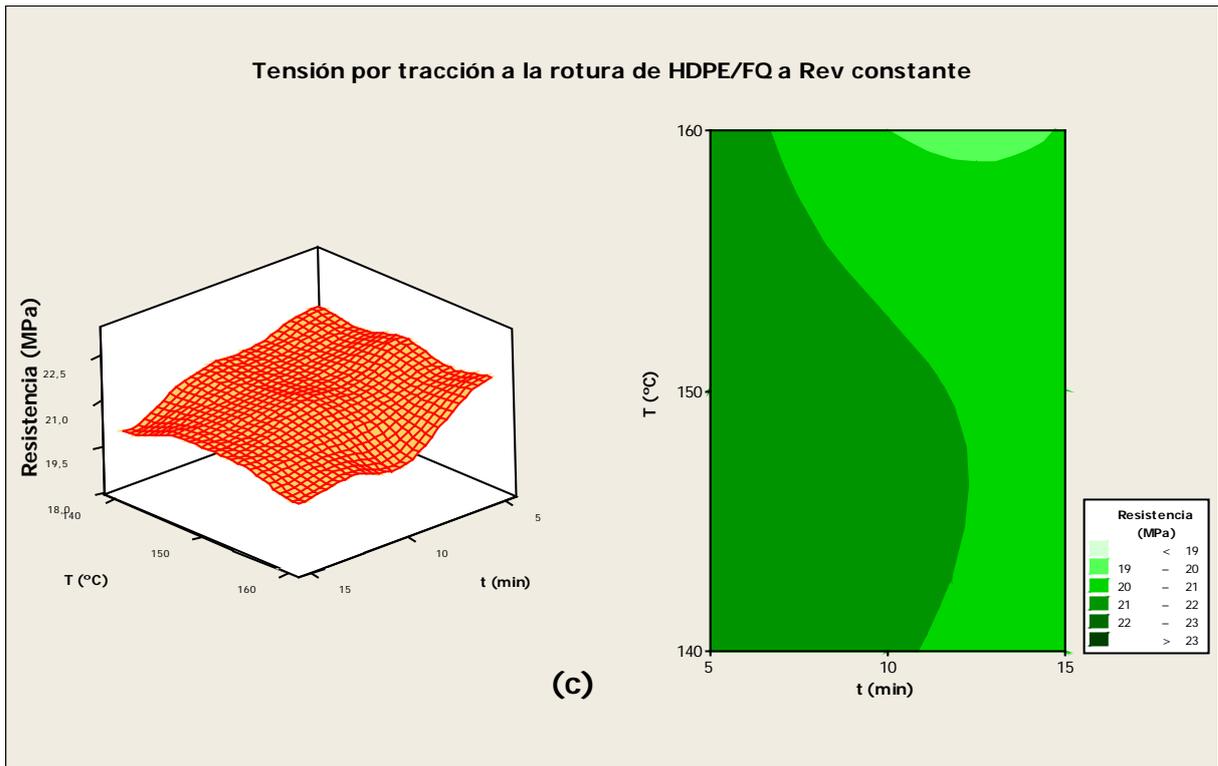
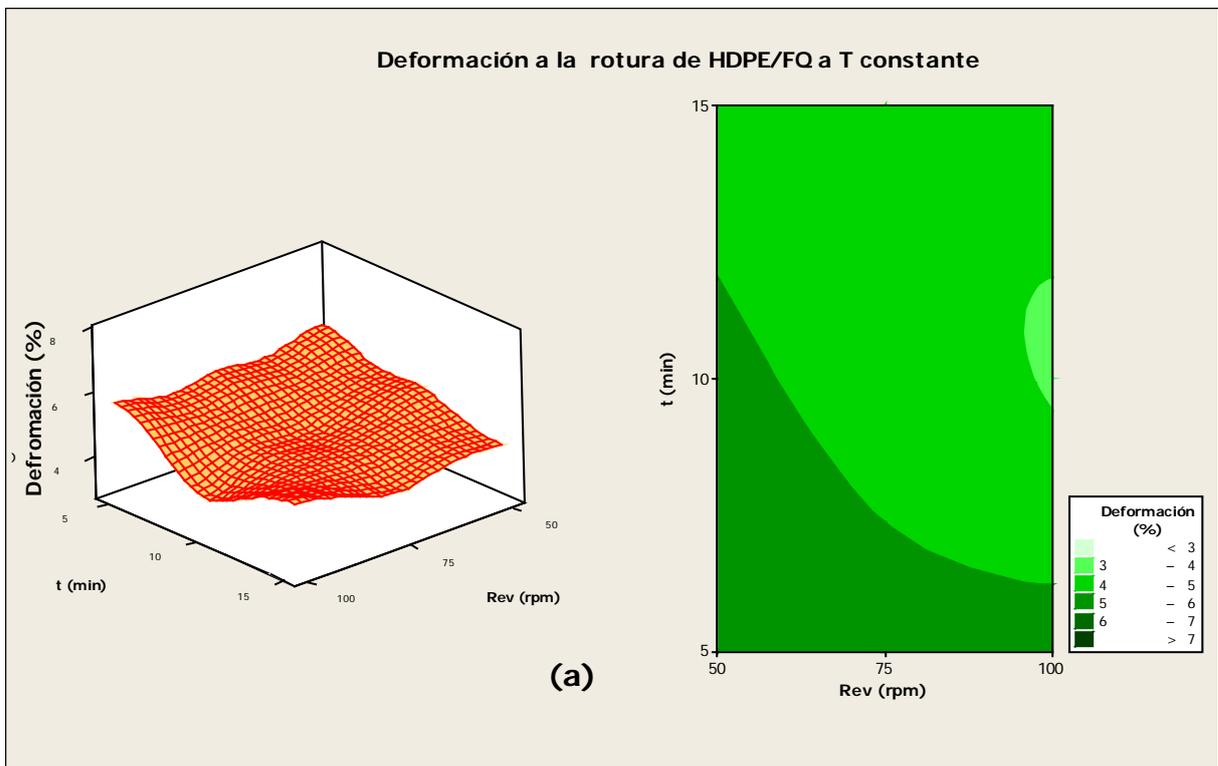


Figura 3.9. Tensión por tracción a la rotura de los materiales compuestos HDPE/FQ en función de la temperatura (T , °C) tiempo (t , min) y velocidad de mezcla (Rev , rpm): t y Rev (Fig 3.9.a), T y Rev (Fig 3.9.b) y T y t (Fig 3.9.c).

3.3.1.1.2.3 Deformación por tracción a la rotura de HDPE/FQ



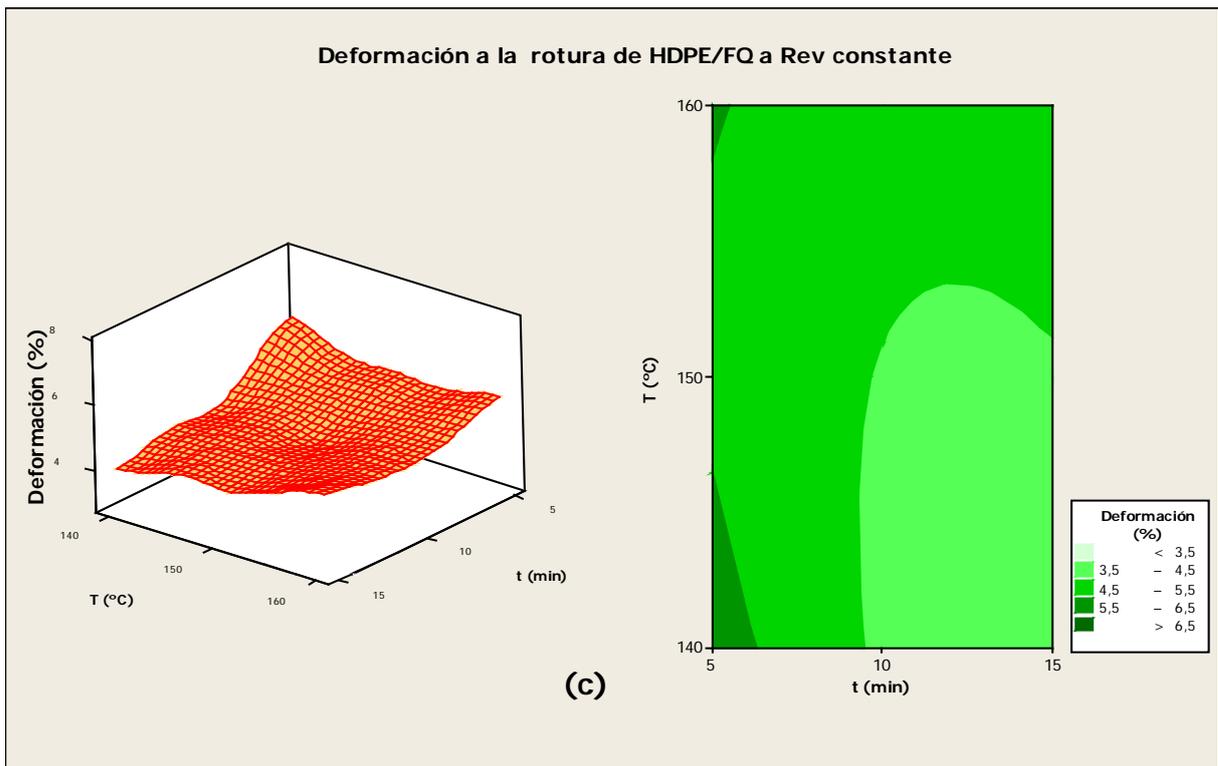
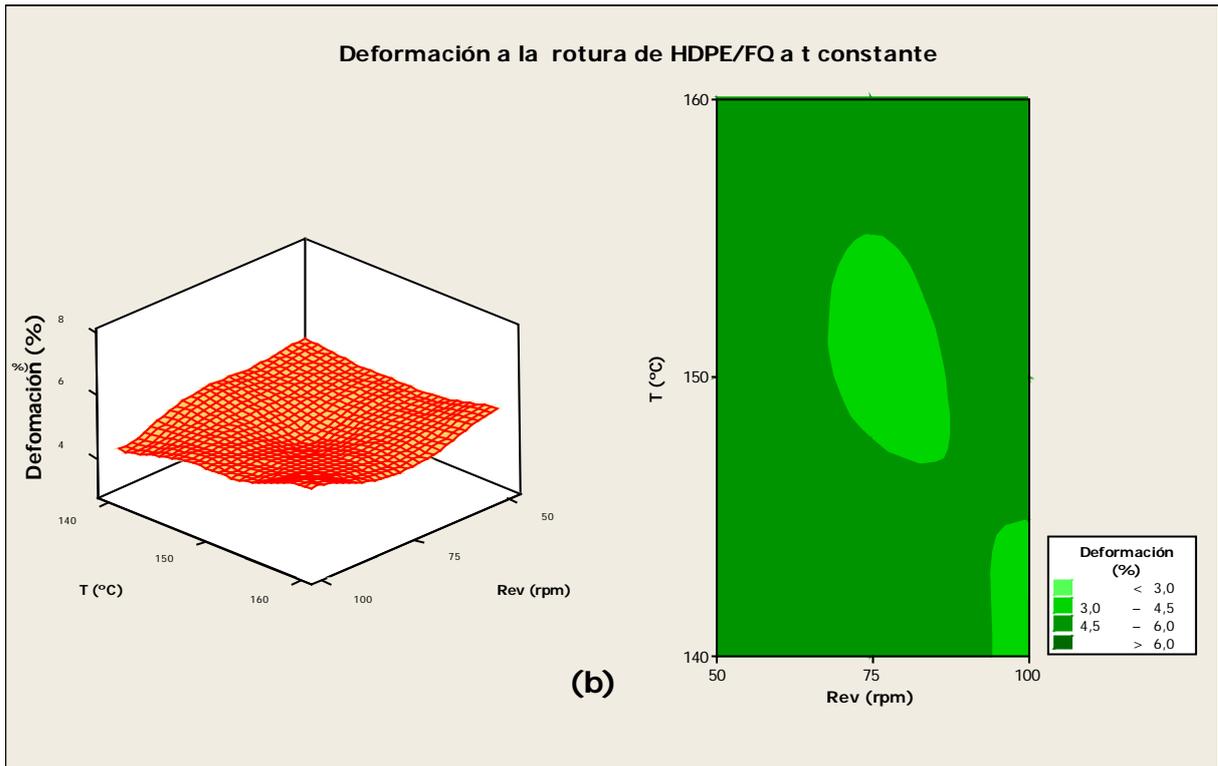
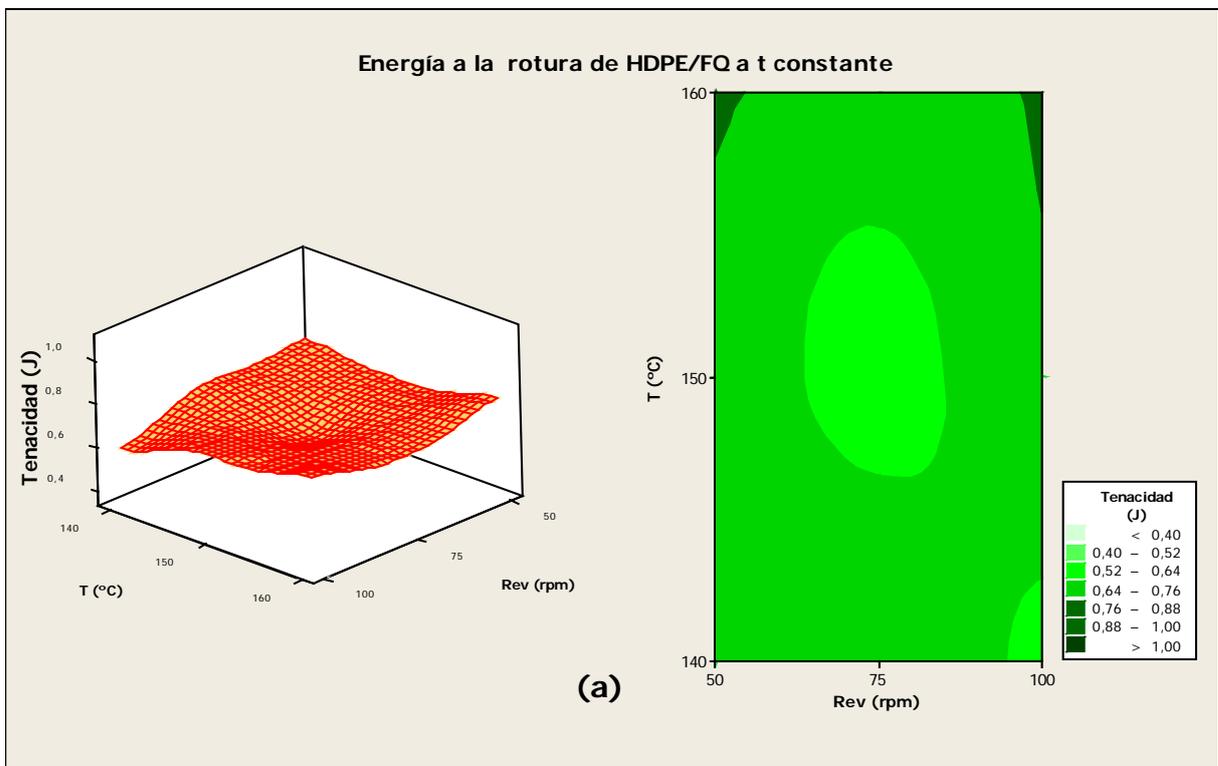
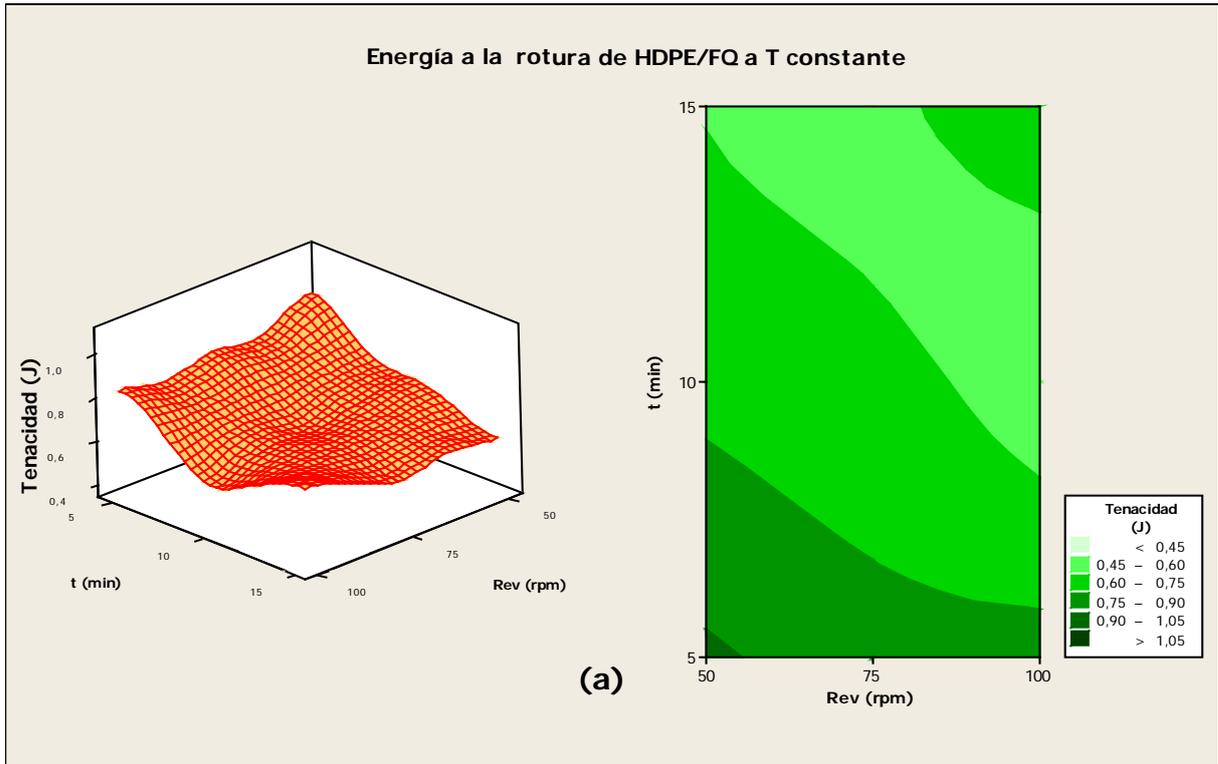


Figura 3.10. Deformación a la rotura de los materiales compuestos HDPE/FQ en función de la temperatura (T , °C) tiempo (t , min) y velocidad de mezcla (Rev , rpm): t y Rev (Fig 3.10.a), T y Rev (Fig 3.10.b) y T y t (Fig 3.10.c).

3.3.1.1.2.4 Tenacidad de HDPE/FQ



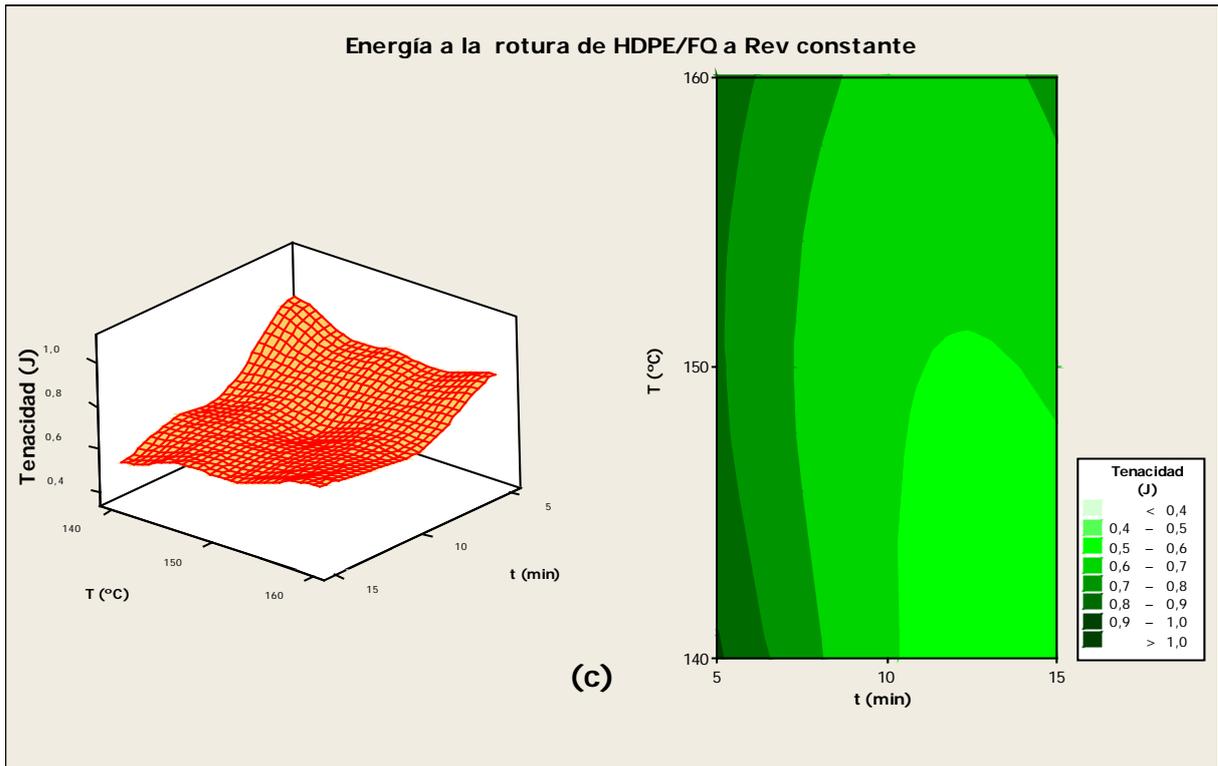


Figura 3.11. Energía a la rotura de los materiales compuestos HDPE/FQ en función de la temperatura (T , °C) tiempo (t , min) y velocidad de mezcla (Rev , rpm): t y Rev (Fig 3.11.a), T y Rev (Fig 3.11.b) y T y t (Fig 3.11.c).

De los resultados obtenidos de la deformación a la rotura de los materiales compuestos de HDPE con plumas se observa una disminución brusca de la elongación de los compuestos en comparación con la matriz de HDPE pura. Este comportamiento es debido a la mala adherencia entre la matriz y la fibra. En las Figuras. 3.10 ((a), (b), (c)) se observa que a las temperaturas de 140°C y 160°C, tiempo de 5 min y revoluciones de 50rpm y 75rpm las deformaciones se incrementan mostrando los valores más altos de los compuestos de HDPE/FQ. La mala adherencia entre las fases es la causada de la disminución del alargamiento observado. Además, teniendo en cuenta los resultados de tenacidad podemos establecer como condiciones más óptimas para las mezclas HDPE/FQ: 160°C, 5min, 50rpm y 75rpm.

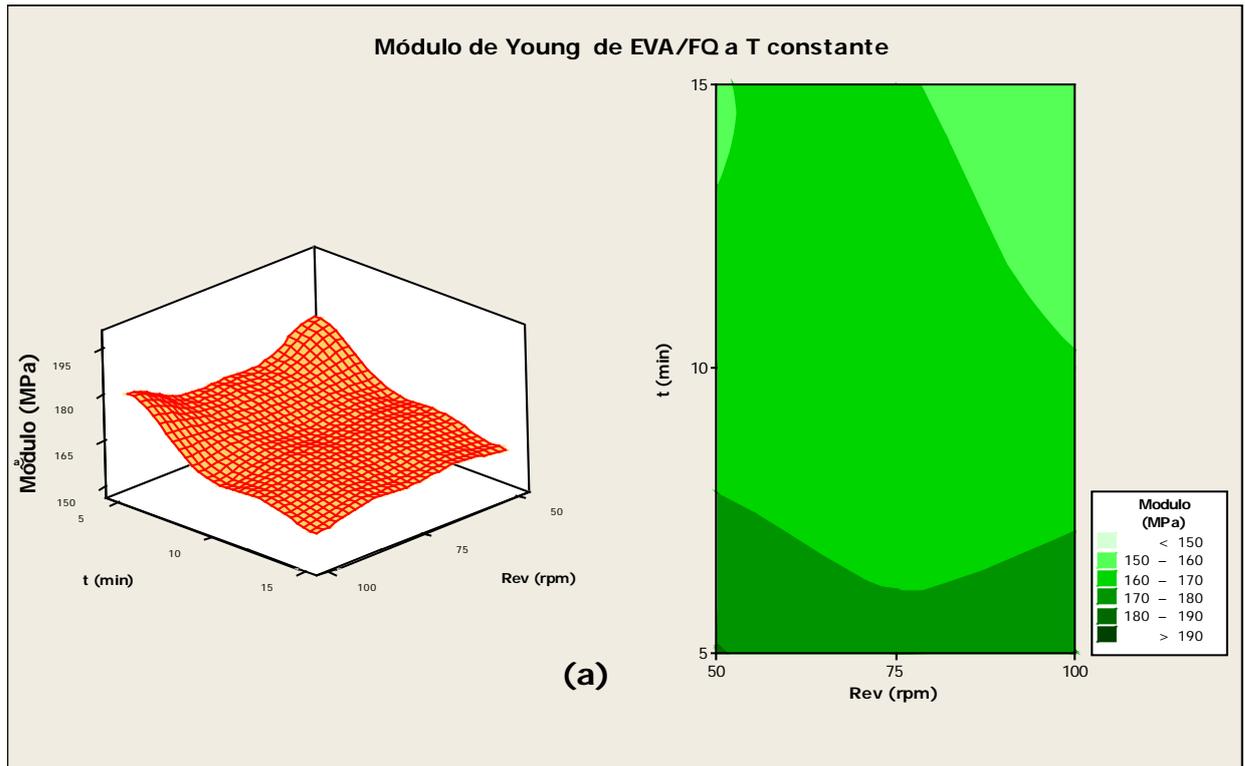
3.3.1.1.3. Resultados mecánicos de EVA/FQ

Finalmente, se estudió el comportamiento mecánico de los materiales compuestos EVA/FQ (20 % v/v de plumas) en diferentes condiciones de operación. Los resultados mostrados en la Tabla 3.10 muestran que no existe una dependencia clara de las variables de procesado en la resistencia y módulo del material. Sin embargo, el efecto sobre la elongación y la tenacidad sí que fue más significativo mostrando una mayor variabilidad en los resultados. En general, los materiales compuestos con mejor comportamiento mecánico (módulo y resistencia, principalmente) se obtuvieron para temperaturas de mezcla de 120 °C y tiempos y velocidad de mezcla de 5 min y 50 rpm,

respectivamente (Figuras 3.12 y 3.13). No obstante, es importante resaltar que los valores de deformación a rotura y tenacidad mejoraron ligeramente para tiempo y velocidad de mezcla de 10 min y 100 rpm (Figuras 3.14 y 3.15).

3.3.1.1.3.1. Módulo de Young de EVA/FQ

A continuación se presentan las gráficas de los resultados mecánicos de los compuestos de HDPE/FQ



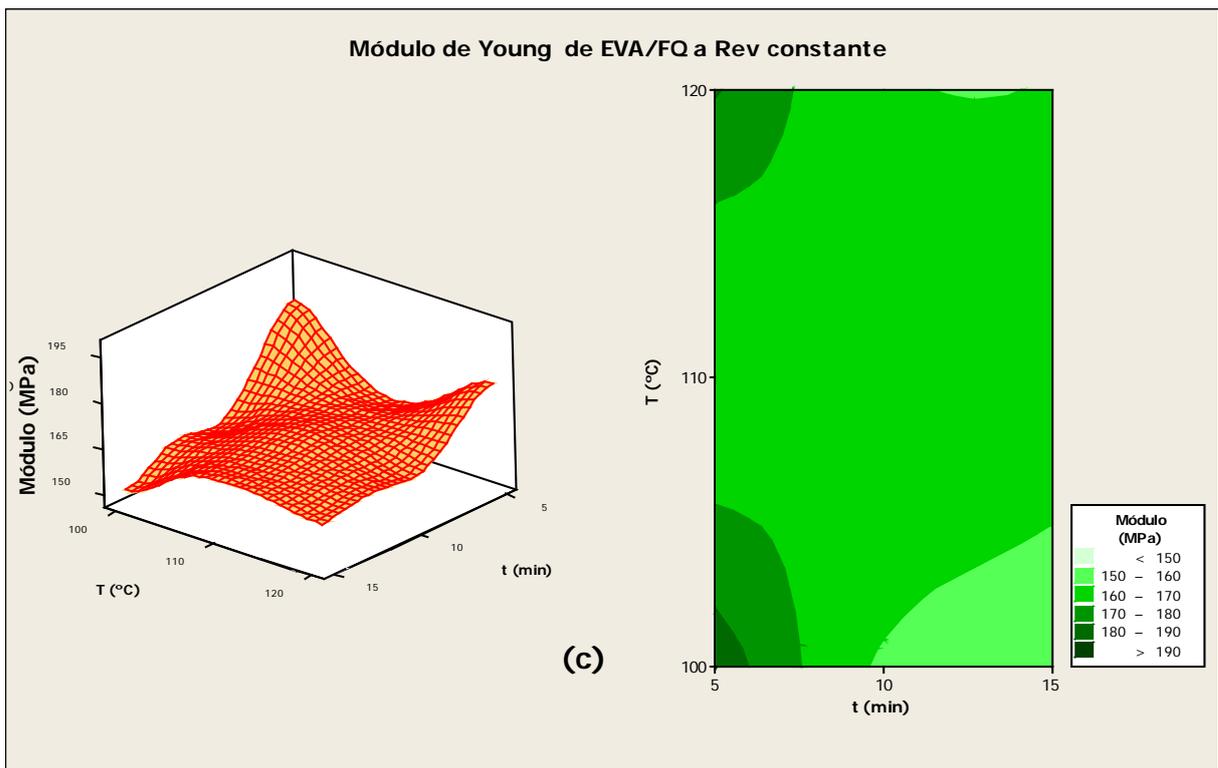
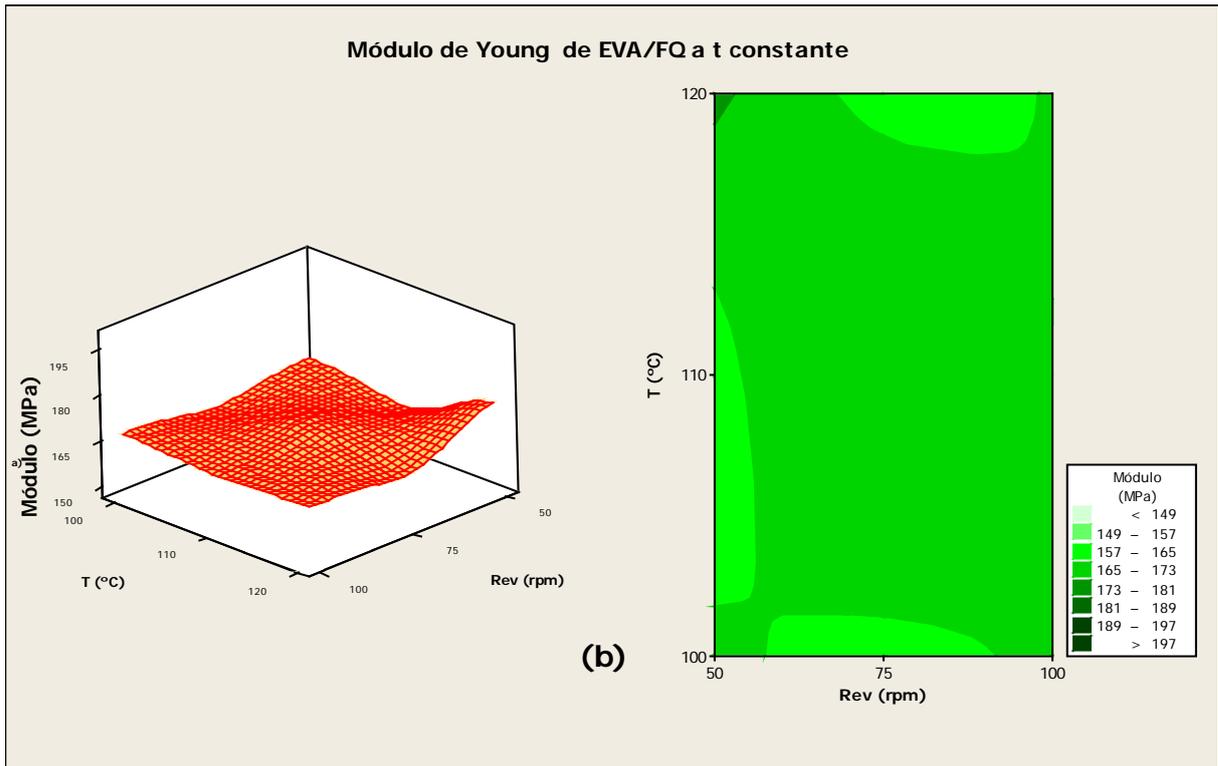
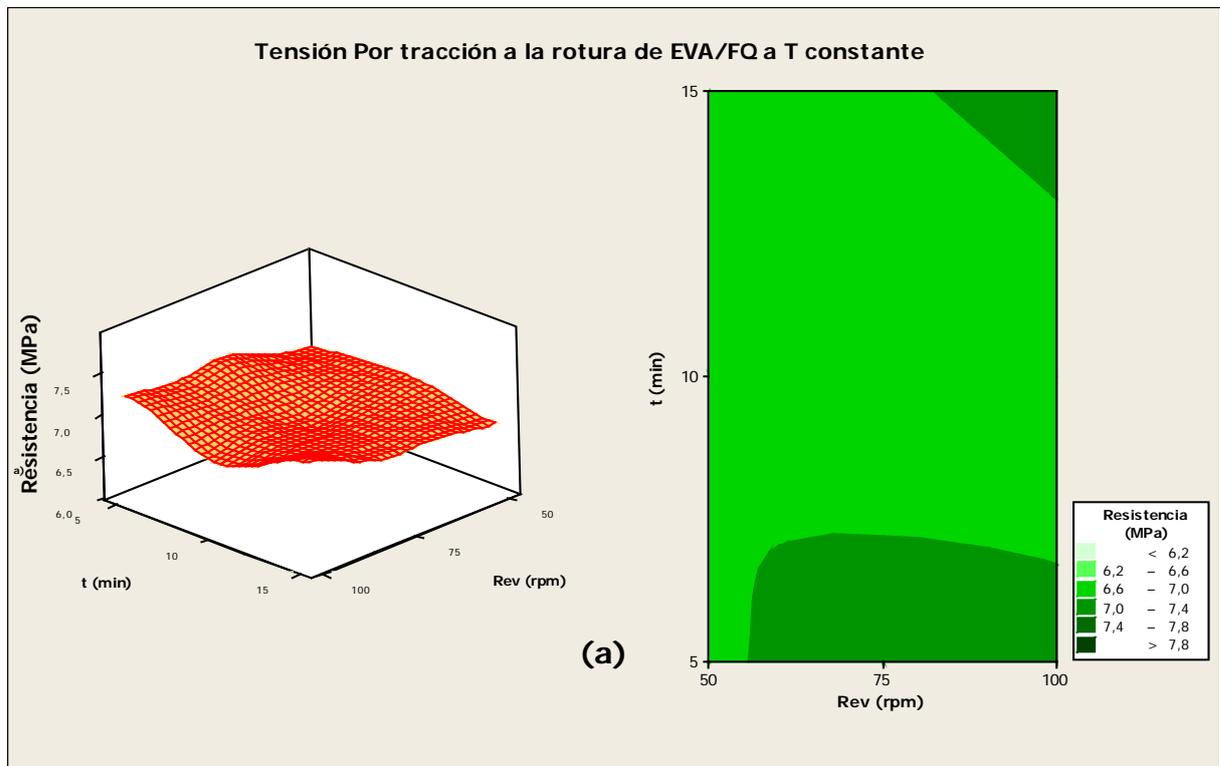


Figura 3.12. Módulo de Young de los materiales compuestos EVA/FQ en función de la temperatura (T , °C) tiempo (t , min) y velocidad de mezcla (Rev , rpm): t y Rev (Fig 3.12.a), T y Rev (Fig 3.12.b) y T y t (Fig 3.12.c).

Los resultados de la tabla 3.10, representan el módulo de Young de los compuestos de la matriz de etileno acetato de vinilo (EVA) con el 20% de plumas. Se observa un incremento importante del módulo de Young de los compuestos de EVA/FQ cuando se añade la fibra de plumas mostrando valores 13 veces superiores a los de la matriz pura. Pero no se observan cambios significativos en las propiedades cuando variamos los parámetros de mezclado. En las figuras 3.12 ((a), (b), (c)) se observa un diferencia ligera en el módulo de Young a los 120°C y 50 rpm, una diferencia muy grande a tiempo de 5min (177,66 MPa) que los tiempos de 10min y 15min (163,04MPa, 159,01MPa).

3.3.1.1.3.2 La resistencia de EVA/FQ



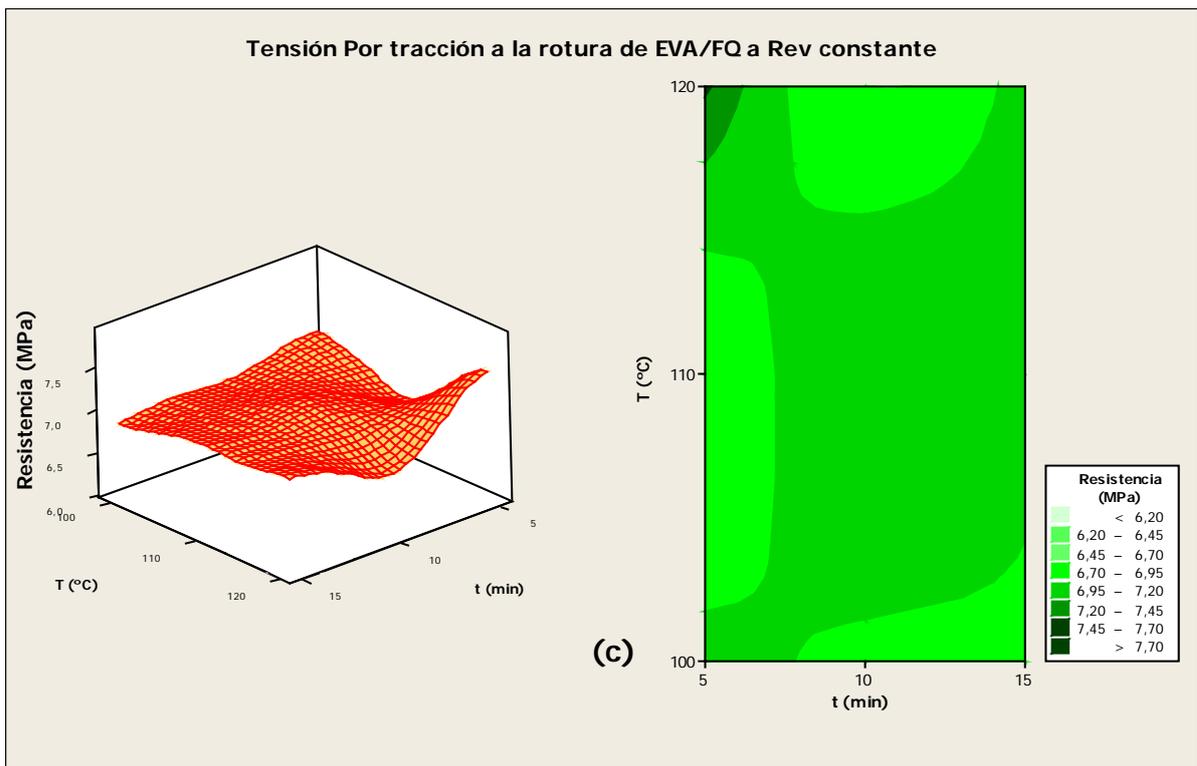
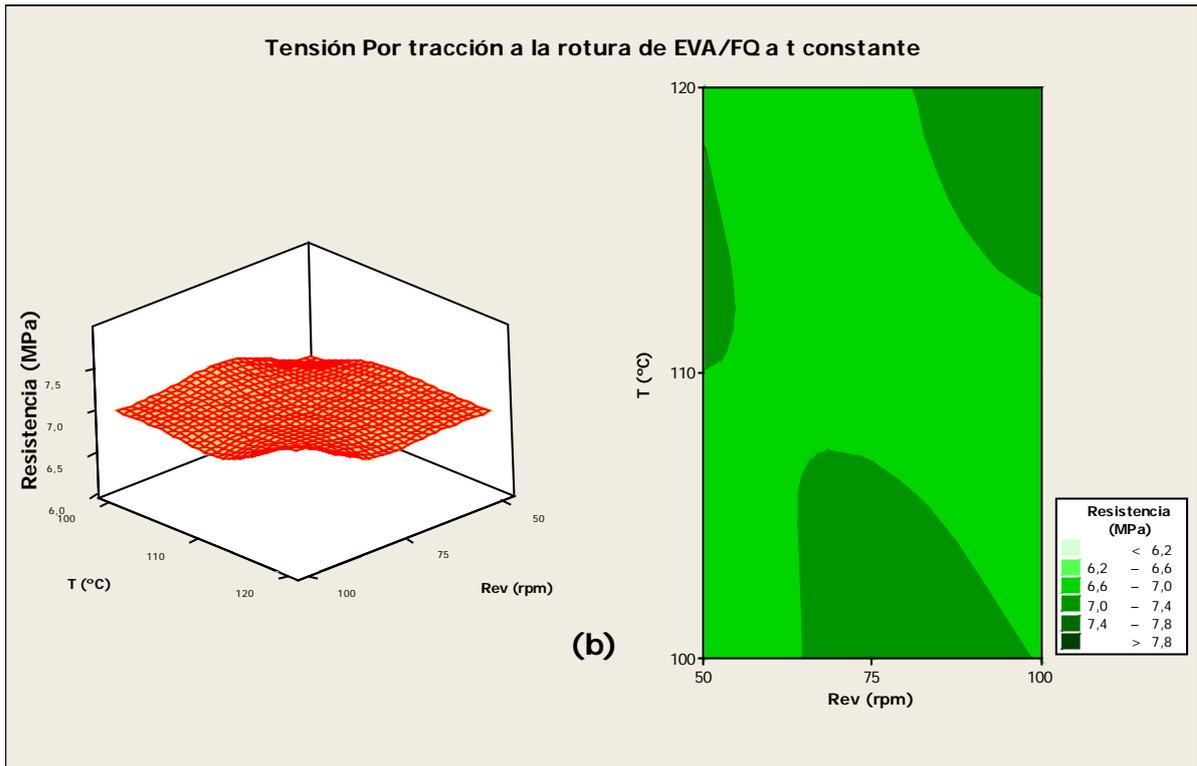
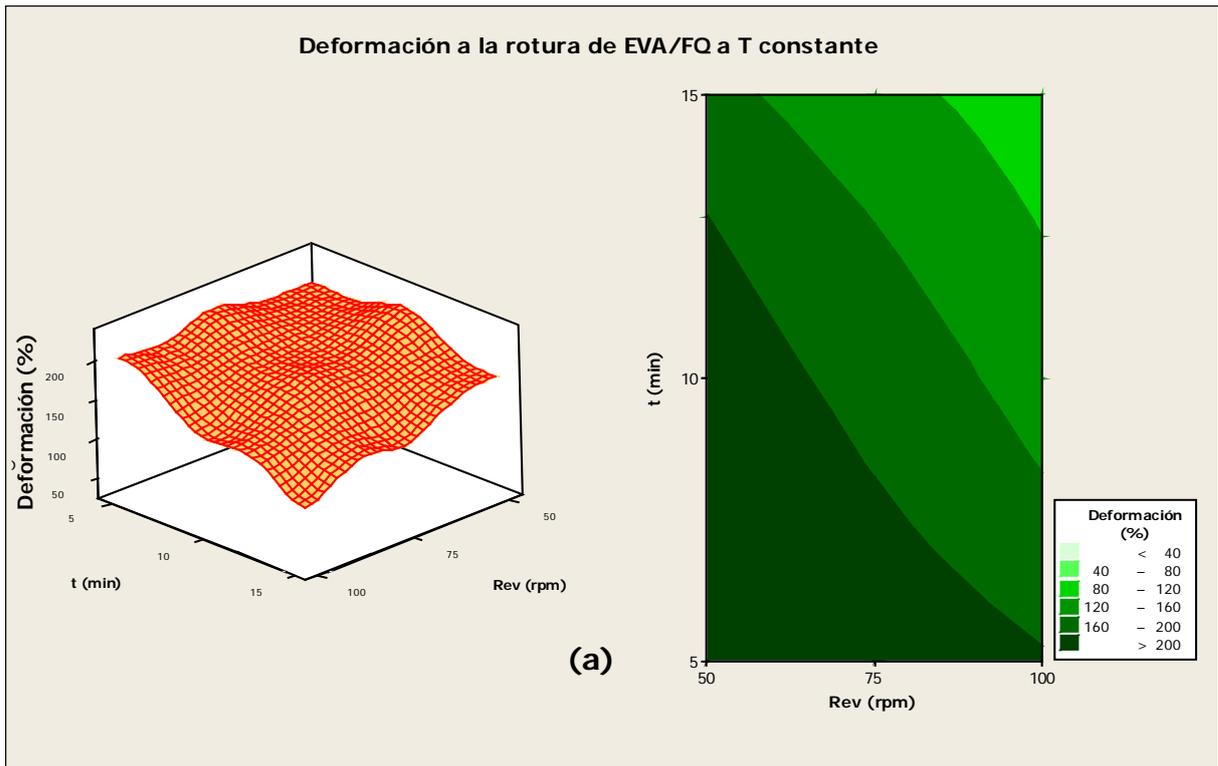


Figura 3.13. Tensión por tracción a la rotura de los materiales compuestos EVA/FQ en función de la temperatura (T , °C) tiempo (t , min) y velocidad de mezcla (Rev , rpm): t y Rev (Fig 3.13.a), T y Rev (Fig 3.13.b) y T y t (Fig 3.13.c).

Observando la tabla 3.11, la tracción máxima de carga de la matriz de EVA 100% está alrededor de 22,66 MPa. En cambio, como consecuencia de la adición de plumas la resistencia a la rotura del compuesto EVA/FQ disminuyó hasta valores de 7,88 MPa. No obstante, es importante destacar que las mejores condiciones desde el punto de vista de una mayor resistencia a la rotura (figuras 3.13 (a), (b), (c)) de los compuestos de EVA/FQ son las siguientes: 120°C, 5min, 100rpm.

3.3.1.1.3.3 Deformación por tracción a la rotura de EVA/ FQ



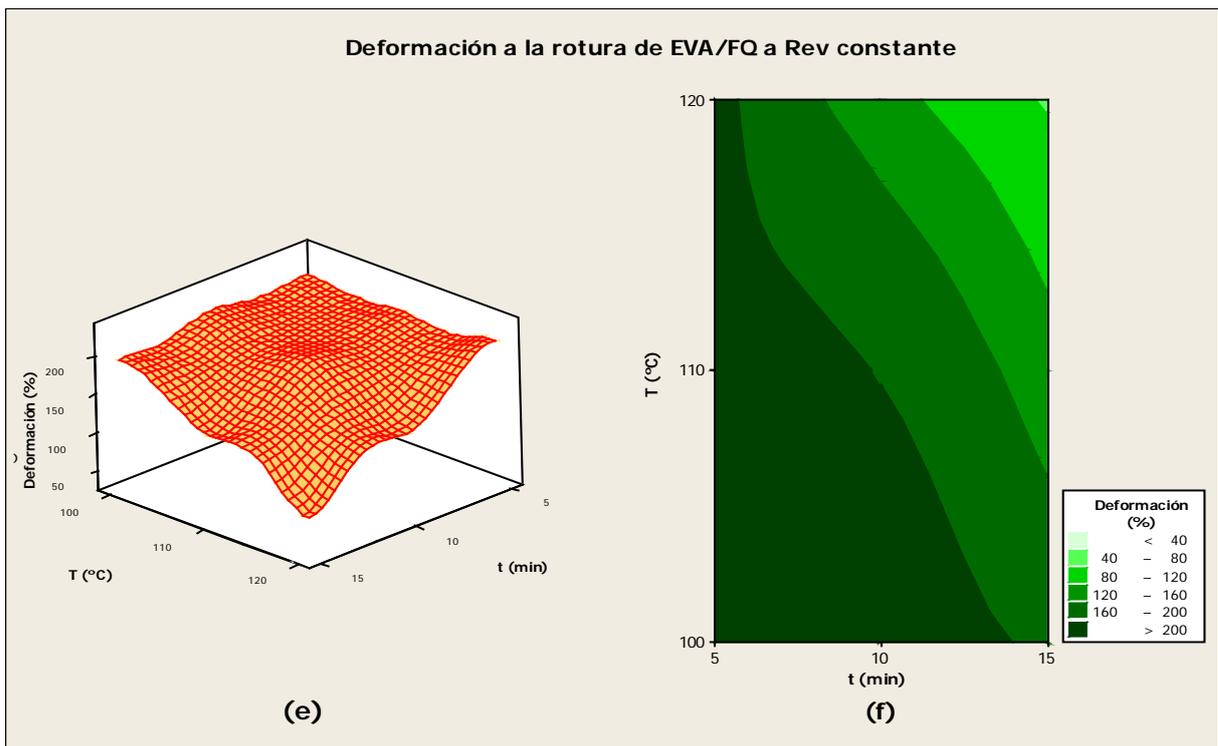
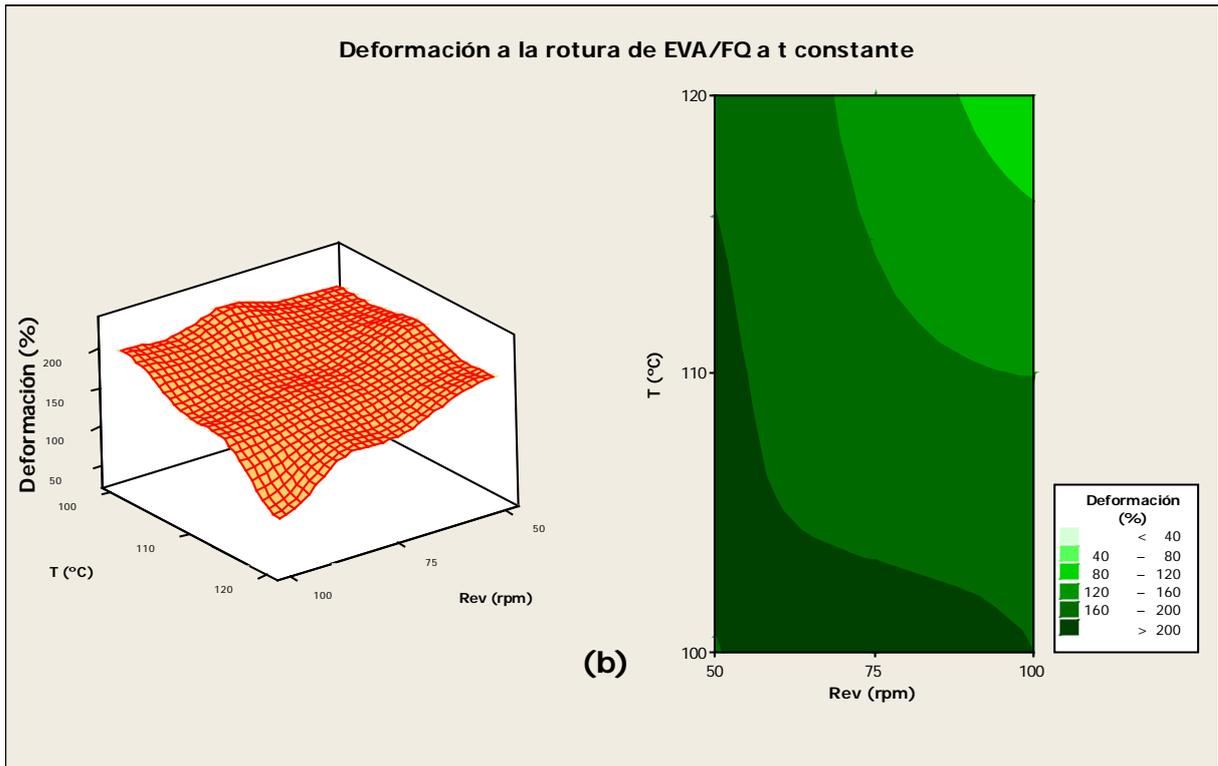
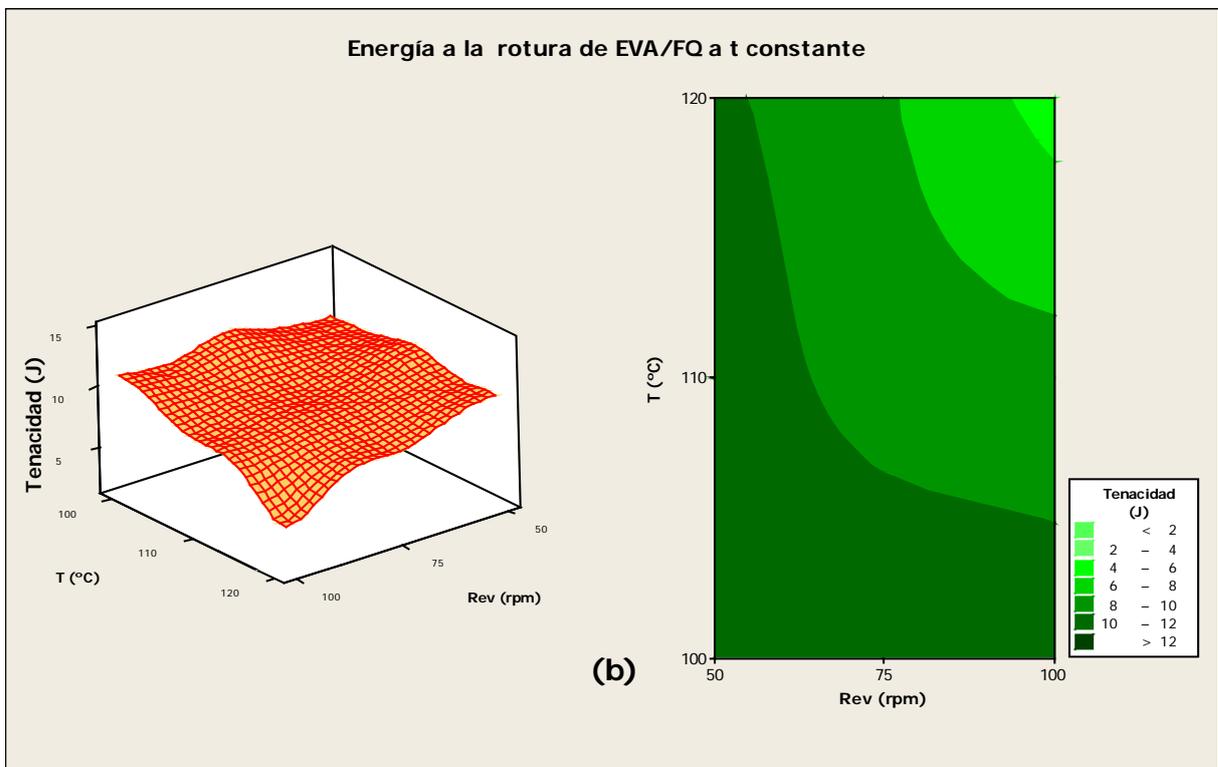
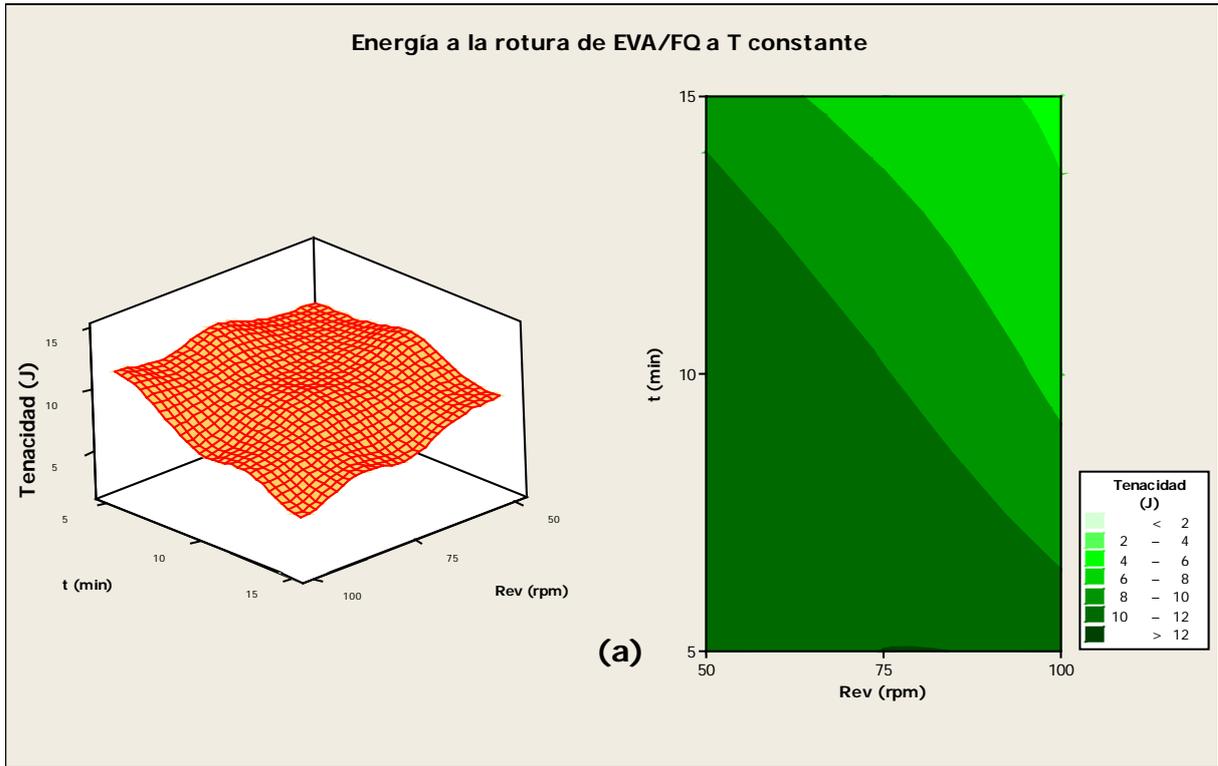


Figura 3.14. Deformación a la rotura de los materiales compuestos EVA/FQ en función de la temperatura (T , °C) tiempo (t , min) y velocidad de mezcla (Rev , rpm): t y Rev (Fig 3.14.a), T y Rev (Fig 3.14.b) y T y t (Fig 3.14.c).

3.3.1.1.3.4 Tenacidad de EVA/FQ



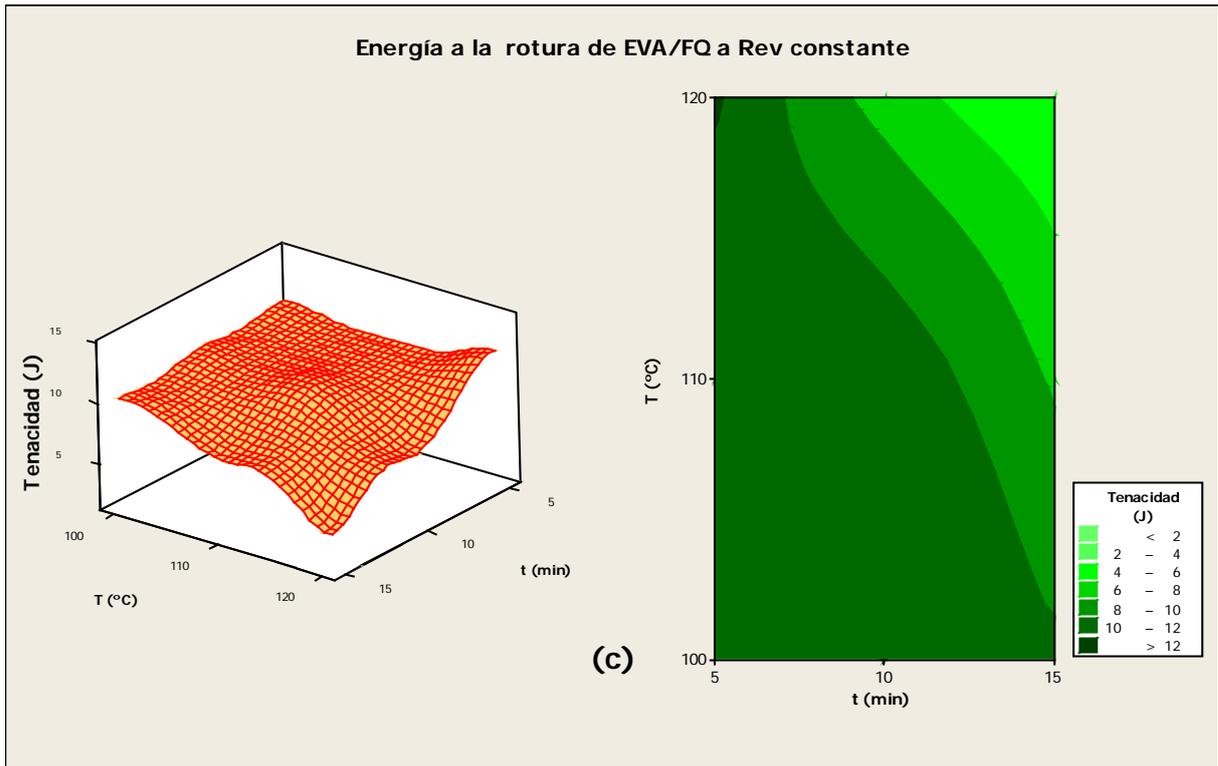


Figura 3.15. Energía a la rotura de los materiales compuestos EVAFQ en función de la temperatura (T , °C) tiempo (t , min) y velocidad de mezcla (Rev , rpm): t y Rev (Fig 3.15.a), T y Rev (Fig 3.14.b) y T y t (Fig 3.15.c).

La adición de las fibras de pluma en todos los compuestos produce una notable disminución de la deformación por tracción a la rotura y de la resistencia (Tabla 3.10) debido a la adhesión interfacial imperfecta entre Matriz/fibras. Los valores más altos de deformación y de la energía a la rotura de los compuestos de EVA/FQ (figuras 3.14 y 3,15) son a temperaturas de 100°C y 120°C, tiempo de 5min y 50 rpm con diferencia importante con las otras condiciones.

En conclusión, puede decirse que las condiciones óptimas de procesado de los materiales compuestos obtenidos con matrices de PP, HDPE y EVA cargados con plumas se obtuvieron para tiempo y velocidad de mezcla de 5 min y 50 rpm, respectivamente, y con temperaturas variables dependiendo de cada una de las matrices. En este caso, las temperaturas óptimas fueron de 160 °C para el HDPE, 170 °C para el PP y de 120 °C para el EVA.

3.3.1.2. Propiedades físicas

A continuación se muestran y discuten los resultados de las propiedades físicas de los materiales compuestos cargados con un 20 % v/v de pluma. En particular, se determinó la densidad y la estabilidad dimensional (absorción de agua y variación del espesor de la placa) de las muestras.

3.3.1.2.1. Densidad y fracción de huecos

Los resultados del ensayo de densidad de las diferentes muestras se indican en la Tabla 3.11 y se han representado gráficamente en las Figuras 3.16, 3.17 y 3.18.

Tabla 3.11. Media y desviación estándar de los materiales compuestos PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ obtenidos en diferentes condiciones de operación.

PP/FQ	$\rho(\text{g/cm}^3)$	HDPE/FQ	$\rho(\text{g/cm}^3)$	EVA/FQ	$\rho(\text{g/cm}^3)$
PP	0,900±0,011	HDPE	0,958±0,013	EVA	0,933±0,004
5_170_50	0,915±0,043	5_140_50	0,942±0,003	5_100_50	0,926±0,001
5_170_75	0,899±0,007	5_140_75	0,937±0,010	5_100_75	0,927±0,007
5_170_100	0,911±0,005	5_140_100	0,942±0,003	5_100_100	0,927±0,010
5_180_50	0,907±0,011	5_150_50	0,945±0,002	5_110_50	0,925±0,007
5_180_75	0,876±0,036	5_150_75	0,942±0,002	5_110_75	0,924±0,004
5_180_100	0,868±0,008	5_150_100	0,946±0,007	5_110_100	0,925±0,004
5_190_50	0,885±0,008	5_160_50	0,939±0,014	5_120_50	0,927±0,007
5_190_75	0,850±0,020	5_160_75	0,943±0,001	5_120_75	0,928±0,004
5_190_100	0,853±0,039	5_160_100	0,945±0,003	5_120_100	0,926±0,009
10_170_50	0,895±0,011	10_140_50	0,942±0,010	10_100_50	0,926±0,002
10_170_75	0,865±0,024	10_140_75	0,945±0,023	10_100_75	0,926±0,010
10_170_100	0,870±0,011	10_140_100	0,941±0,011	10_100_100	0,924±0,011
10_180_50	0,866±0,009	10_150_50	0,941±0,014	10_110_50	0,926±0,006
10_180_75	0,892±0,006	10_150_75	0,945±0,007	10_110_75	0,924±0,013
10_180_100	0,873±0,033	10_150_100	0,946±0,005	10_110_100	0,926±0,004
15_170_50	0,877±0,019	10_160_50	0,940±0,009	10_120_50	0,921±0,003
15_170_75	0,891±0,009	10_160_75	0,945±0,011	10_120_75	0,923±0,004
15_170_100	0,890±0,036	10_160_100	0,945±0,005	10_120_100	0,928±0,006
		15_140_50	0,939±0,011	15_100_50	0,925±0,004
		15_140_75	0,945±0,010	15_100_75	0,925±0,004
		15_140_100	0,935±0,022	15_100_100	0,928±0,003
		15_150_50	0,937±0,014	15_110_50	0,926±0,005
		15_150_75	0,942±0,005	15_110_75	0,926±0,008
		15_150_100	0,940±0,003	15_110_100	0,927±0,005
		15_160_50	0,938±0,009	15_120_50	0,926±0,005
		15_160_75	0,944±0,011	15_120_75	0,923±0,007
		15_160_100	0,947±0,005	15_120_100	0,927±0,005

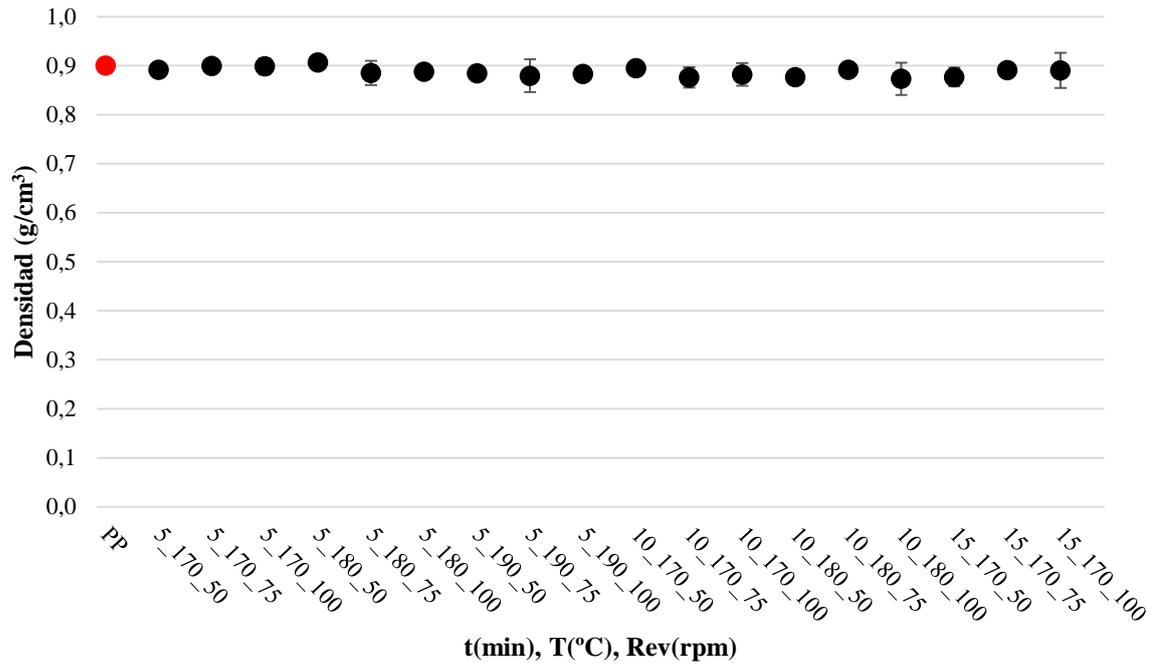


Figura 3.16. Media y desviación estándar de los materiales compuestos PP/FQ obtenidos en diferentes condiciones de operación.

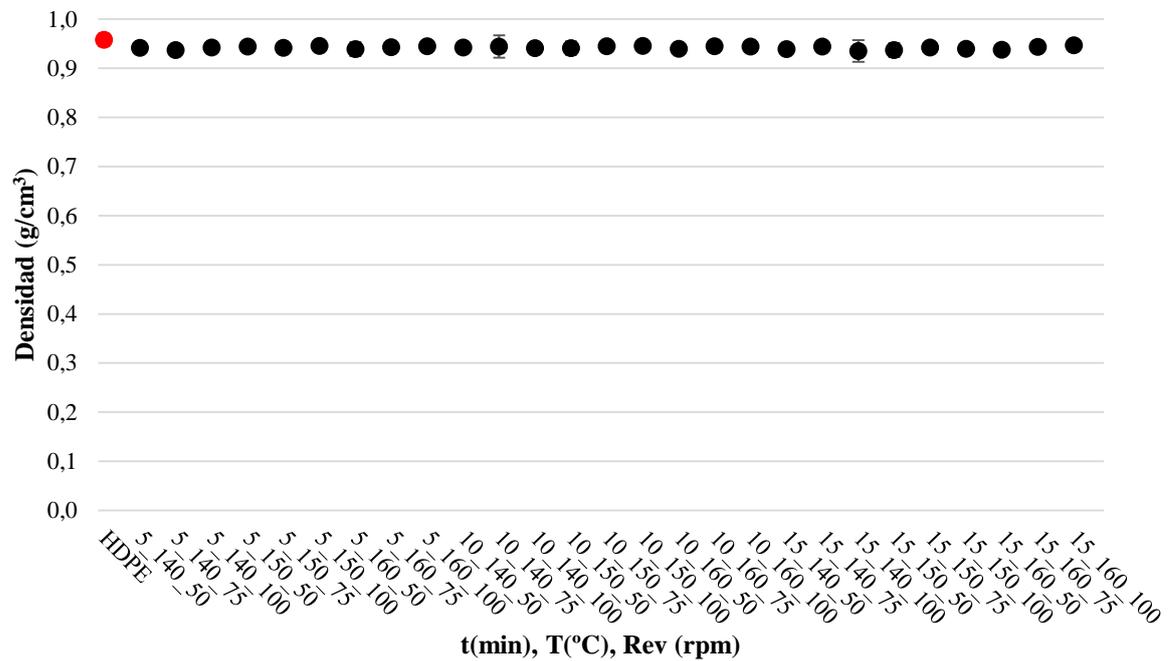


Figura 3.17. Media y desviación estándar de los materiales compuestos HDPE/FQ obtenidos en diferentes condiciones de operación.

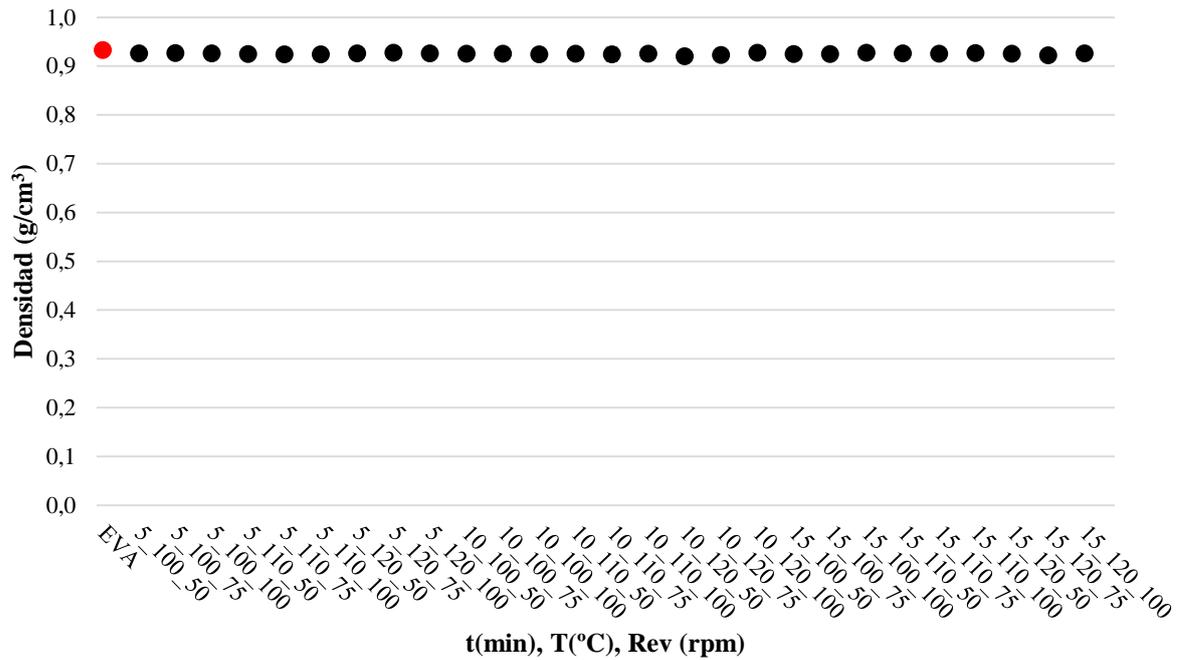


Figura 3.18. Media y desviación estándar de los materiales compuestos EVA/FQ obtenidos en diferentes condiciones de operación.

Tal y como se observa en las Figuras 3.16-3.18, los valores de la densidad para las matrices de HDPE, PP y EVA son $0,96 \text{ kg/m}^3$, $0,90 \text{ kg/m}^3$ y $0,94 \text{ kg/m}^3$, respectivamente. Teniendo en cuenta que la densidad de las plumas es de $0,89 \text{ g/cm}^3$ [7], la incorporación del 20% v/v de plumas debería producir una ligera disminución de la densidad en los tres tipos de materiales compuestos, independientemente de las condiciones de operación utilizadas. Esto es justamente lo que se constata, observándose una disminución media de la densidad del 0,2%, 0,3%, 0,2 % para el PP, HDPE y EVA, respectivamente. No obstante, es destacable que la presencia del 20% v/v de plumas en el material afecta en mayor medida al HDPE y al EVA debido a que la diferencia de densidades entre la pluma y estas matrices (7,3 y 5 %, respectivamente) es mayor comparada con la del PP y la pluma (1,3 %). Finalmente, es importante remarcar que no se observaron diferencias significativas entre los valores de densidad obtenidos en diferentes condiciones de operación.

En relación con el estudio de densidad, se determinó el porcentaje de fracción de huecos del material compuesto (% contenido de huecos) por medio de la ecuación Ec.2.10 que relaciona la densidad experimental y la densidad teórica de un material compuesto de la misma composición. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.12.

Tabla 3.12. Porcentaje de fracción de huecos de los materiales compuestos PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ obtenidos en diferentes condiciones de operación.

PP/FQ	FH (%)	HDPE/FQ	FH (%)	EVA/FQ	FH (%)
PP	0,267	HDPE	0,217	EVA	0,445
5_170_50	0,897	5_140_50	0,371	5_100_50	0,084
5_170_75	0,021	5_140_75	0,855	5_100_75	0,004
5_170_100	0,113	5_140_100	0,290	5_100_100	0,063
5_180_50	-0,799	5_150_50	0,057	5_110_50	0,218
5_180_75	1,592	5_150_75	0,333	5_110_75	0,311
5_180_100	1,305	5_150_100	-0,066	5_110_100	0,283
5_190_50	1,637	5_160_50	0,642	5_120_50	0,065
5_190_75	2,240	5_160_75	0,213	5_120_75	-0,060
5_190_100	1,781	5_160_100	0,028	5_120_100	0,111
10_170_50	0,477	10_140_50	0,294	10_100_50	0,150
10_170_75	2,622	10_140_75	0,052	10_100_75	0,157
10-170_100	1,934	10-140_100	0,440	10-100_100	0,313
10_180_50	2,557	10_150_50	0,397	10_110_50	0,132
10_180_75	0,855	10_150_75	0,041	10_110_75	0,311
10_180_100	2,928	10_150_100	-0,060	10_110_100	0,165
15_170_50	2,509	10_160_50	0,569	10_120_50	0,710
15_170_75	0,935	10_160_75	0,007	10_120_75	0,409
15_170_100	1,033	10_160_100	0,056	10_120_100	-0,087
		15_140_50	0,631	15_100_50	0,197
		15_140_75	0,051	15_100_75	0,194
		15-140_100	1,071	15-100_100	-0,092
		15_150_50	0,857	15_110_50	0,110
		15_150_75	0,313	15_110_75	0,144
		15_150_100	0,564	15_110_100	0,007
		15_160_50	0,773	15_120_50	0,127
		15_160_75	0,130	15_120_75	0,497
		15_160_100	-0,191	15_120_100	0,065

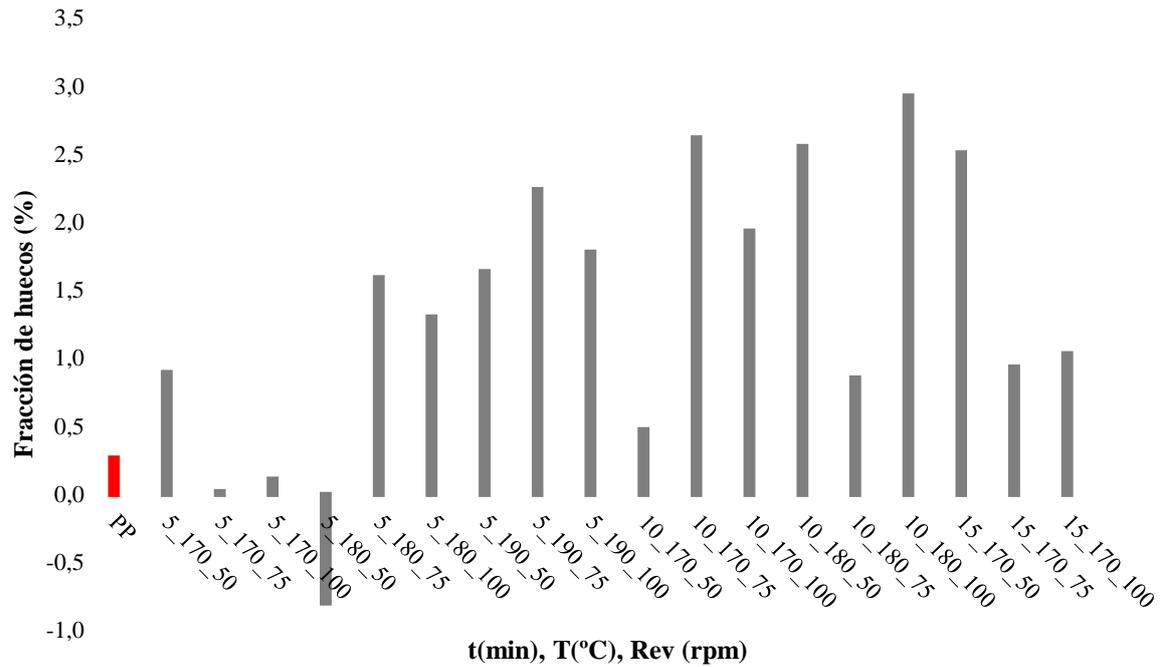


Figura 3.19. Porcentaje de fracción de huecos de los materiales compuestos PP/FQ obtenidos en diferentes condiciones de operación.

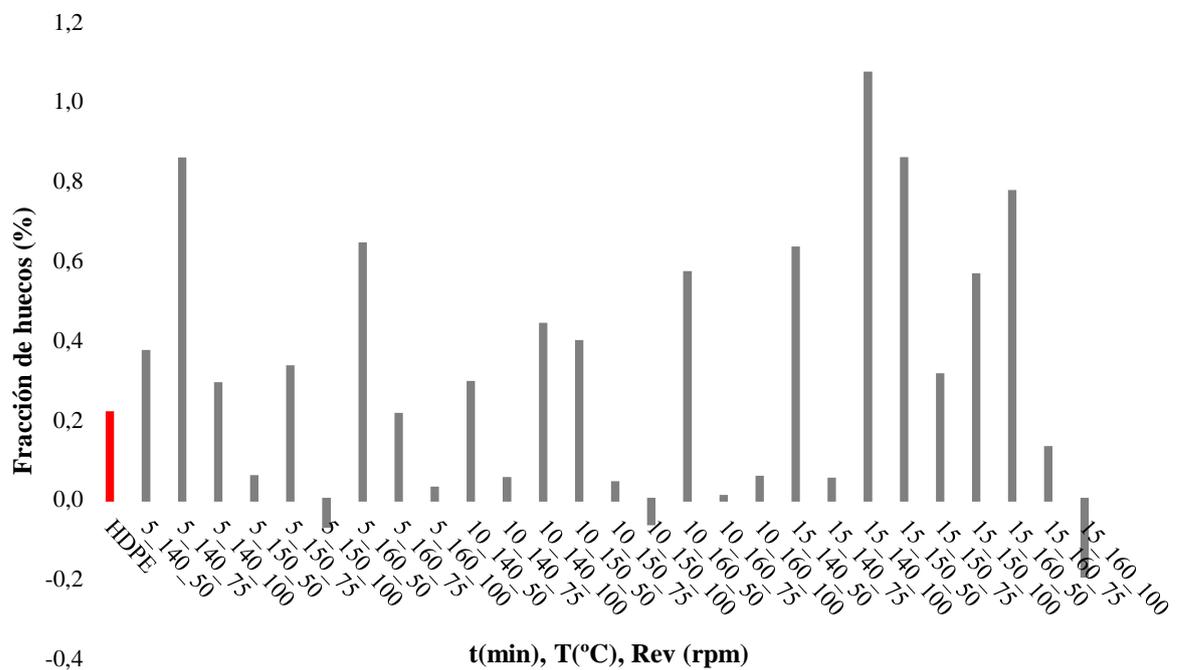


Figura 3.20. Porcentaje de fracción de huecos de los materiales compuestos HDPE/FQ obtenidos en diferentes condiciones de operación.

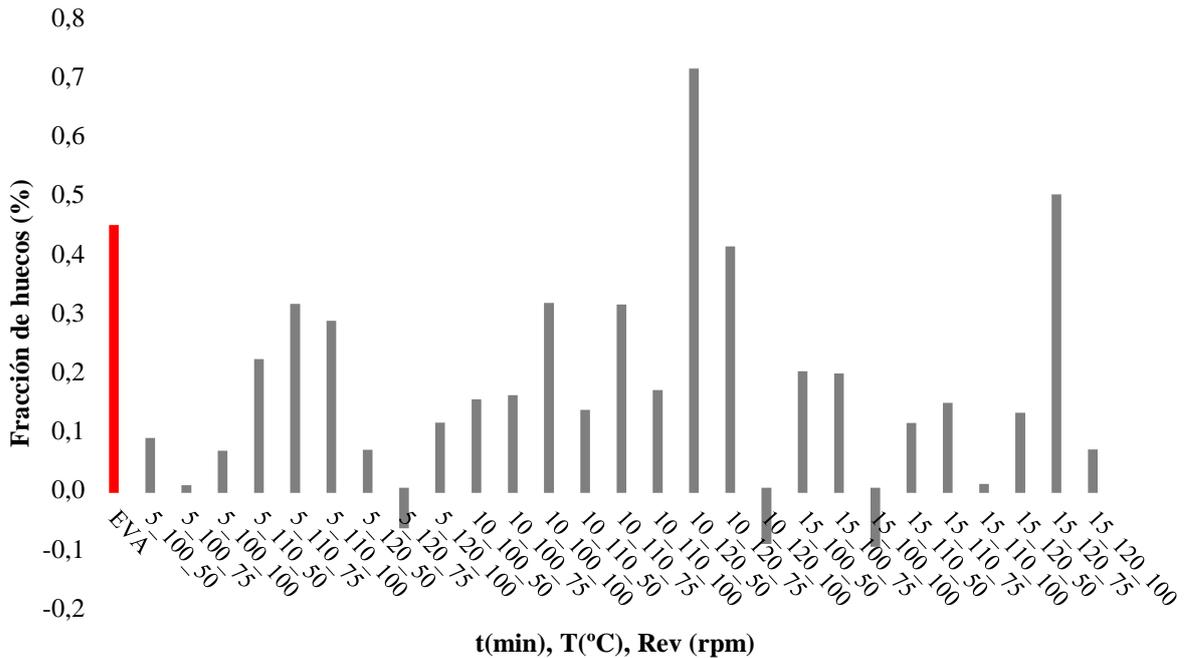


Figura 3.21. Porcentaje de fracción de huecos de los materiales compuestos EVA/FQ obtenidos en diferentes condiciones de operación.

La fracción de huecos se utiliza para calcular la presencia, o no, de burbujas de aire en un material compuesto. Siempre es cercano a cero o positivo. Como puede observarse la fracción de huecos media de los materiales compuestos es de 1,474% (Valor mínimo 0,021%, Valor máximo 2,928%), 0,549% (Valor mínimo 0,007%, Valor máximo 1,071%) y 0,251% (Valor mínimo 0,004%, Valor máximo 0,497%), para el PP/FQ HDPE/FQ y EVA/FQ, respectivamente. Aunque puede decirse que no hay una influencia clara de las condiciones de operación, sí que es destacable el mayor porcentaje de huecos obtenido para los materiales compuestos fabricados con PP comparado con el de los materiales HDPE y EVA, lo que indicaría una mayor presencia de cavidades en la interface matriz- fibra probablemente debida a una mayor viscosidad del polímero fundido durante la mezcla. Los valores negativos observados son debidos a la variabilidad del proceso de fabricación y las determinaciones de densidad.

3.3.1.2.2 Estabilidad dimensional

Las Tablas 3.13 y 3.14 muestran los resultados del ensayo de estabilidad dimensional correspondientes a la variación de espesor Δe_s y de la absorción de agua WA, respectivamente. Estos resultados ponen de manifiesto que el rango de condiciones de operación no afecta de manera significativa la estabilidad dimensional de los materiales compuestos obtenidos.

Tabla 3.13. Resultados de la variación de espesor de los materiales compuestos PP/ FQ, HDPE/ FQ y EVA/ FQ obtenidos en diferentes condiciones de operación.

PP/FQ	Δe_s (%)	HDPE/FQ	Δe_s (%)	EVA/FQ	Δe_s (%)
<i>PP</i>	<i>0,000</i>	<i>HDPE</i>	<i>0,000</i>	<i>EVA</i>	<i>0,000</i>
5_170_50	2,837±0,650	5_140_50	3,625±1,260	5_100_50	4,255±0,000
5_170_75	2,987±0,279	5_140_75	3,721±1,341	5_100_75	3,502±1,229
5_170_100	2,964±1,369	5_140_100	2,947±1,297	5_100_100	2,884±1,188
5_180_50	3,788±1,312	5_150_50	2,868±1,282	5_110_50	2,964±1,369
5_180_75	3,175±1,375	5_150_75	2,883±1,269	5_110_75	2,947±1,297
5_180_100	2,381±0,000	5_150_100	2,900±1,338	5_110_100	2,158±0,027
5_190_50	2,222±0,000	5_160_50	2,433±0,529	5_120_50	2,768±0,207
5_190_75	1,667±1,443	5_160_75	1,498±1,298	5_120_75	2,899±1,255
5_190_100	1,551±1,334	5_160_100	0,758±1,312	5_120_100	2,947±1,297
10_170_50	3,876±1,343	10_140_50	3,608±1,282	10_100_50	3,655±1,284
10_170_75	3,175±1,375	10_140_75	3,674±1,343	10_100_75	3,608±1,282
10-170_100	2,222±0,000	10-140_100	2,947±1,297	10-100_100	3,623±2,510
10_180_50	3,788±1,312	10_150_50	2,083±0,000	10_110_50	2,900±1,338
10_180_75	1,515±1,312	10_150_75	1,920±0,482	10_110_75	2,883±1,269
10_180_100	0,775±1,343	10_150_100	2,207±0,057	10_110_100	2,931±2,539
15_170_50	3,823±1,344	10_160_50	2,207±0,057	10_120_50	2,964±1,283
15_170_75	1,465±1,269	10_160_75	1,467±1,272	10_120_75	2,899±2,510
15_170_100	0,758±1,312	10_160_100	0,694±1,203	10_120_100	2,158±2,174
		15_140_50	4,381±2,270	15_100_50	3,623±1,255
		15_140_75	3,737±1,313	15_100_75	2,822±1,241
		15-140_100	2,240±0,057	15-100_100	2,899±1,255
		15_150_50	3,562±1,282	15_110_50	2,931±1,311
		15_150_75	2,256±0,029	15_110_75	2,158±0,027
		15_150_100	2,175±0,047	15_110_100	1,481±2,566
		15_160_50	1,450±1,257	15_120_50	2,191±2,223
		15_160_75	1,450±1,257	15_120_75	2,981±1,355
		15_160_100	0,709±1,228	15_120_100	1,481±2,566

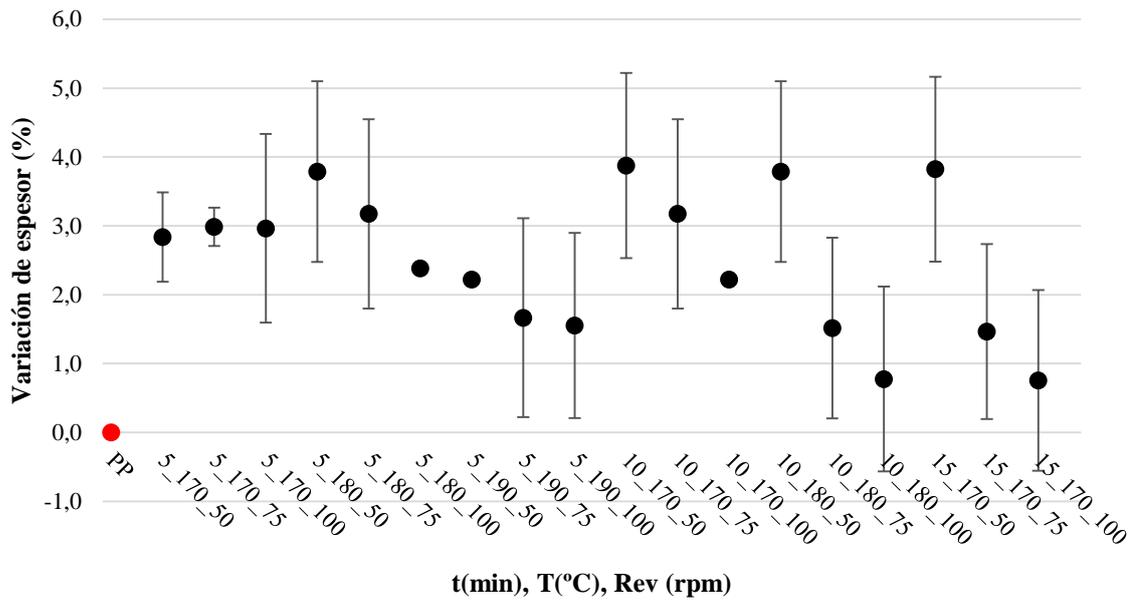


Figura 3.2. Variación de espesor de los materiales compuestos de PP/FQ, obtenidos en diferentes condiciones de operación.

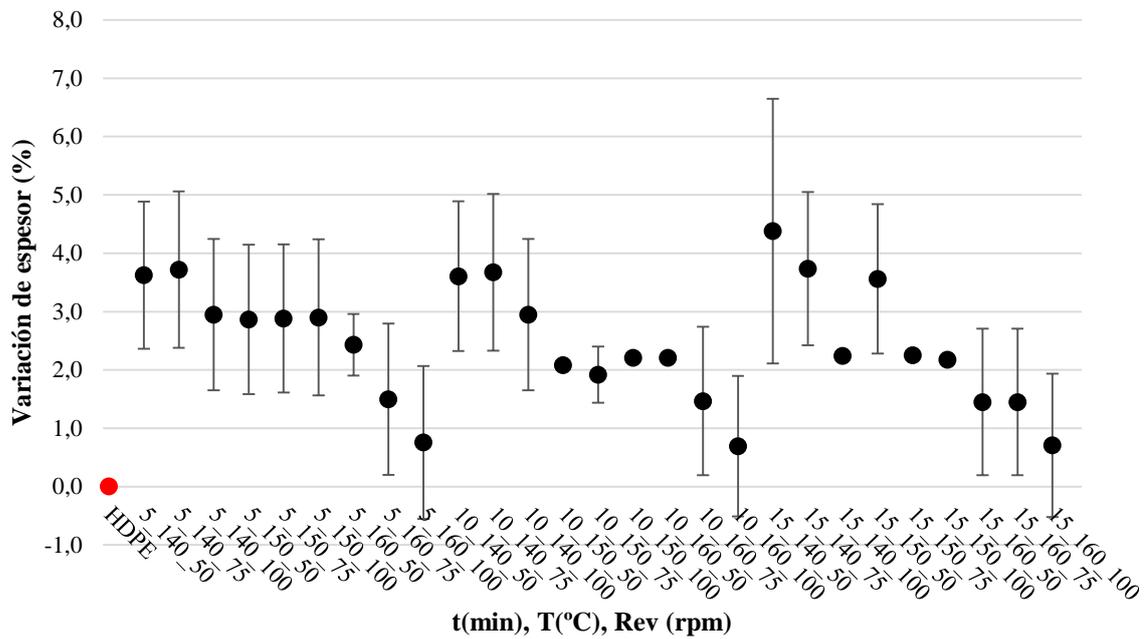


Figura 3.23. Variación de espesor de los materiales compuestos de HDPE/FQ, obtenidos en diferentes condiciones de operación.

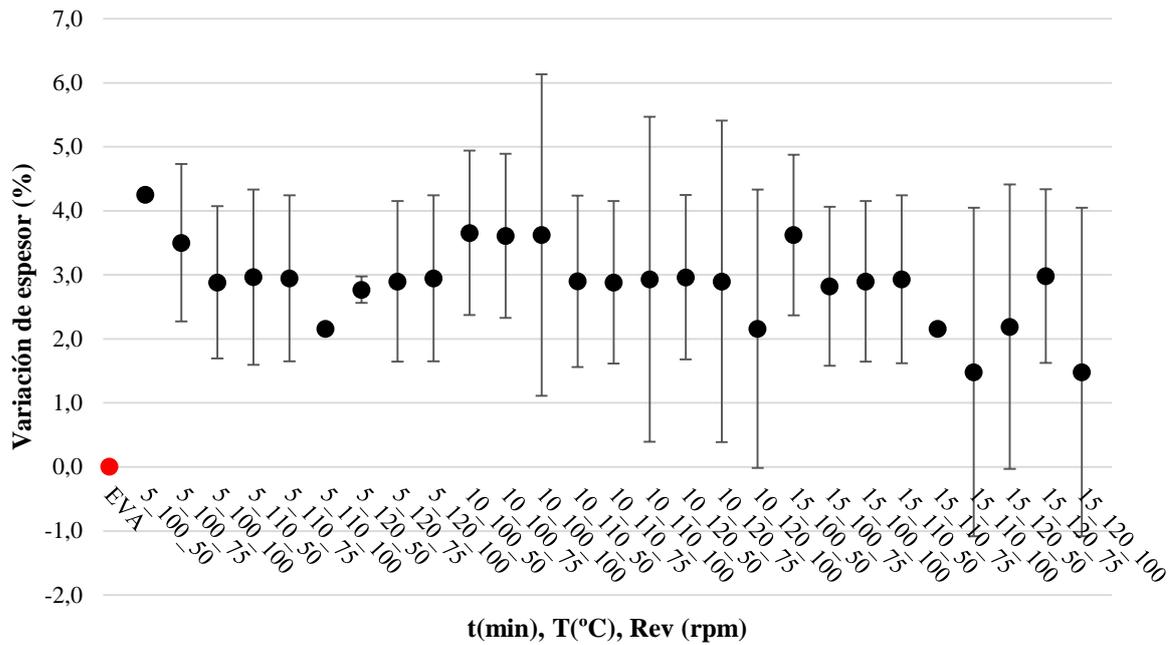


Figura 3.24. Variación de espesor de los materiales compuestos de EVA/ FQ, obtenidos en diferentes condiciones de operación.

Como puede observarse en las figuras 3.22-3.24 para todos los materiales compuestos obtenidos en diferentes condiciones de operación se produce un incremento del espesor de la muestra de ~3 % (disminución de la estabilidad dimensional) en comparación con las matrices puras plásticas debido al carácter hidrofílico de las plumas.

Tabla 3.14. Resultados de Absorción de agua de los materiales compuestos PP/ FQ, HDPE/ FQ y EVA/ FQ obtenidos en diferentes condiciones de operación.

PP/FQ	WA (%)	HDPE/FQ	WA (%)	EVA/FQ	WA (%)
PP	0,000	HDPE	0,000	EVA	0,000
5_170_50	0,589±0,047	5_140_50	0,828±0,170	5_100_50	2,264±0,147
5_170_75	0,567±0,044	5_140_75	0,809±0,083	5_100_75	2,072±0,415
5_170_100	0,552±0,127	5_140_100	0,630±0,215	5_100_100	1,696±0,508
5_180_50	0,512±0,078	5_150_50	0,740±0,171	5_110_50	2,012±0,435
5_180_75	0,385±0,081	5_150_75	0,752±0,158	5_110_75	1,500±0,316
5_180_100	0,379±0,086	5_150_100	0,594±0,284	5_110_100	1,449±0,327
5_190_50	0,430±0,085	5_160_50	0,740±0,171	5_120_50	1,420±0,496
5_190_75	0,223±0,086	5_160_75	0,434±0,236	5_120_75	1,736±0,210
5_190_100	0,214±0,067	5_160_100	0,500±0,109	5_120_100	1,795±0,068
10_170_50	0,443±0,095	10_140_50	0,991±0,192	10_100_50	1,816±0,294
10_170_75	0,399±0,065	10_140_75	0,753±0,191	10_100_75	1,589±0,447
10-170_100	0,305±0,109	10-140_100	0,513±0,286	10-100_100	1,688±0,581
10_180_50	0,458±0,019	10_150_50	0,547±0,362	10_110_50	1,709±0,656
10_180_75	0,371±0,094	10_150_75	0,483±0,255	10_110_75	1,845±0,505
10_180_100	0,114±0,099	10_150_100	0,486±0,163	10_110_100	1,744±0,291
15_170_50	0,388±0,084	10_160_50	0,549±0,077	10_120_50	1,407±0,238
15_170_75	0,157±0,144	10_160_75	0,574±0,050	10_120_75	1,572±0,263
15_170_100	0,113±0,098	10_160_100	0,409±0,172	10_120_100	1,490±0,321
		15_140_50	0,982±0,392	15_100_50	2,256±0,254
		15_140_75	1,033±0,298	15_100_75	1,946±0,140
		15-140_100	0,673±0,074	15-100_100	2,183±0,139
		15_150_50	0,756±0,094	15_110_50	1,873±0,027
		15_150_75	0,534±0,243	15_110_75	1,554±0,175
		15_150_100	0,586±0,213	15_110_100	1,780±0,379
		15_160_50	0,545±0,177	15_120_50	1,606±0,387
		15_160_75	0,620±0,287	15_120_75	1,877±0,530
		15_160_100	0,373±0,139	15_120_100	1,742±0,153

Por otro lado, los resultados de absorción de agua (Tabla 3.14 y figuras 3.25-3.27) ponen de manifiesto que la absorción de agua es dependiente del tipo de matriz utilizada. En este sentido, la absorción de agua de los materiales compuestos de matriz PP y HDPE es menor (0,6% para el HDPE y de 0,5 % para el PP) comparada con la de los materiales compuestos EVA/FQ 1,8 % (con un valor mínimo de 1,4 % y un valor máximo de 2,2 %). Esta diferencia entre estos dos grupos de matrices es debida a la mayor hidrofiliadad de la matriz EVA respecto a las matrices HDPE y PP que permite una mayor accesibilidad del agua hacia los intersticios del material que, a su vez, se ve favorecida por la mayor capacidad de retención de agua de las plumas incorporadas en dicho material. No obstante, en todos los casos, la absorción de agua de los materiales compuestos con plumas se mantuvo muy por debajo del valor de absorción de agua registrado para las plumas ($53 \pm 4\%$), como consecuencia de la dificultad que ofrece la matriz a la difusión de agua hacia el interior del material compuesto y de las fibras.

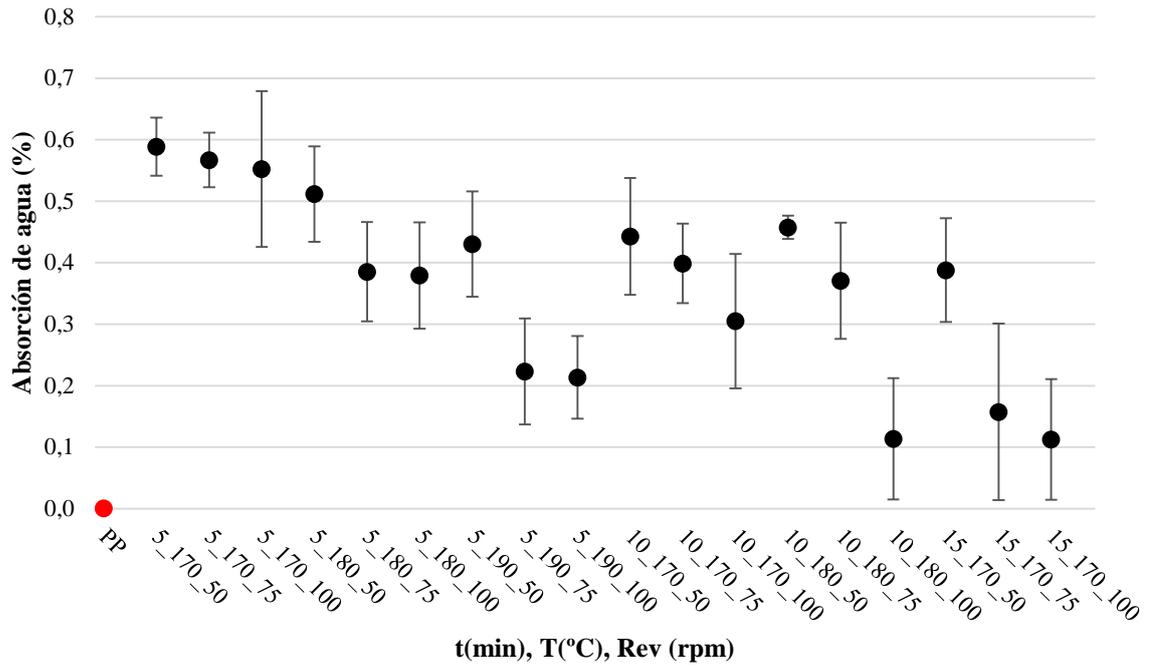


Figura 3.25. Absorción de agua de los materiales compuestos de PP/FQ, obtenidos en diferentes condiciones de operación.

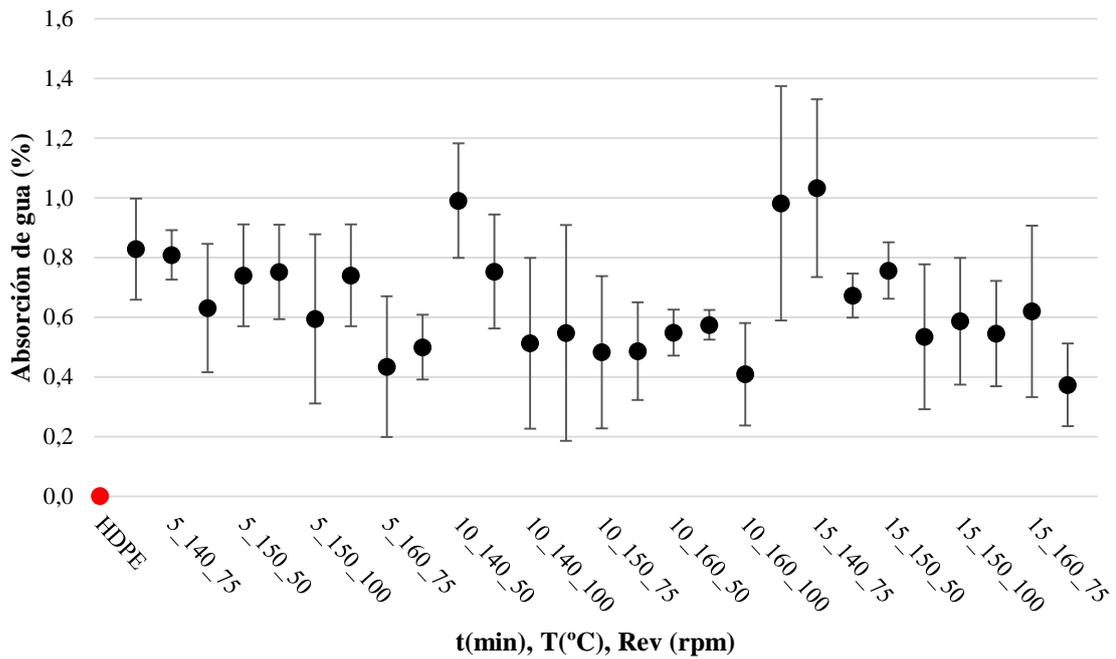


Figura 3.26. Absorción de agua de los materiales compuestos de HDPE/FQ, obtenidos en diferentes condiciones de operación.

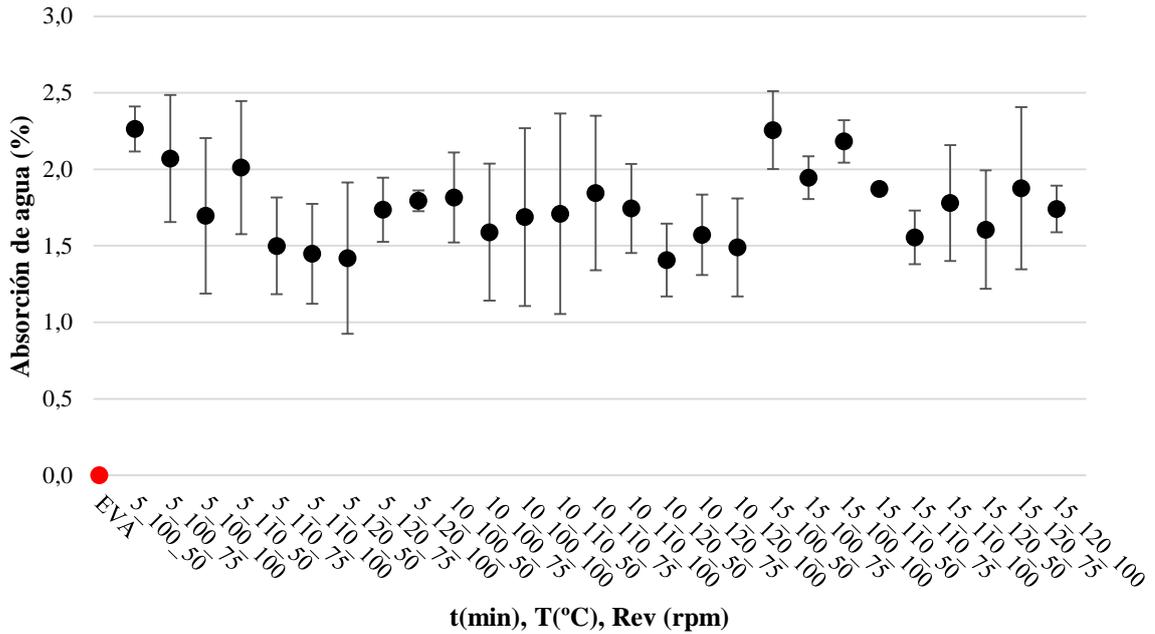


Figura 3.27. Absorción de agua de los materiales compuestos de EVA/FQ, obtenidos en diferentes condiciones de operación.

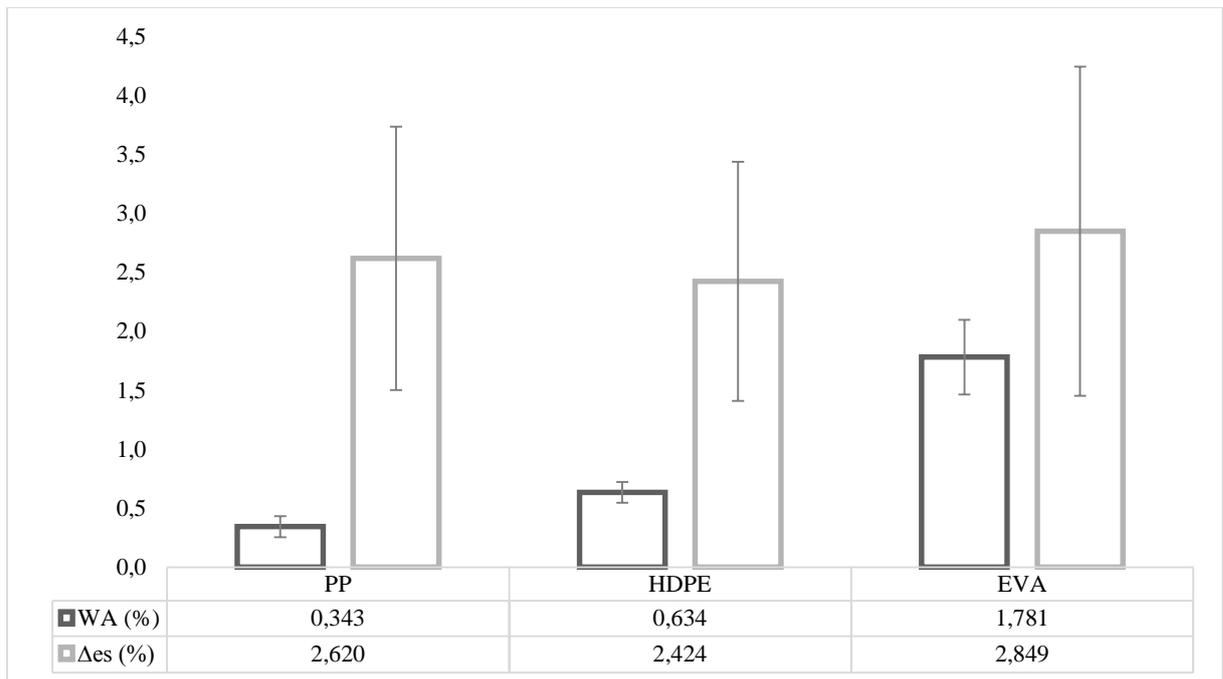


Figura 3.28. Valores medios correspondientes a la Variación de Espesor (Δe_s (%)) y a la Absorción de Agua (WA (%)) para los materiales compuestos PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ cargados con un 20% v/v de plumas.

En la figuras 3.28 se observa un empeoramiento de la estabilidad dimensional para todos los materiales compuestos. No obstante, es importante destacar que no existen

diferencias significativas en la absorción de agua de los materiales compuestos obtenidos con las distintas matrices.

3.3.1.3. Propiedades estructurales FTIR

Las figuras 3.29, 3.30 y 3.31 comparan los espectros FTIR de los materiales compuestos PP/FQ HDPE/FQ y EVA/FQ cargados con un 20% de plumas con sus respectivos espectros de sus componentes individuales: matrices termoplásticas puras de PP, HDPE y EVA y las plumas. Las bandas más representativas de los espectros han sido analizadas. En particular, los principales grupos asignados a las plumas de base queratínica son amida I (1645 cm^{-1}) y amida II (1537 cm^{-1}). Los grupos metileno (1460 cm^{-1}) y metil (1378 cm^{-1}) han sido asignados al polipropileno; la banda correspondiente al doble metileno ($1474\text{ y }1464\text{ cm}^{-1}$) se ha asignado al polietileno y, finalmente, las bandas correspondientes a los grupos carbonilo (1755 cm^{-1}), carboxilo (1253 cm^{-1}), metileno (1465 cm^{-1}) y metil (1370 cm^{-1}) se han asignado al copolímero etilvinilacetato [8-9].

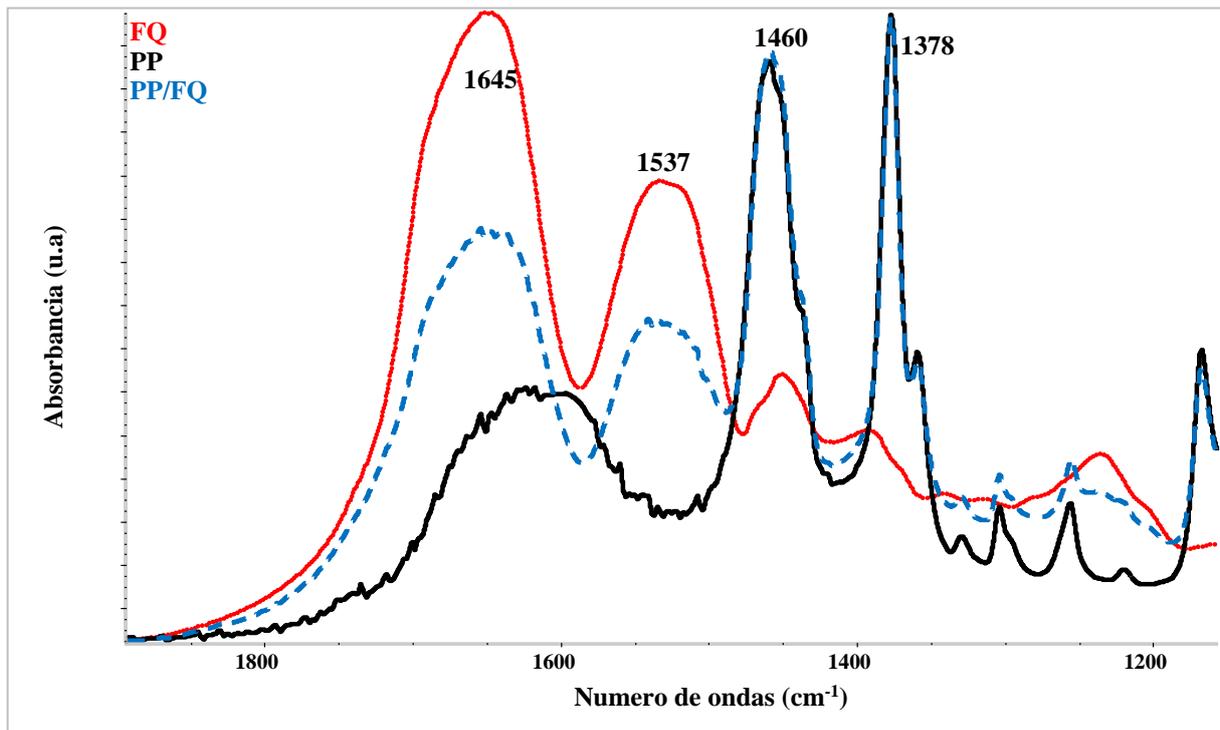


Figura 3.29. Espectros de FTIR de FQ, PP, y PP/FQ

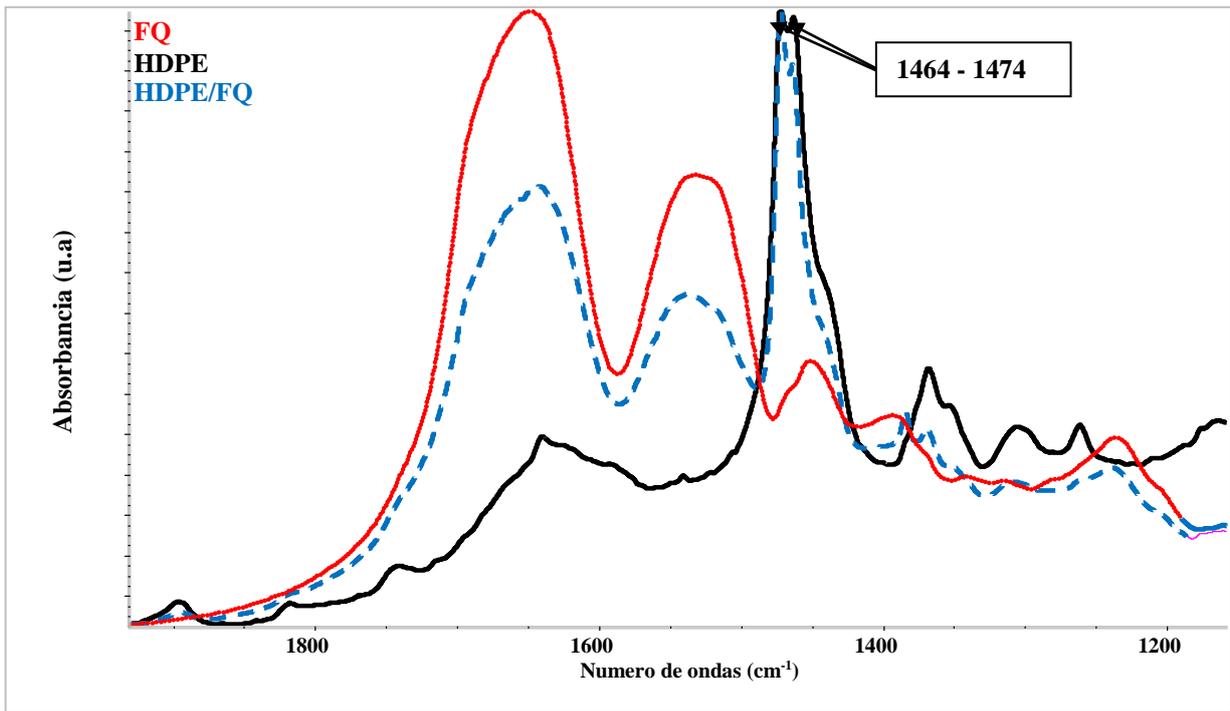


Figura 3.30. Espectros de FTIR de FQ, HDPE, y HDPE/FQ

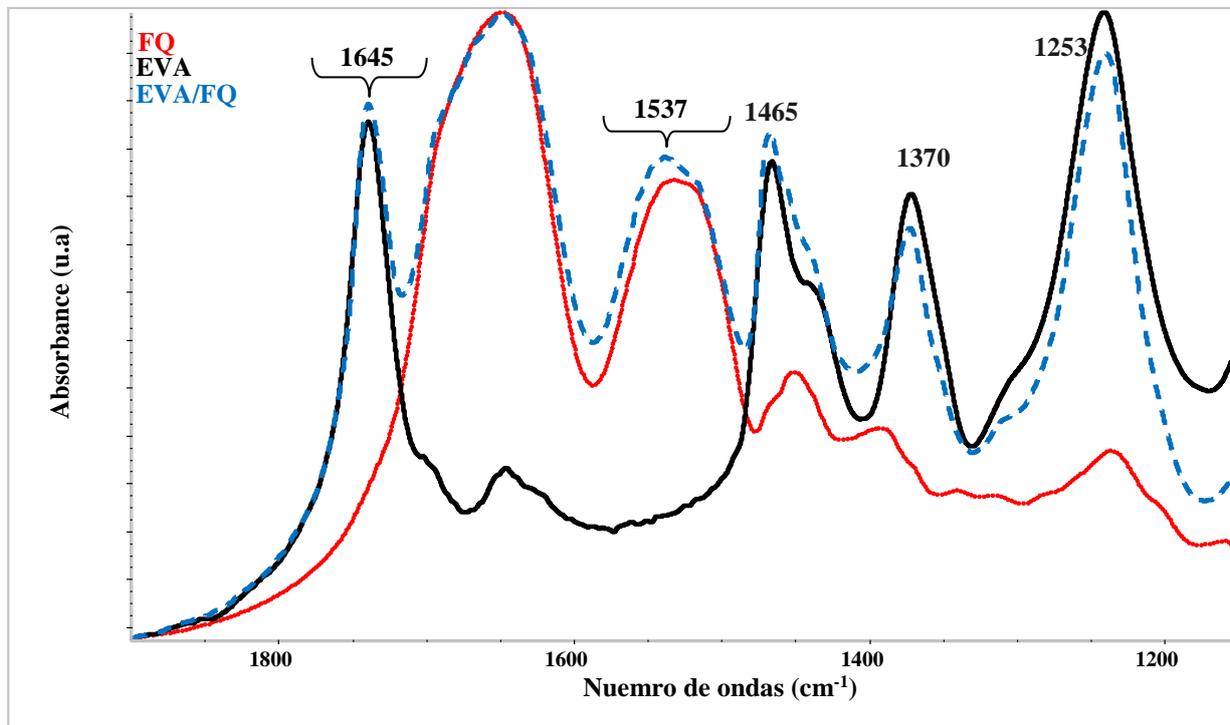


Figura 3.31. Espectros de FTIR de FQ, EVA, y EVA/FQ

Las flechas representadas en los espectros FTIR destacan las bandas de absorción de los espectros de los materiales compuestos que mostraron más variaciones en la forma del espectro o en la longitud de onda del máximo de absorción en comparación con sus componentes puros y que, por lo tanto, estarían relacionadas con la interacción entre los ambos componentes que constituyen el material compuesto [10-11]. La interacción entre componentes produce cambios en las frecuencias de vibración de los grupos característicos de los componentes puros.

Los análisis comparativos de los diferentes espectros FTIR correspondientes al material compuesto EVA/FQ muestran que hay una diferencia significativa en las bandas asignadas al grupo carbonilo (1755 cm^{-1}) del componente etilvinilacetato (EVA) y al grupo amina (1537 cm^{-1}) del componente de las plumas. Así, las bandas de absorción de ambos grupos se desplazan en el espectro del material compuesto, siendo indicativo de la existencia de cierta interacción entre la matriz de EVA y las partículas de plumas. Estos resultados corroborarían las mejores propiedades mecánicas obtenidas cuando se utilizó la matriz de EVA para la preparación de los materiales compuestos en comparación con las otras dos matrices poliolefínicas.

3.3.1.4. Propiedades morfológicas SEM

Figuras 3.32 y 3.33 corresponden a micrografías SEM de la superficie de fractura de las probetas del ensayo esfuerzo-deformación correspondientes a los materiales termoplásticos PP, HDPE y EVA que contienen el 20% de las fibras FQ. De la observación de las microfotografías en diferentes aumentos (PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ) puede concluirse que las fibras de pluma aparecen limpias y libres de cualquier resto de la matriz. Esto es una clara indicación de una mala adherencia entre las fibras FQ y la matriz. Sin embargo, para el caso de la matriz de EVA la adhesión entre componentes parece ser ligeramente mejor que para el PP y HDPE (Figura 3.34), ya que la figura muestra varias plumas extraídas y algunas de ellas están recubiertas con fragmentos de matriz de EVA. Estas diferencias en la superficie de materiales compuestos con diferentes matrices se atribuyen a las diferencias en su naturaleza química que promueve un mecanismo de adhesión diferente con las fibras FQ, corroborando el análisis anterior FTIR.

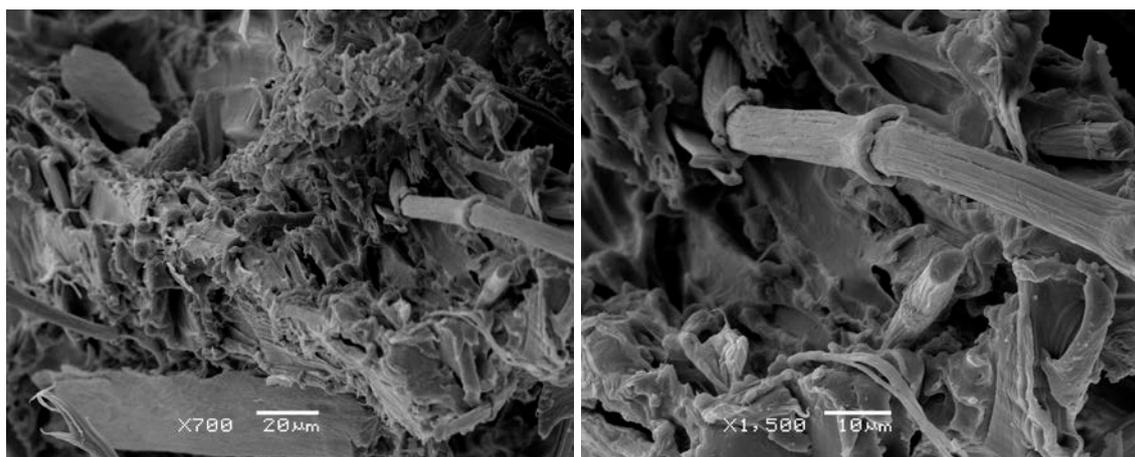


Figura 3.32. Microfotografías SEM de la superficie de fractura de las probetas de PP/FQ.

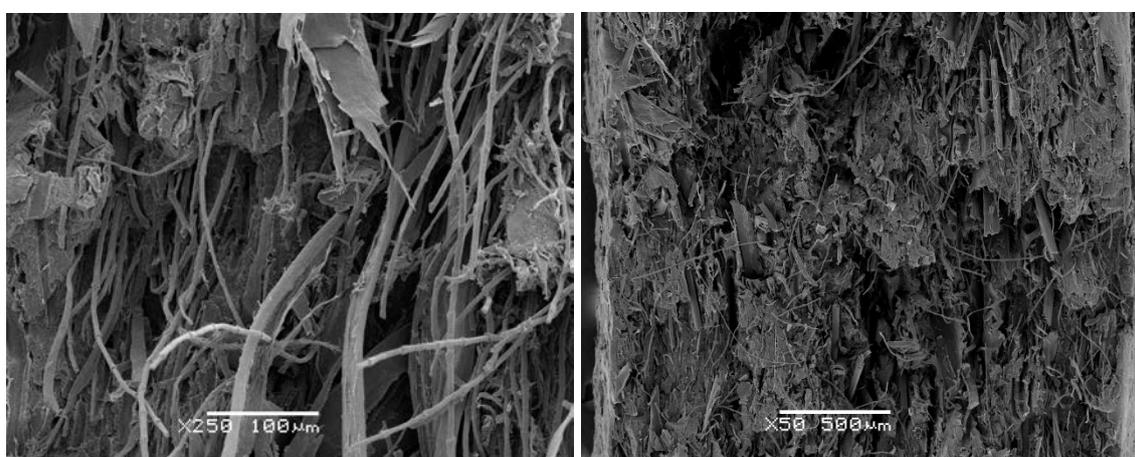


Figura 3.33. Microfotografías SEM de la superficie de fractura de las probetas de HDPE/FQ.



Figura 3.34. Microfotografías SEM de la superficie de fractura de las probetas de EVA/FQ.

3.3.2. Influencia de tamaño de partículas del refuerzo FQ

3.3.2.1. Propiedades Mecánicas

La tabla 3.15 muestra los resultados del comportamiento mecánico a tracción, calculados a partir de las curvas esfuerzo deformación, de los distintos materiales compuestos preparados con las diversas fracciones de plumas de diferente tamaño de partícula (HDPE/FQ, PP/FQ y EVA/FQ). En todos los casos, el porcentaje de plumas añadido ha sido del 20 % v/v.

Tabla 3.15: Resultados de los ensayos mecánicos de PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ.

	Tamaño de FQ	Módulo de Young (MPa)	Resistencia a la rotura (MPa)	Elongación a la rotura (%)	Tenacidad (J)
PP/FQ	100 μ m	1710,05 \pm 50,50	20,19 \pm 0,72	16,52 \pm 6,02	2,431,02
	100 μ m-250 μ m	1631,64 \pm 147,99	20,10 \pm 1,09	12,64 \pm 2,01	2,03 \pm 0,34
	250 μ m-500 μ m	1537,96 \pm 49,26	20,40 \pm 0,89	7,94 \pm 1,76	1,24 \pm 0,34
	500 μ m-1000 μ m	1432,47 \pm 97,50	19,40 \pm 0,94	7,45 \pm 2,90	1,10 \pm 0,49
	1000 μ m	1682,18 \pm 58,74	22,70 \pm 0,95	9,71 \pm 2,06	1,67 \pm 0,37
	PP	1596,71\pm146,95	37,34\pm4,97	436,62\pm60,73	102,79\pm22,36
HDPE/FQ	100 μ m	1512,69 \pm 106,13	20,21 \pm 0,91	9,29 \pm 0,69	1,43 \pm 0,09
	100 μ m-250 μ m	1486,17 \pm 139,46	20,23 \pm 0,79	7,81 \pm 0,16	1,17 \pm 0,04
	250 μ m-500 μ m	1450,14 \pm 102,93	19,23 \pm 0,73	6,75 \pm 1,68	0,95 \pm 0,29
	500 μ m-1000 μ m	1392,00 \pm 111,73	19,11 \pm 1,68	5,64 \pm 0,95	0,76 \pm 0,18
	1000 μ m	1629,36 \pm 52,05	22,53 \pm 0,93	5,28 \pm 0,74	0,82 \pm 0,16
	HDPE	1505,76\pm51,76	26,41\pm0,31	297,17\pm94,45	44,29\pm14,05
EVA/FQ	100 μ m	135,41 \pm 16,97	9,57 \pm 1,08	374,57 \pm 34,45	22,05 \pm 3,72
	100 μ m-250 μ m	143,71 \pm 14,42	7,77 \pm 0,50	279,78 \pm 20,47	15,04 \pm 1,90
	250 μ m-500 μ m	155,49 \pm 9,19	6,88 \pm 0,71	239,23 \pm 36,25	12,12 \pm 2,77
	500 μ m-1000 μ m	135,45 \pm 12,27	6,68 \pm 0,57	236,15 \pm 35,67	11,55 \pm 2,34
	1000 μ m	197,98 \pm 30,23	7,71 \pm 0,95	277,24 \pm 22,23	13,22 \pm 2,76
	EVA	28,62\pm8,28	20,68\pm1,57	642,10\pm36,03	63,60\pm7,69

En la figura 3.35 se representa la resistencia a tracción a máxima carga (σ_c) de los materiales compuestos HDPE/FQ, PP/FQ y EVA/FQ. Se observa que la presencia de residuo de plumas ha provocado una reducción significativa de σ_c en todos los materiales compuestos comparada con σ de las matrices puras. Concretamente, σ_c ha disminuido un 25, 45 y un 55 % comparada con las resistencias de las matrices puras, respectivamente ($\sigma_{PP} > \sigma_{c_PP_FQ}$, $\sigma_{HDPE} > \sigma_{c_HDPE/FQ}$, $\sigma_{EVA} > \sigma_{c_EVA/FQ}$). Por lo tanto, los resultados indican que la incorporación de residuo de plumas en el rango de tamaño de 100 a 1000 μ m no actúa como refuerzo de ninguna de las matrices poliméricas termoplásticas utilizadas. Además, se observa que el tamaño de partícula en el rango estudiado no tiene, prácticamente, influencia en la resistencia a tracción de los materiales compuestos. No obstante, en los casos de las matrices poliolefínicas de

HDPE y PP se observa un aumento de σ_c del 10%, comparativamente con el resto de fracciones de plumas de tamaño inferior, cuando se utiliza la fracción de plumas de 1000 μm . Este ligero incremento observado con la incorporación de plumas de 1000 μm puede estar relacionado con la longitud crítica de la fibra necesaria para que la fibra pueda alcanzar el esfuerzo máximo [12] ya que la eficacia de las mismas como refuerzo de la matriz disminuyen en la medida como lo haga la longitud media de las fibras. En este sentido, se ha comprobado que para materiales compuestos HDPE/pluma los valores de longitud crítica son de 0,25 mm [13]. Además, debe considerarse el efecto positivo de otros factores que se hacen evidentes al aumentar el tamaño de partícula como: i) una mayor interacción física por cierre de forma entre componentes por efecto de la mayor rugosidad de las fibras y ii) una mejor dispersión de las partículas de plumas en la matriz, evitando posibles aglomerados de fibras pequeñas de queratina. Los materiales HDPE/FQ y PP/FQ son los que muestran una mayor resistencia, con un valor de 22 MPa.

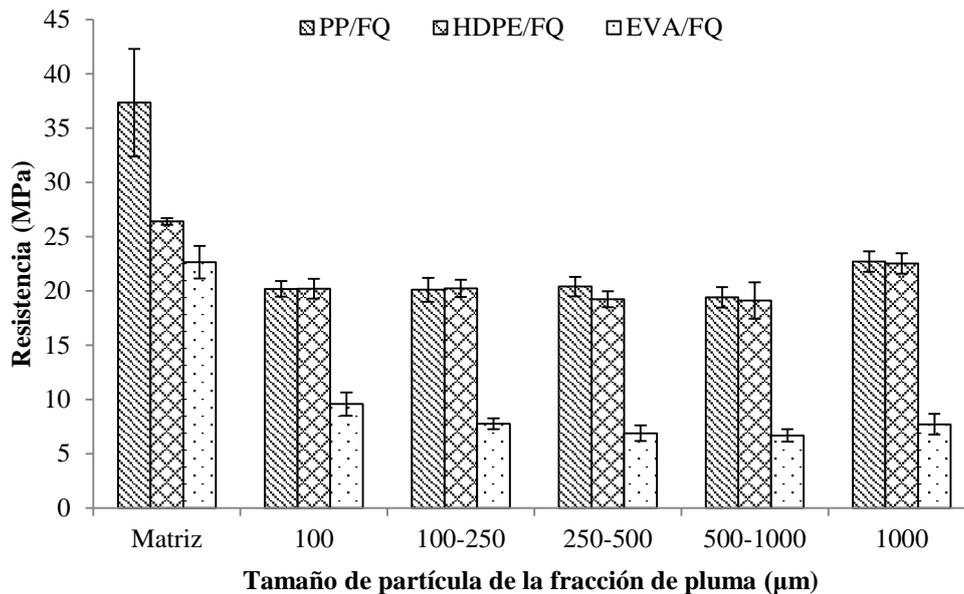


Figura 3.35. Resistencia a la tracción a máxima carga de los materiales compuestos PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ cargados con fracciones de diferente tamaño de residuo de pluma pretratado y de las correspondientes matrices puras.

En la figura 3.36 se observa la evolución del módulo de Young (E) de los materiales compuestos HDPE/FQ, PP/FQ y EVA/FQ. En este caso, la tendencia mostrada por 'E' es distinta a la descrita por los valores de resistencia a la tracción. Concretamente, la incorporación de plumas en las matrices de HDPE y PP no tiene ningún efecto (se mantiene estable) sobre 'E_c' para tamaños de partícula inferiores a 1000 μm . No obstante, para materiales compuestos reforzados con tamaños de partícula de 1000 μm se observa un ligero incremento de 'E_c', del 6 y el 8%, respecto al 'E' de las matrices HDPE y PP. Por el contrario, la presencia de partículas de pluma en los materiales compuestos EVA/FQ sí que origina un incremento significativo del módulo, incrementándose entre 1300-1600%, en función del tamaño de partícula de fibra y

también de su rigidez. Sin embargo, el efecto del tamaño de partícula de las diferentes fracciones de plumas es prácticamente nulo, observándose solamente un ligero incremento de 'E' para el material compuesto EVA/FQ preparado con la fracción de plumas de tamaño de partícula de 1000 μm .

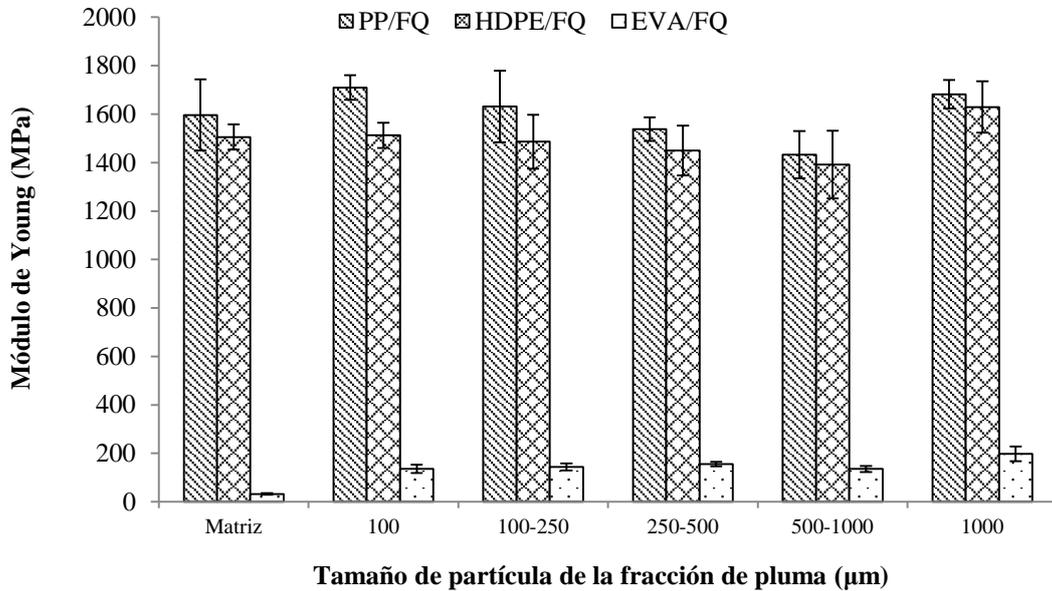


Figura 3.36. Módulo de Young de los materiales compuestos PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ cargados con fracciones de diferente tamaño de residuo de pluma pretratado y de las correspondientes matrices puras.

Las Figuras 3.37 y 3.38 muestran el efecto del tamaño de partícula de las plumas sobre la deformación a la rotura y la tenacidad de los materiales compuestos HDPE/FQ, PP/FQ y EVA/FQ. Ambas propiedades mecánicas son significativamente inferiores a las de las matrices puras. Sin embargo, es destacable la gran diferencia entre el comportamiento de los materiales de matriz poliolefínica (HDPE/FQ y PP/FQ) y el fabricado con matriz de EVA. Los materiales EVA/FQ se han visto menos afectados por la incorporación de plumas, mientras que los materiales PP/FQ y HDPE/FQ presentan decrecimientos de la deformación y tenacidad significativas, concretamente superiores al 95 %, respecto al valor original de las matrices puras. En relación con la influencia del tamaño de partícula, cabe destacar que los materiales EVA/FQ muestran un decrecimiento inicial de la deformación a rotura del 692 % al 385 % para la fracción de tamaño de partícula de 100 μm , reduciéndose aún más para las siguientes tres fracciones. Finalmente, para tamaños de 1000 μm se observó un ligero incremento de la deformación, respecto a la fracción de 500-1000 μm , con un valor de elongación del 297 %. Asimismo, la evolución de la tenacidad de los materiales EVA/FQ define una tendencia muy parecida a la descrita para la elongación, reduciéndose desde 73 J de la matriz pura a 22 J y 14 J con la incorporación de plumas de 100 μm y 1000 μm , respectivamente.

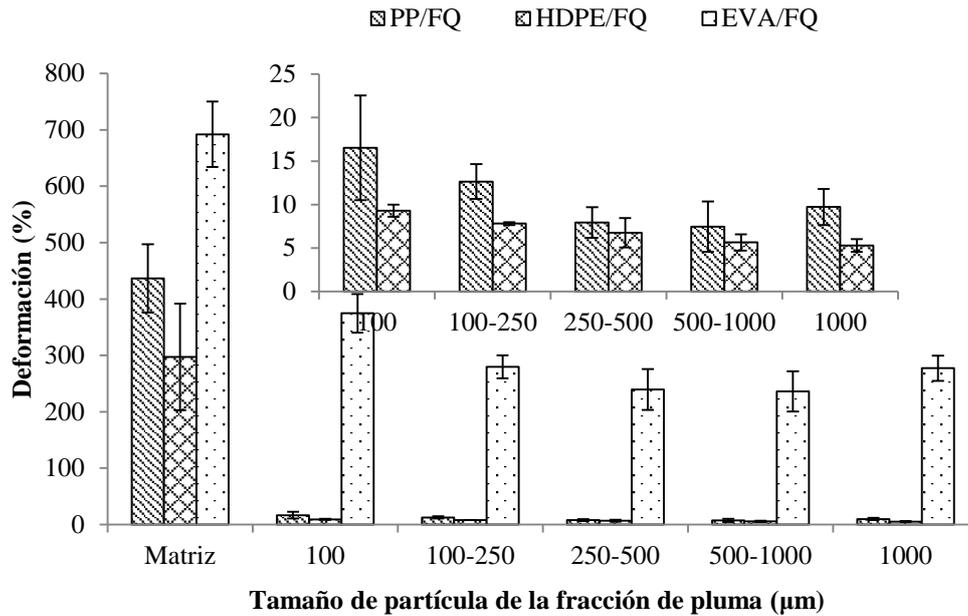


Figura 3.37. Deformación a la rotura de los materiales compuestos PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ cargados con fracciones de diferente tamaño de residuo de pluma pretratado y de las correspondientes matrices puras. Se muestra también una ampliación de la zona de bajas deformaciones en el rango de 0 a 25%.

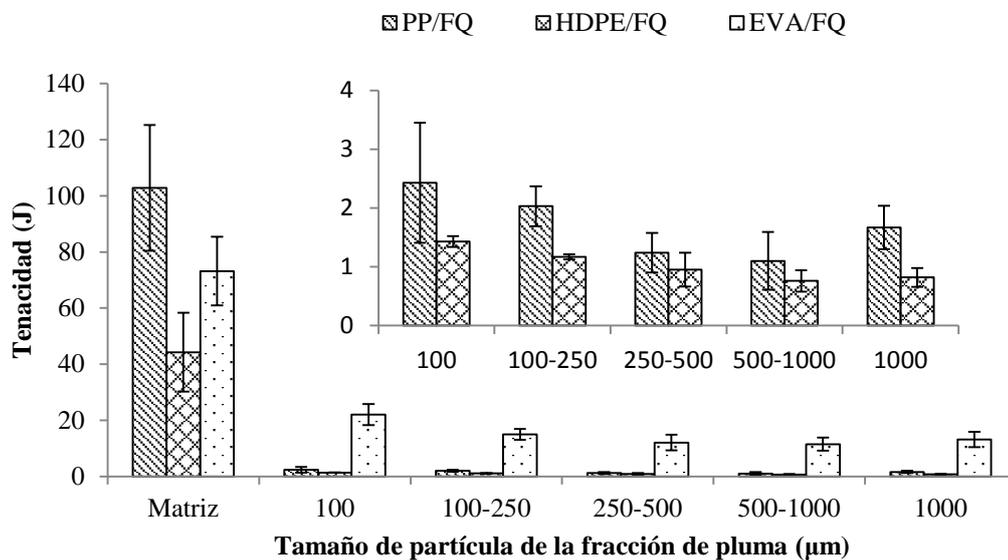


Figura 3.38: Energía a la rotura de los materiales compuestos PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ cargados con fracciones de diferente tamaño de residuo de pluma pretratado y de las correspondientes matrices puras. Se muestra también una ampliación de la zona de bajas deformaciones en el rango de 0 a 25%.

A la vista de los resultados, el mejor comportamiento de la matriz EVA frente a las matrices poliolefínicas (HDPE y PP) es debido a la mayor compatibilidad entre el EVA y las plumas, corroborando los resultados de estudios previos realizados [14]. Asimismo, también se observa que los mejores resultados se obtuvieron para tamaños

de partícula de 100 μm , debido a que para tamaños pequeños de partícula las microfisuras que se forman durante la deformación presentan un crecimiento individual menor con absorción de energía y en consecuencia la muestra sufre una deformación ligeramente superior antes de la rotura. Adicionalmente, la mejora constatada para tamaños de partícula de 1000 μm , respecto del resto de fracciones de 250 y 500 μm , es consecuencia de una mayor eficacia del refuerzo para longitudes medias de fibras alrededor del valor de longitud crítica, que a su vez contribuye a compensar la pérdida de propiedades por el incremento de propagación de fisuras.

3.3.2.2. Propiedades físicas

Tabla 3.16. Resultados de los ensayos físicos de PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ.

	Tamaño de FQ	P (g/cm^3)	Δe_s (%)	WA (%)
PP/FQ	100 μm	0,899 \pm 0,011	1,550 \pm 1,343	0,591 \pm 0,077
	100 μm -250 μm	0,892 \pm 0,006	2,239 \pm 0,029	0,730 \pm 0,012
	250 μm -500 μm	0,889 \pm 0,011	2,290 \pm 0,031	0,765 \pm 0,051
	500 μm -1000 μm	0,881 \pm 0,020	3,066 \pm 1,373	0,788 \pm 0,069
	1000 μm	0,915 \pm 0,015	2,837 \pm 0,650	0,589 \pm 0,047
	PP	0,900\pm0,011	0,000	0,000
HDPE/FQ	100 μm	0,945 \pm 0,004	2,362 \pm 0,032	0,745 \pm 0,163
	100 μm -250 μm	0,942 \pm 0,007	2,243 \pm 0,120	0,786 \pm 0,103
	250 μm -500 μm	0,941 \pm 0,016	2,402 \pm 0,089	0,796 \pm 0,015
	500 μm -1000 μm	0,936 \pm 0,016	2,362 \pm 0,032	0,826 \pm 0,121
	1000 μm	0,945 \pm 0,002	2,433 \pm 0,529	0,740 \pm 0,171
	HDPE	0,958\pm0,013	0,000	0,000
EVA/FQ	100 μm	0,926 \pm 0,004	3,313 \pm 0,309	1,267 \pm 0,435
	100 μm -250 μm	0,920 \pm 0,008	2,999 \pm 0,259	1,584 \pm 0,256
	250 μm -500 μm	0,921 \pm 0,005	3,395 \pm 0,660	1,559 \pm 0,272
	500 μm -1000 μm	0,923 \pm 0,004	3,237 \pm 0,290	1,434 \pm 0,245
	1000 μm	0,927 \pm 0,007	2,768 \pm 0,207	1,420 \pm 0,496
	EVA	0,933\pm0,004	0,000	0,000

Las figuras 3.39, 3.40 y 3.41 muestran los resultados de las propiedades físicas determinadas mediante los ensayos de densidad, estabilidad dimensional y absorción de agua [26] para diferentes tamaños de partículas de fibra queratínica.

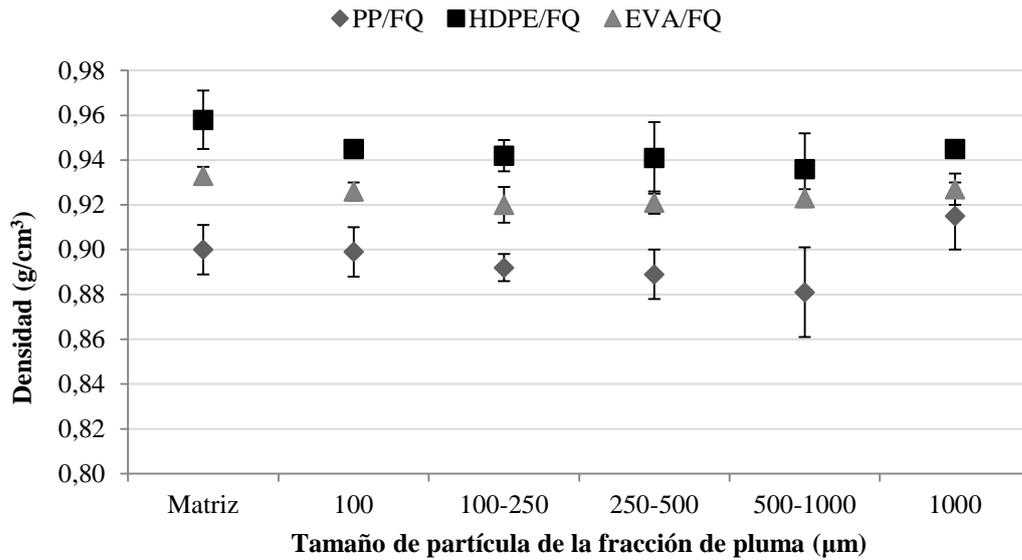


Figura 3.39. Densidad de los compuestos PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ para diferentes tamaños de pluma y las correspondientes matrices puras.

En la figura 3.39 se observa como los valores de la densidad para las matrices de HDPE, PP y EVA son de $0,96 \text{ kg/m}^3$, $0,90 \text{ kg/m}^3$ y $0,94 \text{ kg/m}^3$, respectivamente. Considerando que la densidad de las plumas es de $0,9 \text{ g/cm}^3$ [15], la incorporación del 20% v/v de plumas produce una ligera disminución de la densidad en los tres tipos de materiales compuestos independientemente del tamaño de plumas utilizado. La presencia del 20% v/v de plumas afecta en mayor medida al HDPE y al EVA debido a que la diferencia de densidades entre la pluma y estas matrices (7,3 y 5 %, respectivamente) es mayor comparada con la del PP y pluma (1,3 %).

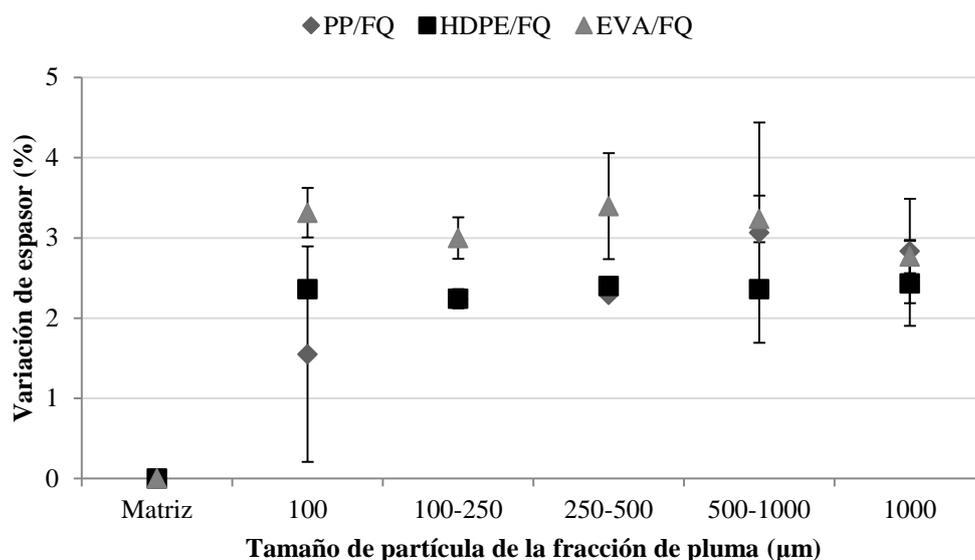


Figura 3.40. Variación de espesor de los materiales compuestos PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ para diferentes tamaños de Pluma y las correspondientes matrices puras.

Las figura 3.40 y 3.41 muestran los resultados de estabilidad dimensional, representando la evolución de la variación de espesor (Figura 3.40) y de la absorción de agua (Figura 3.41) de los distintos materiales compuestos en función de la fracción de pluma. Para todos los materiales hay un aumento del espesor de la muestra de aproximadamente el 2 % (disminución de la estabilidad dimensional) debido al carácter hidrofílico del material queratínico. La absorción de agua de los materiales compuestos con matriz poliolefínicas es muy baja (0,6-0,7%) e independiente del tamaño de pluma, mientras que la de los materiales EVA/FQ es mayor (2-2,8%) y muestra una tendencia dependiente de la fracción de pluma utilizada. Estos resultados, ponen de manifiesto que el tamaño de fibra sólo afecta la estabilidad dimensional de los materiales compuestos EVA/FQ. Esta diferencia en la tendencia es debida a la mayor hidrofiliadad de la matriz EVA respecto a las matrices poliolefínicas que permite una mayor accesibilidad del H₂O hacia los intersticios de la matriz que, a su vez, se ve favorecida a medida que el tamaño de partícula de las plumas aumenta, debido a la mayor capacidad de retención de agua de las plumas de tamaño mayor.

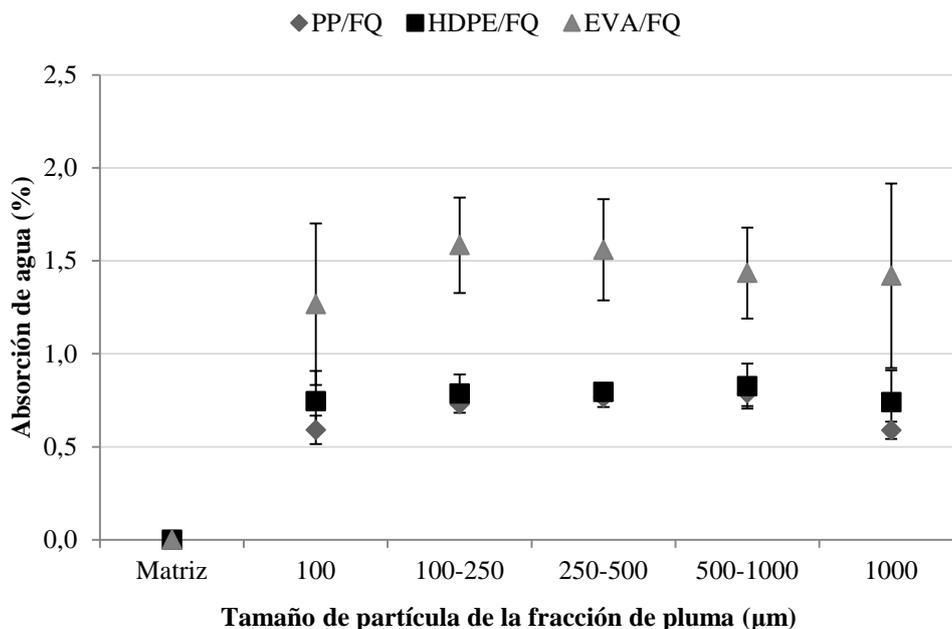


Figura 3.41. Absorción de agua de los materiales compuestos PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ para diferentes tamaños de Pluma y las correspondientes matrices puras.

3.3.2.3. Análisis Termogravimétrico TGA

Las figuras 3.42-3.44 representan los termogramas de cada una de las matrices de polímero comparados con los obtenidos para los materiales compuestos preparados con las fracciones de 100 µm y 1000 µm. La figura 3.42 muestra los resultados obtenidos para los materiales compuestos de PP con la fracciones de fibra FQ de 100 µm y 1000 µm, se observa, aunque de manera menos acusada, una mayor absorción de agua para los materiales preparados con partículas de plumas más grandes y la descomposición

del PP es prácticamente total y la descomposición de los compuestos PP/FQ se mantiene sobre el 96% independientemente del tamaño de fibra. En este caso, el residuo final es ligeramente superior al obtenido para los materiales HDPE/FQ.

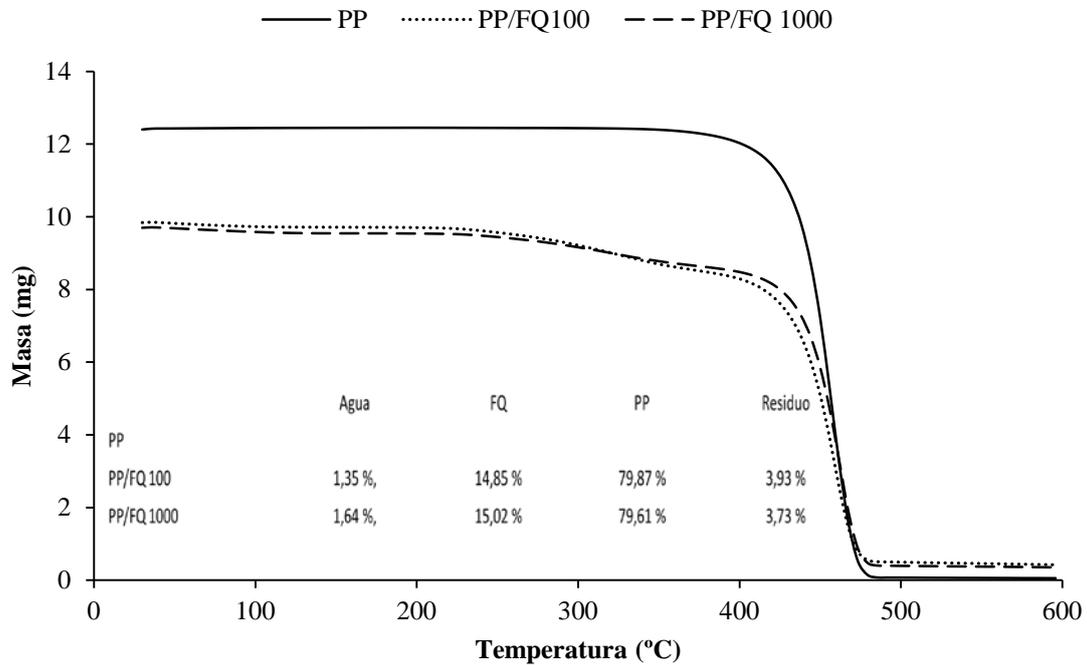


Figura 3.42. Análisis Termogravimétrico de las muestras PP/FQ para tamaños de pluma de 100 μm y 1000 μm y la correspondiente matriz pura.

Por otro lado la figura 3.43 muestra los resultados obtenidos para los materiales de HDPE con pluma, destacando una mayor absorción de agua para el compuesto HDPE/FQ cargado con la fracción de plumas de 1000 μm en comparación con los que están formados por plumas de 100 μm , un comportamiento muy similar (Figura 3.42) al de los PP/FQ. Concretamente, la absorción de agua de los compuestos con partículas de 1000 μm es el doble comparada con la de 100 μm (2,1 % frente al 0,9%). Además, se observa que el HDPE se descompone totalmente mientras que la descomposición del material compuesto HDPE/FQ no es total, con un residuo del 3,2 y 2,8 respectivamente. Residuo que se atribuye totalmente a los componentes inorgánicos que presentan las partículas de pluma.

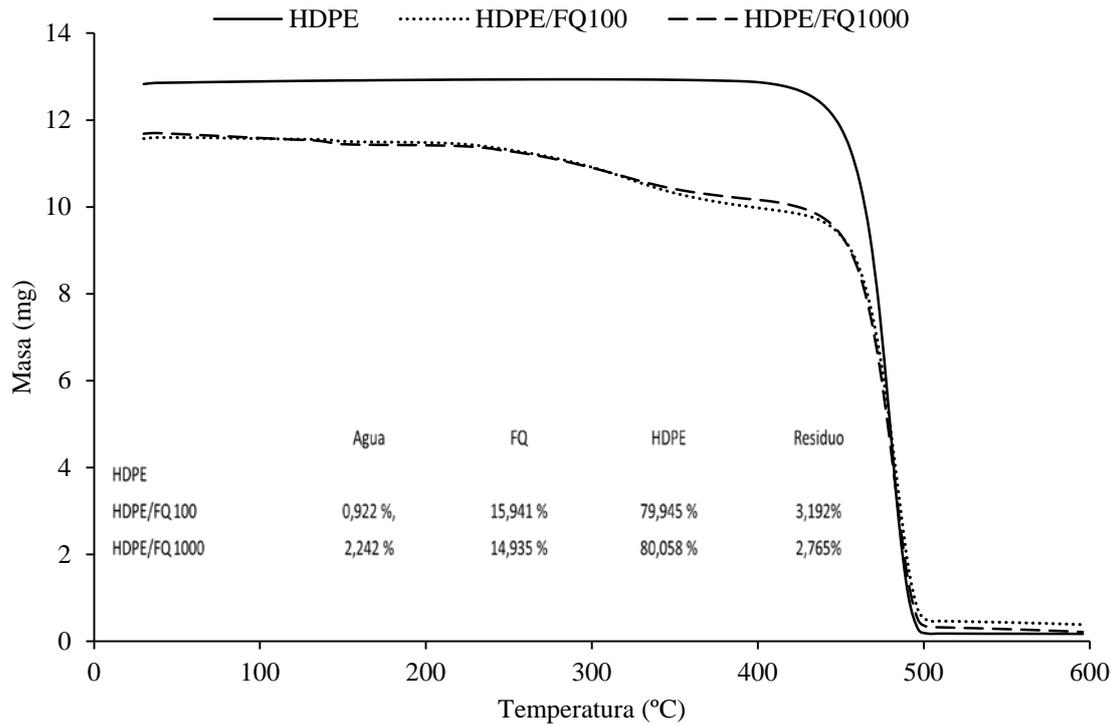


Figura 3.43. Análisis Termogravimétrico de las muestras HDPE/FQ para tamaños de pluma de 100 μm y 1000 μm y la correspondiente matriz pura.

Los termogramas de la Figura 3.44 muestran el comportamiento de las muestras de EVA/FQ. En este caso, la descomposición del EVA tiene lugar a temperatura ligeramente inferior a la del PP y HDPE, debido a que la matriz EVA es más hidrófila y por lo tanto absorbe pequeñas cantidades de agua. Asimismo, también se observa que, como se ha mencionado anteriormente, la absorción de agua global del compuesto EVA/FQ es mayor al resto de muestras. Igual que pasa con los compuestos HDPE/FQ y PP/FQ, el residuo que se obtiene en los compuestos EVA/FQ proviene completamente de las plumas y presenta un valor de 3,4% similar al del PP/FQ.

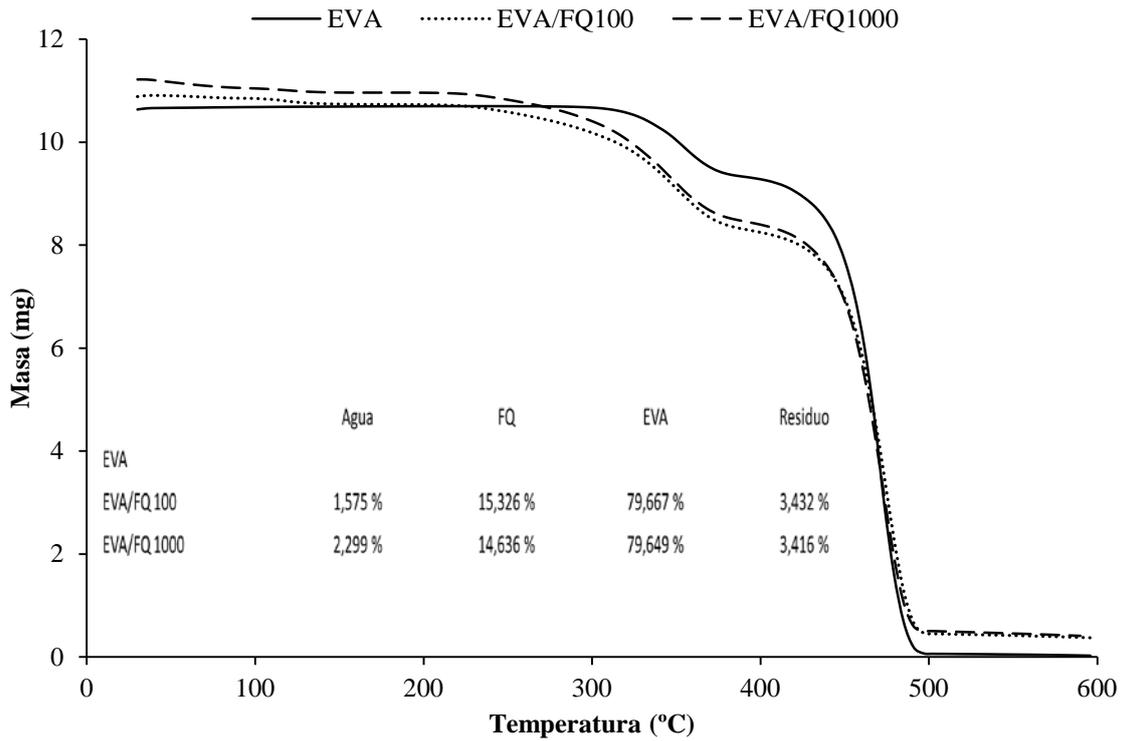


Figura 3.44. Análisis Termogravimétrico de las muestras EVA/FQ para tamaños de pluma de 100 μm y 1000 μm y la correspondiente matriz pura.

3.3.2.4. Análisis morfológicos mediante el SEM

Las Figuras 3.45-3.47 muestran una selección de microfotografías SEM [16-17] de la superficie de fractura de las probetas del ensayo esfuerzo-deformación correspondientes a los materiales PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ.

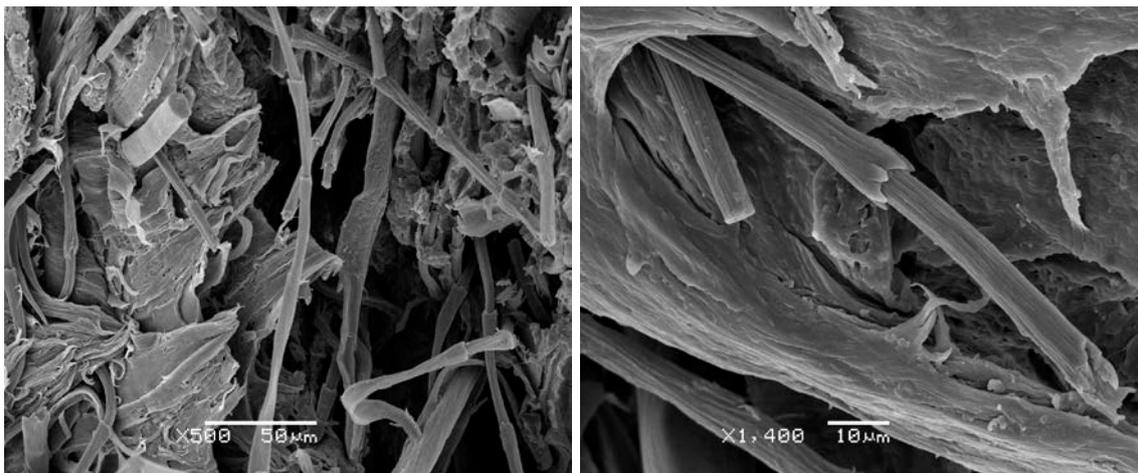


Figura 3.45. Microfotografías SEM de la superficie de fractura de probetas PP/FQ.

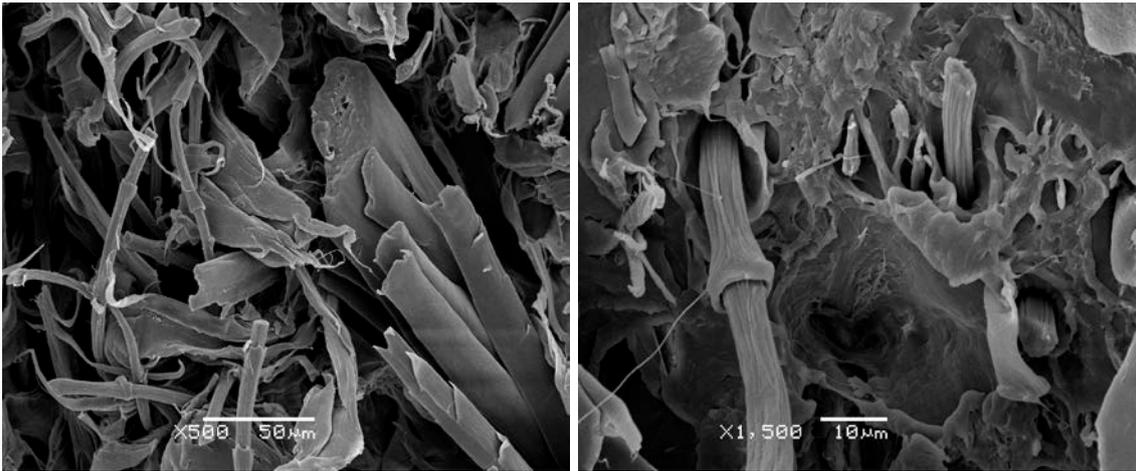


Figura 3.47. Microfotografías SEM de la superficie de fractura de probetas HDPE/FQ.

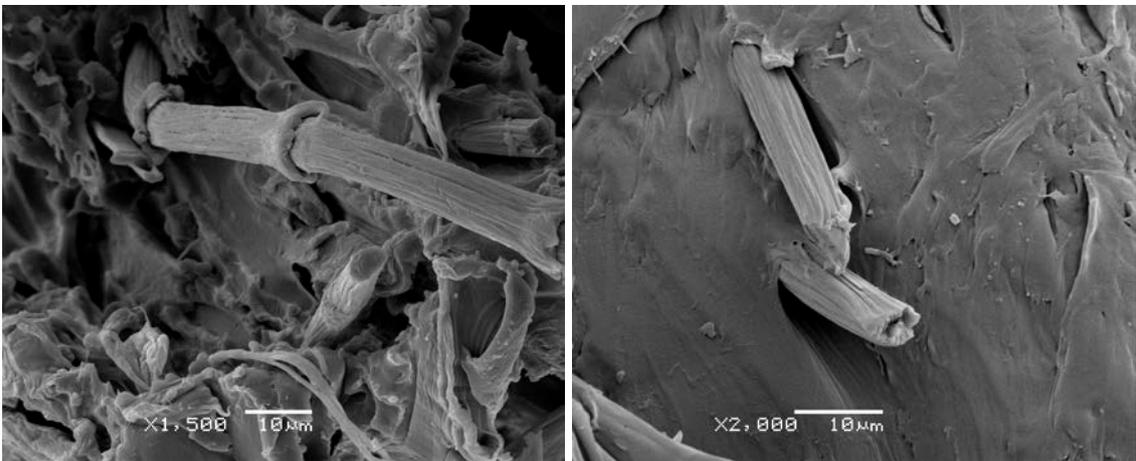


Figura 3.47. Microfotografías SEM de la superficie de fractura de probetas EVA/FQ.

Las microfotografías demuestran una heterogeneidad pronunciada de la distribución de tamaños, orientación y morfología de las plumas en el interior de la matriz. Consecuentemente, la anisotropía del material potencia la aparición de defectos y micro/macro fisuras en el material, reduciendo significativamente sus propiedades mecánicas tal y como se ha mencionado anteriormente. Además, si tenemos en cuenta la baja compatibilidad de los componentes del material compuesto debido a sus diferencias en naturaleza (biopolímeros naturales frente a polímeros sintéticos) y en el carácter hidrofílico/hidrofóbico (mayor hidrofobicidad de los polímeros sintéticos), todo ello explica la disminución de las propiedades mecánicas al incorporar las plumas. En síntesis, el resultado de la mezcla es una masa microgranulada, con un grado de dispersión amplio y características superficiales que no facilitan la cohesión entre las fases.

El tamaño de partícula es un parámetro que afecta de forma significativa a la interacción entre componentes [18]. Las partículas de pequeño tamaño (100 μm) ofrecen una superficie específica mayor, promoviendo una mejora de las propiedades. Las partículas más pequeñas también pueden generar micro-grietas, pero como sus longitudes son

inferiores a la longitud crítica no perjudican las propiedades mecánicas. En cambio, al aumentar el tamaño de partícula se promueve también la formación grietas críticas y fallas de mayor consideración. La formación de aglomerados de partículas debido a una mala dispersión también causa mayores problemas en los tamaños de partícula grande, ya que incluso aglomerados de pocas partículas tienen gran tamaño y producen fallas superiores a la longitud crítica. Los aglomerados limitan además considerablemente la correcta unión interfacial con presencia de zonas sin polímero, lo que facilita la formación de núcleos de tensión donde se inician las fracturas del material.

Las figuras 3.45-3.46 muestran las microfotografías de los compuestos de PP/FQ y HDPE/FQ, respectivamente. Se observa que hay una mala adhesión interfacial entre ambos componentes, independientemente del tamaño de partícula, lo que provoca un aumento del número de huecos alrededor de la fibra. Cuando se fractura el compuesto, las plumas aparecen limpias y son de fácil extracción, por lo que queda claro que la fractura se produce a través de la interfase de la matriz y no fracturando el propio refuerzo como sería óptimo.

La figura 3.47 muestra el compuesto EVA/FQ con tamaño de fibra de 100 μm . Se observa que la fibra aparece más integrada en la matriz mostrando así una mejor adhesión interfacial, con pequeñas áreas con cortes limpios que indican que las fibras en algunos casos se han roto en lugar de separarse de la propia matriz. En el contorno de la partícula no aparecen huecos importantes, aunque tampoco suficientes fragmentos de la matriz dispersos sobre la superficie de las fibras queratínicas, como para demostrar que la adhesión es excelente.

3.4. Conclusiones

Desde el estudio realizado sobre los compuestos reforzados con la fibra queratinica de las plumas de pollo podemos concluir que:

- El estudio ha demostrado que es posible la revalorización de residuos de plumas de pollo pretratados mediante la obtención de materiales compuestos con matrices termoplásticas (HDPE, PP y EVA).
-
- la adición de fibra de queratina a diferentes matrices como refuerzo de los compuestos en una cantidad media del 20 %, mejora la rigidez y proporciona un comportamiento más frágil. La matriz de etileno acetato de vinilo (EVA) muestra mejores propiedades mecánicas debido a la capacidad de interactuar con la pluma de pollo, proporcionando así mejores propiedades de tracción (resistencia a la tracción y dureza) que las matrices poliolefinicas de PP y HDPE.
- Las condiciones óptimas de fabricación desde el punto de vista de obtención de las mejores propiedades mecánicas se obtienen con i) tiempos de mezcla de 5

minutos debido a que a tiempo superiores se inicia la degradación de las plumas., ii) velocidad de mezclado de 50 rpm y temperaturas de 160 °C para el HDPE, 170°C para el PP () y 120°C para el EVA.

- Todos los materiales compuestos mostraron una mayor absorción de agua en comparación con la matriz pura (PP, HDPE y EVA) debido al carácter hidrófilo de las fibras de las plumas de pollo utilizadas como refuerzo. Las diferencias de comportamiento observadas entre los distintos tipos de matrices son debidas a su propia naturaleza química. El Etileno acetato de vinilo (EVA) presenta una mayor absorción de agua ya que es más hidrófilo que las matrices poliolefinicas, debido a la presencia de grupos éster.
- Mediante el estudio de las bandas espectrales de FTIR, puede concluirse que hay pocas interacciones entre las matrices poliolefinicas y refuerzo FQ. No obstante, se observa una ligera interacción entre el grupo carbonilo de los componentes de la matriz de etilo acetato de vinilo (EVA) y el grupo amina asignado al refuerzo FQ, mejorando la capacidad de establecer los vínculos entre los componentes de los compuestos de EVA/FQ. Teniendo en cuenta las propiedades físicas y mecánicas, junto con el criterio de trabajar en condiciones de máximo ahorro de energía, se puede concluir que las condiciones de operación más interesantes son las siguientes:

Compuestos	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Revolución (rpm)
PP/FQ	170	5	50
HDPE/FQ	160	5	50
EVA/FQ	120	5	50

- La mezcla de fracciones de plumas de diferente tamaño (100 – 1000 µm) con matrices plásticas ha permitido preparar materiales compuestos en todos los casos. No obstante, las propiedades mecánicas de los compuestos HDPE/FQ, PP/FQ, en general, e independientemente del tamaño de partícula, disminuyen significativamente si las comparamos con las de las respectivas matrices puras. Tan sólo se observan pequeñas mejoras en el módulo de Young cuando el tamaño de fibra utilizado es de 100 µm.
- Los compuestos EVA/FQ muestran un mejor comportamiento mecánico comparados con los obtenidos con matrices poliolefinicas (HDPE, PP) debido a la mejor compatibilidad, corroborada por SEM, entre el residuo queratínico y la matriz, algo más hidrofílica que las otras dos. Igual que en el caso de los compuestos HDPE/FQ y PP/FQ, los compuestos EVA/FQ muestran mejor comportamiento cuando se utilizan fracciones de plumas de tamaño más pequeño, debido fundamentalmente a la menor longitud de las microfisuras que se forman durante la deformación que tiene lugar antes de la rotura.
- La densidad no varía en relación con el tamaño del residuo queratínico. Sin embargo, la estabilidad dimensional sí que se reduce cuando se incrementa el tamaño de las plumas, especialmente para los compuestos EVA/FQ. Esto es debido a la mayor absorción de agua del material debido a la mayor hidrofiliidad

del EVA y a la mayor capacidad de absorción de agua de las plumas de mayor tamaño. Este comportamiento ha sido corroborado también por el análisis termogravimétrico.

- Los resultados obtenidos con estos materiales, constituidos a partir de polímeros termoplásticos y de residuos biogénicos, permiten ser optimistas y considerar que mejorando la compatibilidad con agentes de acoplamiento adecuados, se pueden obtener nuevos biocomposites para aplicaciones industriales con menor impacto ambiental.

Bibliografía

- [1] Deyanera. M.M, Nady Carolina. D.U, Gerardo Cabrera. C. “Efecto de la temperatura y velocidad de la línea de colgado, en el porcentaje de FQma y despigmentación de aves blanca y campesina, durante el proceso de escaldado” *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial* 9 (2011) 69–76.
- [2] “El sector de la carne de aves en cifras”, Subdirección general de productos ganaderos, Abril 2013.
- [3] Comisión Europea, Dirección general de agricultura “El sector cárnico en la Unión Europea 2013” http://europa.eu.int/comm/agriculture/index_es.htm.
- [4] A. L. Martínez, C. Velasco, M. de Icazaa, V. M. Castaño. "Mechanical properties evaluation of new composites with protein biofibers reinforcing poly(methyl methacrylate)". *Polymer* 46 (2005)8233-8238.
- [5] J. R. Barone, W. F. Schmidt. "Polyethylene reinforced with keratin fibers obtained from chicken feathers". *Composites Science and Technology* 65 (2005) 173-181.
- [6] Gassner G, Schmidt W, Line M, Thomas C, Waters RM. Fiber and fiber products produced from feathers. US Patent #5-705-030 (1998).
- [7] A. Rahhali, F. Carrillo, J. Macanás, J. Cañavate, X. Colom “Materiales compuestos termoplásticos cargados con residuos biogénicos de base proteínica: influencia del tamaño de partícula” *Afinidad Mayo-Junio* (2015).
- [8] Colom, X. Cañavate, J. Suñol, J.J. Pagés, P, Saurina, J. Carrasco, F “Natural and artificial aging of polypropylene-polyethylene copolymers” *Journal of Applied Polymer Science* (2002) 87(10) 1685-1692.
- [9] Coates, J. Interpretation of Infrared Spectra. A Practical Approach. R.A. Meyers (Ed.) John Wiley & Sons LTD, Chichester, (2000).
- [10] Cañavate, J. Pagés, P, Saurina, J. Colom, X. Carrasco, F. “Determination of small interactions in polymer composites by means FTIR and DSC”. *Polymer Bulletin* 44 (2000) 293-300.
- [11] X. Colom, F. Carrasco, P. Pages, J. Canavate. “Effects of different treatments on the interface of HDPE/lignocellulosic fiber composites” *Composites Science and Technology* 63 (2003) 161-169.
- [12] Derek Hull, “An Introduction to composite materials” New York Cambridge University Press, (1981) ISBN: 0521239915.
- [13] J. R. Barone, W. F. Schmidt. "Polyethylene reinforced with keratin fibers obtained from chicken feathers". *Composites Science and Technology* 65 (2005) 173-181.
- [14] F. Carrillo, A. Rahhali, X. Canavate, and X. Colom “Biocomposites using waste whole chicken feathers and thermoplastic matrices” *Journal of Reinforced Plastics and Composites* (2013) 1419–1429.
- [15] F. Carrillo, A. Rahalli, J. Canavate, X.Colom “Composites from keratin biofibers. study of compatibility using polyolephinic matrices” ECCM15 - 15th European Conference On Composite Materials, Venice, Italy, 24-28 June 2012.
- [16] J. Orrit-Prat, R. Mujal-Rosas, A. Rahhali, M. Marin-Genesca, X. Colom Fajula and J. Belana Punseti “Dielectric and mechanical characterization of PVC composites with ground tire rubber” *Journal of Composite Materials* 45(2010) 1233–1243.

[17] R. Mujal-Rosas, J. Orrit-Prat, M. Marin-Genesca, Ahmed Rahhali, X. Colom-Fajula “Dielectric and mechanical properties of high density polyethylene (HDPE) reinforced with used tires (GTR)” *Journal Afinidad* 67 (2010) 7–13.

[18] X. Colom, J. Canavate, F. Carrillo, J. J. Sunol, “Effect of the Particle Size and Acid Pretreatments on Compatibility and Properties of Recycled HDPE Plastic Bottles Filled with Ground Tyre Powder” *Journal of Applied Polymer Science* 112 (2009) 1882–1890.

Capítulo 4.

Obtención y caracterización de materiales biocompuestos termoplásticos cargados con plumas: Influencia de la concentración

4.1 Introducción y objetivo

Este capítulo se ha centrado en el estudio del efecto de la concentración de pluma en las propiedades mecánicas, físicas, termogravimétricas, morfológicas y estructurales de materiales compuestos preparados con matrices termoplásticas de Polipropileno (PP), polietileno de alta densidad (HDPE) y acetato de vinilo EVA. Así se han mezclado las plumas de pollo con diferentes matrices termoplásticas, comprobando hasta que valores de concentración de plumas pueden cargarse estos nuevos compuestos, manteniendo dentro de unos valores aceptables sus propiedades mecánicas. Concretamente, para la caracterización de los materiales compuestos se han utilizado plumas de 1000 μm (valor óptimo establecido en el capítulo 3) que han sido mezcladas con las matrices poliméricas de PP, HDP y EVA siguiendo las condiciones óptimas establecidas de temperatura, tiempo y revoluciones. Las concentraciones de plumas ensayadas han sido: 5%, 10%, 20% y 40% en volumen de FQ.

4.2 Materiales

Los materiales utilizados para la fabricación de los materiales compuestos han sido: polímeros comerciales de PP, HDPE, EVA y plumas de pollo procedente de matadero como material de carga. (Ver capítulo 2, apartado 2.4.1)

4.3 Metodología de fabricación de los materiales compuestos

Para la fabricación de los compuestos se procedió según el proceso indicado en el capítulo anterior (Ver Apartado 3.2.1-2-3). También determinamos las cantidades en volumen de las matrices y de las fibras necesarias, siguiendo la ecuación (Ec.3.1).

$$m = v \cdot \rho \cdot \% + 10\%(\text{exceso}) \quad \text{Ec.3.1}$$

Dónde: **m** es la masa de la matriz o de la fibra, ρ es la densidad (g/cm^3) y % es el porcentaje de la fibra o de la matriz en volumen

Tabla 4.1. Cantidades necesarias de las matrices poliméricas y del refuerzo queratínico.

% de Refuerzo	FQ (g)	PP (g)	HDPE (g)	EVA (g)
5	2,77	53,09	56,50	55,15
10	5,54	50,29	53,53	52,24
20	11,09	44,70	47,58	46,44
40	22,18	33,53	35,68	34,83
Total	41,58	181,61	193,29	188,65

Tal como se ha detallado en el capítulo 3 para la fabricación del material compuesto se utilizó una mezcladora BRABENDER, modelo PLASTOGRAPH, utilizando las condiciones de procesado indicadas en la tabla 4.2. Los laminados de la Matriz/fibra

(160 x 160 x 2/3mm³) fueron obtenidos por compresión utilizando una prensa de platos calientes COLLIN P-200E a 100kN. La etapa de refrigeración se realizó con un circuito cerrado de agua corriente, la cual se llevó a cabo en la misma prensa y a la misma presión. Las muestras para las pruebas fueron debidamente configuradas de acuerdo con las especificaciones de la Norma ASTM-D-412-98 en un troquel neumático J.BOT. En todos los casos se prepara una muestra de referencia con las matrices originales sin carga.

Tabla 4.2. Condiciones de los procesos de mezclado y prensado de los compuestos Matriz/FQ.

<i>Compuestos</i>	<i>Mezclado</i>			<i>Prensado</i>		
	<i>T (°C)</i>	<i>t (min)</i>	<i>Rev (rpm)</i>	<i>T (°C)</i>		<i>t (min)</i>
<i>PP/FQ</i>	170	5	50	170	180	5
<i>HDPE/FQ</i>	160	5	50	160	170	5
<i>EVA/FQ</i>	120	5	50	120	-	5

4.4. Resultados y Discusiones

4.4.1. Resultados mecánicos

La tabla 4.3 muestra los resultados (media y desviación estándar) de las propiedades mecánicas de PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ calculadas a partir de la curva esfuerzo-deformación del ensayo de deformación-tracción. Estas propiedades se obtuvieron para cada una de las cuatro muestras de material compuesto de diferente composición de pluma triturada de 1 mm (5, 10, 20 y 40% v/v).

Tabla 4.3. Resultados de los ensayos mecánicos de PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ.

	Conc de FQ (%)	Módulo de Young (MPa)	Resistencia a la rotura (MPa)	Elongación a la rotura (%)	Tenacidad (J)
PP/FQ	5	1651,21±16,90	25,82±0,80	22,71±7,04	4,67±1,39
	10	1639,06±93,30	24,58±1,21	14,50±4,77	2,80±0,97
	20	1682,18±58,74	22,70±0,95	9,71±2,06	1,67±0,36
	40	1797,62±105,90	22,70±1,04	3,41±0,80	0,40±0,11
	PP	1596,71±146,95	37,34±4,97	436,62±60,73	102,79±22,36
HDPE/FQ	5	1413,34±69,93	23,66±0,72	13,99±2,48	2,51±0,49
	10	1549,83±83,68	21,96±1,31	7,74±1,47	1,24±0,29
	20	1549,24±134,31	23,16±1,36	6,33±1,03	1,03±0,23
	40	1598,71±74,92	17,51±1,11	4,05±0,46	0,48±0,08
	HDPE	1505,76±51,76	26,41±0,31	297,17±94,45	44,29±14,05
EVA/FQ	5	135,41±16,97	9,57±1,08	374,57±34,45	22,05±3,72
	10	143,71±14,42	7,77±0,50	279,78±20,47	15,04±1,90
	20	197,98±30,79	7,71±0,95	227,24±22,23	13,22±2,76
	40	135,45±12,27	6,68±0,57	236,15±35,67	11,55±2,34
	EVA	28,62±8,28	20,68±1,57	642,10±36,03	63,60±7,69

Las figuras 4.3, 4.4, 4.5 y 4.6 representan de forma comparativa los valores correspondientes al módulo de Young, la resistencia a la tracción, la deformación a la rotura y la tenacidad de las matrices termoplásticas puras y de los materiales compuestos con diferentes porcentajes de pluma.

Se puede observar como a medida que se incrementa el porcentaje de pluma en el material compuesto, las propiedades mecánicas, a excepción del módulo de Young, disminuyen.

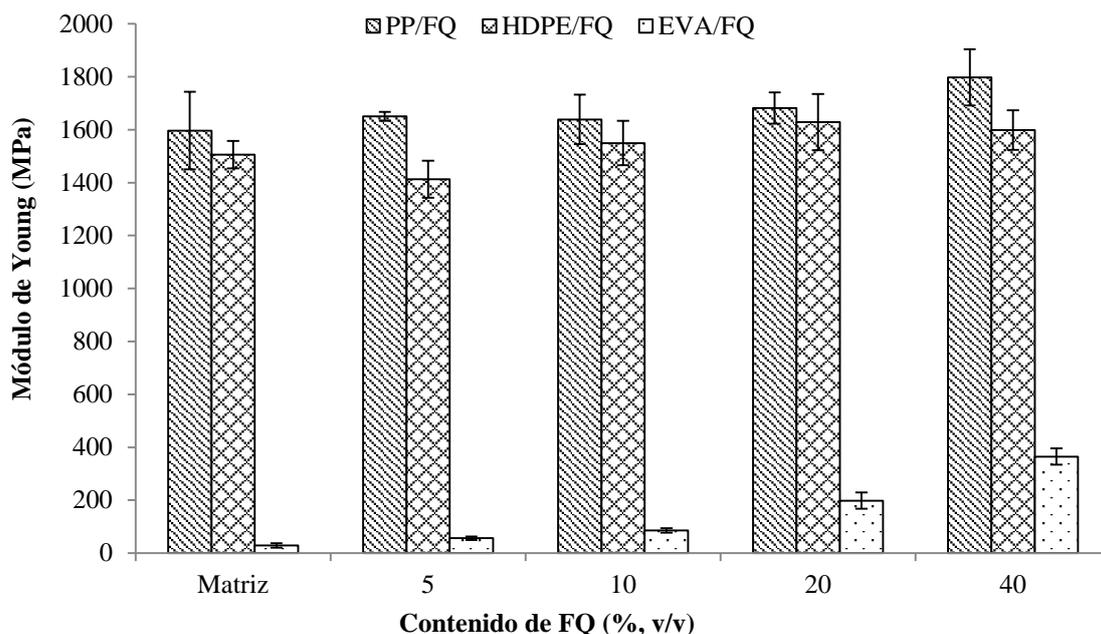


Figura 4.2. Módulo de Young de los materiales compuestos PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ cargados con diferentes fracciones de residuo de pluma pretratado y de las correspondientes matrices puras.

El módulo de Young (Figura 4.2) aumenta ligeramente al incrementarse el porcentaje de plumas, independientemente del tipo de la matriz utilizada. Este incremento es más significativo para los compuestos de EVA/FQ en comparación con cada una de las respectivas matrices puras. Este incremento puede explicarse por una mayor interacción entre los componentes EVA-pluma. No obstante, este aumento de rigidez observado induce una disminución de la resistencia a tracción (Figura 4.3), elongación (Figura 4.4) y tenacidad (Figura 4.5).

La figura 4.3 compara los resultados de resistencia a tracción de los materiales compuestos en función del porcentaje de plumas. Puede observarse que existe una disminución significativa de la resistencia a la tracción a medida que se incorpora una cantidad mayor de plumas al material. Esta disminución de resistencia puede explicarse por el mismo fenómeno que se argumentó en el apartado anterior (4.1. Propiedades mecánicas). Es importante destacar, que la resistencia se reduce significativamente para contenidos de plumas superiores al 20% v/v.

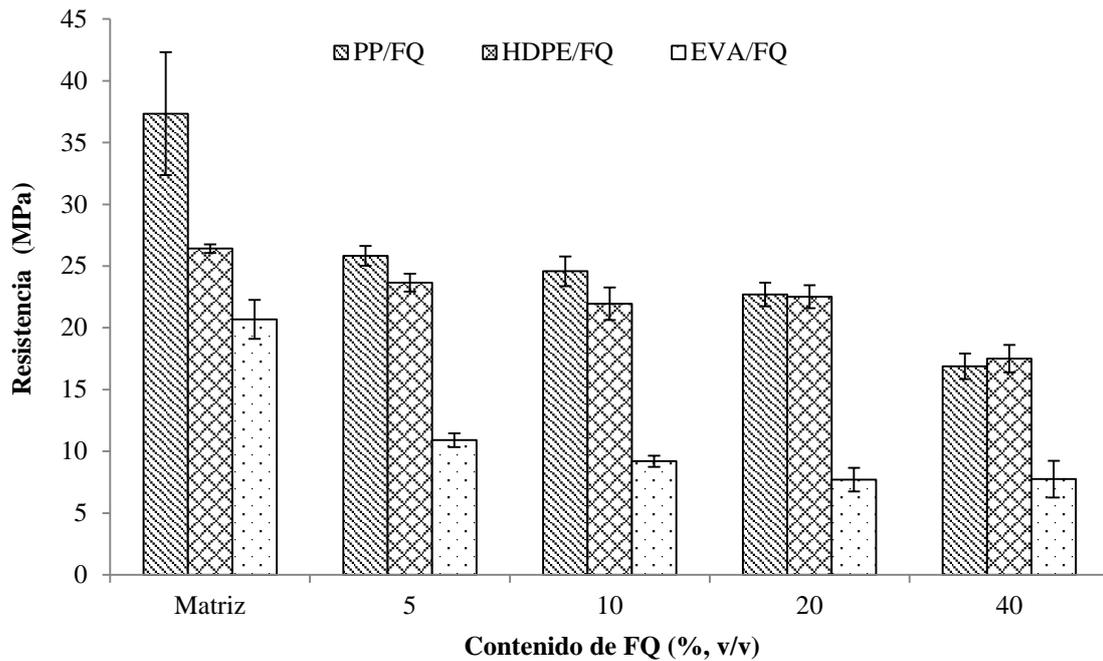


Figura 4.3. Resistencia a tracción de los materiales compuestos PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ cargados con diferentes fracciones de residuo de pluma pretratado y de las correspondientes matrices puras.

Las figura 4.4 y 4.5 confirman la misma tendencia de disminución de las propiedades mecánicas al aumentar la concentración de plumas. Puede observarse cómo la presencia de un 5% de plumas provoca una drástica disminución de la deformación a rotura y tenacidad, particularmente para los materiales compuestos de PP/FQ y HDPE/FQ. Esta disminución de la deformación es originada principalmente por los defectos macro y microestructurales que aparecen por la presencia de plumas dentro de la matriz polimérica. Así, los resultados corroboran la deficiente dispersión y la baja compatibilidad de las matrices termoplásticas con las plumas. Esta tendencia también se observó para los compuestos EVA/FQ. Sin embargo, en este último caso la disminución no fue tan drástica en comparación con los compuestos de PP/FQ, HDPE/FQ, lo que podría ser indicativo de un cierto grado de interacción entre la matriz de EVA y las plumas.

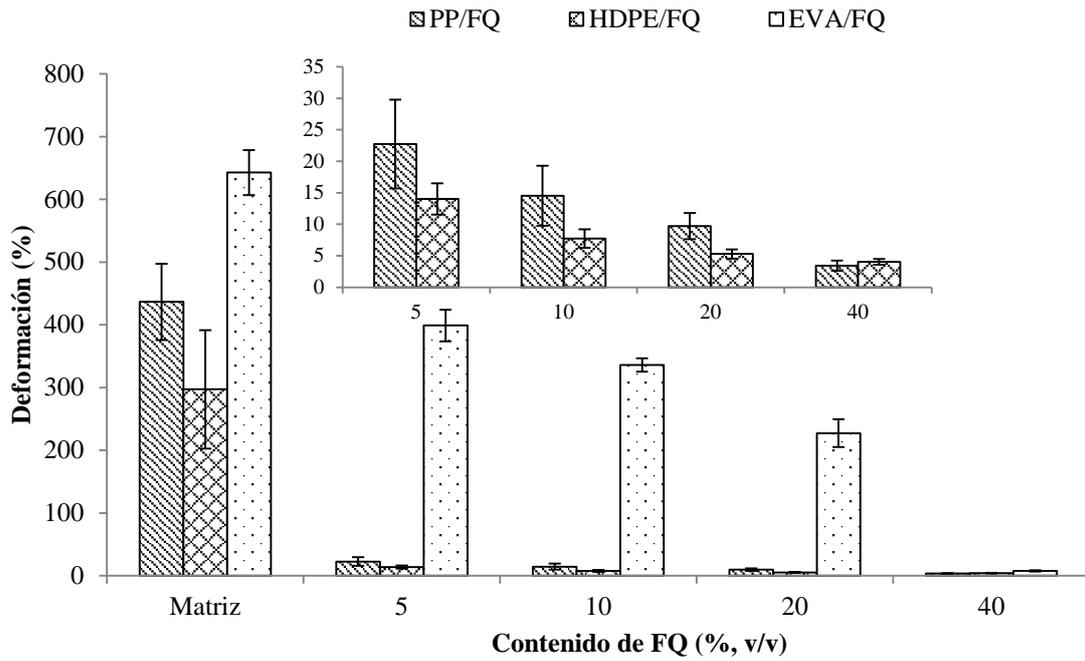


Figura 4.4. Deformación a la rotura de los materiales compuestos PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ cargados con fracciones de diferente tamaño de residuo de pluma pretratado y de las correspondientes matrices puras. Se muestra también una ampliación de la zona de bajas deformaciones en el rango de 5 a 40% de PP/FQ y HDPE/FQ.

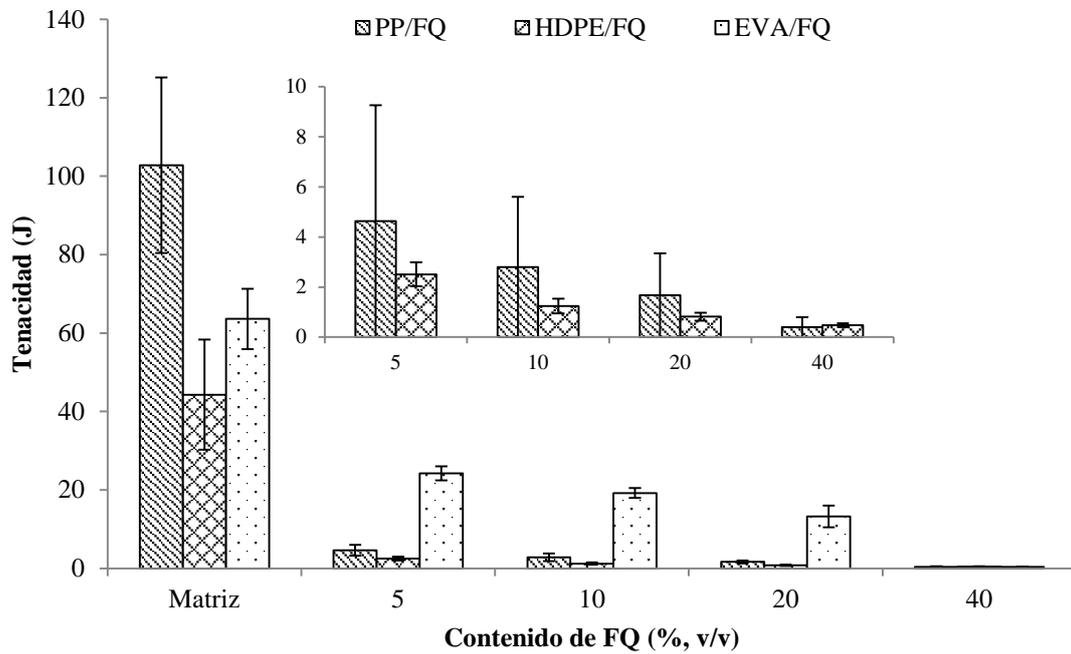


Figura 4.5. Energía a rotura de los materiales compuestos PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ cargados con fracciones de diferente tamaño de residuo de pluma pretratado y de las correspondientes matrices puras. Se muestra también una ampliación de la zona de bajas deformaciones en el rango de 5 a 40% de PP/FQ y HDPE/FQ.

4.4.2. Resultados físicos

Tabla 4.4. Resultados de los ensayos físicos de PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ.

	Conc de FQ (%)	$\rho(\text{g/cm}^3)$	Δe_s (%)	WA (%)
PP/FQ	5	0,895±0,011	1,550±1,343	0,534±0,378
	10	0,898±0,005	2,239±0,029	0,574±0,023
	20	0,898±0,017	2,290±0,031	0,589±0,047
	40	0,897±0,012	2,837±0,650	1,314±0,384
	PP	0,900±0,011	0,000	0,000
HDPE/FQ	5	0,950±0,006	2,362±0,032	0,654±0,099
	10	0,947±0,031	2,402±0,089	0,721±0,145
	20	0,945±0,002	2,362±0,032	0,740±0,171
	40	0,922±0,007	2,433±0,529	1,684±0,772
	HDPE	0,958±0,013	0,000	0,000
EVA/FQ	5	0,932±0,020	3,313±0,309	1,123±0,364
	10	0,930±0,019	3,395±0,660	1,294±0,441
	20	0,927±0,007	3,237±0,290	1,420±0,496
	40	0,914±0,001	2,768±0,207	2,238±1,280
	EVA	0,933±0,004	0,000	0,000

Todos los materiales compuestos cargados con plumas presentaron una densidad muy similar a la de la matriz pura correspondiente (Figura 4.7). Esta tendencia es así debido a que las densidades de las matrices puras (PP es de 0,902g/cm³, HDPE es de 0,960 g/cm³, de EVA es 0,937g/cm³) presentan valores muy similares a la densidad de la pluma (0,89 g/cm³). Consecuentemente, se constata que la incorporación de plumas no aumenta significativamente la densidad de los materiales fabricados. Además si el porcentaje de plumas en el material compuesto es alto se podrían llegar a obtener materiales más ligeros ya que la densidad de las plumas es menor que la densidad de las matrices.

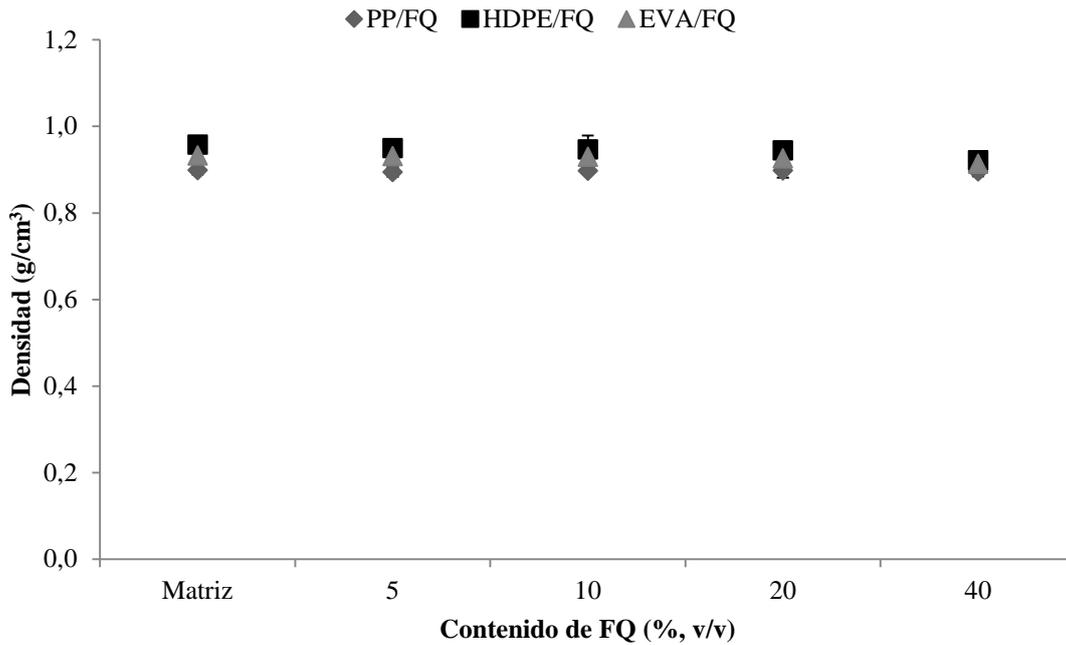


Figura 4.6. Densidad de PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ a diferentes concentraciones de plumas y las correspondientes matrices puras.

Por otro lado, teniendo en cuenta que la pluma es un biopolímero hidrofílico, potencialmente capaz de absorber agua, el uso de plumas para preparar materiales compuestos podría tener una influencia significativa en la estabilidad dimensional del material final. Por lo tanto, con el objetivo de comprobar la estabilidad dimensional de los materiales se realizó un ensayo basado en la inmersión en agua de probetas del material, determinando la variación de masa y de espesor de las mismas. Se observó un aumento lineal en el porcentaje de absorción de agua a medida que se incrementó el contenido de plumas del 5% al 40% (Figura 4.8), alcanzando valores del 1,31 % , 1,68 % y 2,23 % para PP, HDPE y EVA, respectivamente, corroborando una mayor absorción de agua al aumentar el porcentaje de plumas debido a su naturaleza hidrofílica.

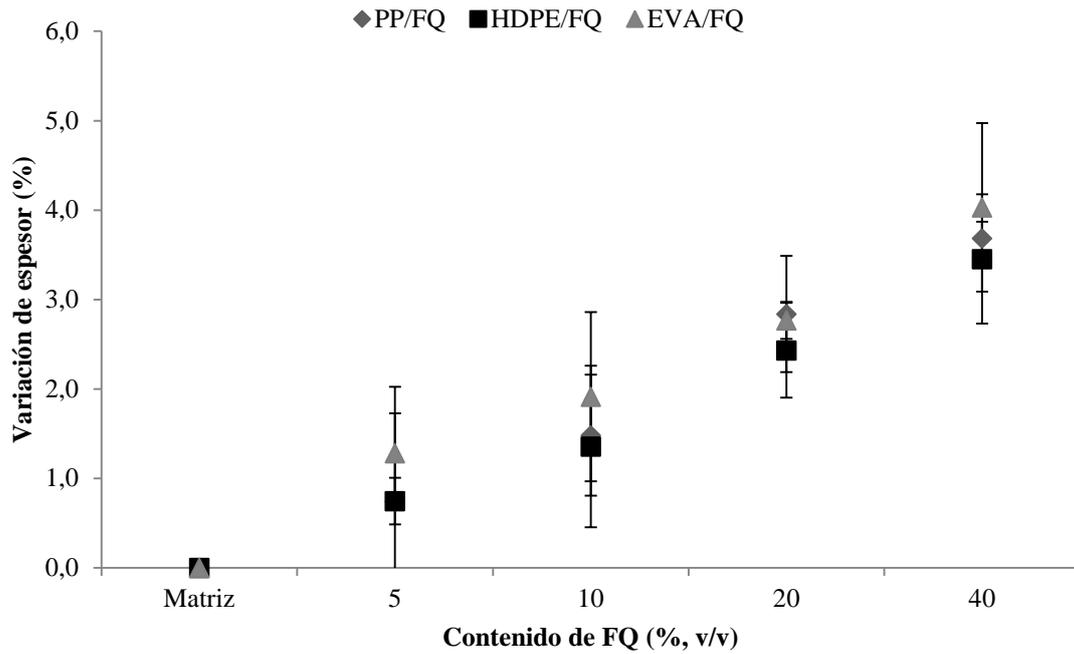


Figura 4.7. Variación de espesor de PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ a diferentes concentraciones de plumas y las correspondientes matrices puras.

Además, en todos los casos se observó aumento del espesor de las placas de material compuesto (Figura 4.8), siendo ligeramente mayor para la matriz de EVA debido a su carácter más hidrofílico.

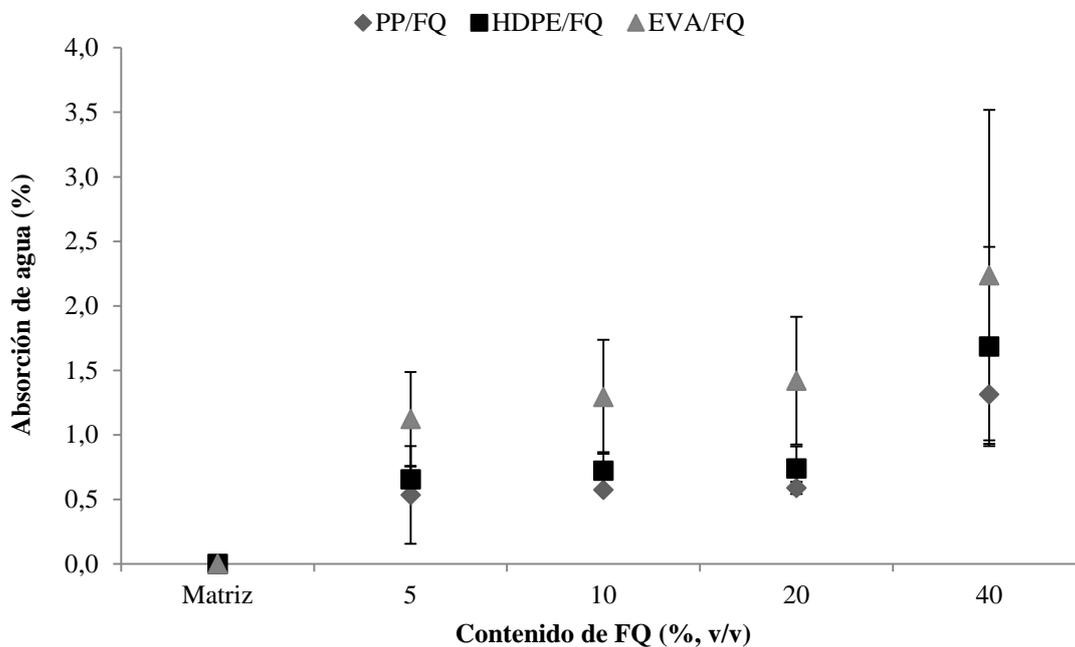


Figura 4.8. Absorción de agua de PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ a diferentes concentraciones de plumas y las correspondientes matrices puras.

Por otra parte, es importante señalar que la absorción de agua de los materiales compuestos se situó siempre por debajo de los valores de absorción de agua de las propias plumas (41 %). Este hecho es debido a que la difusión de agua a través de las

plumas se ve impedida por la presencia de una capa hidrófoba de matriz que recubre a las fibras de queratina. En conclusión, se puede decir que la mezcla de plumas con matrices termoplásticas promueve la absorción de agua y por lo tanto empeora la estabilidad dimensional de los materiales compuestos obtenidos.

4.4.3. Resultados termogravimétricos

Las figuras 4.9 4.10 y 4.11 muestran comparativamente los resultados obtenidos del análisis térmico mediante termogravimetría (TGA) de los materiales compuestos PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ, respectivamente, para los diferentes porcentajes de plumas y en comparación también con los respectivos componentes puros (pluma y matrices).

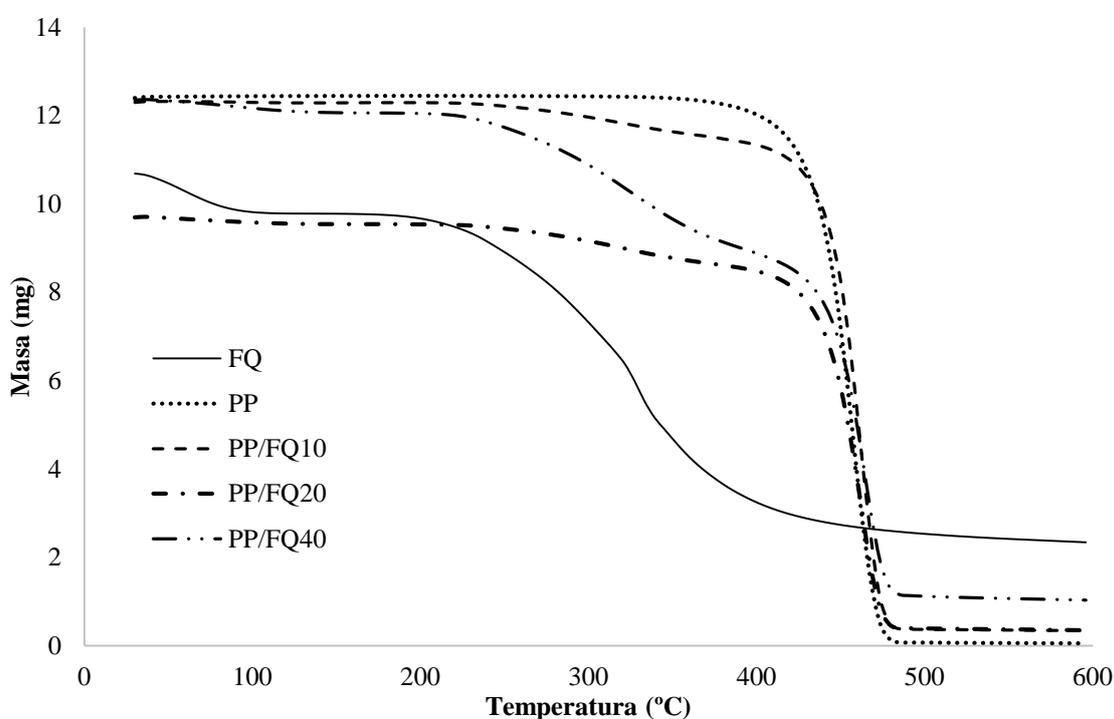


Figura 4.9. Análisis Termogravimétrico de las muestras PP/FQ para concentraciones de pluma de 10%, 20% y 40% y las correspondientes matriz y fibra puras.

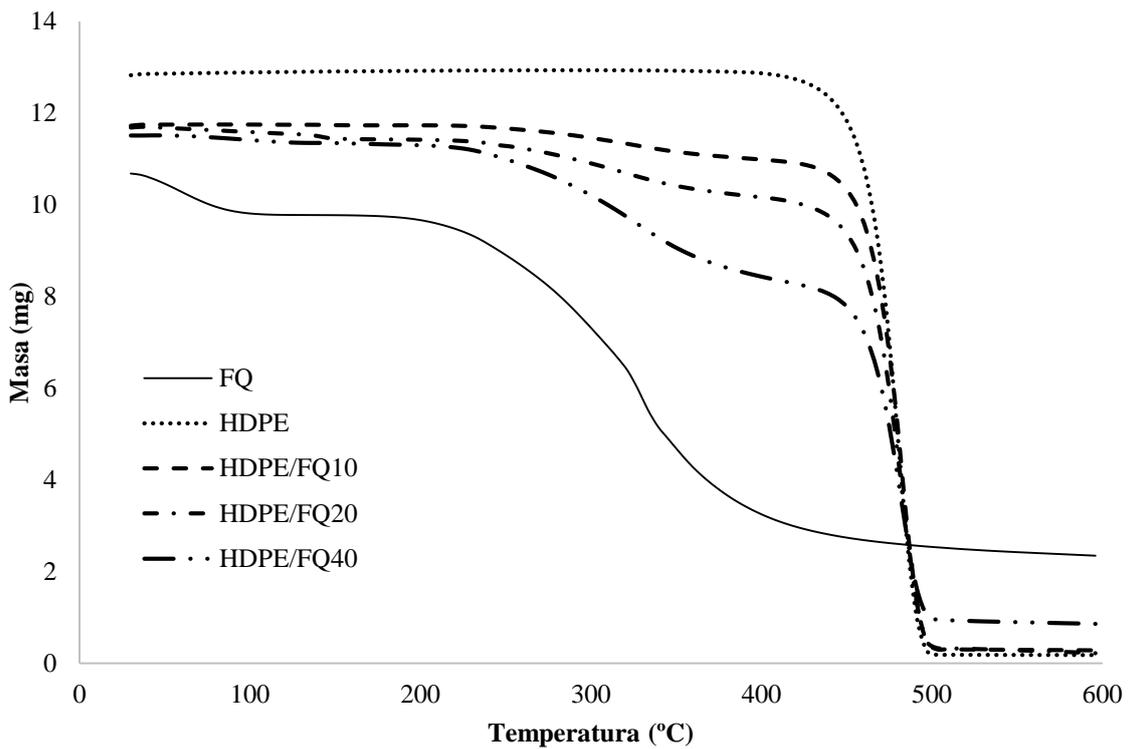


Figura 4.10. Análisis Termogravimétrico de las muestras HDPE/FQ para concentraciones de pluma de 10%, 20% y 40% y las correspondientes matriz y fibra puras..

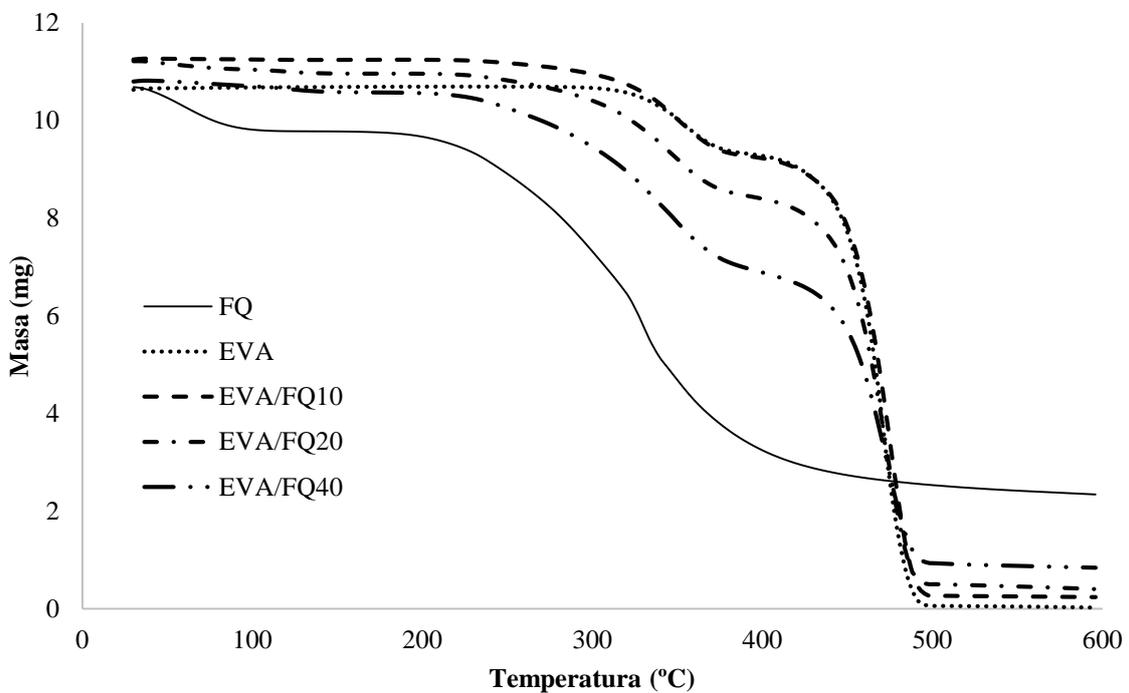


Figura 4.11. Análisis Termogravimétrico de las muestras EVA/FQ para concentraciones de pluma de 10%, 20% y 40% y las correspondientes matriz y fibra puras.

En el rango de temperatura de 0 hasta 150 °C se observa una pérdida de masa inicial producida por la evaporación del agua contenida principalmente en las plumas debido a

su naturaleza hidrofílica. Así esta pérdida de masa se observa más en los materiales compuestos con un 40 % v/v de plumas. En general para todos los compuestos, a partir de 150 °C la masa se mantiene prácticamente constante hasta aproximadamente 200°C, temperatura a partir de la cual se inicia la degradación correspondiente al componente queratínico. En el intervalo de temperatura 200-450 °C se produce la pérdida de masa principal como consecuencia del proceso de degradación de la fibra queratínica. Finalmente, a partir de 450°C se observa una pérdida de masa continua que coincide con la degradación de las matrices puras de los polímeros termoplásticos. En líneas generales el comportamiento durante la degradación es similar en las tres matrices, ya que los constituyentes básicos en todos los casos son la matriz termoplástica y las plumas.

Los resultados indican también que, para todos los casos, el aumento del porcentaje de plumas disminuye la estabilidad térmica de los materiales obtenidos. Consecuentemente, los compuestos que con un 40 % v/v de plumas son los que presentan una estabilidad térmica inferior, con menores temperaturas de inicio de la degradación en todos los casos.

4.4.4 Análisis morfológicos mediante el SEM

Las microfotografías que se muestran en las figuras 4.12, 4.13 y 4.14 corresponden a las superficies de fractura de los materiales compuestos PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ con diferentes porcentajes de pluma. Puede observarse como la interacción entre la matriz y las plumas es prácticamente inexistente. Este hecho hace que en la superficie de rotura por esfuerzo de tracción se observen fibras limpias sin que se observe matriz adherida sobre la superficie de las fibras.

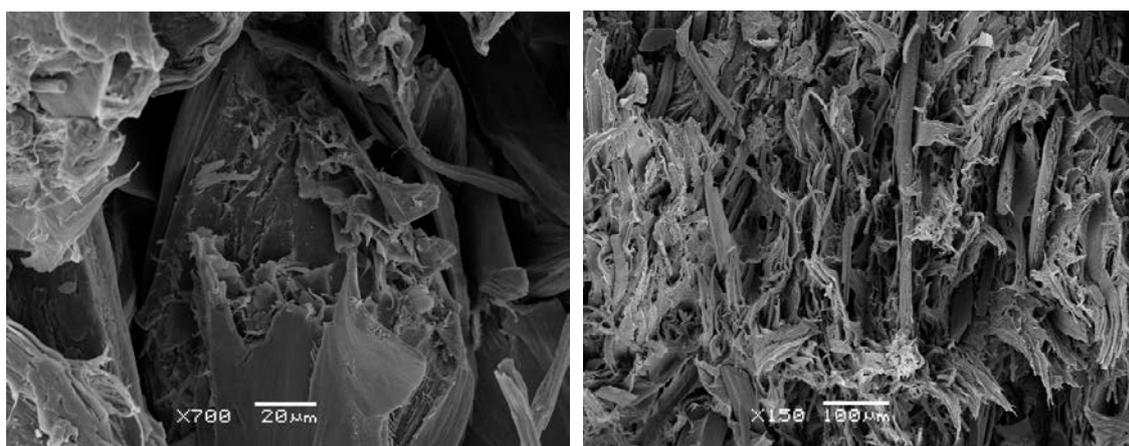


Figura 4.12. Microfotografías SEM de la superficie de fractura de las probetas de PP/FQ.

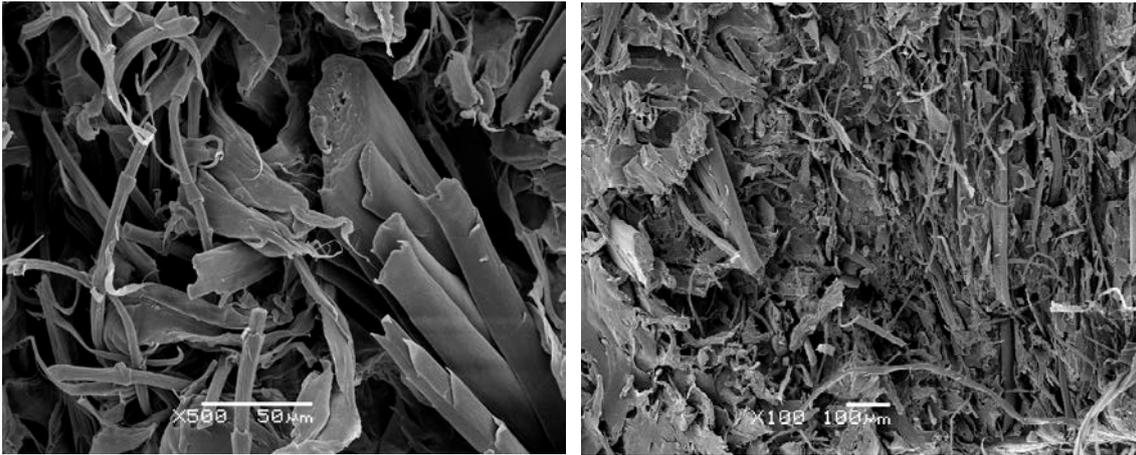


Figura 4.13. Microfotografías SEM de la superficie de fractura de las probetas de HDPE/FQ.

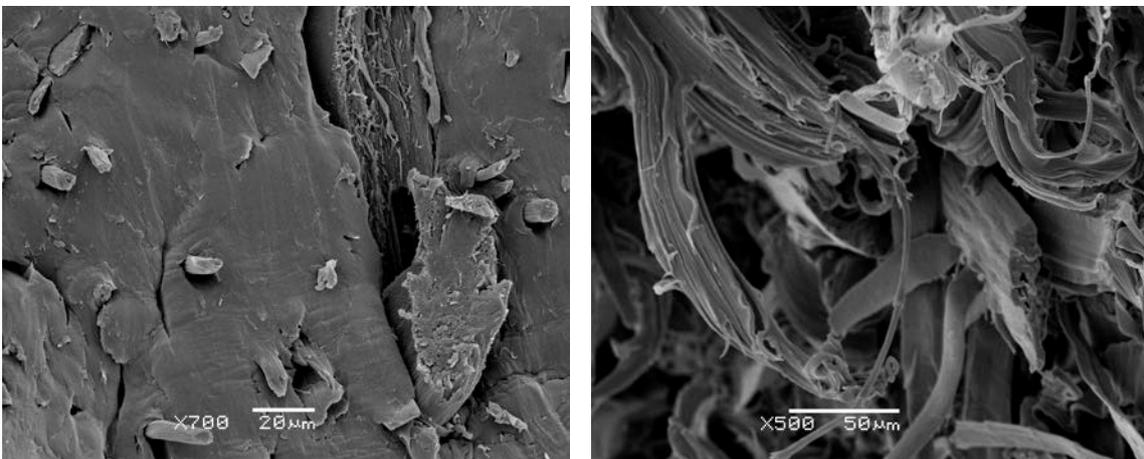


Figura 4.14. Microfotografías SEM de la superficie de fractura de las probetas de EVA/FQ.

Ahora bien, a pesar de la ausencia de la fibra, el comportamiento mecánico de estos materiales, como ya se ha puesto de manifiesto, se ve disminuido en la mayoría de propiedades mecánicas estudiadas si se compara con el de la matriz pura. Este hecho implica que no existe una adhesión físico-mecánica entre los componentes de los compuestos, y por lo tanto no existe una interacción que posibilite una forma de unión entre dos superficies de polímero por difusión de las macromoléculas de ambos, en la zona amorfa de la estructura de cada uno de ellos.

4.4.5. Análisis estructurales mediante FTIR

El estudio de las interacciones y los cambios estructurales generados en la interface de los tres tipos de compuestos han relacionado con los valores de las propiedades mecánicas obtenidas que han sido comentadas anteriormente. Para realizar el estudio se ha utilizado la técnica espectroscopia FTIR, mediante la cual se han podido valorar los cambios estructurales de cada uno de los componentes así como las reacciones que tienen lugar al hacer las mezclas. Se ha comenzado por hacer el estudio de los

compuestos de PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ caracterizando cada uno de los espectros particulares de la matriz pura y de la fibra de queratina FQ para poderlos comparar posteriormente con el espectro del compuesto a diferentes concentraciones de fibra FQ. Los espectros de FTIR se recogieron en el intervalo de 4000 - 650 cm^{-1} con 40 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} .

La Tabla 4.5 muestra las bandas de absorción más significativas y representativas del PP y de la fibra de queratina FQ que han sido estudiadas y analizadas, así como el correspondiente grupo funcional que las caracteriza. Cabe añadir que estas bandas no son exclusivas del PP sino que algunas pertenecen a los aditivos característicos del PP (estabilizantes a la radiación UV, lubricantes y pigmentos).

Tabla 4.5. Tabla de frecuencias características de espectro de infrarrojo del compuesto PP/FQ

<i>Numero de ondas (cm^{-1})</i>	<i>Asignación</i>
3299	<i>OH del agua absorbida por la fibra</i>
2960	<i>-CH₃</i>
2921	<i>-CH₂</i>
2838	<i>-CH₂</i>
1645	<i>Amida I (C=O i NH)^[1]</i>
1537	<i>Amida II (C=O y NH)^[2]</i>
1460	<i>-CH₂-</i>
1378	<i>-CH₃</i>
1350	<i>-CH₃</i>
1260	<i>-CH₂-</i>
1100	<i>C-O^[3]</i>
978	<i>Iso-PP</i>
900	<i>Iso-PP</i>

Los grupos relacionados con estas bandas son amida I (1645 cm^{-1}), amida II (1537 cm^{-1}), metileno (1460 cm^{-1}), y metilo (1378 cm^{-1}). También hay dos bandas relacionadas con la isomería y características conformacionales del PP (900, y 978 cm^{-1}) [4-5]. El análisis comparativo de los espectros FTIR de la matriz pura de PP, la fibra de FQ y de los compuestos de PP/FQ a concentraciones de 10, 20 y 40%, demostró algunas diferencias en la forma y la intensidad de las bandas a medida que se incrementa la concentración de plumas (Figura 4.15).

En la figura 4.15 se observa una banda de absorción FTIR a 1350 cm^{-1} . Esta banda no pertenece ni a la fibra ni a la matriz PP y sólo aparece en los PP/FQ originales (10, 20 y 40% v/v) de material compuesto. La presencia de esta banda de absorción en 1350 cm^{-1} se debe a cambios estructurales, principalmente conformacionales, generados por la interacción de los dos componentes del material compuesto y que afectan principalmente al grupo metilo $-\text{CH}_3$ del PP, indicando que hay interacciones de pequeño alcance entre ambos componentes. Estas interacciones no son lo suficientemente importantes como para que se produzca una mejora de las propiedades macroscópicas de los materiales compuestos a medida que se incrementa la concentración de plumas.

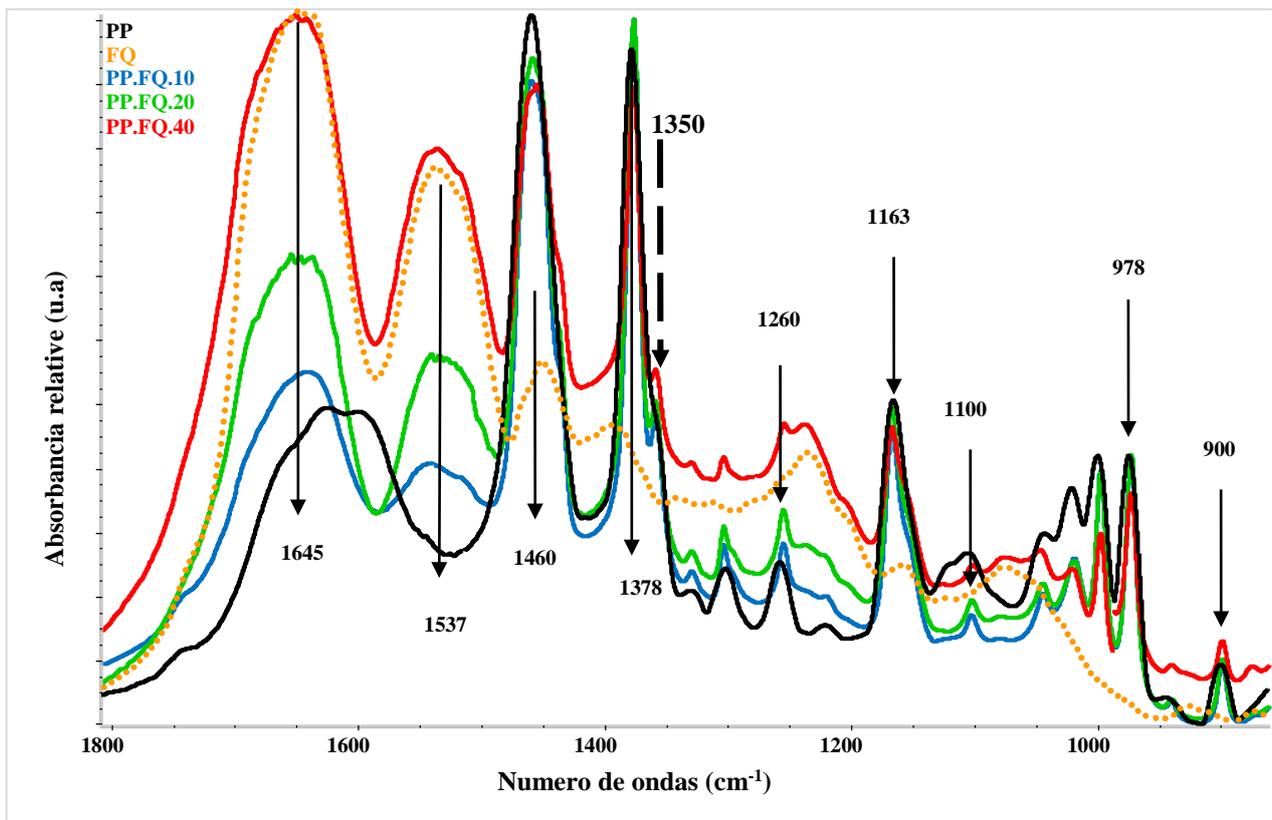


Figura 4.15. Espectroscopia Infrarroja FTIR de los compuestos de PP/FQ a diferentes concentraciones de la fibra FQ en la matriz

La tabla 4.6 muestra las bandas de absorción más importantes de la matriz de HDPE y de las plumas y sus correspondientes asignaciones. Los grupos relacionados con estas bandas son amida I (1645 cm^{-1}), amida II (1537 cm^{-1}), la doblete de metileno ($1472\text{--}1462\text{ cm}^{-1}$). También hay dos bandas relacionadas con las características de isomería conformacional de HDPE (718 y 730 cm^{-1})

Tabla 4.6. Tabla de frecuencias características de espectro de infrarrojo del compuesto HDPE/FQ

Frecuencia (cm^{-1})	Asignación
3296	<i>OH del agua absorbida por la fibra</i>
2918	<i>-CH₂</i>
2849	<i>-CH₂</i>
2635	<i>OH del Agua absorbida por la fibra</i>
2342	<i>OH del Agua absorbida por la fibra</i>
2018	<i>C=O de CO₂</i>
1645	<i>Amida I (C=O i NH)^[6]</i>
1537	<i>Amida II (C=O y NH)^[6]</i>
1472	<i>-CH₂</i>
1462	<i>-CH₂</i>
1237	<i>C-N</i>
730	<i>RCH=CH₂</i>
718	<i>RCH=CH₂</i>

La figura 4.16 muestra los espectros correspondientes a la matriz de HDPE, la fibra y los materiales compuestos de HDPE/FQ a porcentajes de 10, 20 y 40% v/v de fibra. En este caso, no se ha detectado una diferencia significativa entre los espectros de los componentes puros y los de los materiales compuestos HDPE/FQ. Sólo la intensidad de la banda 1237 cm^{-1} , que se asigna a las vibraciones conformacionales de la columna vertebral de la fibra. Este cambio debido fundamentalmente a la presencia de una pequeña interacción entre las moléculas de los componentes del compuesto. A pesar de esta modificación, las interacciones entre el HDPE y el FQ son bastante irrelevantes y esta circunstancia corrobora el comportamiento mecánico observado de los compuestos analizados en el apartado anterior

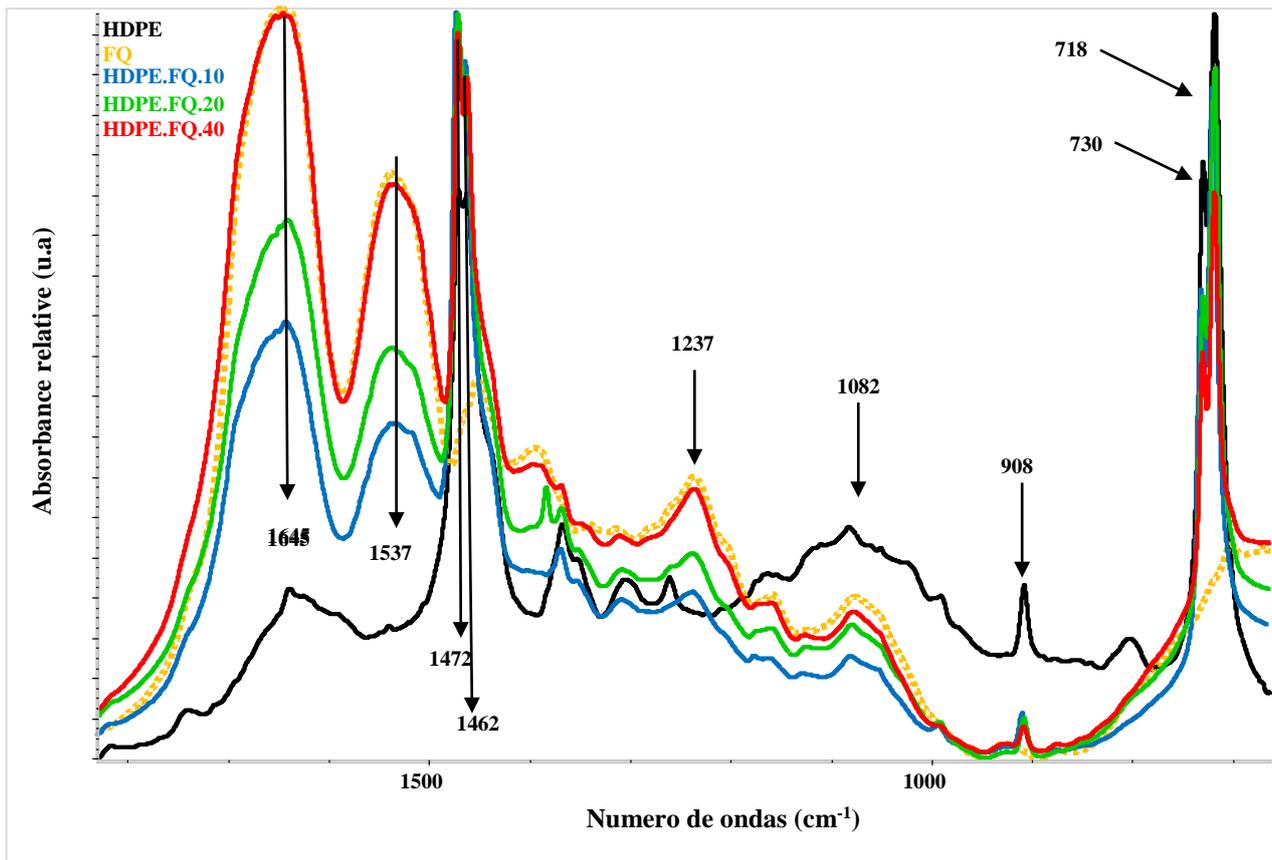


Figura 4.16. Espectroscopia Infrarroja FTIR de los compuestos de HDPE/FQ a diferentes concentraciones de la fibra FQ en la matriz

La tabla 4.7 muestra las bandas de absorción más importantes de la matriz de EVA y de las plumas y sus correspondientes asignaciones. En este caso los principales grupos son:

- Los asignados a las bandas de absorción de fibra de queratina: amida I (1648 cm^{-1}) y la amida II (1538 cm^{-1}).
- Los asignados a la Etilen acetato de vinilo EVA [6]: carbonilo (1738 cm^{-1}), metileno (1465 cm^{-1}), metilo (1373 cm^{-1}) y carboxilato (1253 cm^{-1}).

Tabla 4.7. Tabla de frecuencias características de espectro de infrarrojo del compuesto EVA/FQ

Frecuencia (cm^{-1})	Asignación
3278	OH del agua absorbida por la fibra
2922	-CH ₂
2852	-CH ₂
1738	C=O (Carbonilo de Ester)
1648	Amino-ácido (NH ₂)
1538	Amida I (CO y NH)
1465	-CH ₂
1373	-CH ₃
1240	Acetato (RCOOR')
1021	-CH ₂ -
721	RCH=CHR'

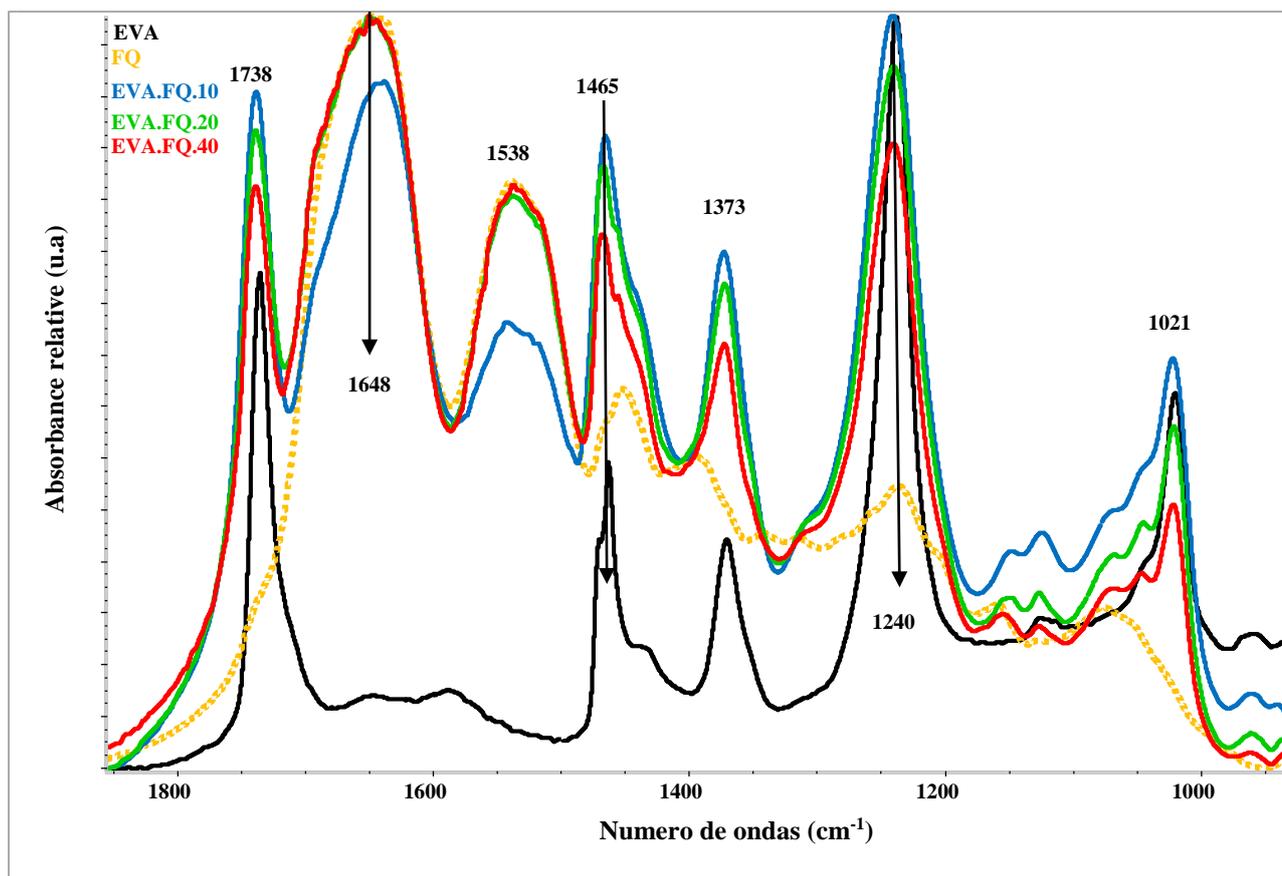


Figura 4.17. Espectroscopia Infrarroja FTIR de los compuestos de HDPE/FQ a diferentes conc de FQ

La figura 4.17 compara los espectros de los compuestos de EVA/FQ, conteniendo diferentes porcentajes de pluma (10, 20 y 40%), con los espectros de sus componentes puros. Las flechas señalan las bandas de absorción en las que se producen cambios en el valor de la absorbancia o en la forma del pico y que podrían estar involucrados en la interacción entre los componentes del material compuesto [3]. El análisis comparativo de diferentes espectros de FTIR muestra que hay una ligera variación en la banda asignada al grupo carbonilo del componente EVA (1738 cm^{-1}) que interactúa con el grupo amina (1537 cm^{-1}). Esta interacción provoca que ambos grupos se muevan hacia una frecuencia más alta. Esta observación nos permite afirmar que existiría cierta interacción entre estos dos componentes y por lo tanto una mejor compatibilidad, aunque como mostraron los resultados de comportamiento mecánico la interacción no es lo suficientemente significativa como para mostrar una mejora de las propiedades macroscópicas. No obstante, las propiedades de tracción de los compuestos EVA/FQ (módulo, principalmente) fueron mejores en comparación con las otras dos matrices poliolefinicas.

4.5. Conclusiones

La primera conclusión es que la incorporación de fibras queratínicas tratadas adecuadamente dentro de una matriz poliolefínica, da como resultado un material con propiedades mecánicas únicas y generalmente diferentes a las que tiene cada componente por separado, lo que implica la existencia de un efecto sinérgico. Los composites de la fibra de queratina de plumas de pollo con cualquiera de matrices PP, HDPE, EVA pueden representar una solución factible para un buen uso de este tipo de residuos.

- A priori, el ensayo Tracción-Deformación debería mostrar un aumento de las propiedades mecánicas al añadir las fibras queratínicas FQ en la matriz, por lo que su incorporación sería positiva, así ocurre para el módulo de Young para los compuestos de EVA/FQ a diferentes concentraciones de pluma llegando a un valor máximo cuando la composición de FQ es del 20%. Por otra parte, la resistencia ha mostrado un ligero descenso al añadir la fibra, pero aún se mantiene dentro de límites aceptables. La elongación a la rotura y la tenacidad disminuye en todos los compuestos.
- Los resultados obtenidos demostraron que es posible la obtención de materiales compuestos ligeros con un contenido de plumas de hasta el 40% v/v (densidad inferior a 1 g/cm³) para las matrices utilizadas (PP, HDPE, EVA). La densidad no varía en relación con el contenido del residuo queratínico. Sin embargo, la estabilidad dimensional sí que disminuye cuando se incrementa la concentración de las plumas, especialmente para los compuestos EVA/FQ. Esto es debido a la mayor absorción de agua del material debido a la mayor hidrofiliadad del EVA y a la mayor capacidad de absorción de agua de las plumas de mayor tamaño.
- Los resultados obtenidos de los análisis termogravimétrico de TGA demuestran que la estabilidad térmica disminuye cuando se aumenta el contenido de fibra en la matriz, y la temperatura de inicio de degradación también es más significativo cada vez que se aumenta la concentración de la fibra en el compuesto. Este comportamiento es similar para todas las matrices.
- El análisis de las microfotografías mediante el SEM no muestra diferencias importantes en relación con el tipo de matriz o del contenido de fibra FQ. Las fibras se sacan bastante limpias, sin signos de adhesión. Se ha comprobado mediante esta técnica que el relleno sí que influye en la microestructura del compuesto causando un aumento de las fallas en la matriz, lo que empeora la adhesión interfacial entre los componentes del compuesto. La Espectroscopia FTIR también corrobora estos resultados. Cuando se comparan los espectros de los compuestos con los espectros de la matriz pura y de la fibra FQ en ausencia de interacción interfacial, se observaron sólo pequeños cambios. Esto es indicativo de la presencia de interacciones débiles entre las matrices termoplásticas (PP, HDPE, EVA) y las plumas.

Bibliografía

- [1] Xuang.Wang and Yang. Peng “Comparative study of the structure and properties of wool treated by a chicken-feather keratin agent, plasma, and their combination *Journal of Applied Polymer Science* 119, (2011) 1627–1634.
- [2] J. Canavate, P. Pagés, J. Saurina, X. Colom, F. Carrasco “Determination of small interactions in polymer composites by means FTIR and DSC” *Polymer bulletin*. 44 (2000) 293-311.
- [3] J. Kim , C. A. Furtado , X. Liu , G. Chen, and P. C. Eklund “Raman and IR Spectroscopy of Chemically Processed Single-Walled Carbon Nanotubes” . *Journal of the American chemical society*, 127 (2005) 15437–15445
- [4] X. Colom, J. Cañavate, J. J Suñol, P. Pagés, J. Saurina, F. Carrasco “Natural and artificial aging of polypropylene-polyethylene copolymers” *Journal of Applied Polymer Sciences* 87 (2002) 1685-1699.
- [5] X. Colom, P. Pagés S. Pascual, F. Carrasco “Artificial aging of high density polyethylene by ultraviolet irradiation” *European Polymer Science* 37 (2001) 1457-1469.
- [6] Coates, J. “Interpretation of Infrared Spectra. A Practical Approach. R.A. Meyers (Ed.) John Wiley & Sons LTD, Chichester, 2000.

Capítulo 5.
***Materiales biocompuestos biodegradables
obtenidos con matriz de poli-ácido láctico (PLA)
cargados con Plumas***

5.1 Introducción

El presente capítulo plantea una propuesta de revalorización de residuos de plumas de pollo (FQ) para la preparación de materiales microcompuestos biodegradables preparados con una matriz de Poli-ácido láctico (PLA). Concretamente, se ha estudiado la influencia de la concentración de las plumas sobre las propiedades mecánicas, físicas, morfológicas, estructurales y de biodegradabilidad de los materiales compuestos PLA/FQ obtenidos. Para ello, el residuo de plumas, una vez lavado, desinfectado y triturado ha sido mezclado con la matriz de PLA para la preparación de placas de materiales compuestos (160 x 160 x 2 mm³) con diferente composición de plumas y en las condiciones de temperatura, tiempo y velocidad de mezclado y presión previamente establecidas.

Las propiedades de los materiales biodegradables PLA/FQ han sido comparadas con las propiedades de los materiales biocompuestos obtenidos utilizando matrices convencionales no biodegradables de Polietileno de Alta Densidad (HDPE) y Polipropileno (PP).

5.2 Metodología: Materiales y análisis

Los materiales, la metodología para la preparación de muestras y los análisis de las propiedades mecánicas, físicas, morfológicas y estructurales de los materiales compuestos HDPE/FQ y PP/FQ se han realizado según los procedimientos y condiciones descritos en el Capítulo 2.

A continuación se indican sólo los detalles específicos de algunas operaciones que se han efectuado con procedimientos modificados o alternativos a los descritos en el capítulo 4. Concretamente estos nuevos procedimientos hacen referencia a la etapa de trituración de las plumas y a la metodología empleada para la caracterización de la biodegradabilidad de los materiales biocompuestos con matriz de poli-ácido láctico (PLA). En síntesis, se ha aportado información sobre las siguientes tareas:

- Materiales: PLA (propiedades) y plumas (Triturado y distribución de tamaños).
- Preparación del material compuesto.
- Análisis de biodegradabilidad de los materiales compuestos PLA/FQ.

5.2.1 Materiales

Las matrices termoplásticas utilizadas, suministradas por Repsol YPF (España) y disponibles comercialmente, fueron: Polietileno de Alta Densidad (HDPE, ALCUDIA® 4810-B), Polipropileno (PP, Isplen® 099 K2M) y poliácido láctico (PLA, PLE 5, VELOX GmbH, Hamburg, Germany).

- El residuo queratínico de plumas de pollo fue suministrado por un gestor de residuos autorizado de Cataluña (España). Las plumas de pollo fueron pretratadas para su limpieza, desinfección y estabilización. Primero, las plumas se lavaron a temperatura ambiente utilizando una solución acuosa con el 0,7% v/v de un tensioactivo catiónico (Tetranyl BC-80, Kao Corporation S.A., España). Después del lavado, las plumas se aclararon con agua destilada en un filtro y se secaron en una estufa a 60 °C hasta masa constante. Finalmente, las plumas se almacenaron en un desecador a temperatura ambiente. Las plumas así pretratadas presentan una longitud variable en un amplio rango que varía entre $2,5 \pm 0,7$ mm y $13,4 \pm 1,7$ mm, lo que *a priori* podría limitar las propiedades finales de los materiales compuestos que se quieren fabricar. Por este motivo las plumas se trocearon en un molino centrífugo (Moulinex 1000 W, Francia) hasta que el tamaño de partícula fue menor o igual a 50 mm. La longitud de las fibras y la distribución de tamaños en porcentaje en masa fue (Figura 5.1): $45,8 \pm 7,7$ mm (25,2%).

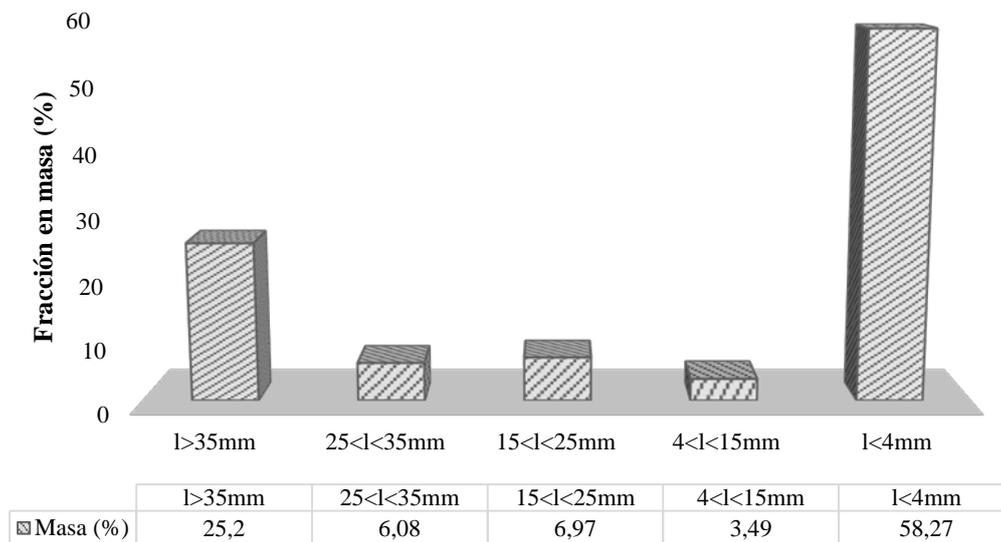


Figura 5.1. Distribución de tamaños de las plumas trituradas expresado como porcentaje en masa (*l* representa el valor de la longitud de los trozos de plumas medidos en la dirección de mayor longitud)

Los resultados de la Figura 5.1 muestran que un 60% de la masa de las plumas trituradas presentan tamaños inferiores a 4 mm. En este sentido, tal y como se indicó en el capítulo 4, tamaños de partícula inferiores a 1 mm no tienen un efecto significativo en las propiedades mecánicas del material compuesto. Con objeto de evaluar el efecto de trabajar con tamaños de partícula superiores a 1 mm, se compararon las propiedades mecánicas de materiales compuestos obtenidos con plumas trituradas, según el procedimiento descrito anteriormente, con los obtenidos utilizando las fracciones de tamaño especificadas en el capítulo 4 (Figuras 5.2 – 5.5).

Los resultados indican que al trabajar con fracciones totales de pluma triturada de tamaño superior a 1 mm no afecta de forma significativa a las propiedades mecánicas ni a la densidad (Figura 5.6) de los materiales compuestos obtenidos.

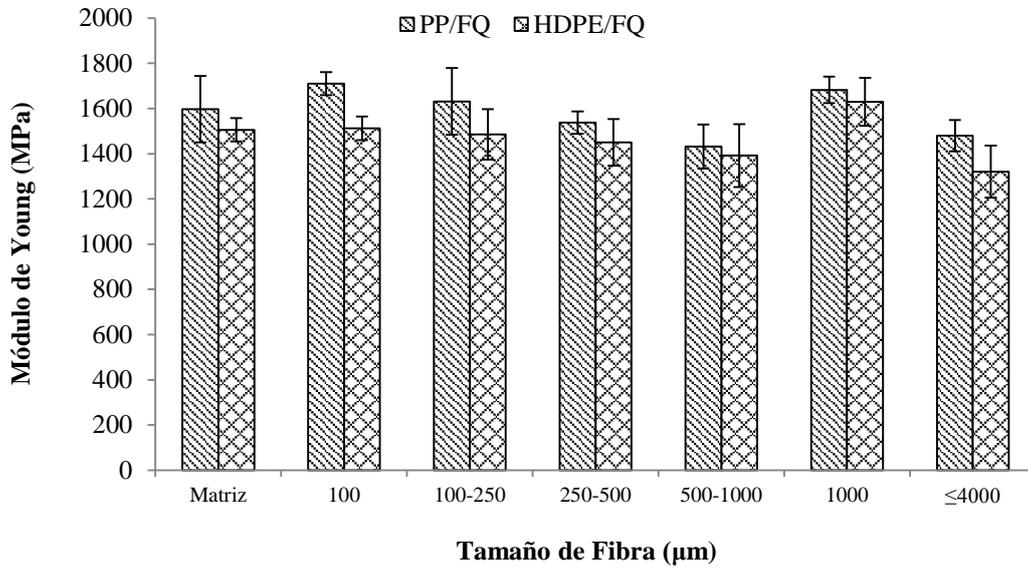


Figura 5.2. Módulo de Young de los materiales compuestos PP/FQ, HDPE/FQ cargados con fracciones de diferente tamaño de residuo de pluma pretratado y de las correspondientes matrices puras.

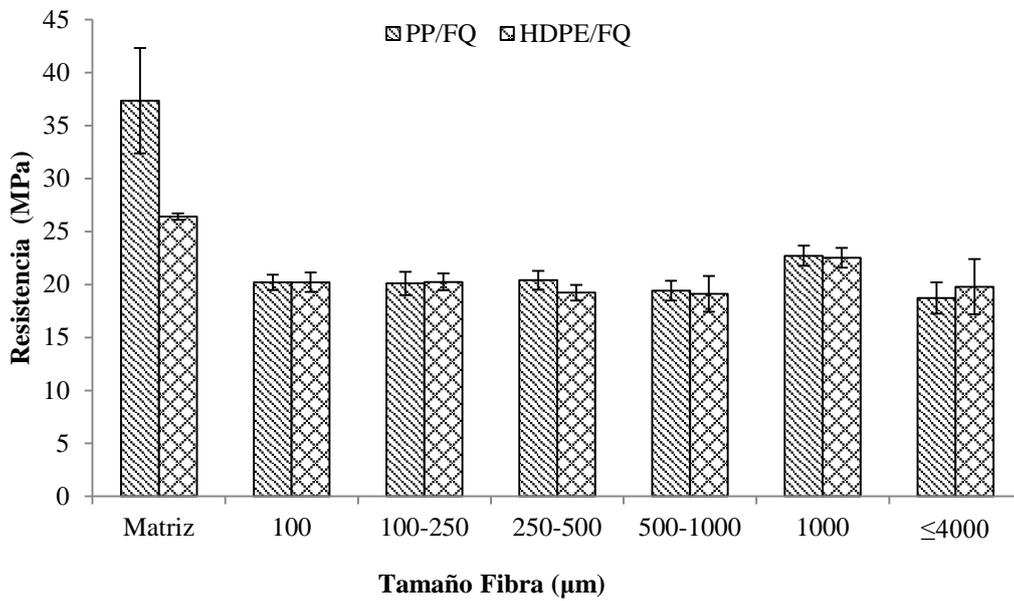


Figura 5.3. Resistencia a la tracción de los materiales compuestos PP/FQ, HDPE/FQ cargados con fracciones de diferente tamaño de residuo de pluma pretratado y de las correspondientes matrices puras.

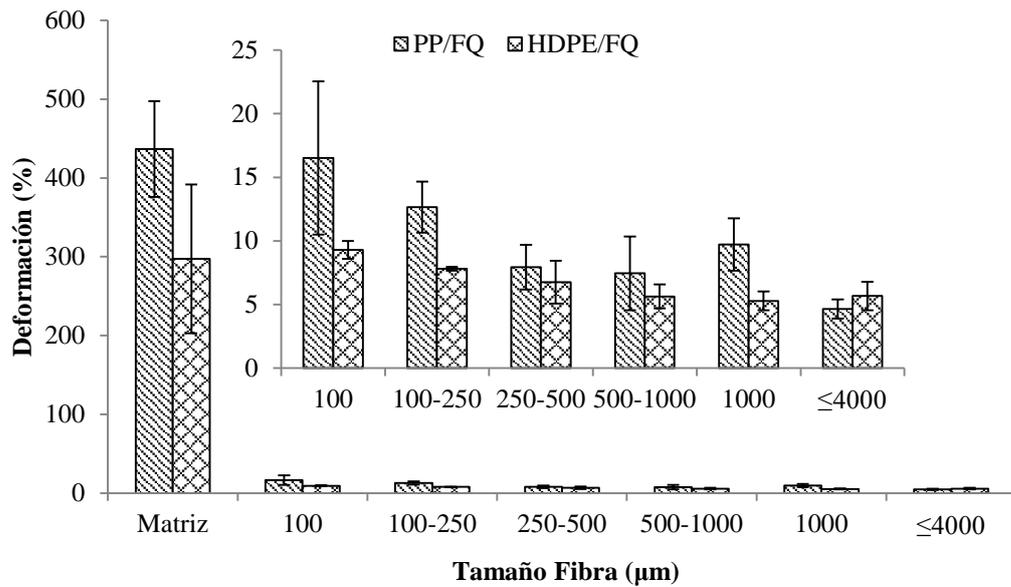


Figura 5.4. Deformación de los materiales compuestos PP/FQ, HDPE/FQ cargados con fracciones de diferente tamaño de residuo de pluma pretratado y de las correspondientes matrices puras.

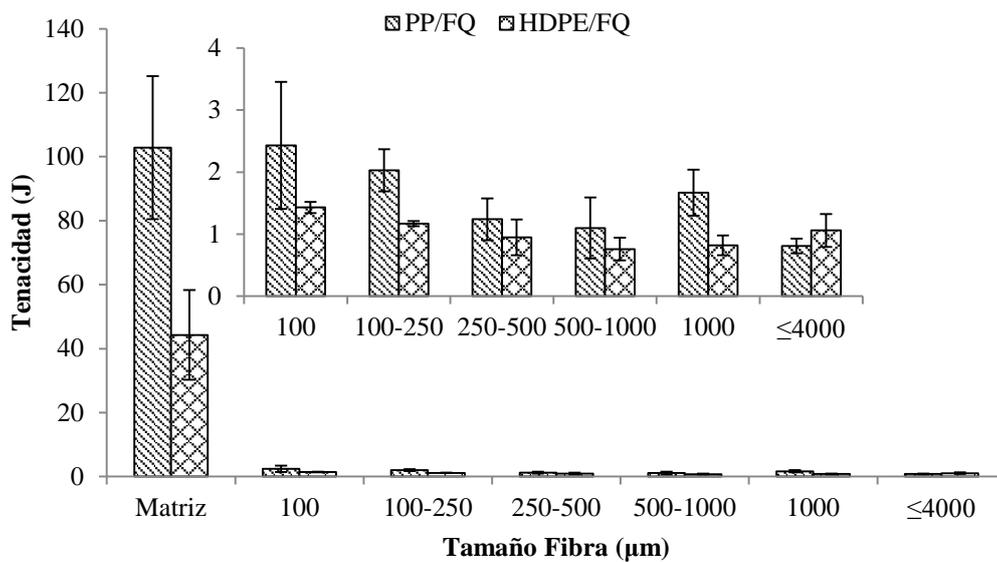


Figura 5.5. Tenacidad de los materiales compuestos PP/FQ, HDPE/FQ cargados con fracciones de diferente tamaño de residuo de pluma pretratado y de las correspondientes matrices puras.

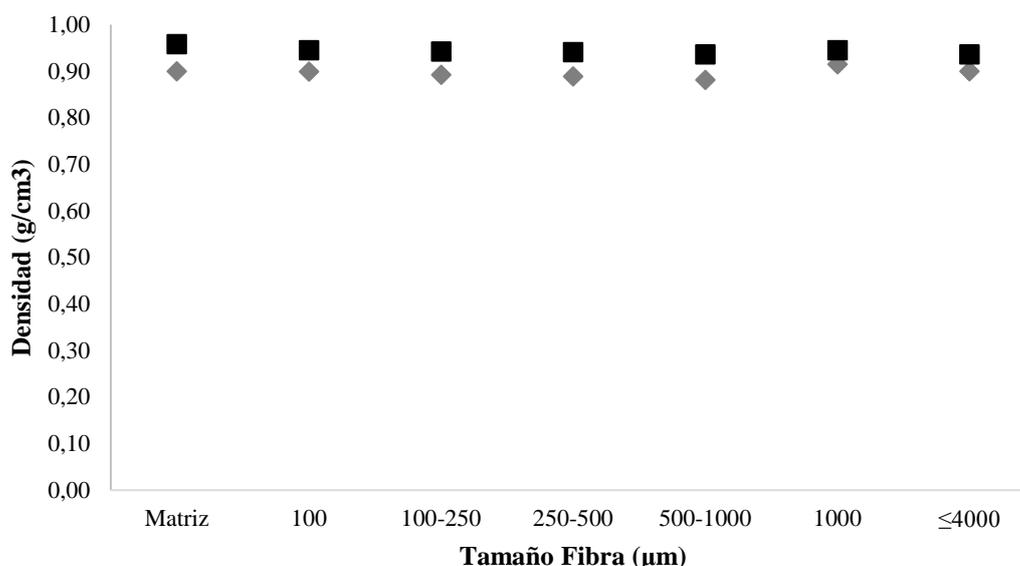


Figura 5.6. Densidad de los materiales compuestos PP/FQ, HDPE/FQ cargados con fracciones de diferente tamaño de residuo de pluma pretratado y de las correspondientes matrices puras.

A la vista de los resultados, puede concluirse que un proceso de trituración más económico permite obtener composites con propiedades similares a los obtenidos con procesos de trituración y tamizado más selectivos. Por lo tanto, se optó por la fabricación de materiales con el total de la masa triturada y con una distribución de tamaño de partícula como la mostrada en la Figura 5.1.

5.2.2 Preparación del material compuesto.

Los materiales compuestos fueron obtenidos mediante el mezclado de las diferentes fracciones de partículas de plumas pretratadas, previamente acondicionadas mediante secado en una estufa durante 4 h a 105 °C, con las distintas matrices de HDPE, PP y PLA. El mezclado se ha realizado utilizando una mezcladora Brabender (Brabender® mod. W50EHTPL, GmbH & Co. KG, Alemania) en condiciones óptimas preestablecidas [1]: temperatura de 160 °C, 170 °C y 180 °C para el HDPE, el PP y el PLA, respectivamente, tiempo de mezclado de 5 min y velocidad de los rodillos del cabezal de mezclado de 50 rpm. Posteriormente, la mezcla de componentes se consolidó por compresión en una prensa de placas calientes (Collin Mod. P 200E, Dr. Collin GmbH, Alemania) durante 5 minutos, a una presión de 100 kN y a las respectivas temperaturas de trabajo óptimas indicadas anteriormente, obteniéndose placas de material compuesto de 160 x 160 x 3 mm³. Se prepararon mezclas de cada una de las matrices para siete composiciones diferentes: 5, 10, 15, 20, 25 y 30 % en volumen de plumas. En todos los casos se preparó una placa de referencia con las matrices poliméricas puras de HDPE, PP y PLA.

5.2.3 Biodegradación en tierra

El método experimental seguido para la determinación de la biodegradabilidad se basa en el método "Soil Burial Test" que se utilizó en varios trabajos [2-3]. Para llevar a cabo este ensayo es necesario disponer de un recipiente en el que se pueda controlar la temperatura y la humedad para que se mantengan constantes o sin oscilaciones importantes. Se comprueba la temperatura mediante un termómetro y la humedad de la tierra mediante análisis de muestras de tierra. El porcentaje de humedad del suelo se calcula según la ecuación (Ec.5.1) :Si se realizan dos pesadas, una al mismo momento de la toma de la muestra y la otra posteriormente se hayan aplicado las condiciones de masa constante, definidas a 105°C durante 24h, podemos calcular

$$H = \left(\frac{m_h - m_s}{m_s} \right) \times 100 \quad \text{Ec 5.1.}$$

H: humedad (%)

m_h, m_s: Masa en (g) de la tierra húmeda y seca, respectivamente.

La humedad y la temperatura del suelo se miden semanalmente y se corrige mojando la tierra de la jardinera en caso de notar una variación significativa de la humedad respecto a otras medidas anteriores, a fin de mantenerla constante.

Este estudio se determinará mediante enterramiento de las muestras de dimensiones 25,4·12,7·3mm³ en abono orgánico (suelo Recebo Green 2000 (Burés S.A., Spain) en condiciones de temperatura 25±2°C y humedad 40±4% (w/w) preestablecida. La figura 2.36) muestra el recipiente donde se enterraron las probetas. Las muestras se entierran a una profundidad de 10cm y transcurridos 60 días y después de la prueba, se lavaron con agua destilada y se secaron a 105 °C en una estufa durante 24 h y después se mantuvo en un desecador. La masa de cada muestra se registró antes y después de la prueba. Cinco muestras fueron medidas para cada concentración y se calculó la media y desviación estándar. El porcentaje la pérdida de la masa LM se calculó utilizando La ecuación siguiente.

$$LM = \left(\frac{m_{Si} - m_s}{m_{Si}} \right) \times 100 \quad \text{Ec.2.13}$$

Dónde: **LM** representa la pérdida de masa (%), **m_{si}, m_s:** Masa de la muestra antes y después del ensayo de degradación (g), respectivamente.

5.3 Resultados y Discusiones

5.3.1 Resultados mecánicos

Los resultados de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos PP/FQ, HDPE/FQ y PLA/FQ fabricados con diferente contenido en plumas (5, 10, 15, 20, 25, 30 y 35% v/v), determinadas mediante el ensayo de tracción-deformación, se muestran en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Resultados de los ensayos mecánicos de PP/FQ, HDPE/FQ y PLA/FQ.

	<i>Tamaño de FQ</i>	<i>Módulo de Young (MPa)</i>	<i>Resistencia a tracción (MPa)</i>	<i>Elongación a la rotura (%)</i>	<i>Tenacidad (J)</i>
PP/FQ	5	1487,01±31,35	22,27±0,97	9,35±3,76	2,17±0,67
	10	1586,67±48,09	23,21±1,58	6,41±1,01	1,42±0,28
	15	1470,85±52,21	21,05±1,09	6,71±1,31	1,53±0,37
	20	1480,36±69,87	18,72±1,41	4,83±0,75	0,81±0,12
	25	1529,68±77,75	22,28±3,41	5,72±1,07	1,27±0,21
	30	1543,31±67,81	19,92±3,16	4,95±0,85	1,07±0,17
	35	1365,54±87,12	18,62±1,16	4,65±0,72	0,91±0,20
	PP	1596,71±146,95	37,34±4,97	436,62±60,73	102,79±22,36
HDPE/FQ	5	1130,09±57,09	19,95±1,67	8,32±1,21	1,51±0,36
	10	1036,98±64,32	17,85±1,04	5,78±0,91	0,99±0,17
	15	1258,80±58,12	18,42±0,79	5,27±0,79	0,83±0,08
	20	1320,33±115,19	19,79±2,61	5,67±1,11	1,06±0,26
	25	1271,35±198,10	16,29±1,99	5,32±0,75	0,70±0,16
	30	1211,61±153,45	16,81±2,79	4,78±0,63	0,64±0,11
	35	1085,60±57,13	15,21±1,70	4,86±0,77	0,62±0,17
	HDPE	1505,76±51,76	26,41±0,31	297,17±94,45	44,29±14,05
PLA/FQ	5	3017,72±69,20	38,67±2,93	1,70±0,18	0,43±0,10
	10	3180,34±102,92	39,29±1,66	1,81±0,19	0,47±0,09
	15	2882,41±56,94	33,27±0,76	1,84±0,17	0,46±0,05
	20	2894,63±59,01	28,45±1,14	1,36±0,13	0,26±0,05
	25	2504,22±290,27	25,70±5,34	1,46±0,18	0,28±0,09
	30	2588,27±128,99	28,00±1,38	2,19±0,11	0,52±0,06
	35	2737,78±176,56	27,10±2,36	1,93±0,22	0,42±0,07
		EVA	2929,86±60,64	44,56±10,46	1,76±0,36

El estudio comparativo de las propiedades mecánicas más importantes que caracterizan las diferentes muestras de los compuestos de PP/FQ, HDPE/FQ y PLA/FQ demuestran que todas las propiedades mecánicas de las muestras de PP y HDPE reforzadas con fibra corta son similares a las reforzadas con partículas de 1mm, a excepción del módulo de Young que se queda estable aun que le añadimos la fibra.

El Módulo de Young de los compuestos aumenta ligeramente a bajos contenidos de fibra FQ y se nivela a una concentración de aproximadamente 10% (Figura 5.7). Este ligero incremento observado para bajas concentraciones ha sido también reportado por otros investigadores [4] y es una indicación de alguna interacción entre la fibra FQ y la matriz. Para concentraciones superiores al 10%, el módulo se mantuvo estable en los casos de HDPE y PP, mientras que los compuestos FQ-PLA experimentaron un descenso. Además, los módulos más altos se obtuvieron para los compuestos PLA/FQ con valores alrededor de 3000 MPa. Sin embargo, los cambios en los módulos no son sustancialmente altos en comparación con el módulo de la matriz pura, lo cual es indicativo del efecto marginal de la adición de la fibra en la modificación de la rigidez de los compuestos.

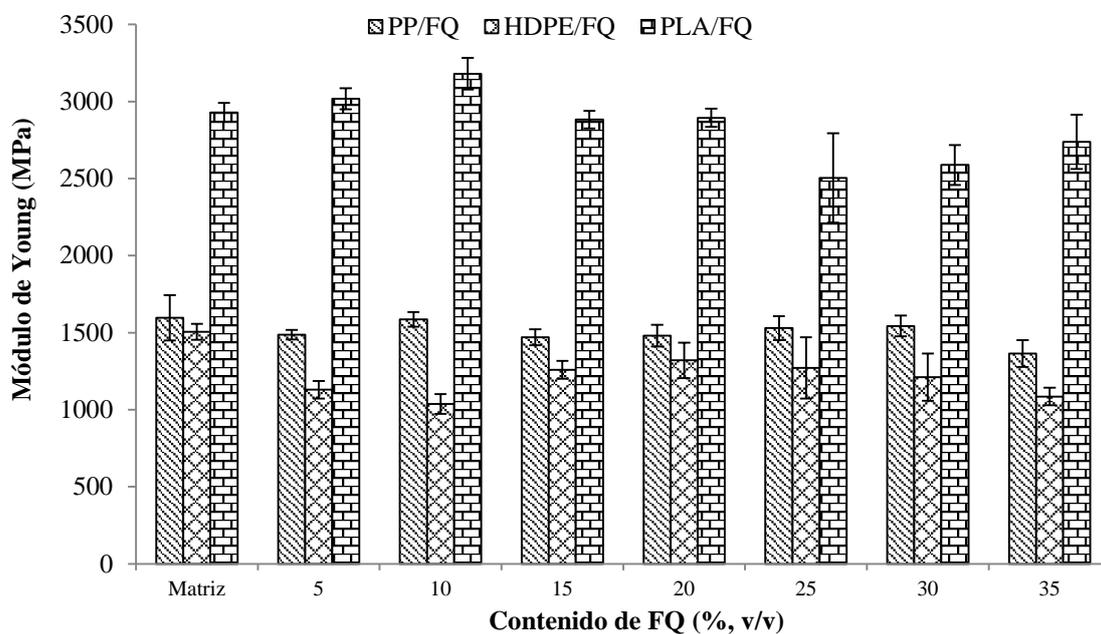


Figura 5.7: Módulo de Young de PP/FQ, HDPE/FQ y PLA/FQ cargados con diferentes fracciones de residuo de pluma pretratado y de las correspondientes matrices puras.

La Figura 5.8 muestra la resistencia a la tracción de los materiales compuestos en función del contenido de fibra FQ en la matriz. Se observa que la resistencia disminuye para los tres tipos de matrices cuando se añade un 5% en volumen (v/v) de la fibra FQ (28% para el PP, 20% para el HDPE y PLA). La disminución es menor en el caso de HDPE y más progresiva en el caso de PLA. Esta disminución en la resistencia a la tracción cuando se añade la fibra (FQ) corrobora los estudios anteriores, lo que demuestra que las fibras de queratina procedentes de las plumas de pollo reducen la tensión por tracción a la rotura debido a la falta de interacción fibra/Matriz [5]. La Figura 5.8 muestra que para todas las concentraciones, los compuestos de la matriz de HDPE han tenido valores de resistencia menores que para el PP y PLA, debido a la resistencia a la tracción de la matriz de HDPE pura inferior en comparación con la de

PLA y PP. En contraste, los materiales compuestos con una concentración de la fibra FQ entre 10 y 35% mostraron un descenso apenas perceptible en la resistencia a la tracción hasta alcanzar un valor estable a alto contenido de FQ.

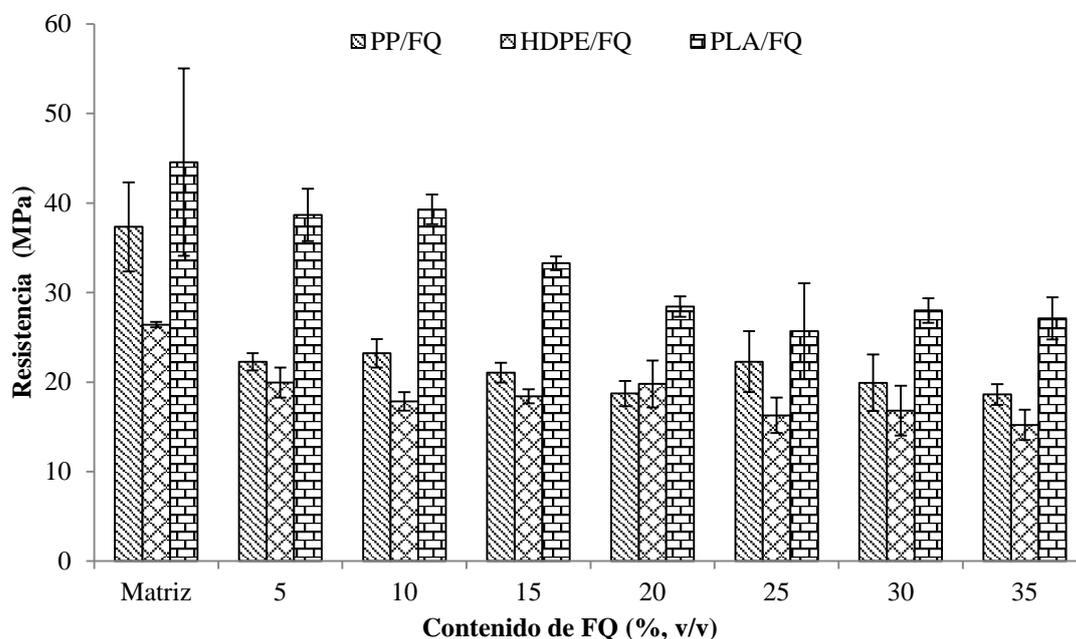


Figura 5.8. Resistencia a tracción PP/FQ, HDPE/FQ y PLA/FQ cargados con diferentes fracciones de residuo de pluma pretratado y de las correspondientes matrices puras.

Las figura 5.9 y 5.10 presentan los resultados de la deformación a la rotura y la tenacidad de los compuestos donde se puede observar que con tan sólo el 5% de FQ se provoca un drástico decremento en la deformación a rotura (de 470% a 9% en el PP/FQ y de 600% a 7,5% en HDPE/FQ) y la tenacidad (de 132 J a 2 J en PP/FQ y de 117 J a 1,5 J en los HDPE/FQ) para las matrices de PP y HDPE. Por el contrario, para los compuestos PLA/FQ la deformación a la rotura se mantiene estable, con valores alrededor del alargamiento de rotura del PLA puro, confirmando la tendencia observada para la resistencia. Cuando se aumenta la cantidad de FQ de 10 a 35%, los valores de la deformación a la rotura y la tenacidad de los compuestos de PP/FQ y HDPE/FQ permanecen aproximadamente estable. Lo mismo se ha observado para los compuestos de PLA/FQ. Estos cambios en la deformación vienen provocados por los mismos factores originados por los defectos macro y microestructurales que las fibras queratínicas provocan dentro de la propia estructura de la matriz polimérica, donde la dispersión y la adhesión de los componentes matriz/fibra es baja, favoreciendo la pérdida de elasticidad e incrementando la fragilidad y potenciando el decremento de la deformación para los compuestos de las matrices polifínicas de PP y HDPE. Esta disminución de la deformación y de la tenacidad no se observa para los compuestos de PLA/FQ debido que la matriz de PLA es muy frágil y la presencia de las plumas no afecta las propiedades de la deformación y energía la rotura.

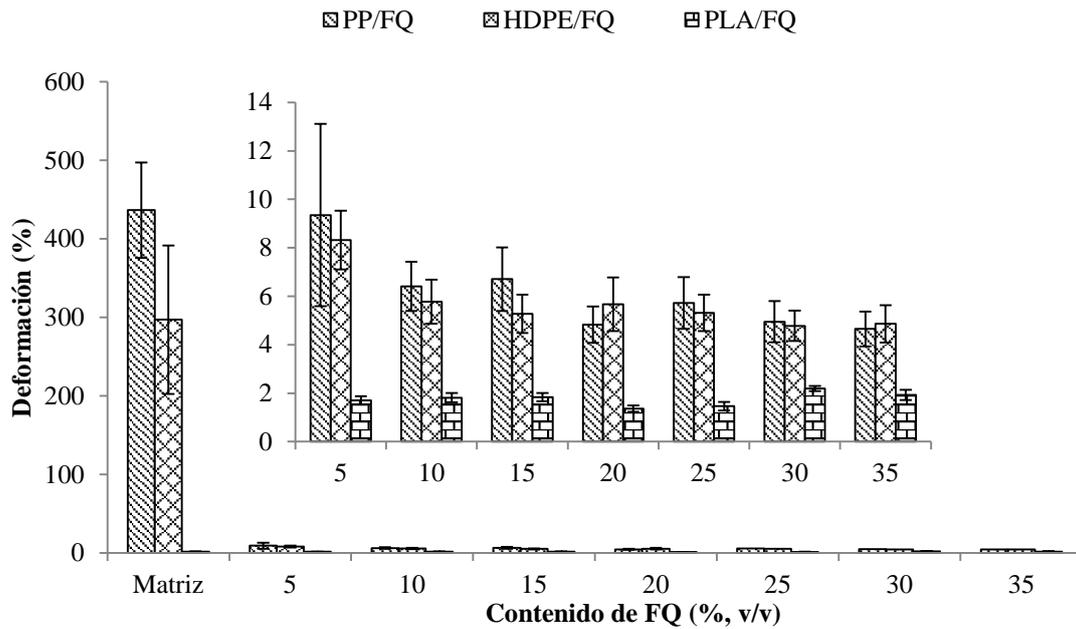


Figura 5.9. Deformación a rotura PP/FQ, HDPE/FQ y PLA/FQ cargados con diferentes fracciones de residuo de pluma pretratado y de las correspondientes matrices puras.

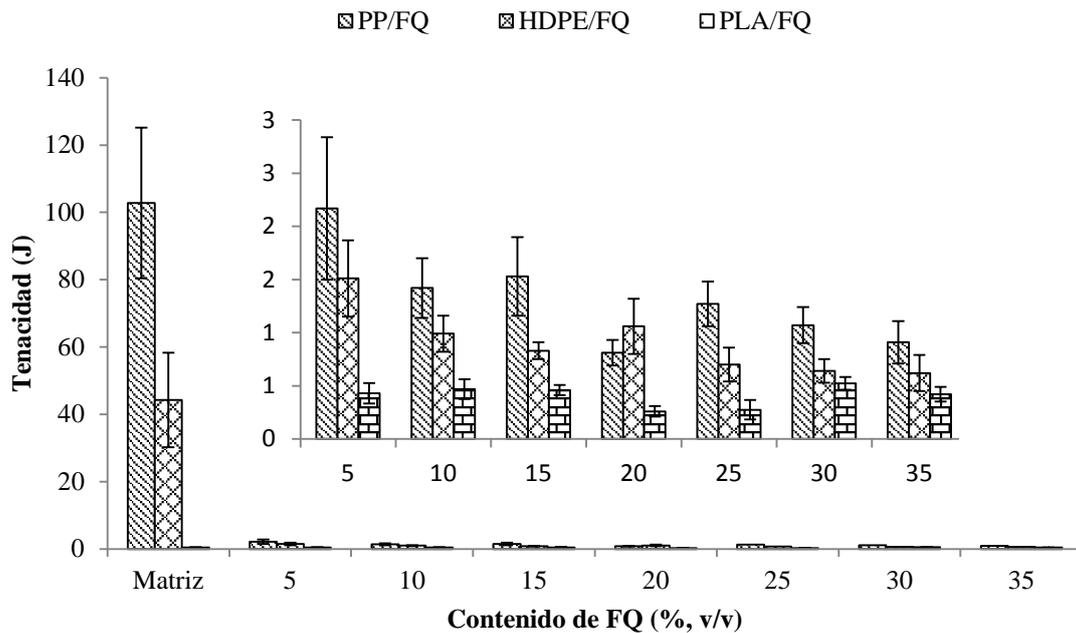


Figura 5.10. Energía a rotura PP/FQ, HDPE/FQ y PLA/FQ cargados con diferentes fracciones de residuo de pluma pretratado y de las correspondientes matrices puras.

Las propiedades de tracción inferiores a altas concentraciones de fibra FQ también se ha informado anteriormente [6] y está justificada por la falta de matriz suficiente para unir las plumas

5.3.2 Resultados físicos

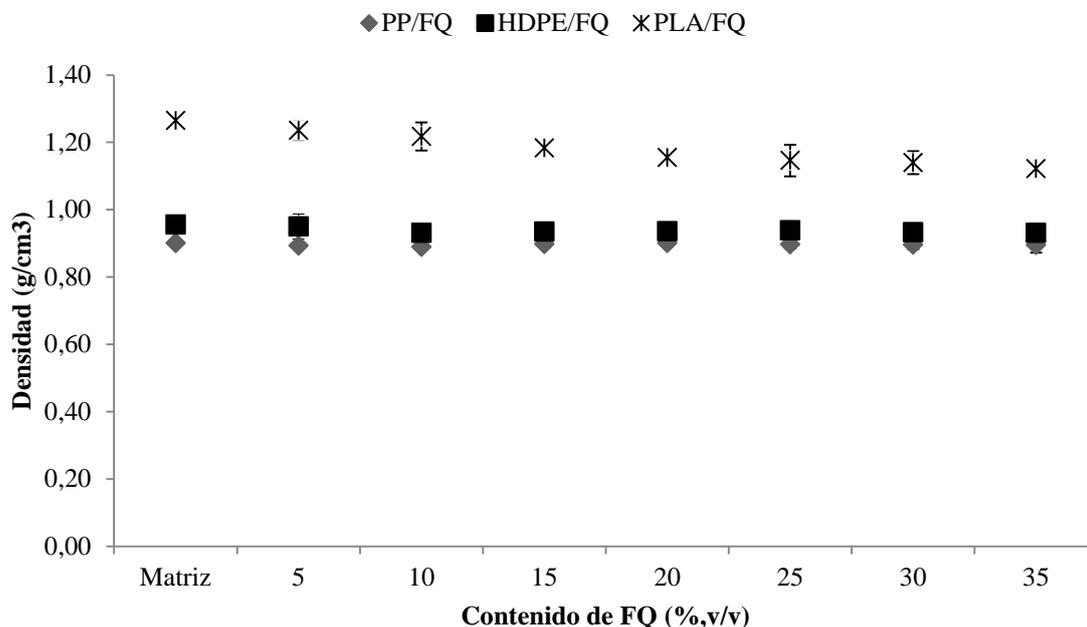


Figura 5.11. Densidad PP/FQ, HDPE/FQ y PLA/FQ cargados con diferentes fracciones de residuo de pluma pretratado y de las correspondientes matrices puras.

Los resultados relacionados con la densidad de los materiales compuestos de las matrices de PP, HDPE y PLA se representan gráficamente en la Figura 5.11 que tienen unos valores de 1 g/cm^3 aproximadamente. El valor de la densidad es muy similar a la densidad de las matrices puras, ya que la densidad de las fibras FQ ($0,89 \text{ g/cm}^3$) es similar a la de las matrices termoplásticas de PP y HDPE. En el caso de compuestos a base de PLA, hay una ligera reducción en la densidad cuando se aumenta el contenido de FQ, poniendo de relieve las ventajas de utilizar la fibra queratínica FQ para la preparación de materiales compuestos ligeros como se comprobó en otros estudios [7].

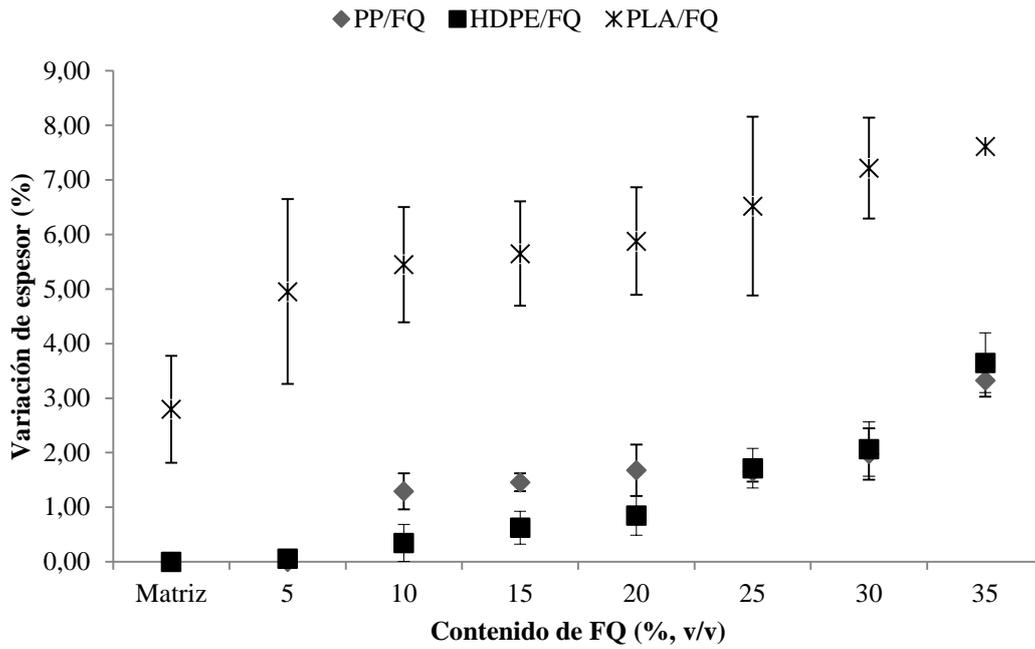


Figura 5.12. Variación de espesor de PP/FQ, HDPE/FQ y PLA/FQ cargados con diferentes fracciones de residuo de pluma pretratado y de las correspondientes matrices puras.

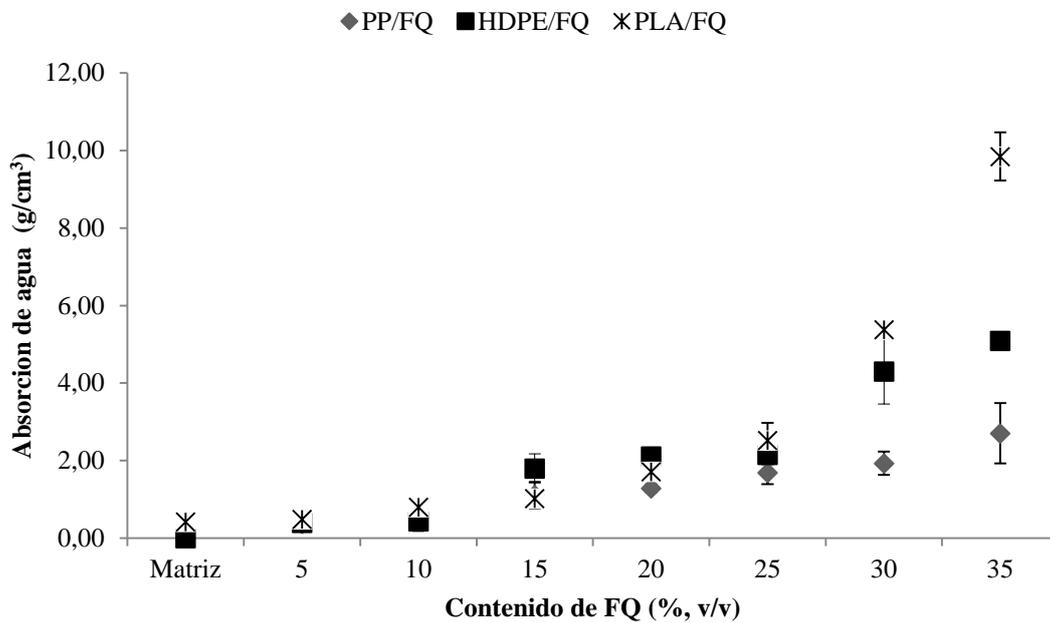


Figura 5.13. Absorción de agua de PP/FQ, HDPE/FQ y PLA/FQ cargados con diferentes fracciones de residuo de pluma pretratado y de las correspondientes matrices puras.

Como comentamos anteriormente, el uso de las fibra queratínicas FQ para preparar materiales compuestos podrían tener una influencia significativa sobre la estabilidad dimensional del material. Como la pluma FQ es de naturaleza hidrófila, capaz de absorber agua, el tratamiento con agua produjo cambios en la masa y espesor de las muestras.

Se observó que todas las probetas de materiales compuestos preparadas incorporando plumas muestran una mayor absorción de agua comparadas con las probetas de referencia (100% PLA, PP y HDPE). Además, se observó un incremento lineal del porcentaje de absorción de agua a medida que se incrementó el contenido de plumas en los materiales compuestos desde el 5% (absorción de agua del $0,45\pm 0,11\%$, $0,37\pm 0,19\%$ y $0,39\pm 0,14\%$ para los materiales compuestos de base de PLA, PP y de HDPE, respectivamente) hasta el 35 % v/v (absorción de agua del $10\pm 0,21\%$, $2,70\pm 0,78\%$ y $5,09\pm 0,14\%$ para los materiales compuestos de base de PLA, PP y de HDPE, respectivamente), corroborándose así el efecto de la naturaleza hidrófila de las fibras FQ.

Además, como resultado de la absorción de agua se observó también un aumento en el espesor, cuyos valores aumentaron en proporción al contenido de las fibras de FQ (Figura 5.12). El grosor aumentó un $8\pm 0,56\%$ para PLA y el $4\pm 0,36\%$ para el PP y HDPE composites con un 35 % de las fibras FQ. En el caso de la matriz de PLA el cambio en el espesor se duplicó debido a la naturaleza hidrófila de esta matriz. A partir de estos resultados, se concluyó que la adición de la fibra promueve la absorción de agua, y por lo tanto empeora la estabilidad dimensional de los compuestos.

5.3.3 Resultados de la biodegradabilidad.

Para poder comparar los resultados de la biodegradabilidad es importante que la humedad y la temperatura se mantienen relativamente constantes durante el periodo que dura el ensayo. Por este motivo, se registraron la temperatura y la humedad durante el tiempo de ensayo (Figura 5.14) corroborándose la constancia de dichas variables.

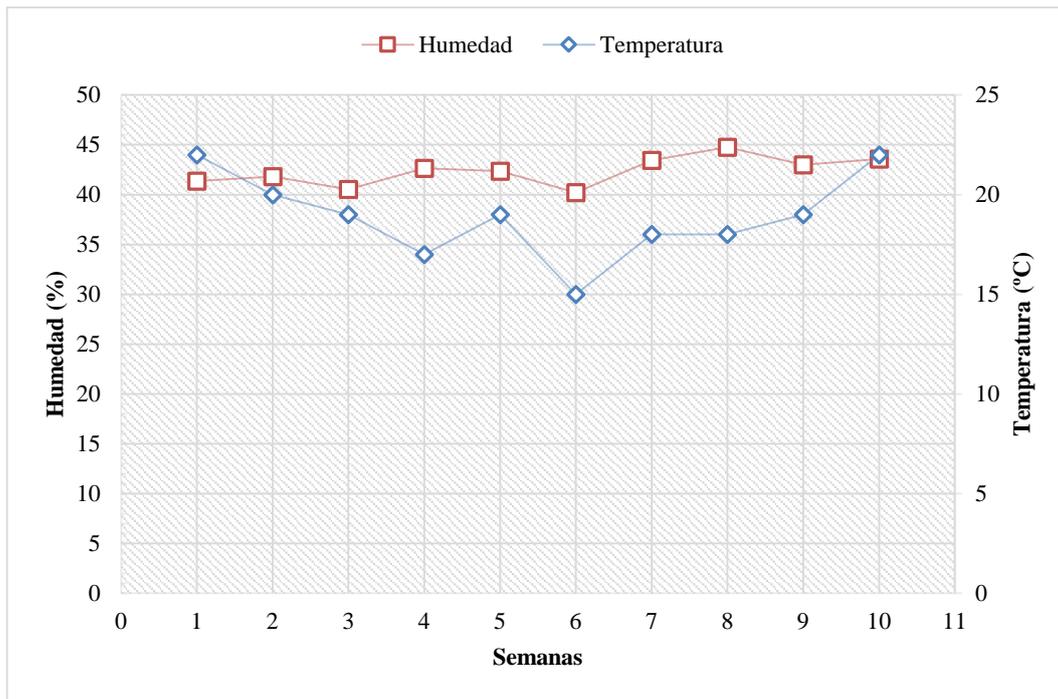


Figura 5.14. Humedad y temperatura de suelo durante periodo del ensayo de degradación de los compuestos de PP/FQ, HDPE/FQ y PLA/FQ

Se ensayaron cinco probetas con diferente concentración de fibras para cada uno de los compuestos. Para ello las muestras de PP/FQ, HDPE/FQ y PLA/FQ se enterraron a una profundidad de 10 cm junto con un probeta de referencia de material puro. La contribución de la fibra de queratina FQ en relación con la biodegradabilidad de los materiales compuestos se controló por determinación de la pérdida de masa de una muestra de material compuesto después de proceso de degradación en el suelo. Los resultados obtenidos de la biodegradabilidad de los compuestos de PP/FQ, HDPE/FQ y PLA/FQ en función del contenido de fibra se muestran en la Figura 5.15.

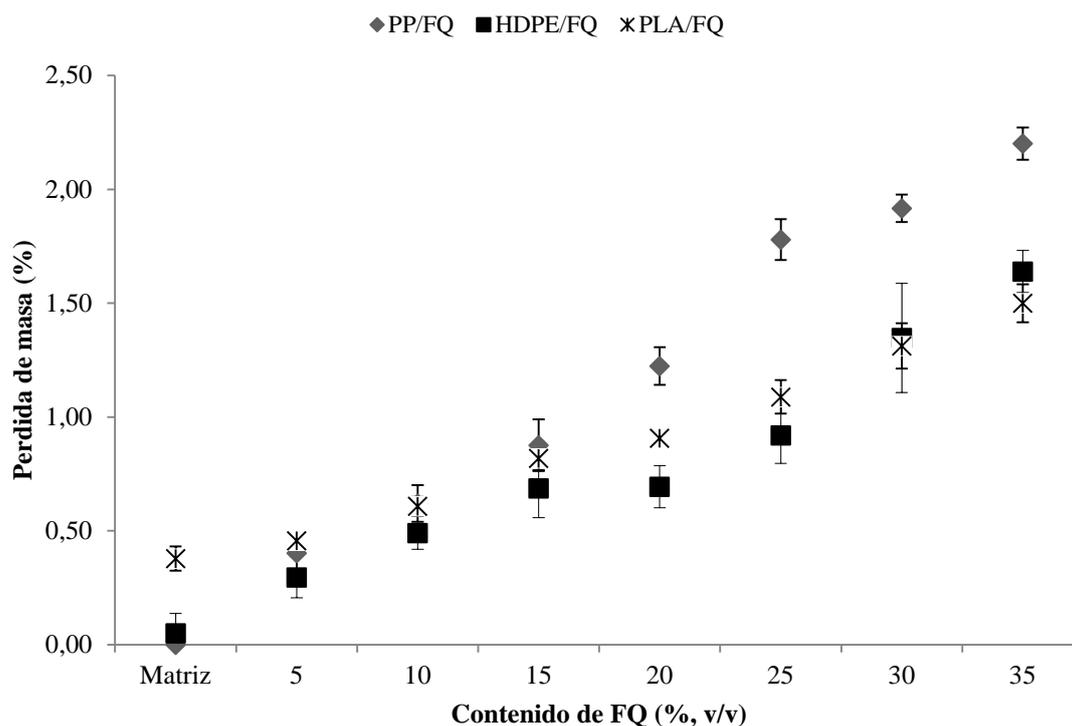


Figura 5.15. Biodegradabilidad de PP/FQ, HDPE/FQ y PLA/FQ cargados con diferentes fracciones de residuo de pluma pretratado y de las correspondientes matrices puras.

La figura 5.15 presenta los resultados obtenidos de la biodegradación de los tres tipos de materiales compuestos en función de contenido de fibra FQ. La biodegradación se incrementó cuando se aumenta el contenido de la fibra de queratina FQ, alcanzando una pérdida de masa de $1,5 \pm 0,02\%$ para los compuestos de HDPE/FQ y PLA/FQ y del $2 \pm 0,03\%$ para los compuestos de PP/FQ. Aunque la biodegradabilidad de la pluma pretratada es alta ($28,6 \pm 0,019\%$), la pérdida de masa durante 10 semanas de los materiales compuestos es sólo del 2%, probablemente porque el proceso de biodegradación se controla y se inhibe principalmente por la presencia de la capa superficial de la matriz que cubre la fibra FQ. Como se puede ver en la Figura 5.15, la biodegradabilidad de los materiales compuestos es ligeramente superior a la biodegradabilidad de las matrices puras y está muy lejos del valor de biodegradabilidad de las plumas, corroborando la presencia de este efecto inhibitorio superficial. Además, el tiempo de funcionamiento de 10 semanas seleccionadas para el ensayo parece no suficiente para producir diferencias más elevadas entre los componentes de diferentes contenidos FQ. El efecto provocado por la adición de plumasa la matriz de PLA probablemente sería más intenso durante períodos de tiempo más largos.

5.3.4 Resultados Morfológicos

Las Figuras 5.16, 5.17 y 5.18 muestran una selección de microfotografías SEM de la superficie de fractura de las probetas del ensayo esfuerzo-deformación correspondientes a los materiales HDPE/FQ, PP/FQ y PLA/FQ.

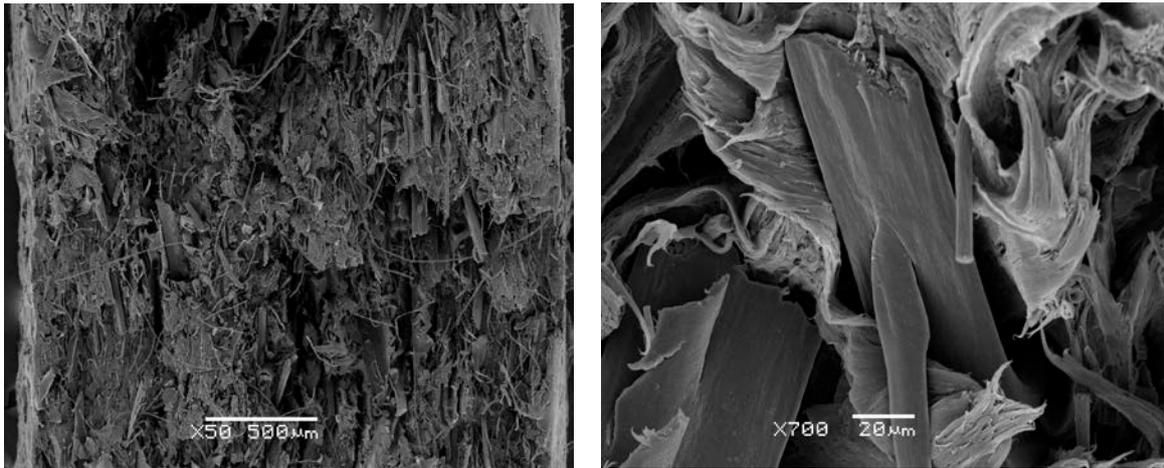


Figura 5.16. Microfotografías SEM de la superficie de fractura de las probetas de PP/FQ.

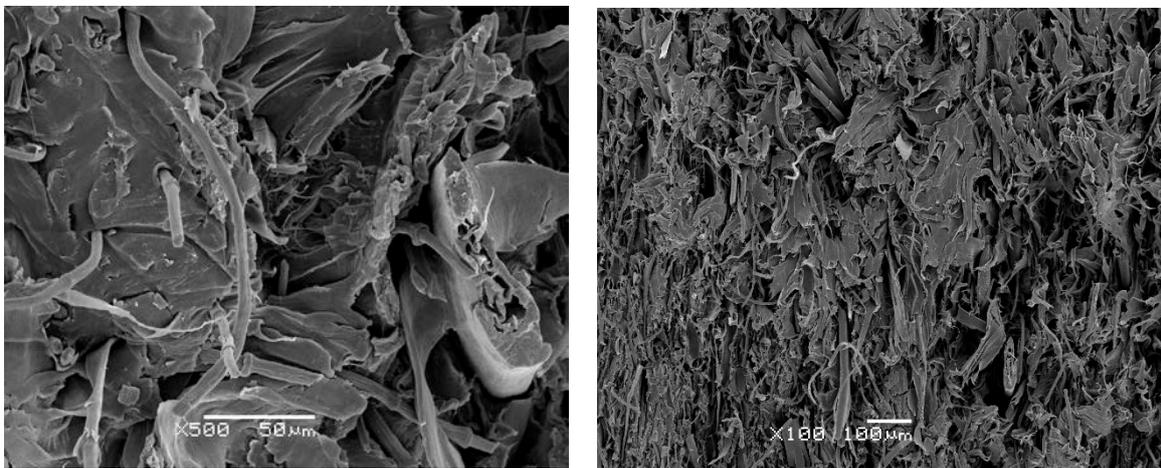


Figura 5.17. Microfotografías SEM de la superficie de fractura de las probetas de HDPE/FQ.

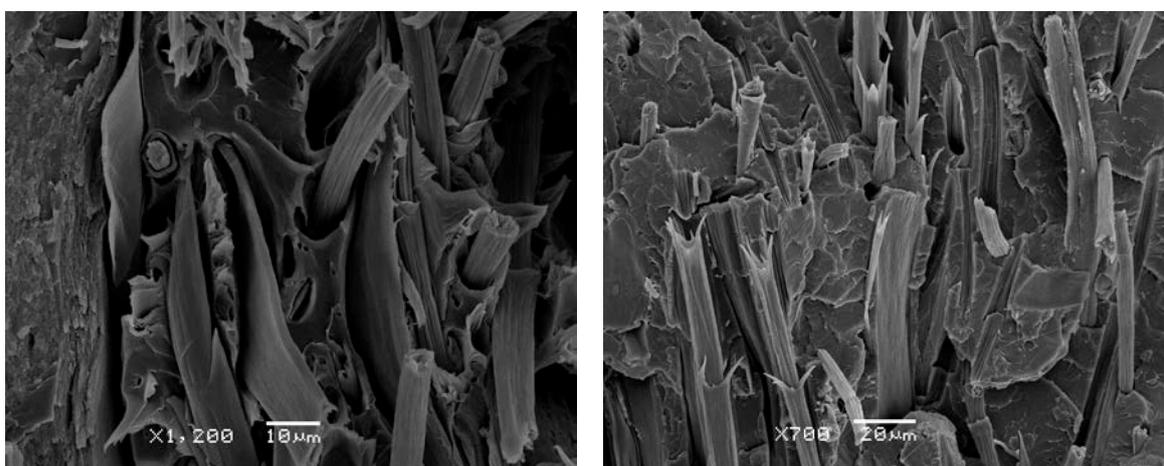


Figura 5.18. Microfotografías SEM de la superficie de fractura de las probetas de PLA/FQ.

Las microfotografías SEM de las secciones de fractura del material compuesto (Figura 5.16-5.18) demuestran una heterogeneidad pronunciada de la distribución de tamaños, orientación y morfología de las plumas en el interior de la matriz, y revelan una pobre compatibilidad entre la matriz y las fibras debido a sus diferencias en naturaleza. Asimismo se observan un número significativo de huecos generados como consecuencia de la extracción de fibras de la matriz durante la fractura a tracción. El tamaño de partícula es un parámetro que afecta de forma significativa a la interacción entre componentes [8]. Por lo tanto al aumentar el tamaño de partícula se promueve también la formación grietas críticas y fallas de mayor consideración.

Las microfotografías indican que hay una mala adhesión interfacial entre ambos componentes. Consecuentemente, cuando se fractura el compuesto, las plumas aparecen limpias y son de fácil extracción, por lo que queda claro que la fractura se produce a través de la interfase de la matriz y no fracturando el propio refuerzo como sería óptimo

5.3.5 Resultados Estructurales mediante FTIR

La Espectroscopia infrarroja fue utilizada para estudiar posibles interacciones y medir los cambios microestructurales entre la matriz de PLA y la fibra de queratina FQ. Se han preparado las muestras de las distintas probetas de PLA/FQ, y se ha realizado el estudio de FT-ir, mediante la cual se han podido valorar los cambios estructurales de cada uno de los componentes así como las reacciones que convierten al hacer la mezcla. Igual que el estudio anterior se ha comenzado por hacer el estudio de FTIR de los compuestos de PLA/FQ caracterizando cada uno de los espectros particulares de la matriz pura y de la fibra de queratina para poderlos comparar posteriormente con el espectro del compuesto.

Tabla 5.2. Tabla de frecuencias características de espectro de infrarrojo del compuesto PLA/FQ

<i>Frecuencia (cm⁻¹)</i>	<i>Asignación</i>
3399	<i>OH del agua absorbida por la fibra</i>
2958	<i>-CH₂</i>
1755	<i>Cetona (C=O)</i>
1646	<i>Amida I (C=O i NH)^[6]</i>
1534	<i>Amida II (C=O y NH)^[6]</i>
1454	<i>-CH₂</i>
1385	<i>-CH₃</i>
1233	<i>C-N</i>
1082	<i>Alcohol -C-OH</i>
955	<i>RCH=C-H</i>

La interacción de fibra/matriz que se estudió por análisis de FT-ir Se analizó como se muestra la sección espectral, teniendo en cuenta las bandas de absorción más significativas de la matriz de PLA como de la fibra de queratina FQ (Tabla 5.2).

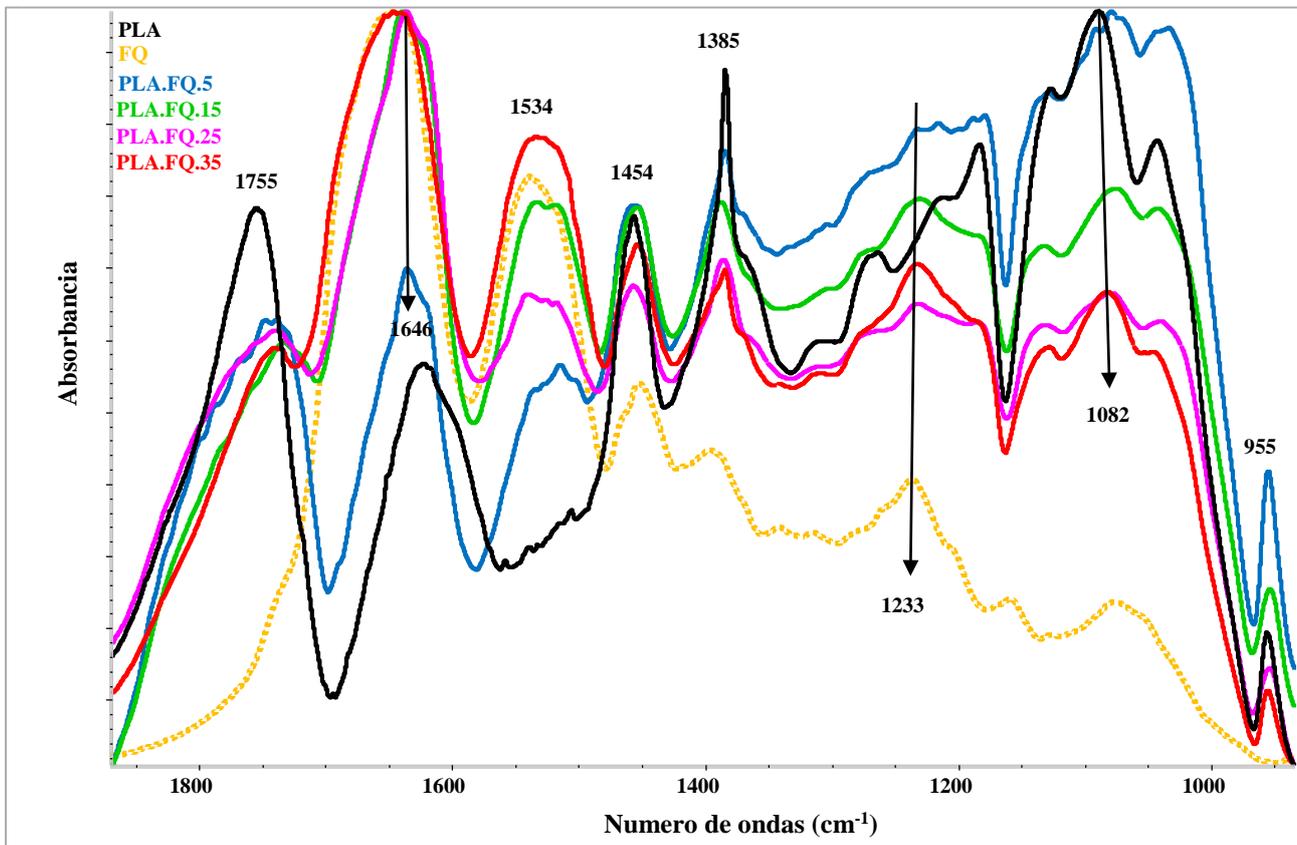


Figura 5.19. Espectroscopia Infrarroja FTIR de los compuestos de PLA/FQ a diferentes conc de FQ.

La figura 5.19 representa los espectros FTIR de la matriz pura de PLA, la fibra de queratina FQ y de los compuestos a diferentes concentraciones. Los resultados indican que la interacción entre la matriz y la fibra es prácticamente nula. Sólo podemos apreciar un desplazamiento de corto alcance en el pico de 1646 de la fibra sola, que se desplaza a 1640 en el los compuestos de 5, 15 y 25%. También se observó lo mismo para la banda de absorción del grupo carbonilo del PLA que pasó de 1755cm⁻¹ a 1739 cm⁻¹ para los compuestos de PLA/FQ para todas las concentraciones. No obstante, estas interacciones son muy débiles y no producen mejoras significativas en las propiedades macroscópicas de los materiales compuestos.

5.4. Conclusiones

La mezcla de fibra con las matrices de PP, HDPE y PLA en el rango de composiciones estudiado no modifica significativamente el valor del módulo de Young, los valores máximos se obtienen a concentraciones del 10% con la matriz de PLA, del 20% con HDPE y del 10% con PP. Por otra parte la resistencia ha mostrado un ligero descenso al añadir la fibra pero aún se mantiene dentro límites aceptables. La elongación a la rotura y la tenacidad de todos los compuestos se han reducido drásticamente debido a la mala adhesión interfacial entre el refuerzo la matriz.

Los resultados obtenidos demostraron que es posible la obtención de materiales compuestos ligeros con un contenido de plumas de hasta el 35% v/v (densidad alrededor de 1 g/cm³) para las matrices utilizadas. Sin embargo, la estabilidad dimensional disminuyó al incrementar el porcentaje de plumas. Esto es debido a la mayor absorción de agua del material debido a la mayor capacidad de absorción de agua de las plumas de mayor tamaño.

El análisis SEM indica que la compatibilidad matriz-fibra es baja y que la presencia de plumas causa un aumento de las fallas en la matriz, y consecuentemente una disminución de la resistencia. La Espectroscopia FTIR también corrobora estos resultados. Cuando se comparan los espectros de los compuestos con los espectros de la matriz pura y de la fibra FQ se observaron sólo pequeños cambios en la bandas de absorción indicando que prácticamente no existe interacción entre las matrices termoplásticas (PP, HDPE y PLA) y las partículas de plumas.

Bibliografía

- [1] X. Colom , A. Rahhali, X. Canavate, and F. Carrillo “properties and optimal manufacturing conditions of chicken feathers thermoplastic biocomposites” *Journal of Composite Materials* (2013) 1419–1429.
- [2] F. Carrillo, G. Martin, M. Lopez-Mesas, X. Colom and J. Canavate “High modulus regenerated cellulose fiber-reinforced cellulose acetate butyrate biocomposites” *Journal of Composite Materials* 45(2010) 1733-1740.
- [3] A. K. Mohanty, M. Misra and G. Hinrichsen “Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview” *Macromol Mater Eng* 1–24(2000) 276-277.
- [4] S. Sapiaha, J.F. Pupo and H.P. Shreiber. “Thermal degradation of cellulose-containing composites during processing” *Journal Applied Polymers Science* 37(1) (1989) 233–240.
- [5] J. R. Barone, W. F. Schmidt. “Polyethylene reinforced with keratin fibers obtained from chicken feathers” *Composites Science and Technology* 65 (2005) 173-181.
- [6] T.A. Bullions, R.A. Gillespie, J. Prince-O’Brien, et al. « The effect of maleic anhydride modified polypropylene the mechanical properties of feathers fiber, kraft pulp, polypropylene composites” *Journal Applied Polymers Science* 92 (2004) 3771-3779.
- [7] S.C. Mishra. “Investigation on bio-waste reinforced epoxy composites. *Journal Reinforced Plastic Composites* 29(19) (2010) 3016–3020.
- [8] X. Colom, J. Canavate, F. Carrillo, J. J. Sunol, “Effect of the Particle Size and Acid Pretreatments on Compatibility and Properties of Recycled HDPE Plastic Bottles Filled with Ground Tyre Powder” *Journal of Applied Polymer Science* 112 (2009) 1882–1890.

Capítulo 6.
***Envejecimiento de los materiales biocompuestos
cargados con plumas***

6.1. Introducción

Por degradación de un material se entiende todo tipo de transformaciones que afectan a su composición original y repercuten en sus propiedades y prestaciones iniciales. Cuando se trata de materiales constituidos por polímeros estas transformaciones pueden ser de tipo físico, como erosión superficial, pérdida de resistencia o, de brillo o bien de tipo químico, donde el polímero experimenta cambios en su composición química, rotura de cadenas, cambios en sustituyentes laterales, reacciones de entrecruzamiento, etc. y estos, a su vez, provocan variaciones en sus propiedades físicas iniciales (color, resistencia, flexibilidad, solubilidad, etc.). Además cualquiera de esos procesos puede ir acompañado de la emisión de compuestos orgánicos volátiles. Las causas responsables de estas transformaciones son, por una parte, la composición y la estructura del material y, por otra, las condiciones ambientales.

Los materiales naturales biodegradables están permanentemente expuestos a procesos de degradación de carácter tanto ambiental como química o microbiana. La extensión de estos materiales del deterioro depende del entorno en el que se encuentran. Este proceso de degradación no solo afecta a los materiales naturales biodegradables sino también los materiales poliméricos reforzados con fibra natural. Así al exponerlos en condiciones de degradación ambiental o artificial cambian sus propiedades y apariencia externa de su superficie [1].

Los factores extrínsecos responsables de la degradación de los polímeros se pueden clasificar en dos grandes grupos: mecánicos y químico. Los factores de tipo mecánico son por ejemplo el procesado del material polimérico, como la extrusión o la inyección acompañados a un aumento de la temperatura, acción de cizalla que provoca ruptura de enlaces. Por tanto, estas condiciones pueden contribuir a su degradación. Asimismo, los factores responsables de la degradación de tipo químico son: termodescomposición, oxidación, hidrólisis y fotodegradación y por último la degradación provocada por la acción de microorganismos (biodegradación). Cada agente externo que conduce a la degradación del polímero da lugar a un mecanismo diferente de degradación y modifica la estructura del material (tabla 6.1).

Tabla 6.1. Agentes externos que provocan distintos tipos de degradación.

<i>Agentes externos</i>	<i>Tipo de degradación</i>
<i>Luz Solar</i>	<i>Fotodegradación</i>
<i>Calor</i>	<i>Degradación térmica</i>
<i>Agentes atmosféricos</i>	<i>Degradación oxidativa</i>
<i>Humedad</i>	<i>Degradación hidrolítica</i>
<i>Hongos y microorganismos</i>	<i>Biodegradación</i>
<i>Luz + oxígeno</i>	<i>Fotodegradación oxidativa</i>
<i>Calor + Oxígeno</i>	<i>Degradación termoxidativa</i>
<i>Luz + humedad</i>	<i>Degradación fotohidrolítica</i>

Uno de los factores de degradación química que conduce a la degradación de los materiales poliméricos biodegradables o reforzados con fibra naturales es la fotodegradación. Este tipo de degradación está basada en reacciones promovidas por la acción de la luz que pueden ser fotolíticas, provocadas por la acción exclusiva de la luz, o fotoquímicas cuando se deben a la acción combinada de ésta con algún otro agente, como por ejemplo el O₂ (fotooxidación) o la humedad [2].

La energía asociada a la radiación electromagnética se conoce como energía radiante y puede considerarse formada por pequeños paquetes o cuantos de energía (fotones). Su energía está determinada por su longitud de onda (λ) o su frecuencia (ν). Puesto que el intervalo de longitudes de onda que corresponde a la luz visible es aproximadamente de 400 a 750 nm, su contenido energético estará dentro del intervalo de 298 a 159 kJ/mol (71– 38kcal/mol). Por tanto, la luz azul tiene más energía radiante que la luz roja y, lógicamente, la radiación ultravioleta ($\lambda < 400$ nm) es más energética que la radiación visible ($E_{UV} > 298$ kJ/mol) [3]. Para que una reacción fotolítica tenga lugar, es necesario que el contenido energético de la radiación sea suficientemente elevado como para provocar la ruptura de enlaces covalentes y ocasionar el amarilleo y fragilidad de los materiales poliméricos (tabla 6.2).

Tabla 6.2. Energías de enlace de algunos grupos funcionales [3].

Enlace	Energía (kJ/mol)
C=O	732
C=C	612
O-H	391-464
C-H	416
C-O	361
C-C	349
C-N	307

Este capítulo se ha centrado en el estudio del envejecimiento natural y artificial de los materiales compuestos preparados con matrices poliméricas de PP, HDPE y EVA y cargados con fibra queratínicas FQ. Por un lado, las muestras de material compuesto con un porcentaje de pluma del 20 % v/v se han sometido a un proceso de envejecimiento natural a la intemperie durante 30, 60, 120 y 180 días. Por otro lado, también se hizo un estudio de envejecimiento artificial que consistió en someter las muestras a radiación ultravioleta (UV), teniendo en cuenta que aproximadamente 2000 horas de exposición corresponden a una exposición de un año en clima mediterráneo [1]. La exposición en cámara de UV se realizó durante 15, 30, 60 y 120 días. Seguidamente, las muestras fueron caracterizadas para determinar los cambios que se producen sobre las propiedades mecánicas, físicas, térmicas y estructurales. Para ello se realizaron ensayos de resistencia tracción- deformación, medidas de densidad y estabilidad dimensional. Además se caracterizaron las propiedades térmicas del materiales mediante análisis termogravimétrico (TGA), así como su estructura mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-ir), y su morfología mediante microscopía óptica.

6.2. Materiales y metodología

Se ha utilizado los materiales indicados en el apartado 2.4.1. Las cantidades necesarias para la fabricación de los materiales compuestos se indican en las tablas siguientes:

Tabla 6.3. Cantidades de las matrices y del refuerzo para fabricar una placa de 2mm de espesor.

% de Refuerzo	FQ (g)	PP (g)	HDPE (g)	EVA (g)
20	11,09	44,70	47,58	46,44

La cantidad total de los materiales necesarios para fabricar las probetas en este estudio son las siguientes

Tabla 6.4. Masa total necesaria para fabricar los compuestos

	n° Placas	Total (g)
Pluma, FQ	5+5	110,90
PP	5+5	447,00
HDPE	5+5	475,80
EVA	5+5	464,40

En la fabricación de los materiales compuestos se ha utilizado la misma metodología indicada los capítulos interiores en las mismas condiciones óptimas determinadas.

Tal como se indicado en el capítulo 2, apartado 2.4.4.6, los ensayos de envejecimiento propuestos en este estudio se realizaron por dos métodos diferentes:

- Degradación a la intemperie: En este caso las muestras de material compuesto con un porcentaje de pluma del 20 % v/v se han sometido a un proceso de envejecimiento natural. Para ello las muestras se dispusieron en una estructura metálica en el tejado de uno de los laboratorios de la Universidad en condiciones de temperatura y humedad de la zona (C/Colom 1, Terrassa, 08222, Figura 2.42). Las muestras fueron degradadas durante 30, 60, 120 y 180 días.
- Degradación en cámara de envejecimiento ultravioleta (UV): En este caso la degradación de las muestras se lleva a cabo por un método acelerado. El ensayo se realizó en una cámara QUV- Accelerated Weathering Tester (Figura 2.43) equipada con unas lámparas UV que emiten radiación en una longitud de onda $\lambda \geq 295\text{nm}$, según las especificaciones de la norma ISO 13206:2001 (Anexo A. punto 8.10) en lo que se refiere a los ciclos de tiempos de envejecimiento. La exposición de las muestras se realizó durante 15, 30, 60 y 120 días. Seguidamente, las muestras fueron caracterizadas según los ensayos descritos anteriormente.

6.3 Caracterización mecánica, física, térmica, morfológica de los compuestos

Finalizado el proceso de envejecimiento, las probetas se sometieron a una etapa de caracterización. Primero se analizaron las propiedades mecánicas mediante un ensayo de tracción-deformación determinando el módulo de Young, la resistencia a la rotura, la elongación y la tenacidad según se indicó en el capítulo 2. Las muestras también fueron sometidas a termogravimetría TGA para identificar la temperatura a la que la degradación empieza. Asimismo, se determinó la densidad experimental, la absorción de agua y la estabilidad dimensional según las normas indicadas en el apartado 2.4.4.2. Finalmente se lleva cabo un análisis morfológico de la superficie de las probetas degradadas utilizando el microscopio óptico MO (Olympus BX43F, Japón) conectado con una cámara digital de alta resolución (Schott KL300 LED, Alemania) (Figura 2.38).

6.4 Resultados y discusiones

6.4.1 Resultados mecánicos

Las tablas 6.5 y 6.6 muestran los resultados de las propiedades mecánicas de PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ determinadas mediante el ensayo de Deformación-Tracción de las muestras envejecidas en la cámara UV Xenotest a tiempos de (0, 15, 30, 60 y 120 días) y muestras envejecidas a la intemperie a tiempos de (0, 30, 60, 120, 180 días). Las propiedades se analizaron a concentraciones de la fibra de queratina (20% v/v).

Tabla 6.5. Resultados mecánicos de las matrices puras y de los compuestos de PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ envejecidas en la cámara de UV (Xenotest)

	Tiempo (días)	Módulo de Young (MPa)	Resistencia a tracción (MPa)	Elongación a la rotura (%)	Tenacidad (J)
PP	0	1596,71±146,95	37,34±4,97	436,62±60,73	102,79±22,36
	15	1555,84±107,11	20,71±0,48	4,07±0,76	0,50±0,15
	30	1705,80±140,47	21,65±0,92	4,27±1,73	0,53±0,29
	60	1731,17±158,58	19,28±1,39	3,09±1,15	0,34±0,17
	120	1361,73±45,63	12,79±1,47	2,46±1,23	0,28±0,19
PP/FQ	0	1682,18±58,74	22,70±0,95	9,71±2,060	1,67±0,36
	15	1797,54±95,88	19,70±1,12	3,25±0,25	0,42±0,07
	30	1869,07±75,93	19,54±1,11	3,21±0,54	0,41±0,09
	60	1907,70±71,98	17,65±1,08	2,83±0,66	0,33±0,109
	120	1817,44±120,77	16,75±1,45	3,48±0,63	0,40±0,11
HDPE	0	1505,36±51,76	26,41±0,31	297,16±94,45	44,29±14,05
	15	1337,12±96,71	23,07±3,14	4,74±3,20	0,74±0,69
	30	1469,20±71,78	21,92±1,76	2,88±1,057	0,37±0,20
	60	1777,19±121,93	21,23±0,85	11,25±4,51	1,45±0,35
	120	1955,33±173,11	22,49±0,69	7,23±0,67	1,09±0,09
HDPE/FQ	0	1549,24±134,31	23,16±1,36	6,33±1,03	1,03±0,23
	15	1454,68±123,12	19,76±0,97	4,62±0,44	0,62±0,09
	30	1592,28±134,14	21,74±0,97	4,28±0,54	0,62±0,11
	60	1632,36±52,74	17,98±0,92	2,64±0,33	0,29±0,06
	120	2019,65±130,12	15,73±1,05	1,92±0,19	0,19±0,03
EVA	0	28,62±8,28	20,68±1,57	642,10±36,03	63,60±7,69
	15	48,26±4,60	6,88±1,70	213,20±57,97	10,46±7,54
	30	47,48±4,61	7,88±2,77	221,50±149,27	11,76±9,09
	60	53,26±12,85	4,19±1,19	24,05±4,17	0,68±0,28
	120	46,86±6,99	3,13±0,54	19,58±1,50	0,40±0,09
EVA/FQ	0	197,98±30,23	7,71±0,95	227,24±22,23	13,22±2,76
	15	150,55±27,75	5,64±0,59	43,54±29,94	1,85±1,31
	30	165,03±22,48	5,99±0,71	30,93±11,62	1,43±0,61
	60	191,04±42,45	6,72±1,37	8,89±2,09	0,35±0,07
	120	210,66±29,16	7,41±1,168	12,93±2,63	0,60±0,14

Las figuras 6.1, 6.2, 6.3 y 6.4 muestran los valores correspondientes al módulo de Young, la resistencia a tracción, deformación a la rotura, y la tenacidad de las matrices termoplásticas como de los compuestos cargados con un 20% de fibra FQ.

Todas las propiedades mecánicas de las muestras envejecidas en la cámara de ultravioleta Xenotest, a excepción del módulo de Young, disminuyen a medida que se incrementa el tiempo de envejecimiento.

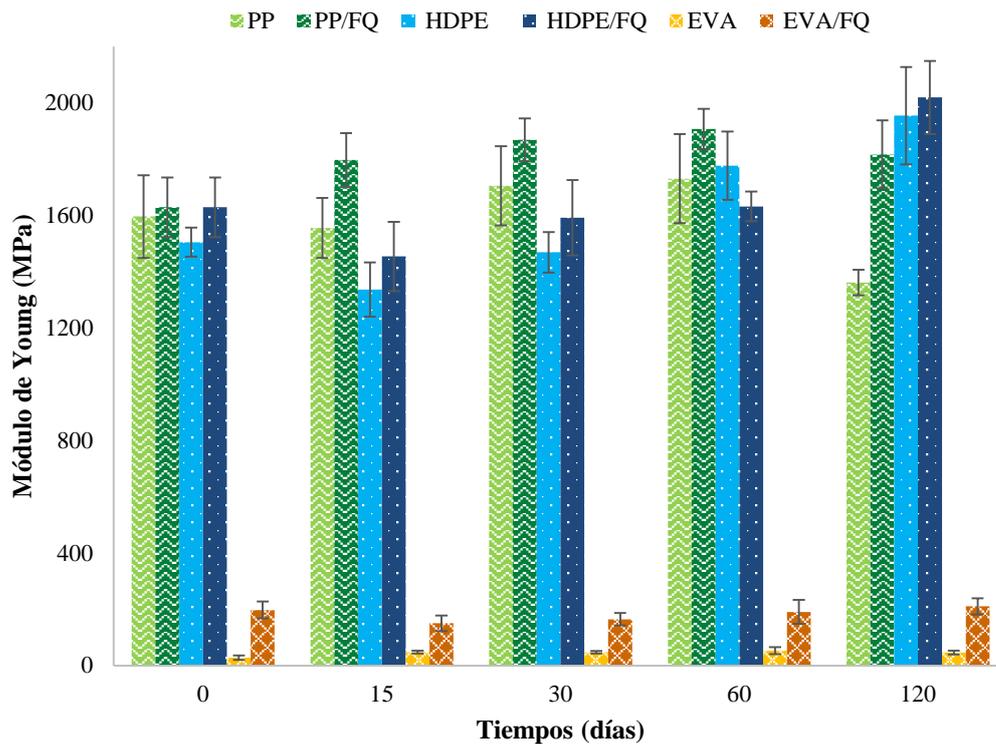


Figura 6.1. Módulo de Young de los compuestos PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ y las correspondientes matrices puras envejecidas en la cámara de UV (Xenotest).

Tal como se muestra en la figura 6.1, el módulo de elasticidad (módulo de Young) aumenta de forma lineal con el incremento de los días de envejecimiento a los rayos UV en la cámara Xenotest, este aumento se observó tanto para las matrices como para los compuestos con 20% de fibra de pluma independientemente del tipo de la matriz, llegando a su máximo a los 60-120 días. Este incremento del módulo de Young se debe al aumento de la rigidez de la matrices polimérica provocado por un fuerte entrecruzamiento entre las macromoléculas poliméricas. Este entrecruzamiento genera una disminución de la deformación y la tenacidad, con el consecuente incremento del módulo de elasticidad.

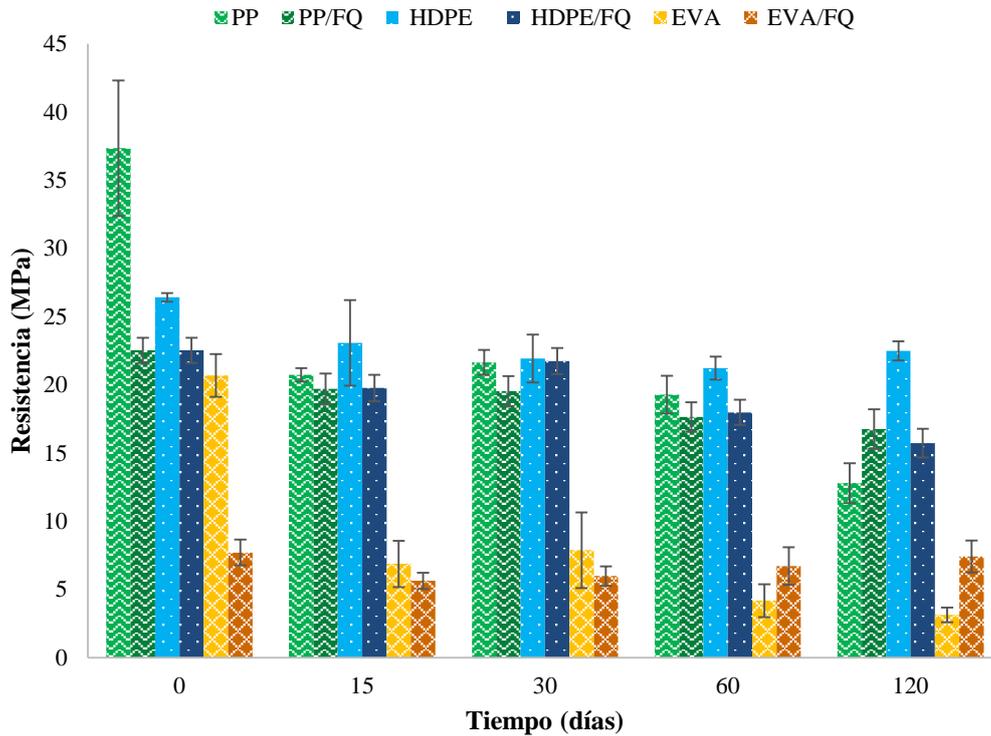


Figura 6.2. Resistencia a la rotura de los compuestos PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ y las correspondientes matrices puras envejecidas en la cámara de UV (Xenotest).

En la figura 6.2 se puede observar que la resistencia a tracción disminuye significativamente con los primeros 15 días de exposición y progresa con una ligera disminución para el resto de tiempos de exposición. Esta disminución es debida a la degradación superficial de las probetas que les hace perder su resistencia provocando un cambio en sus propiedades de tracción. Este comportamiento es menos acusado en aquellas probetas que contienen fibra, pudiendo afirmar que la fibra queratínica mantiene en mayor medida la ductilidad del material compuesto.

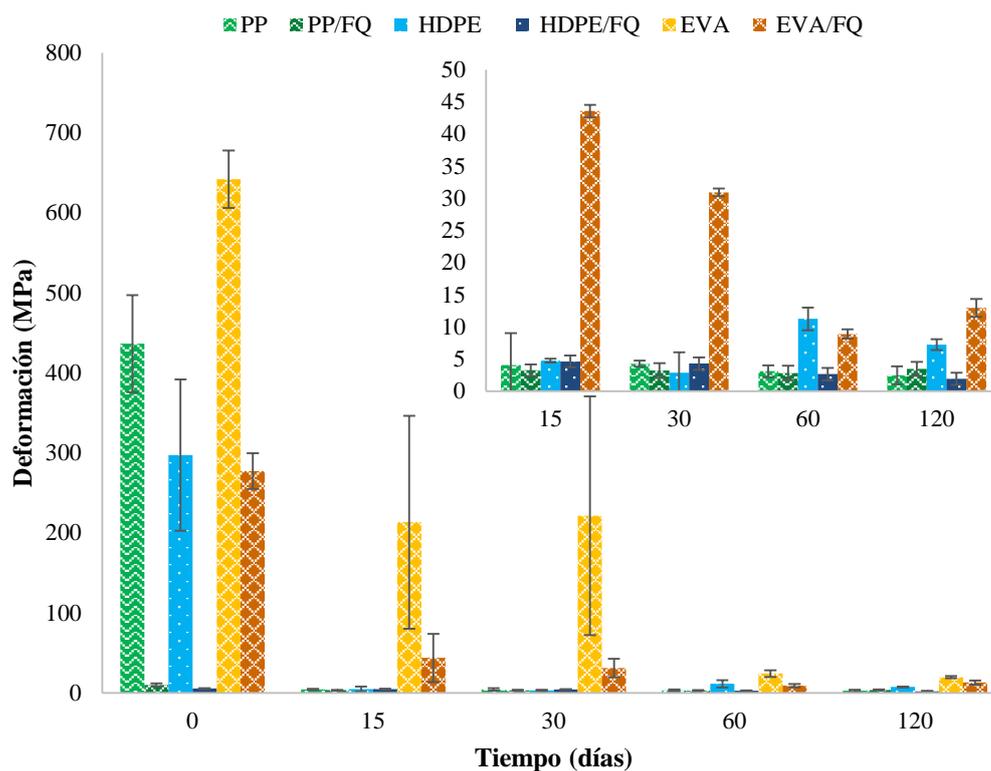


Figura 6.3. Deformación a rotura de los compuestos PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ y las correspondientes matrices puras envejecidas en la cámara de UV (Xenotest).

La figura 6.3 confirma esta tendencia, donde puede observarse cómo el proceso de envejecimiento en cámara Xenotest provoca un drástico decremento en la deformación a rotura para las matrices puras y para los compuestos que contienen fibra de queratina. Estos cambios en la deformación vienen provocados por los defectos macro y microestructurales en la superficie del material favoreciendo la pérdida de elasticidad, potenciando la rigidez y el decremento de la deformación. Cabe destacar el comportamiento de las probetas de EVA y EVA/FQ, que a pesar de la disminución de la deformación a rotura en función del período de exposición, su decrecimiento es significativamente menor que el de las probetas de matriz poliolefínica. Esto es debido, como se ha comentado en capítulos anteriores, a la mejor compatibilidad entre ambos componentes y también a la propia naturaleza hidrofílica de la matriz, que permite colocar moléculas de agua que actúan como plastificante con lo que la pérdida de rigidez es menor.

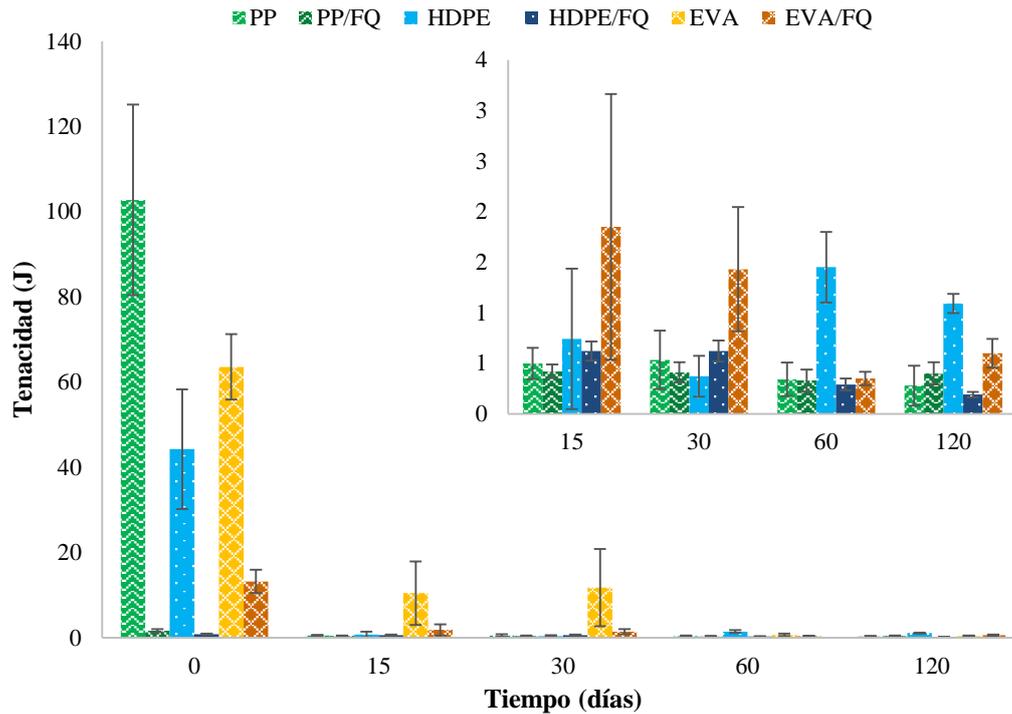


Figura 6.4. Tenacidad de los compuestos PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ y las correspondientes matrices puras envejecidas en la cámara de UV (Xenotest).

Tal como se observa en la figura 6.4 los resultados de la tenacidad de las matrices puras y de los compuestos con fibra FQ, están muy relacionadas con el módulo de elasticidad y con la deformación a la rotura. La disminución de la tenacidad es atribuida a los factores previamente comentados en el apartado anterior: incremento de fragilidad, rigidez y pérdida de elasticidad. También se observa un comportamiento de la tenacidad parecido al de deformación, en las probetas de EVA y EVA/FQ.

Tabla 6.6. Resultados mecánicos de las matrices puras y de los compuestos de PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ envejecidas a la intemperie.

	Tiempo (días)	Módulo de Young (MPa)	Resistencia a tracción (MPa)	Elongación a la rotura (%)	Tenacidad (J)
PP	0	1596,71±146,95	37,34±4,97	436,62±60,73	102,79±22,36
	30	1600,47±44,85	30,36±2,54	205,60±210,43	43,45±44,79
	60	1587,54±71,75	27,72±1,30	227,74±131,87	44,71±27,75
	120	1668,72± 80,99	25,89±1,24	4,88±0,77	0,80±0,14
	180	1898,61± 76,24	23,14±1,03	3,02±0,44	0,39±0,07
PP/FQ	0	1682,18±58,74	22,70±0,95	9,71±2,060	1,76±0,36
	30	1718,81±104,68	21,52±1,22	7,30±1,50	1,200,29
	60	1598,78±150,22	20,89±2,17	6,63±2,51	1,03±0,48
	120	1721,93±106,89	21,72±1,96	6,12±1,45	1,00±0,32
	180	1934,70±104,12	22,71±2,96	3,76±0,99	0,23±0,59
HDPE	0	1505,36±51,76	26,41±0,31	297,16±94,45	44,29±14,05
	30	1181,01±59,42	23,88±1,88	301,66±33,37	45,55±9,27
	60	1175,45±33,66	24,16±1,94	296,03±35,75	43,63±8,92
	120	1368,64±44,86	26,67±2,97	289,48±51,00	43,43±13,88
	180	1456,67±114,68	27,23±0,65	202,85±102,88	33,33±18,79
HDPE/FQ	0	1549,24±134,31	23,16±1,36	6,33±1,03	1,03±0,23
	30	1389,05±93,68	19,38±2,37	6,34±1,35	0,89±0,27
	60	1314,72±61,83	19,53±1,54	6,31±1,03	0,87±0,21
	120	1465,44±99,96	18,72±1,76	4,85±1,28	0,64±0,25
	180	1520,68±39,54	22,12±1,68	4,76±0,59	0,71±0,13
EVA	0	28,62±8,28	20,68±1,57	642,10±36,03	63,60±7,69
	30	35,78±8,79	16,78±1,79	591,93±73,05	48,80±10,30
	60	35,80±7,67	16,44±1,31	620,58±35,87	49,23±6,41
	120	53,10±5,84	12,43±3,52	465,77±154,73	32,85±13,91
	180	60,56±9,15	12,24±3,77	397,31±188,54	28,84±15,46
EVA/FQ	0	197,98±30,23	7,71±0,95	227,24±22,23	13,22±2,76
	30	163,34±26,62	6,18±0,94	139,25±58,87	6,82±2,80
	60	144,90±6,06	5,49±0,38	138,95±31,73	6,28±1,63
	120	188,76±20,44	6,16±0,88	52,38±9,45	2,47±0,48
	180	205,16±32,90	7,56±0,99	71,13±39,06	4,13±2,41

Las figuras 6.5, 6.6, 6.7 y 6.8 presentan las gráficas de los resultados de las propiedades mecánicas que caracterizan los diferentes materiales compuestos. Estos resultados son: el módulo de Young, la resistencia a la tracción, deformación a la rotura, y la tenacidad.

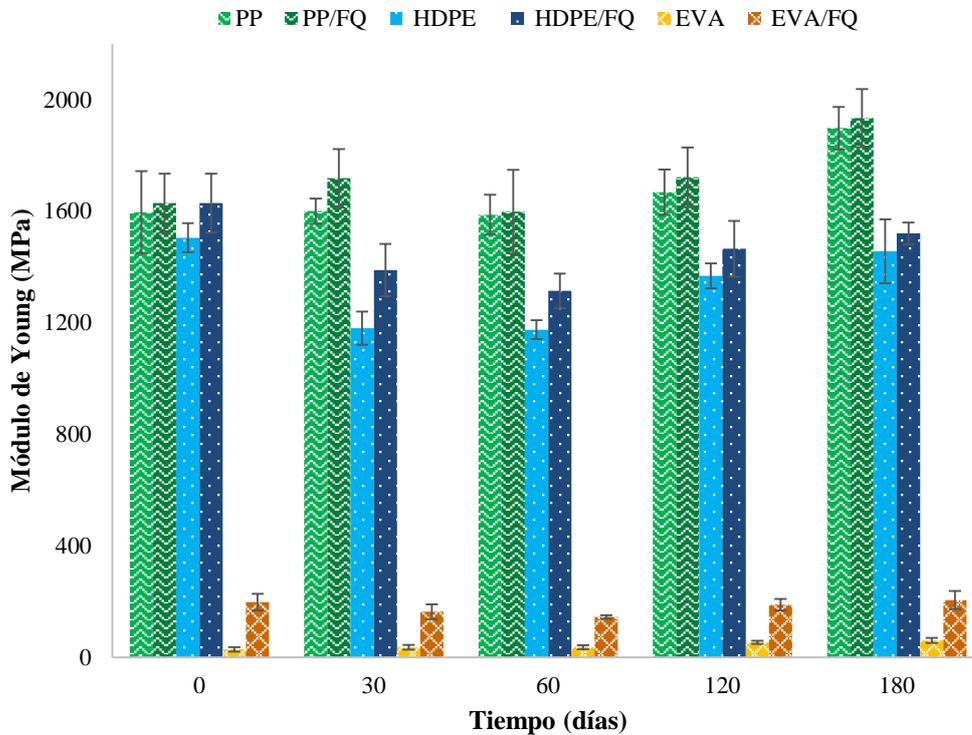


Figura 6.5. Módulo de Young de los compuestos PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ y las correspondientes matrices puras envejecidas a la intemperie.

En este caso el módulo de Young (figura 6.5) también aumenta con el incremento del tiempo de envejecimiento a la intemperie, incremento que se hace más acusado a partir de los 60 días para todos los compuestos. Este incremento se debe al mismo fenómeno de entrecruzamiento que también se pone de manifiesto en la degradación en cámara Xenotest. Fenómenos que han sido ampliamente estudiados con otros materiales en trabajos precedentes [4-5]

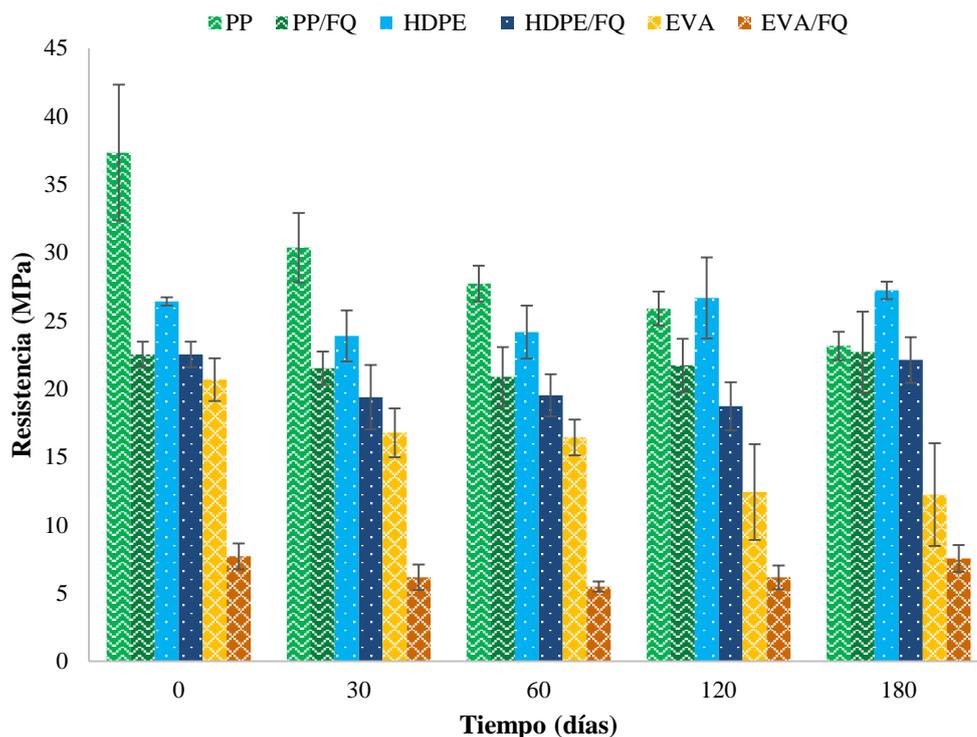


Figura 6.6. Resistencia a tracción de los compuestos PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ y las correspondientes matrices puras envejecidas a la intemperie.

La resistencia a tracción de los materiales compuestos envejecidos en la intemperie (figura 6.6), al igual que se ha podido observar con los mismos materiales envejecidos en cámara Xenotest, decrece en función del tiempo de exposición. Tal como ocurría con las muestras sometidas a envejecimiento artificial, la matriz HDPE es la que presenta el mejor comportamiento. Los distintos materiales compuestos de matriz poliolefínica con refuerzo de fibras queratínicas son los que se ven más afectados por el proceso de envejecimiento, tanto natural (intemperie), como artificial (Xenotest). Este comportamiento es debido a la pobre adhesión entre componentes, derivada de la baja compatibilidad entre los mismos. Sin embargo los materiales EVA/FQ que presentan mejor compatibilidad definen un comportamiento claramente mejor.

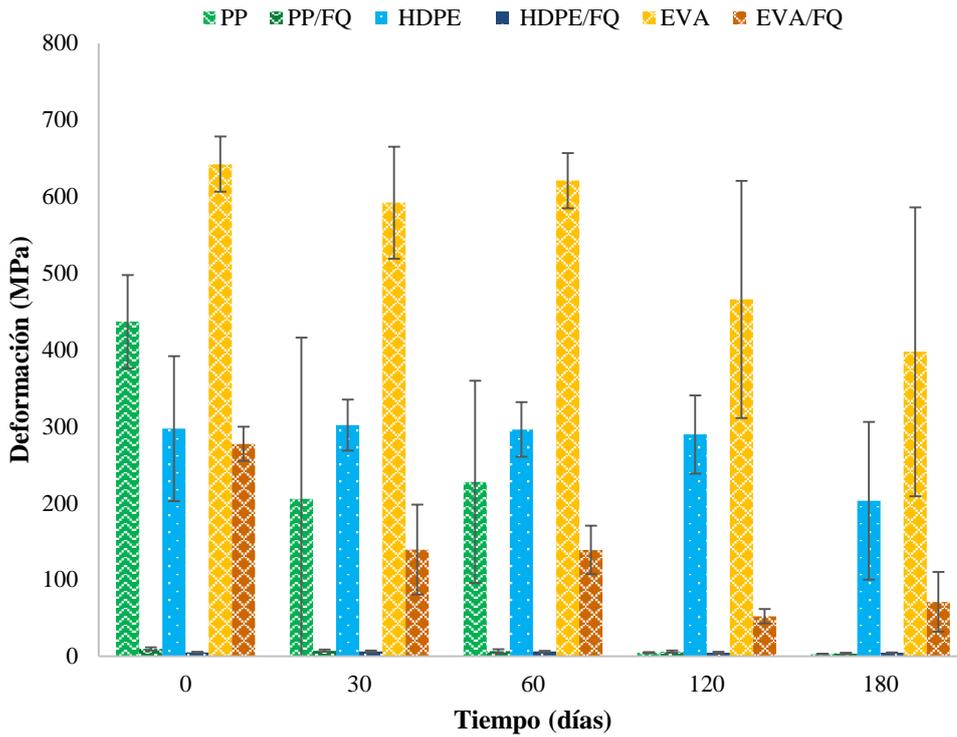


Figura 5.7. Deformación a rotura de los compuestos PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ y las correspondientes matrices puras envejecidas a la intemperie.

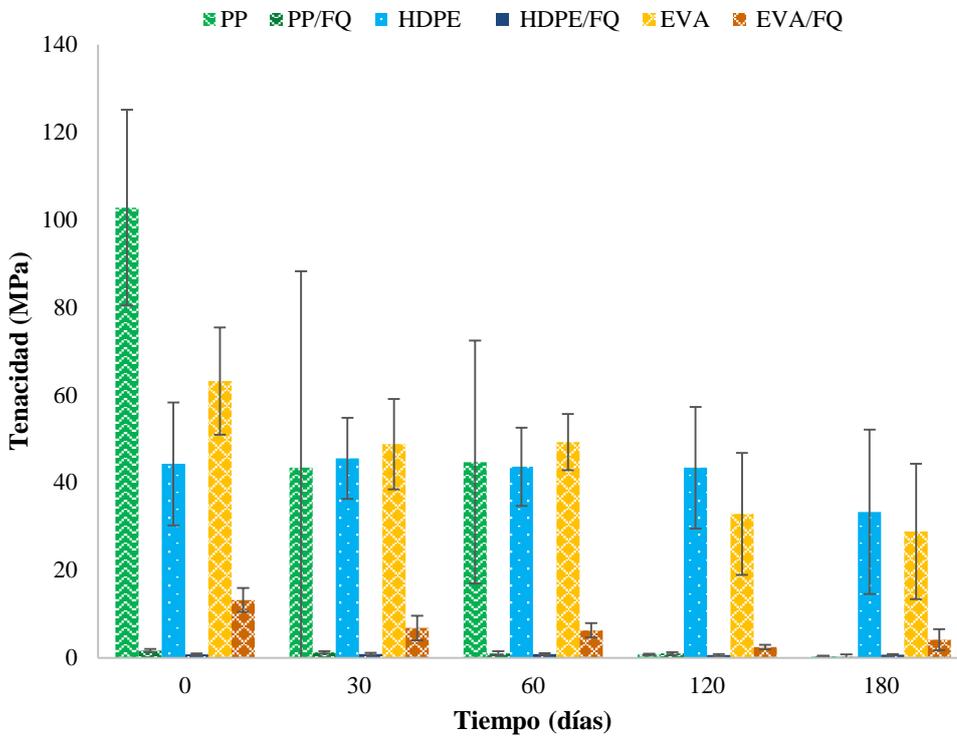


Figura 6.8. Energía a rotura de los compuestos PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ y las correspondientes matrices puras envejecidas a la intemperie.

Tanto la deformación a rotura como la tenacidad de estos materiales sometidos a un proceso de envejecimiento a la intemperie se ven bastante afectados. Aunque comparando los resultados en cámara Xenotest con los resultados a la intemperie, se observa claramente que el envejecimiento en cámara Xenotest es mucho más agresivo que el envejecimiento a la intemperie. Tal como muestran las figuras 6.7 y 6.8, el decrecimiento tanto de la deformación como de la tenacidad es bastante menor que las muestras expuestas en Xenotest. Este decremento es debido al cambio estructural que han sufrido estos materiales en la superficie de las probetas y por lo tanto favoreciendo una pérdida en la elasticidad de estos materiales.

6.4.2 Resultados físicos

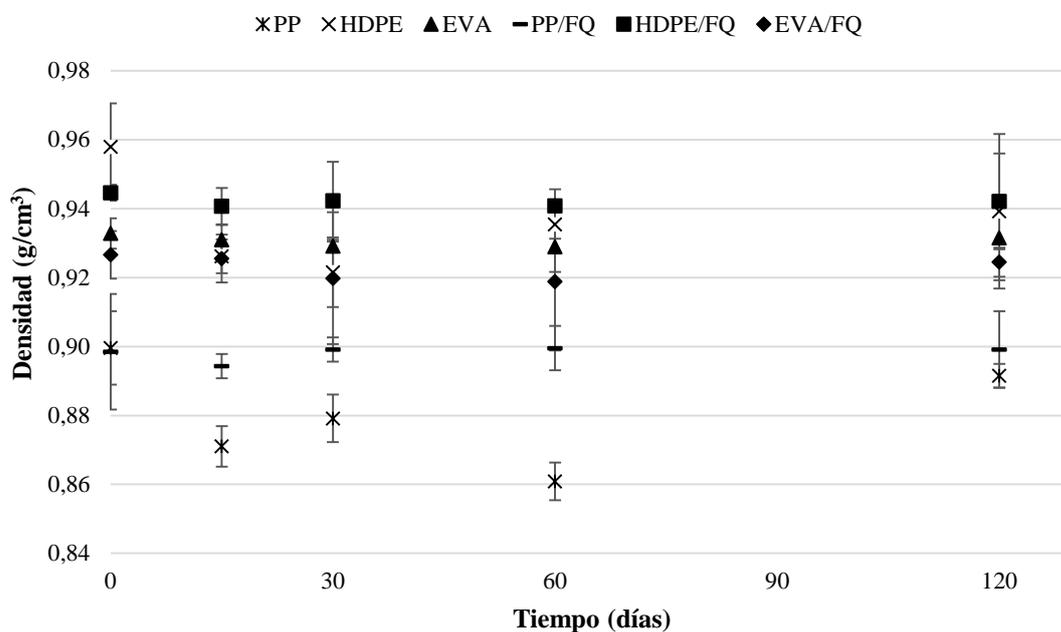


Figura 6.9. Densidad de los compuestos PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ y las correspondientes matrices puras envejecidas envejecidas en la cámara de UV (Xenotest).

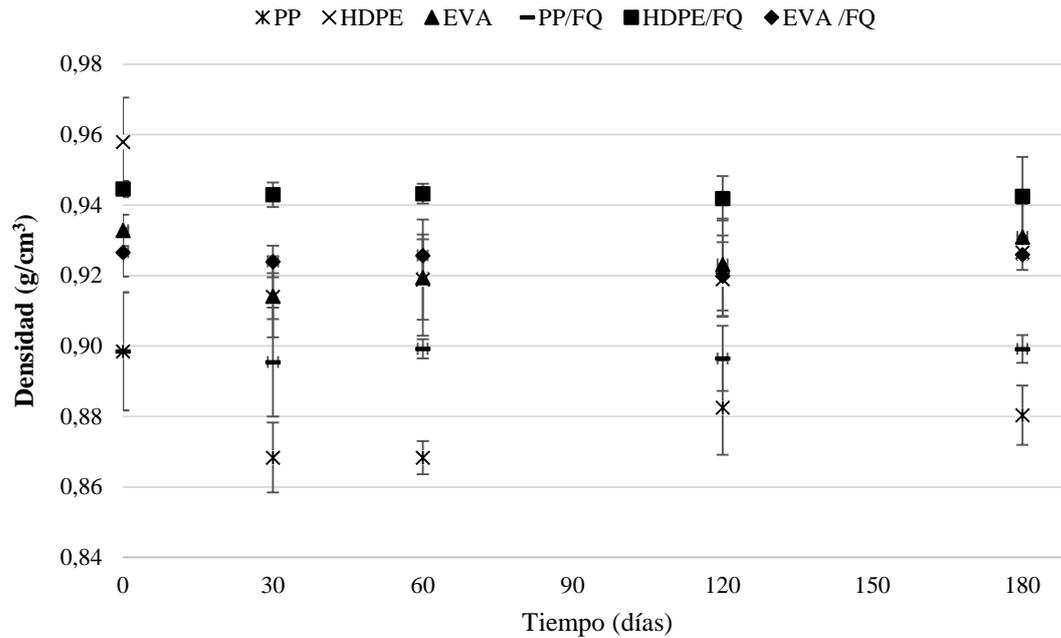


Figura 6.10. Densidad de los compuestos PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ y las correspondientes matrices puras envejecidas a la intemperie.

Para los dos procesos de degradación (Xenotest e intemperie), para todos los períodos de degradación y para prácticamente todos los materiales, las densidades se mantienen prácticamente iguales a la de los materiales no degradados (Figuras 6.9 y 6.10). Sólo la matriz de PP es la más sensible a los distintos periodos de exposición, pero por el contrario los materiales PP/FQ mantienen la densidad prácticamente constante, independientemente del tipo de exposición. Por tanto podemos concluir que estos resultados anómalos del PP son debidos a algún tipo de error experimental.

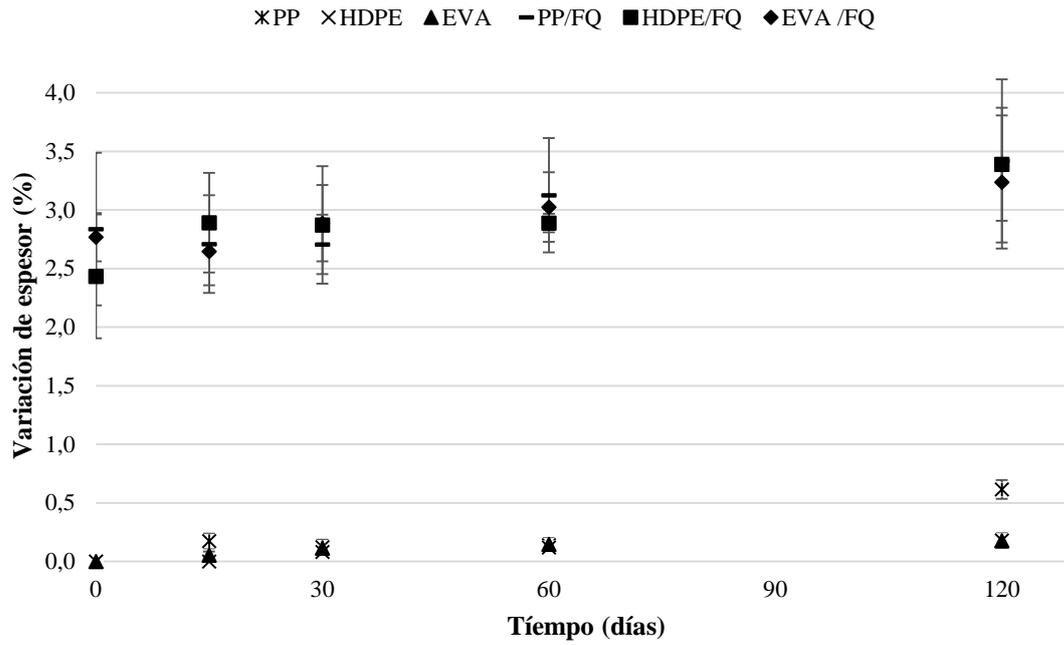


Figura 6.11. Variación de espesor de los compuestos PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ y las correspondientes matrices puras en la cámara de UV (XenoTest).

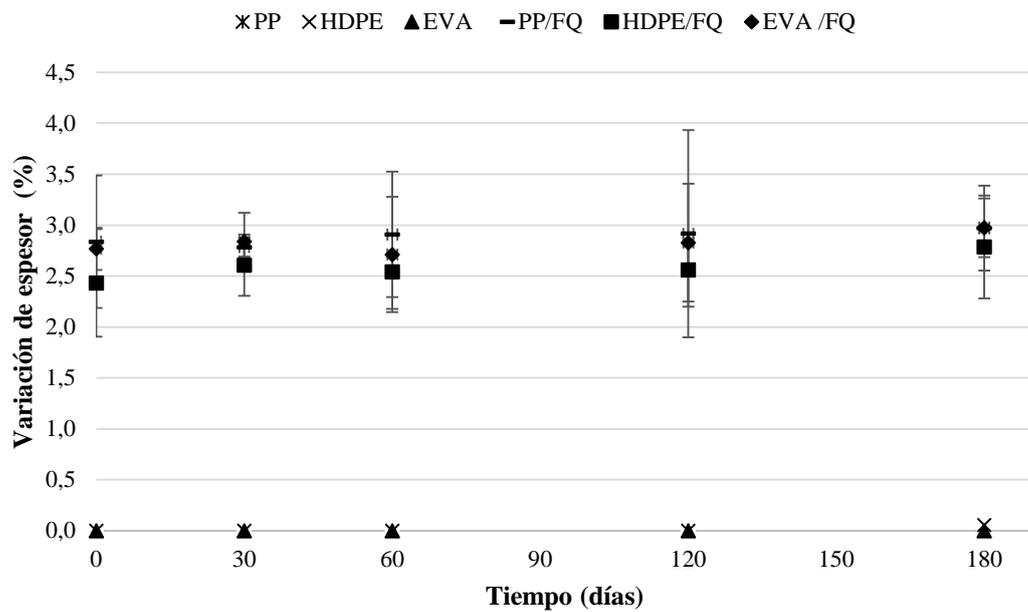


Figura 6.12. Variación espesor de los compuestos PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ y las correspondientes matrices puras en la intemperie.

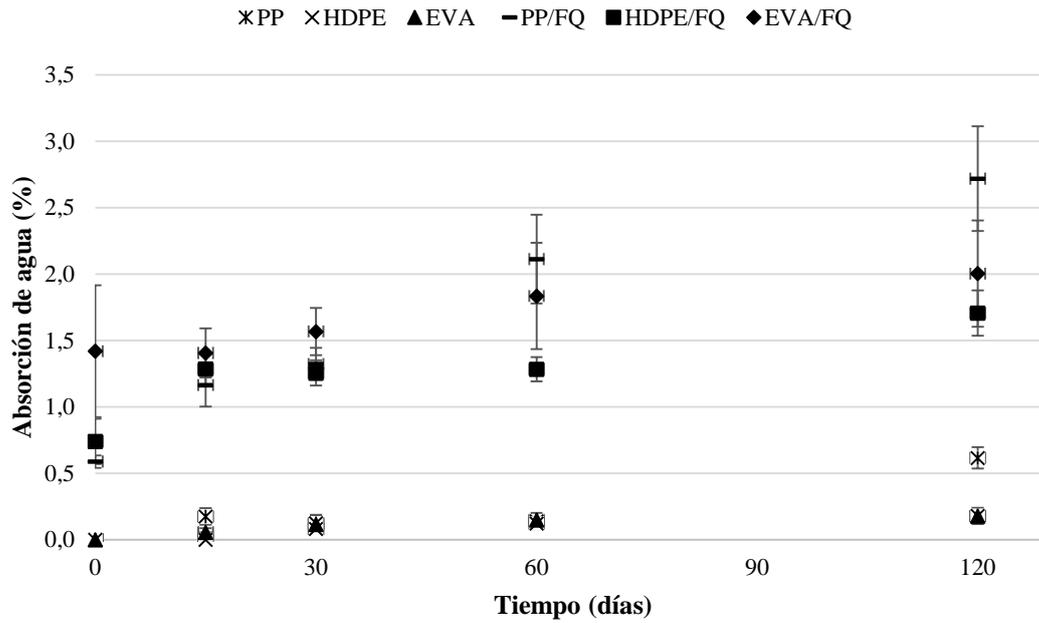


Figura 6.13. Absorción de agua de los compuestos PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ y las correspondientes matrices puras en la cámara de UV (Xenotest).

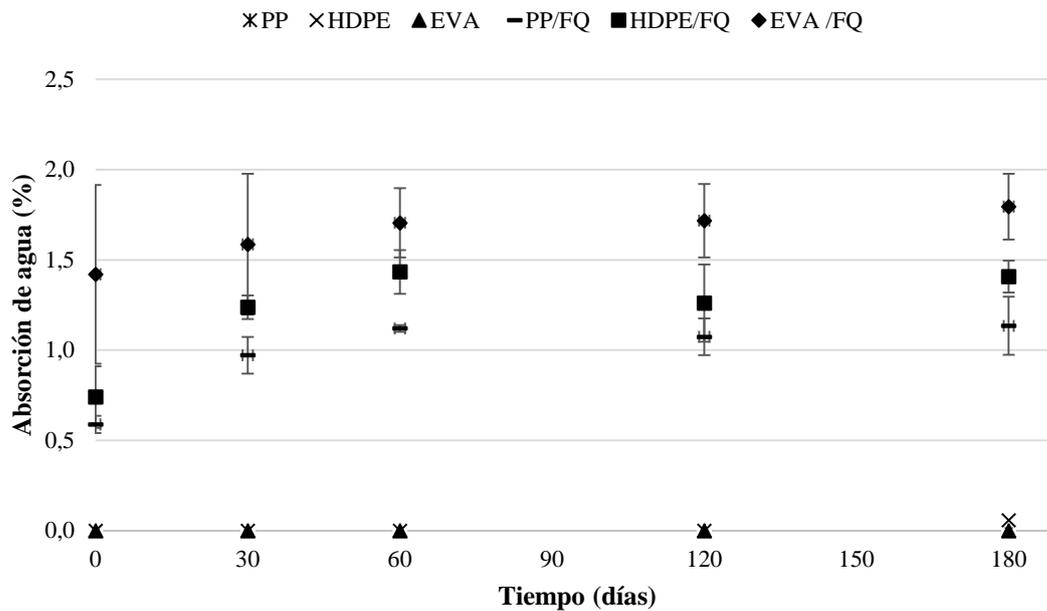


Figura 6.14. Absorción de agua de los compuestos PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ y las correspondientes matrices puras en la intemperie.

Tanto la estabilidad dimensional como la absorción de agua sufren cambios más significativos con la exposición en cámara Xenotest que con la exposición a la intemperie. Las figura 6.11 y 6.12 muestran los valores de espesor de las muestras en Xenotest e intemperie respectivamente. Tal como se observa, la variación del espesor es muy importante en los tres materiales compuestos, aunque cabe destacar el compuesto

HDPE/FQ. Por el contrario, la exposición a la intemperie no comporta cambios significativos en cuanto a variación de espesor de las distintas muestras. Resultados parecidos se observan en las figuras 6.13 y 6.14, referentes a la absorción de agua. Cabe destacar el importante aumento del material compuesto PP/FQ sometido a envejecimiento por Xenotest. Estos incrementos tanto del espesor (estabilidad dimensional) como de absorción de agua en función del tiempo de exposición, son debidos a la hidrofiliidad de la fibra queratinica de las plumas y por otro lado, por las microgrietas y microfisuras creadas en la superficie de las muestras.

6.4.3 Resultados térmicos

Se han determinado los valores de temperatura de inicio de degradación para las muestras degradadas con los distintos tiempos de envejecimiento a partir de los termogramas TGA obtenidos. Mediante el análisis TGA se registra la variación del peso de las muestras a medida que aumenta la temperatura, generando un termograma. Este termograma nos permite determinar el valor de la temperatura de inicio y final de degradación, así como el residuo sólido que queda en cada caso. Las figuras 6.15-6.20 muestran los resultados obtenidos de los análisis termogravimétricos mediante el TGA para las matrices de PP, HDPE y EVA y para los compuestos de Matriz/FQ degradadas en los dos métodos de envejecimiento indicados anteriormente a tiempos de 60 y 120 días en la cámara de ultravioleta de Xenotest y a tiempo de 180 días la intemperie.

Se muestran en un mismo termograma, muestras envejecidas en cámara Xenotest (hasta 120 días) y muestras envejecidas a la intemperie 180 días, para comparar el efecto de los períodos de exposición y del tipo de envejecimientos en las propiedades de los materiales.

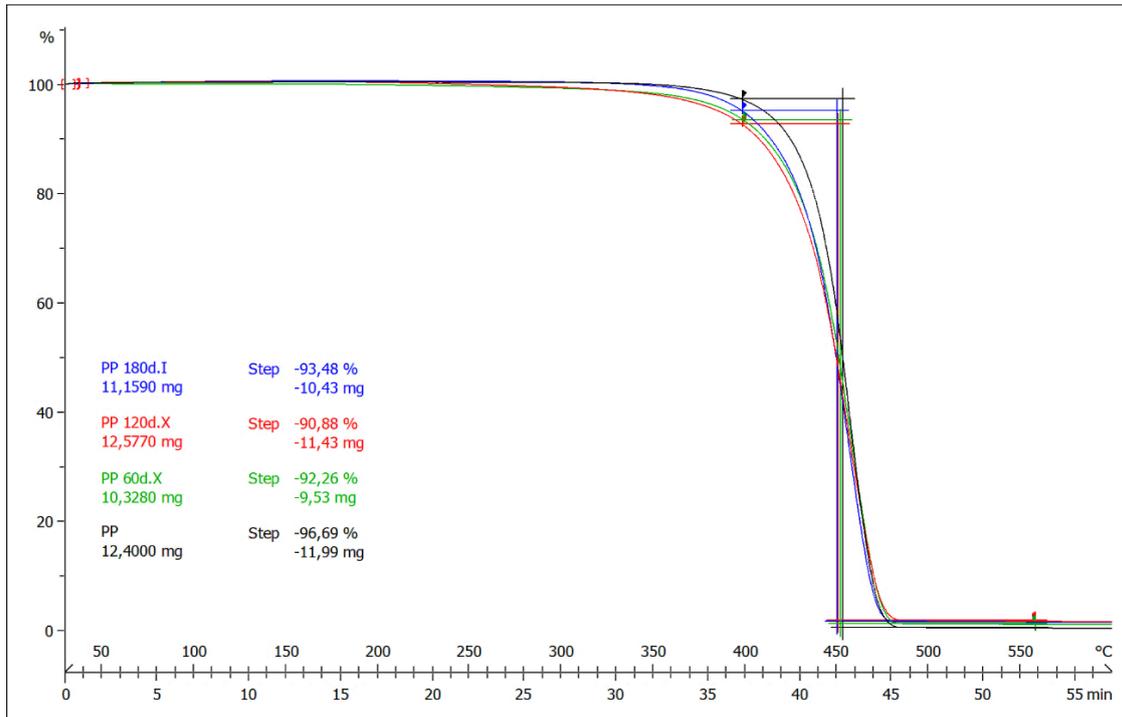


Figura 6.15. TGA de la matriz de PP envejecidas 60 y 120 días en la cámara Xenotest y 180 días en la intemperie.

La figura 6.15 muestra un decremento de la masa a partir de los 400°C debido al inicio de degradación de la matriz del PP, y se observa que el porcentaje de la masa perdida incrementa en función de los días de envejecimiento en cámara Xenotest (4,43% a 60 días y 5,81% a los 120 días) y envejecimiento a la intemperie (3,21% a 180 días). Pero tal como se observa el proceso de envejecimiento a la intemperie es menos agresivo que el envejecimiento en cámara Xenotest, con lo que la degradación a la intemperie también es menor y por tanto las propiedades de tracción (mecánicas) como físicas se ven menos afectadas.

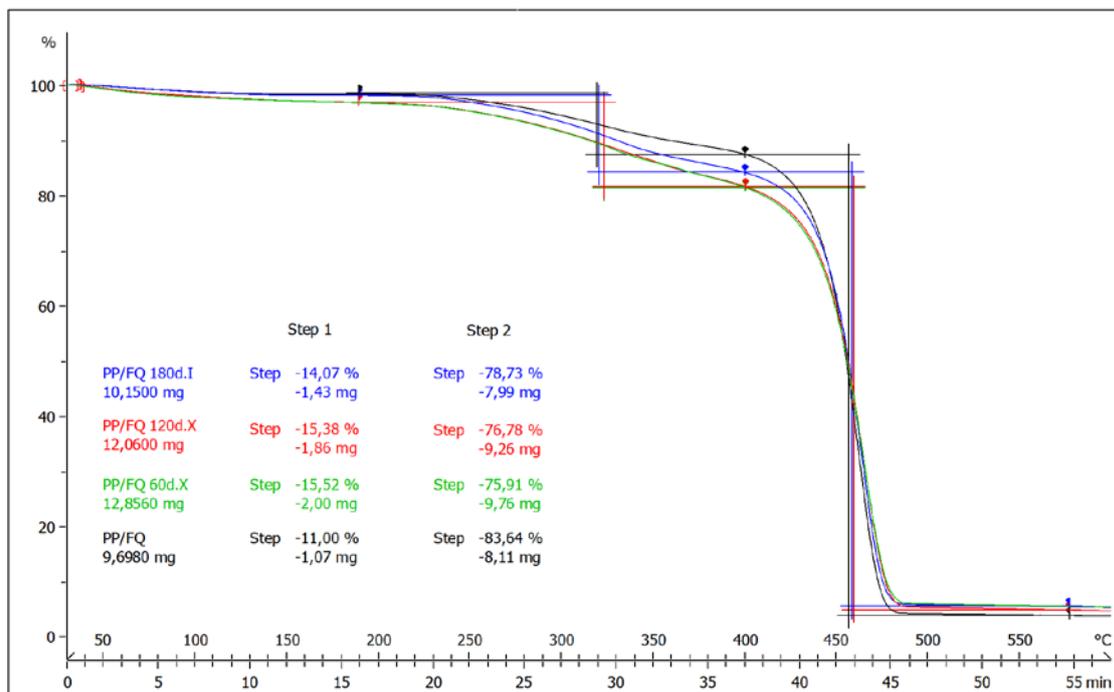


Figura 6.16. TGA de los materiales compuestos de PP/FQ envejecidas 60 y 120 días en la cámara Xenotest y 180 días a la intemperie.

El termograma que se muestra en la figura 6.16 corresponde a las distintas muestras de PP/FQ. Se observa que hay dos etapas de degradación térmica, la primera que comienza a los 200°C correspondiente a la fibra queratínica y la segunda a 400°C es de la matriz de PP, como ya se ha comentado previamente. En ambas fases el comportamiento es similar al de la matriz de PP, donde el envejecimiento en cámara Xenotest es más agresivo que en envejecimiento a la intemperie (4,38% a 120 días en Xenotest, 3,07% a 180 días en la intemperie). Asimismo, también se observa un leve decrecimiento a 100°C que corresponde a la humedad absorbida por las fibras queratínicas debido al proceso de envejecimiento principalmente a la intemperie. Estos resultados corroboran los valores de propiedades mecánicas y propiedades físicas obtenidas anteriormente.

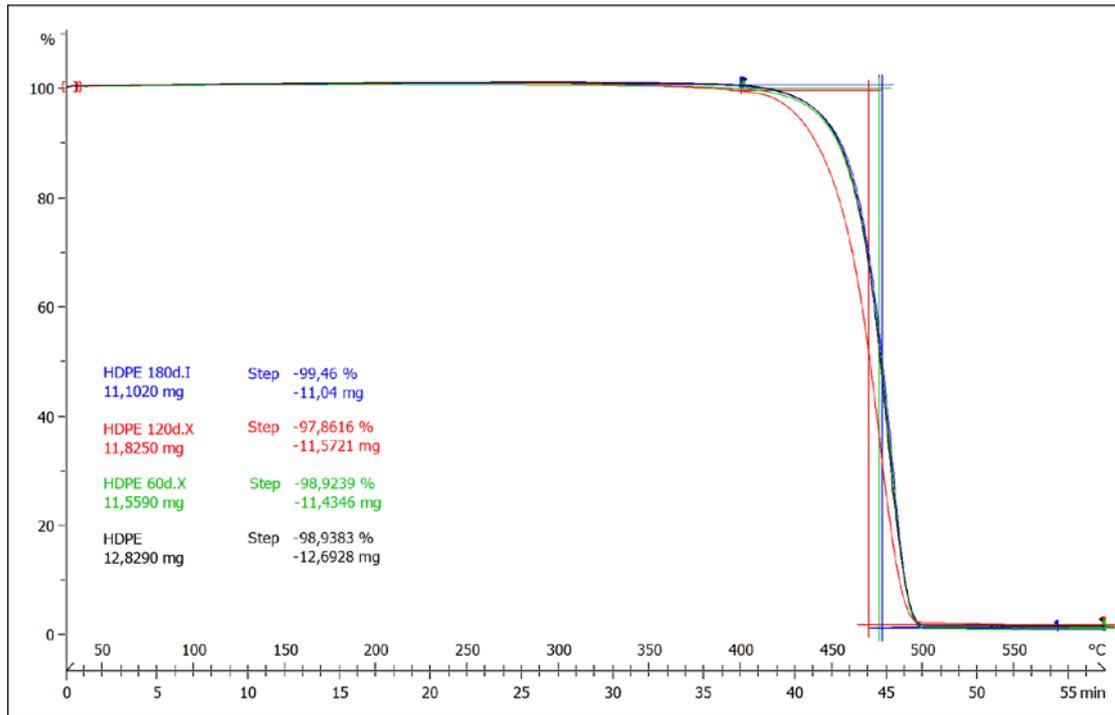


Figura 6.17. TGA de HDPE envejecidas 60 y 120 días en la cámara Xenotest y 180 días a la intemperie.

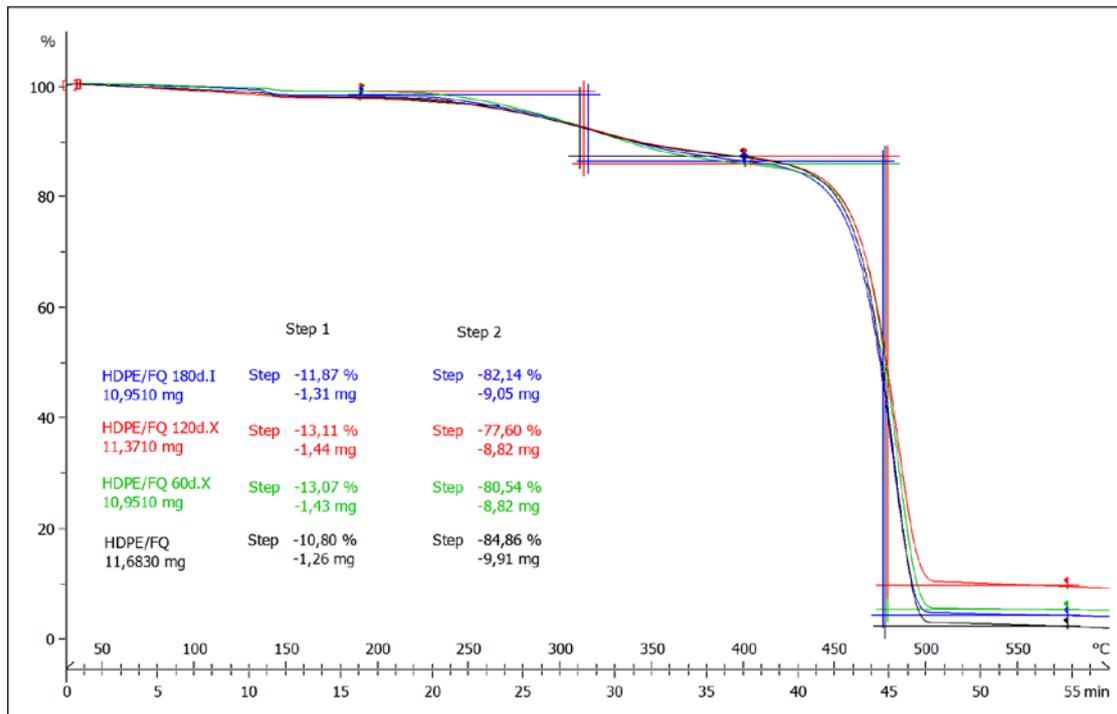


Figura 6.18. TGA de HDPE/FQ envejecidas 60 y 120 días en la cámara Xenotest y 180 días a la intemperie.

Los termogramas de las figuras 6.17 y 6.18 correspondientes a la matriz HDPE y el compuesto HDPE/FQ respectivamente, definen un comportamiento muy parecido al caso anterior, matriz PP y compuesto PP/FQ. Otro aspecto que cabe destacar es la diferencia

de residuo sólido que se obtiene en cada una de las muestras, 4,4% HDPE; 6,4% HDPE/FQ 60X; 9,3% HDPE/FQ 120X y 6% HDPE/FQ 180I.

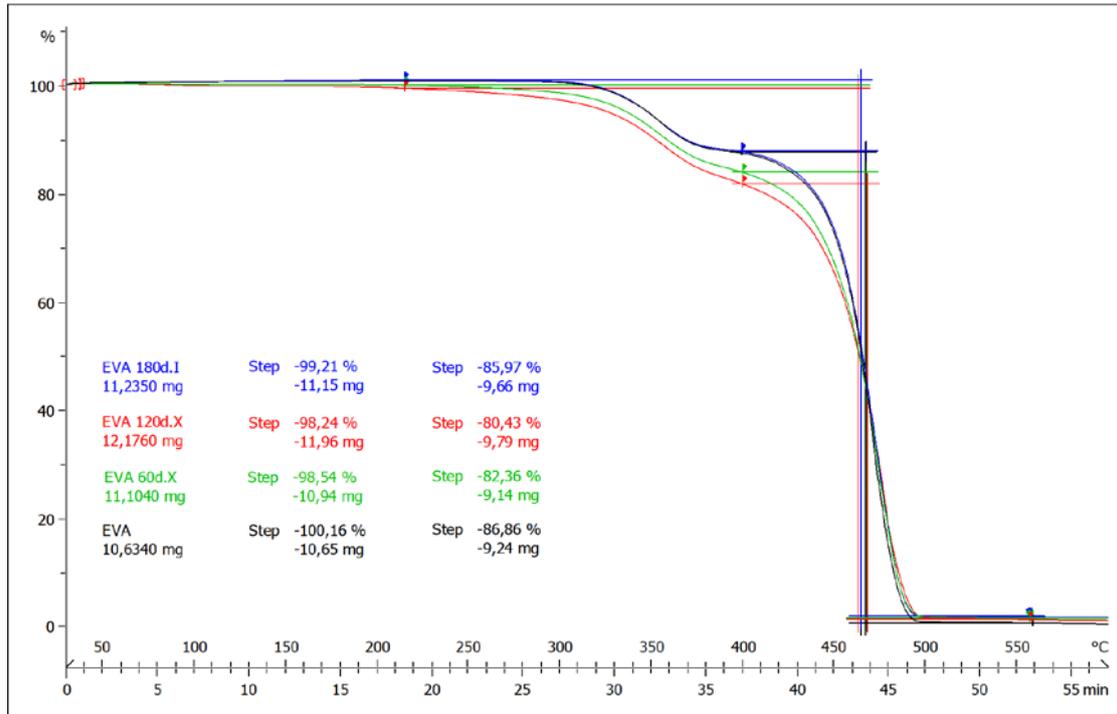


Figura 6.19. TGA de EVA envejecidas 60 y 120 días en la cámara Xenotest y 180 días a la intemperie.

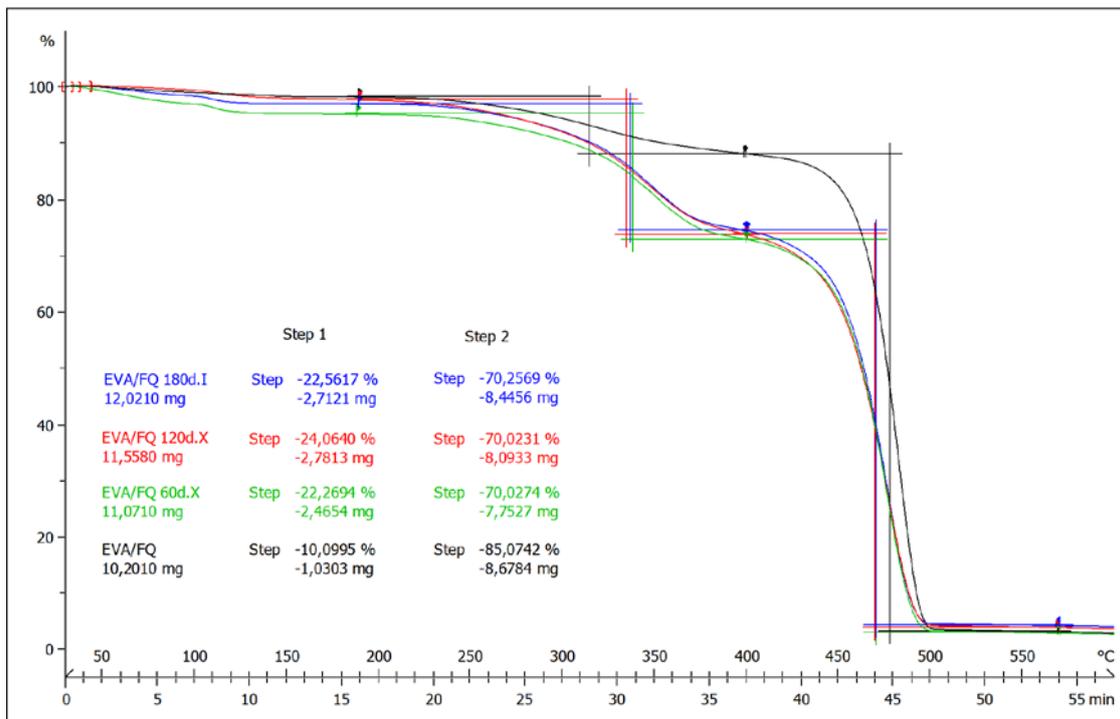


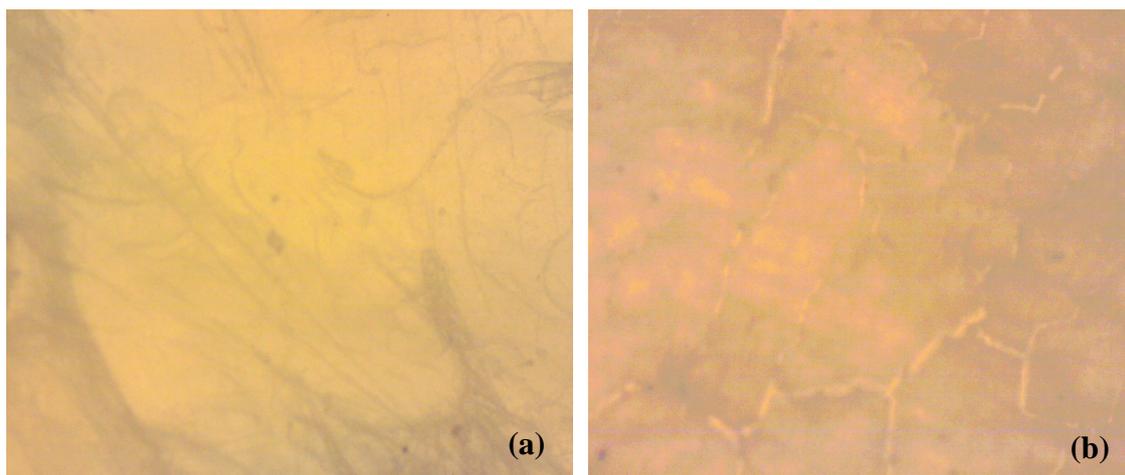
Figura 6.20. TGA de EVA/FQ envejecidas 60 y 120 días en la cámara Xenotest y 180 días a la intemperie.

La figura 6.19 y 6.20 presenta los termogramas correspondiente al copolímero de etileno acetato de vinilo EVA (20% de etileno, 80% de Acetato de vinilo) y al compuesto EVA/FQ, respectivamente. Se observa, por un lado, la degradación del etileno que empieza a la temperatura de 200°C mientras que el inicio de degradación de acetato de vinilo tiene lugar a los 400°C. Esta diferencia de la temperatura de inicio de degradación se explica por la estabilidad térmica de las moléculas de acetato de vinilo, ya que es necesaria una gran energía para la ruptura de sus enlaces debido a que es una molécula más ramificada y voluminosa que la del etileno, lo que incrementa su estabilidad. La figura 6.20 muestra el comportamiento térmico de la matriz de EVA conteniendo un 20% de fibra. Se observa en estas graficas que la degradación está dividida en dos etapas, la primera es la degradación térmica de la fibra FQ y del etileno, y la segunda es la degradación del acetato de vinilo. La masa perdida en la primera fase se ha duplicado comparándola con el compuesto EVA/FQ no degradado, y que se ve afectado tanto por el tipo como con el tiempo de envejecimiento.

Es importante destacar que en este tipo de materiales, donde tanto la matriz como el refuerzo son hidrofílicos, se observa un decrecimiento importante en la zona de 100°C, correspondiente a la absorción de agua tanto de las FQ como de la matriz EVA.

6.4.4 Análisis morfológicos mediante MO

El Microscopio óptico MO se ha utilizado para analizar la superficie de las muestras envejecidas en la cámara Xenotest (períodos de 60 días (60d.X) y 120 días (120d.X)) y a la intemperie (período de 180 días (180d.I)). De esta forma se ha podido estudiar el efecto de los fenómenos de fototermodegradación natural y artificial en la morfología superficial de las muestras. Mediante la observación de la superficie de cada una de las muestras se conoce el alcance de su degradación.



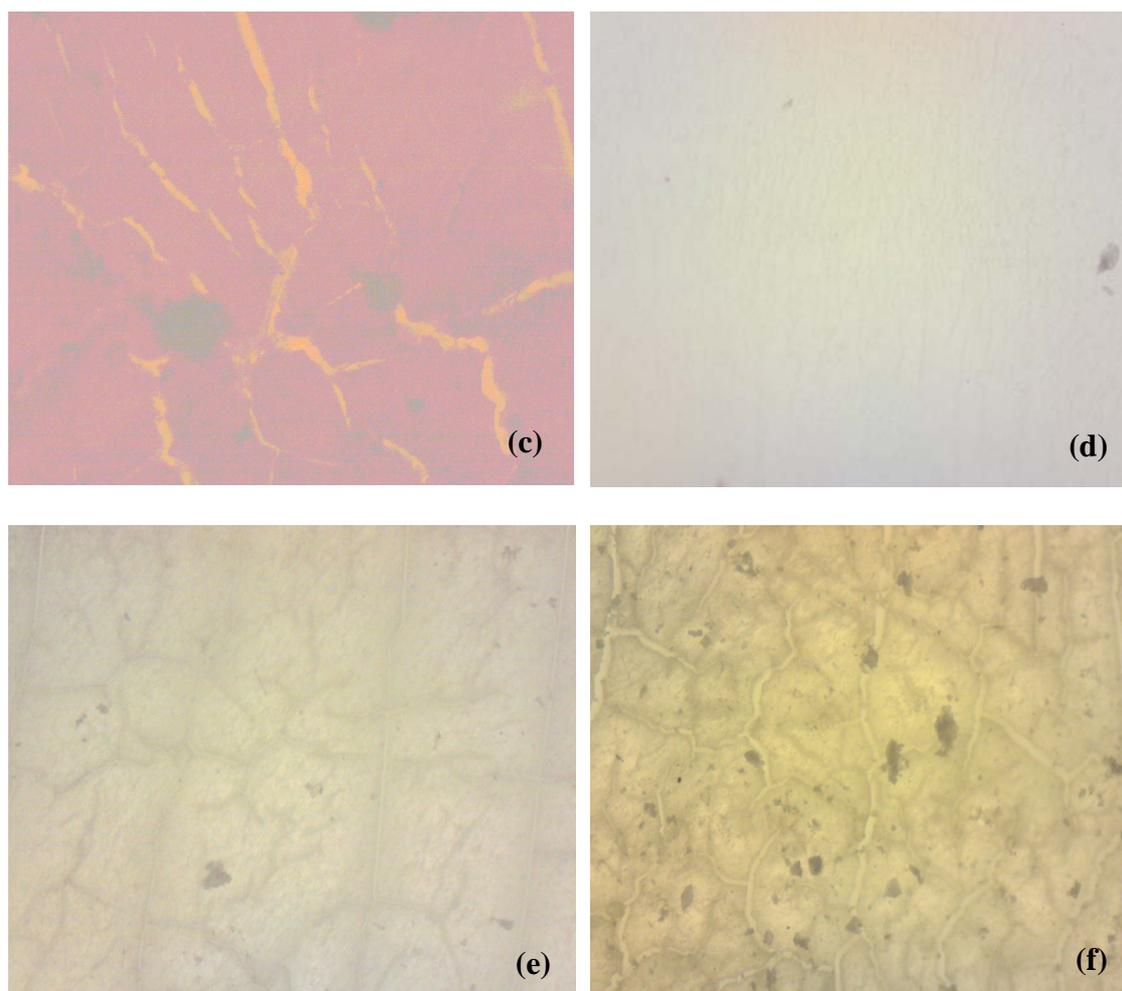


Figura 6.21. Microfotografías MO de la superficie de los compuestos PP/FQ: (a) 180d.I (b) 60d.X (d) 180d.I (e) 60d.X (f) 120d.X y del PP puro: (c) 120d.X. .

Las fotografías (a), (b) y (c) que se observan en la figura 6.21, corresponden a los compuestos PP/FQ envejecidos durante 180 días a la intemperie, 60 y 120 días en el Xenotest, respectivamente. Las fotografías (d), (e) y (f) corresponden a la matriz de PP envejecida durante 180 días a la intemperie y 60 y 120 días en el Xenotest, respectivamente. En las fotografía (a) y (d) se observa que no ha habido ningún cambio superficial, por el contrario en las fotografías (b), (c), (e) y (f) se observan unas fisuras en las superficie, las cuales se incrementan en función del tiempo de envejecimiento. La cantidad de estas fisuras es mayor en la superficie de la matriz pura degradada en el Xenotest. Estos resultados ponen de manifiesto que la degradación en cámara Xenotest es más agresiva que la propia que tiene lugar mediante la exposición a la intemperie.

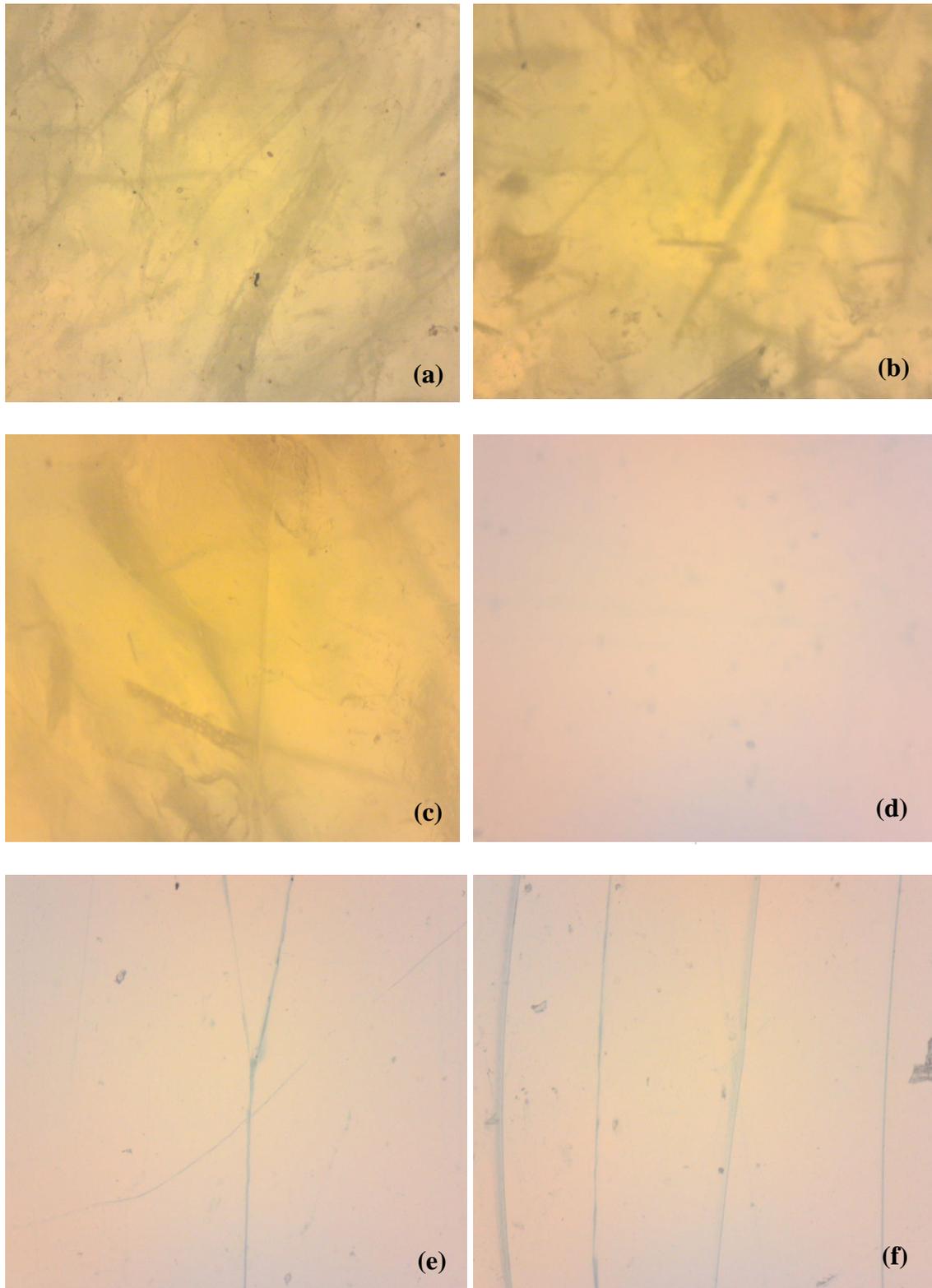
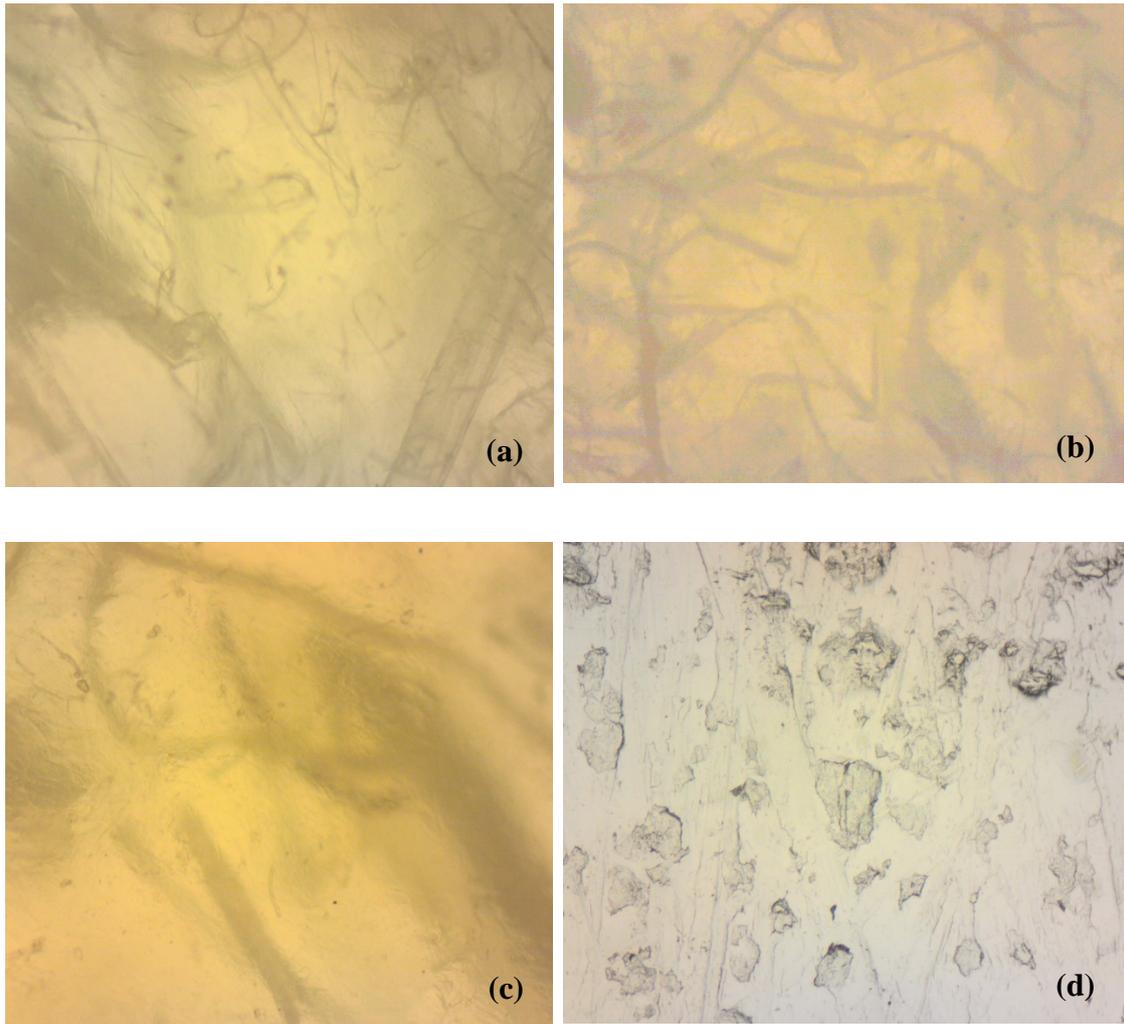


Figura 6.22. Microfotografías MO de la superficie de los compuestos HDPE/FQ: (a) 180d.I (b) 60d.X (d) 180d.I (e) 60d.X (f) 120d.X, y del HDPE puro: (c) 120d.X

Las fotografías (a), (b) y (c) que se observan en la figura 6.22, corresponden a los compuestos HDPE/FQ envejecidas durante 180 días a la intemperie, 60 y 120 días en el Xenotest, respectivamente. Las fotografías (d), (e), y (f) corresponden a las matriz de HDPE envejecida durante 180 días a la intemperie y 60 y 120 días en el Xenotest, respectivamente. En las fotografías (a), (b), (c) y (d) se observa que no hay ningún cambio que merezca especial atención en la superficie de estas muestras. Por el contrario en las fotografías (e) y (f) del polímero puro de HDPE sometido a envejecimiento en Xenotest se han generado pequeñas fisuras debido al decrecimiento de la elasticidad de estos materiales, tal como se ha visto en los resultados de las propiedades mecánicas.



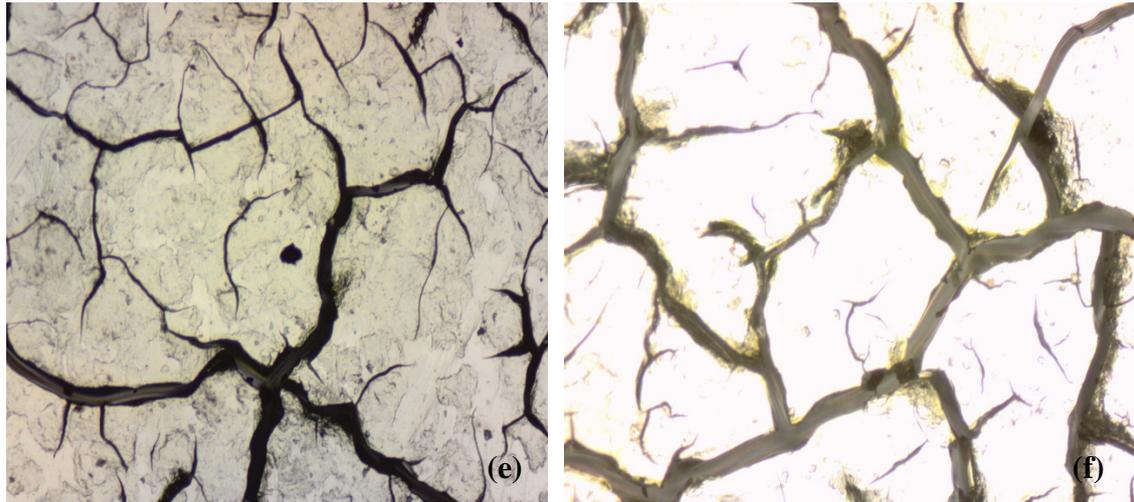


Figura 6.23. Microfotografías MO de la superficie de los compuestos EVA/FQ: (a) 180d.I (b) 60d.X (c) 120d.X y de la matriz EVA: (d) 180d.I (e) 60d.X (f) 120d.X.

Las fotografías (a), (b) y (c) que se observan en la figura 6.23, corresponden a los compuestos EVA/FQ envejecidos durante 180 días a la intemperie, 60 y 120 días en el Xenotest, respectivamente. Las fotografías (d), (e), y (f) corresponden a las matrices EVA envejecida durante 180 días a la intemperie y 60 y 120 días en el Xenotest, respectivamente. Se puede observar en las fotografías (a), (b), (c) y (d) que los cambios superficiales provocados por los distintos períodos y tipos de envejecimiento no son significativos. Por el contrario las fotografías (e) y (f) han sufrido evidentes signos de envejecimiento con la aparición de grandes grietas.

Tal como se ha observado en los ensayos mecánicos y termogravimétricos, todas las muestras (matrices puras y materiales compuestos) analizadas sufren envejecimiento, esto implica que hay cambios micro y macroestructurales que rigidizan y fragilizan estos materiales. Estos cambios son fundamentalmente, rotura de cadenas, incremento de ramificaciones cortas y formación de entrecruzamientos entre macromoléculas [6]. Aunque la presencia de fibras queratínicas afecta de manera clara el envejecimiento superficial, la mayor elasticidad de estas fibras respecto a las matrices, provoca que las muestras de material compuesto prácticamente no se agrieten.

6.5 Conclusión

Mediante la metodología aplicada se ha podido establecer la relación existente entre la composición química de los materiales investigados y su comportamiento en las condiciones de envejecimiento natural en el intemperie y acelerado ensayadas (envejecimiento por radiación lumínica) en Xenotest.

- Los materiales compuestos reforzados con fibra de pluma han resultado estables en casi todas sus propiedades. Sin embargo, las matrices puras han sufrido

notables cambios tanto mecánicos, térmicos como morfológicos (la superficie) promovidos por procesos de fototermodegradación.

- El comportamiento mecánico de estos materiales, como ya se ha puesto de manifiesto, se ve disminuido en la mayoría de propiedades mecánicas estudiadas si se compara con el material sin enfrentarlo a los procesos de degradación. Este hecho implica que la degradación afecta a las propiedades físico-mecánicas, y por lo tanto existe una interacción fotoquímica que posibilita una ruptura de unión de enlaces químicos en las superficies del material.
- El envejecimiento por radiación UV a la intemperie no produce un cambio significativo de las propiedades físicas (densidad, estabilidad dimensional) ni de los materiales compuestos PP/FQ, HDPE/FQ y EVA/FQ ni de las correspondientes matrices pura.
- Los resultados indican también que para todas las matrices la estabilidad térmica es inferior para los compuestos envejecidos en la cámara Xenotest comparada con la de los que fueron degradados a la intemperie. Además, se observó que los compuestos cargados con plumas son menos estables con temperaturas de inicio de la degradación inferiores en todos los casos.
- En todas las muestras analizadas mediante MO se observa claramente que: i) las muestras que llevan incorporadas fibras queratínicas sufren una degradación superficial menor que las matrices puras y ii) las muestras sometidas a cámara Xenotest durante 120 días envejecen más que la sometidas a la intemperie durante 180 días.
- Como última conclusión, hay que señalar que los resultados obtenidos en cuanto a pérdida de propiedades y cambios estructurales del material coinciden con los trabajos citados por otros investigadores [7]. Algunos de los mecanismos principales de degradación están basados en la rotura de cadenas por disociación homolítica y heterolítica causada por fenómenos de oxidación y foto-oxidación durante el proceso de envejecimiento.

Bibliografía

- [1] F.carrasco, P.Pages, S.Pascual. X.Colom “ Artificial aging of high-density polyethylene by ultraviolet irradiation” *European Polymer Journal* 37 (2001) 1457-1464.
- [2] Halina Kaczmarek “Changes to polymer morphology caused by UV irradiation: I. Surface damage” *Polymer* 37 (1996) 189-194.
- [3] M. S. andrés, R. Chércoles, J. M. de la roja, M. Gómes “Factores responsables de la degradación química de los polímeros. Efectos provocados por la radiación lumínica sobre algunos materiales utilizados en conservación: primeros resultados” *Restauración* (2010) 283-307.
- [4] Lee SB, Bogaard J, Feller RL. Accelerated thermal degradation of pulp sheets: effect of beating and importance of humidity. In: Schuerch C, editor. *Cellulose and wood chemistry and technology*. 10th Cellulose Conferences, Syracuse, New York, 1988. New York: John Wiley and Sons, Inc (1989)863-84.
- [5] Dadashian F, Wilding WA. Photodegradation of lyocell fibers through exposure to simulated sunlight. *Textil Res Journal*(2001) 71(1) 7–14.
- [6] Romeu, J., Pagès, P. i Carrasco, F., "Detección mediante espectrofotometría FT-ir de cambios microestructurales causados por envejecimiento artificial de un copolímero polipropileno/polietileno" *Revista de Plásticos Modernos*, 74(495), (1997) 255 -261.
- [7] Pagès, P., Carrasco, F.i Romeu, J., "Detección mediante espectrofotometría FT-ir de cambios microestructurales degradativos en piezas a base de un copolímero polipropileno-polietileno", *Revista de Plásticos Modernos*, 71(475), (1996) 42-48.

Capítulo 7.
Conclusiones y recomendaciones.

7.1. Conclusiones generales

Como resumen de la investigación desarrollada en esta tesis doctoral se exponen a continuación las conclusiones más relevantes.

- Se han determinado las condiciones óptimas de fabricación de los materiales compuestos de las matrices poliméricas cargadas con el residuo queratínico en términos de obtener unas buenas propiedades mecánicas y físicas.
- La mezcla de fracciones de plumas de diferente tamaño (100 – 1000 μm) con matrices plásticas ha permitido preparar materiales compuestos en todos los casos. Sin embargo, no se encontró una gran influencia del tamaño de fibra en las propiedades mecánicas de los compuestos HDPE/FQ, PP/FQ, aunque, en general, dichas propiedades disminuyen significativamente si las comparamos con las de las respectivas matrices puras. Tan sólo se observan pequeñas mejoras en el módulo de Young cuando el tamaño de fibra utilizado es de 100 μm para la matriz de EVA.
- La adición de plumas a las diferentes matrices poliméricas, mejora la rigidez y proporciona un comportamiento más frágil. La matriz de etileno acetato de vinilo (EVA) muestra mejores propiedades mecánicas (módulo de elasticidad y resistencia) comparadas con las obtenidas para las matrices de PP, HDPE y PLA. La mejora observada en el comportamiento mecánico de los compuestos con EVA es debida fundamentalmente a la mejor compatibilidad entre los componentes fibra-matriz, tal y como ha sido corroborado por SEM.
- La estabilidad dimensional de los materiales compuestos se ve también afectada tanto por el tipo de matriz utilizado como por el tamaño de partícula de las plumas. La absorción de agua fue mayor para aquellos materiales compuestos fabricados con las matrices de carácter más hidrofílico (EVA y PLA) y cuando se utilizó un porcentaje de pluma mayor.
- La densidad de los materiales compuestos no se vio afectada ni por las condiciones de fabricación ni por el tamaño de partícula del residuo queratínico. Tampoco se observó una influencia considerable del contenido de fibra sobre la densidad de los materiales dentro de rango de porcentajes estudiado. La densidad de los materiales obtenidos tiende a mantenerse constante con la introducción de 5 a 40% de fibra, siendo los valores comparables a los de las matrices puras.
- La estabilidad térmica del material compuesto disminuyó al aumentar el contenido de fibra en la matriz, observándose temperaturas de inicio de

degradación más bajas al aumentar la concentración de la fibra en el compuesto. Este comportamiento es similar para todas las matrices.

- El aumento del contenido de fibra en el compuesto influye en su microestructura causando el aumento de fallas y grietas en la superficie del material.
- La compatibilidad entre los componentes del material compuesto es baja tal y como se ha comprobado por las técnicas de la microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia FTIR. Sólo se observaron interacciones débiles entre las plumas y aquellas matrices más hidrofílicas. En particular, mediante el estudio de las bandas espectrales de FTIR, se pudo concluir que existe una interacción débil entre grupo carbonilo de la matriz de etilo acetato de vinilo EVA y el grupo amina de las plumas.
- En general, tanto el envejecimiento por radiación UV natural a la intemperie como el artificial en Xenotest afecta a las propiedades físico-mecánico de los materiales compuestos como consecuencia de la degradación fotoquímica de los materiales. Por otra parte, los compuestos cargados con plumas mostraron una mayor estabilidad frente al envejecimiento presentando mejores propiedades mecánicas, térmicas y morfológicas que las obtenidas para las matrices puras degradadas.
- Los resultados obtenidos con estos materiales, constituidos a partir de polímeros termoplásticos y de residuos biogénicos, permiten ser optimistas y considerar que mejorando la compatibilidad con agentes de acoplamiento adecuados, se pueden obtener nuevos biocomposites para aplicaciones industriales con menor impacto ambiental.
- Las propiedades (densidad, módulo elástico) de los materiales compuestos cargados con un 40 % v/v de pluma no varían de forma muy significativa respecto a las de la matriz pura por lo que el uso de residuos de pluma para la fabricación de materiales compuestos se presenta como una alternativa para dar salida este residuo industrial del sector de avícola y ahorrar en el consumo de matriz polimérica.
- Teniendo en cuenta las propiedades de los materiales compuestos preparados con plumas, éstos podrían ser utilizado en la fabricación de productos poliméricos tal como estuches eléctricos, tableros de coches, paneles, etc donde los requisitos de resistencia no sean críticos y se requiera bajo peso de los productos obtenidos. Además, las plumas también podrían utilizarse para la obtención de materiales biodegradables alternativos, por ejemplo, si se combinan con polímeros como el PLA.

7.2. Recomendaciones

- Se recomienda utilizar un agente de acoplamiento con el fin de mejorar la compatibilidad y la adherencia de las plumas con las matrices. Se requiere investigar compatibilizantes con características adecuadas que permitan aumentar la capacidad de crear enlaces químicos entre la matriz y la fibra y mejorar las propiedades finales del producto.
- Este estudio puede hacerse extensible a otros tipos de matrices poliméricas. En este sentido, una propuesta de futuro sería el uso de polímeros termoestables y elastómeros para la obtención de materiales compuestos con plumas.
- Como perspectiva para futuros trabajos de investigación se puede aprovechar estos nuevos materiales compuestos para caracterizarlos acústicamente, y hacer un estudio amplio de coeficiente de absorción acústica CAA con diferentes matrices termoplástica, y función de espesor de los compuestos, y en función del tipo de pluma (pluma triturada, pluma entera). Esto permitiría estudiar las posibilidades de estos materiales como paneles de aislamiento acústico.
- Las matrices termoplásticas utilizadas en esta memoria se consideran como aislantes eléctricos con valores conductividad, resistividad y permisividad bastante aceptables. En este sentido, como complemento a la investigación realizada se puede estudiar las propiedades eléctricas de estos materiales compuestos fabricados como otra vía de aprovechamiento de estos residuos para aplicaciones en el campo eléctrico.

ARTÍCULOS PUBLICADOS

Autores: Fernando Carrillo, Ahmed Rahhali, Javier Cañavate, Xavier Colom	
Título: Biocomposites using waste whole chicken feathers and thermoplastic matrices	
DOI: 10.1177/0731684413500546	Depósito Legal: Copyright 2013, SAGE publications LTD
Revista: Journal of Reinforced Plastics and Composites	
Año: 2013	Clave (A: Artículo, R: review): Volumen 32(19), Págs: 1419-1429

Índice de Impacto: 0.727 (JCR 2011)	Cuartil y Área: 2º Cuartil (11/24). Materials Science, Composites	Número de Citas: 0
--	---	---------------------------

Autores: Xavier Colom, Ahmed Rahhali, Javier Cañavate, Fernando Carrillo	
Título: Properties and optimal manufacturing conditions of chicken feathers thermoplastics biocomposites	
DOI: 10.1177/0021998313518569	Depósito Legal: Copyright 2014, SAGE publications LTD
Revista: Journal of Composite Materials	
Año: 2014	Clave (A: Artículo, R: review): Volumen 49 Nú 3, Págs: 295-308.

Índice de Impacto: 1.068 (JCR 2011)	Cuartil y Área: 2º Cuartil (7/24). Materials Science, Composites	Número de Citas: 0
--	--	---------------------------

Autores: Ahmed Rahhali, Fernando Carrillo, Jorge Macanás, Javier Cañavate, Xavier Colom	
Título: Materiales compuestos termoplásticos cargados con residuos biogénicos de base proteínica: influencia del tamaño de partícula.	
ISSN: 0001-9704	Depósito Legal: Copyright 2014 Asocia. Químicos Instituto Químico de Sarriá
Revista (Título, Volumen, página inicial-final): Affinity. Journal of Applied Chemistry and Theory	
Año: 2014	Clave (A: Artículo, R: review): Revista: Volumen 72, Nú. 540. Abril-Junio 14.

Índice de Impacto: 0.190 (JCR 2011)	Cuartil y Área: 4º Cuartil (129/138). Chemistry, Multidisciplinary	Número de Citas: 0
--	--	---------------------------

CONGRESOS

- Participación por un poster en el congreso de **“XIII edición del Congreso Nacional de Materiales”** Universidad de Barcelona, 18-20 junio (Barcelona) España. (2014).
- Participación por un poster en el congreso de **“POLY2013 - frontiers in polymer science”** in Association with the Journal Polymer, 21-23 Mayo en Sitges (Barcelona) España. (2013).
- Participación por un artículo y una comunicación oral en el congreso de **“XV European conference on composite materials”** en la universidad dePadova en Venecia 24-28 Jun 2012.
- Participación por un artículo y una comunicación oral en el congreso de **“IX congreso nacional de Materiales Compuestos”** en la universidad de Girona en 5-8 Julio 2011.