

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL
FACULTAD REGIONAL CÓRDOBA

TESIS DE DOCTORADO EN INGENIERÍA – MENCIÓN MATERIALES

**APROVECHAMIENTO DE DESECHOS LIGNOCELULÓSICOS
DERIVADOS DE LA PRODUCCIÓN INDUSTRIAL DE ACEITE DE PALMA
EN EL DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS**

Autor:

Ing. Lauro Vladimir Valle Álvarez

Director:

Dr. Jerónimo Kreiker

Co-directores:

Dra. Bárbara Belén Raggiotti

Dr. Francisco Cadena

Para optar por el título de:

Doctor en Ingeniería, mención Materiales

Carrera reconocida por el Ministerio de Educación de la Nación Argentina

Res. 2018-1228-APN-ME

Carrera acreditada por CONEAU RESFC-573/16

Córdoba, agosto de 2024

Agradecimientos

A la Escuela Politécnica Nacional por el auspicio otorgado, en el marco del proyecto de investigación PIGR-19-10: *“Aprovechamiento de desechos industriales de aceite de palma africana en el desarrollo de polímeros compostables, composites y sistemas de biofiltración”*.

Al Dr. Jerónimo Kreiker por su acertada labor como director de este trabajo de investigación.

A la Dra. Belén Raggiotti por su apoyo y coordinación oportuna desde la Universidad Tecnológica Nacional.

Al Dr. Francisco Cadena por su soporte permanente, así como también por los valiosos aportes, en todas las etapas del trabajo investigativo.

Al personal del Centro de Investigaciones Aplicadas a Polímeros de la Escuela Politécnica Nacional y de manera especial, mi agradecimiento a Alex Darío Aguilar por su importante contribución en la consecución de la investigación.

A Angel Naranjo por su colaboración en el estudio de la fenomenología del acondicionamiento de los residuos de raquis para el desarrollo de materiales compuestos.

Al personal del Centro Textil Politécnico de la Escuela Politécnica Nacional por su colaboración y discusiones académicas en la fase experimental.

A Gabriela Mijas y por su intermedio al Instituto de Investigación Textil y Cooperación Industrial de la Universidad Politécnica de Cataluña, por su asistencia en la caracterización de la fibra de raquis.

Al Centro de Nanociencia y Nanotecnología de la Universidad de las Fuerzas Armadas-ESPE y en especial a Alexis Debut, por su colaboración con la técnica de microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X.

Mi reconocimiento a Pamela Molina, Gabriela Silva, Paulina Baquero, Paola Rico, Cristina Almeida, Miguel Flores, Rodrigo Santamaría, Paola Yáñez, Andrea Daquilema, Katherine Tenemaza, Ruth Salinas y Damaris Costales por su aporte en diversas etapas de la investigación.

Finalmente, agradecer a la empresa NUTECAMERICA, por la donación del polietileno de alta densidad reciclado. Así como también a Francisco Narváez y por su intermedio al grupo AgroUniversal por su colaboración en el procesamiento de las probetas a escala industrial.

Resumen

El trabajo doctoral se enfocó en la valorización de residuos de raquis de palma africana (variedad *INIAP-Tenera*) provenientes de la industria ecuatoriana, en el desarrollo de materiales compuestos de matrices poliméricas termoplásticas. En una primera etapa se acondicionaron los residuos por medio de procesos de secado, molienda y tamizado. La clasificación por tamaños provocó que las mayores proporciones de masa retenida se encuentren en los tamices intermedios (mallas N° 20, 30 y 40) del sistema, por lo que se decidió emplear las fibras retenidas en estas mallas para el posterior desarrollo de los materiales compuestos. En virtud de que las fibras que fueron retenidas, así como aquellas que atravesaron la separación libre del tamiz pudieron contener longitudes mayores o menores a su correspondiente abertura, se procedió a evaluar la longitud de las fibras contenidas en cada retenido. Con el objetivo de disponer de suficiente data para un estudio estadístico riguroso, se planteó una metodología que permita obtener un volumen de datos de longitud de fibra significativamente superior al sugerido en bibliografía. En este sentido, se considera que la metodología desarrollada tiene amplio potencial para ser aplicada en la medición de cualquier fibra natural. El comportamiento de los datos obtenidos para las longitudes de fibra tamizada no estuvo descrito por los supuestos de normalidad estadística como se reporta en bibliografía, sino que se ajustan satisfactoriamente a una distribución exponencial para las fibras sin tamizar y distribución gamma para las retenidas en las mallas N° 20, 30 y 40.

En una siguiente fase, se realizó la caracterización de las fibras provenientes de las fracciones pedunculares del tallo y espiguillas. En virtud de que las diferencias entre todas las características evaluadas del tallo en comparación con las de las espiguillas no fueron significativas, se decidió trabajar con la fibra del tallo y de las espiguillas en conjunto para el posterior desarrollo de la investigación experimental. Posteriormente, se elaboraron y caracterizaron materiales compuestos a partir de las fibras acondicionadas en cuatro matrices poliméricas (acrílica, vinil-acrílica, poliolefínica e híbrida). En términos generales se estudió la influencia del tipo de matriz, parámetros de procesamiento y longitud de fibra (sin tamizar, mallas N° 20, 30 y 40) en las propiedades de los materiales obtenidos, dentro del siguiente contexto: (i) Composites a partir de resinas base acuosa acrílicas y vinil-acrílicas, por separado, y a través del embebido de las fibras en los polímeros contenidos en las resinas. Durante el procesamiento, se estudiaron cinco temperaturas de modelo por compresión. (ii) Composites con matriz de polietileno de alta densidad reciclado, procesados por extrusión, a tres contenidos de fibra y con dos mecanismos de compatibilización. (iii) Composites de matriz híbrida (acrílica-polietileno de alta densidad reciclado) por medio de un proceso de transformación combinado entre los mecanismos propuestos en los ítems i y ii.

Para todos los casos, los composites obtenidos fueron caracterizados en términos de sus propiedades mecánicas a tracción, espectrofotométricas, morfológicas y estabilidad térmica. Los resultados de esta caracterización evidenciaron diferencias significativas en cuanto a su

comportamiento mecánico a tracción, así como también en la estabilidad térmica de cada una de las formulaciones. Este comportamiento está asociado principalmente al tipo de matriz empleada y en menor término al método de procesamiento. La distribución de tamaños de fibra de las fracciones sin tamizar, malla 20, 30 y 40 influyeron fundamentalmente en el comportamiento mecánico de los composites elaborados, con diferentes tendencias para cada caso.

Posterior a la elaboración y caracterización de composites, las formulaciones que presentaron balance positivo de propiedades fueron sometidas a ensayos de envejecimiento acelerado en atmósfera salina permanente, atmósfera salina cíclica, radiación ultravioleta cíclica, y la combinación de atmósfera salina cíclica y radiación ultravioleta cíclica. Los resultados de envejecimiento acelerado demostraron que las condiciones de la atmósfera salina permanente favorecieron el biodeterioro fúngico. Desde la perspectiva de las características mecánicas, térmicas y espectrofotométricas, todos los composites presentaron tendencias de comportamiento relativamente similares bajo la influencia de los ensayos de envejecimiento. Respecto a la caracterización complementaria, se presentaron cambios importantes en la capacidad de absorción de agua. Para este caso, los composites de matriz vinil-acrítica exhibieron las tasas más elevadas de absorción e hinchamiento. Debido a la naturaleza de las materias primas empleadas en la presente investigación, los composites presentaron tasas bajas de conductividad eléctrica y térmica. Por otra parte, los materiales compuestos obtenidos exhibieron potencial para ser empleados como elementos constructivos; específicamente, los de matriz acrílica para placas y mobiliario en tanto que, los de matriz de polietileno e híbrida para mobiliario y perfiles.

Como un aporte complementario a la investigación realizada, se exploró el uso de materiales biodegradables como el polivinil acetato, almidón de oca (*Oxalis tuberosa*) y harina de amaranto (*Amaranthus hypochondriacus*) para ser empleados como matrices poliméricas; sin embargo, la naturaleza higroscópica de los composites obtenidos limita su aplicación como elementos constructivos.

Abstract

The doctoral thesis was focused on the valorization of oil palm empty fruit bunch wastes (*INIAP-Tenera* variety), from Ecuadorian industry, on the thermoplastic-matrix composites development. First of all, wastes were conditioned in terms of drying, milling and sieving. Sieve analysis determined that greatest weight was retained among mesh N° 20, 30 and 40; therefore, fibers retained in those meshes were selected to later composite fabrication. Since retained fibers, as well as those passing through the nominal size of aperture, could include lengths greater or less than their corresponding aperture, length fibers of each retained fiber mesh were evaluated. In order to perform rigorous statistical study, it was proposed a methodology for obtaining significantly higher fiber length data than those suggested in literature. It is considered that the method has wide potential to be applied on measurement of any natural fiber. In addition, data coming from fiber lengths did not follow a normal distribution as reported in bibliography; but rather, they satisfactorily adjusted to exponential distribution in case of unsieved fibers, and gamma distribution for fibers retained in mesh N° 20, 30 and 40.

Afterwards, peduncles (stalk and spikelet) of oil palm empty fruit bunch were separately characterized. On the whole, no differences between stalk and spikelet were identified; hence, it was not necessary to separate those fractions to overcome the following experimental stages. Subsequently, composites were elaborated based on conditioned fibers and four matrices (acrylic, vinyl-acrylic, polyolefin and hybrid). In broad terms, the influence of matrix, processing parameters and length fiber (unsieved, mesh N° 20, 30 and 40) over materials properties, was studied. As such, it was prepared (i) waterborne acrylic and vinyl acrylic based composites by means of fibers imbibition in resins. (ii) recycled high density polyethylene composites processed by extrusion with three reinforcement content and two compatibilization mechanisms. (iii) hybrid composites (acrylic–recycled high density polyethylene) by a combination between processes i and ii.

All composites were evaluated in terms of tensile, spectrophotometric, morphologic and thermal properties. Characterization results showed differences in mechanical behavior as well as thermal stability of each formulation, which are associated to the matrix rather than processing method. Length distribution of fibers unsieved, mesh 20, 30 and 40 affected tensile characteristics of composites with different patterns in each case.

After elaboration and characterization of composites, formulations exhibiting positive balance of properties were subjected to accelerated aging test i.e. permanent salt fog testing, cyclic salt fog testing, cyclic ultraviolet testing and the combination cyclic salt fog-cyclic ultraviolet testing. It should be noted that saline conditions favored fungal degradation. From the perspective of mechanical, thermal and spectrophotometric characteristics, all composites exhibited similar tendency under accelerated aging tests. Regarding complementary characterization, it was observed significant changes in water absorption tests. It is worth noting that vinyl-acrylic composites showed the highest absorption and swelling. Due to origin and nature of raw materials, the composites presented low electrical and thermal conductivity rates. On the other hand, the materials obtained

showed potential to be used as construction elements; specifically, those of acrylic matrix for panels, while those of polyethylene and hybrid matrix for furniture and profiles.

As a complementary contribution to the research, biodegradable materials such as polyvinyl acetate, oca starch (*Oxalis tuberosa*) and amaranth flour (*Amaranthus hypochondriacus*) were incorporated as polymeric matrices; however, the hygroscopic nature limited their application as construction elements.

Contenido

Prólogo	12
Capítulo 1. Marco teórico	14
1.1 Generalidades sobre la palma africana	15
1.2 Residuos sólidos de la industria de aceite de palma africana	17
1.3 Retos de economía circular en el desarrollo de materiales para viviendas de interés social	19
Capítulo 2. Estado del arte sobre el aprovechamiento de los residuos de raquis de palma africana	22
2.1. Usos y aplicaciones generales del raquis de palma africana	23
2.2. Materiales compuestos de matrices poliméricas	24
2.2.1. Aspectos relativos a la interfase fibra lignocelulósica – matriz termoplástica	26
2.2.2. Ensayos para evaluar el comportamiento en servicio de composites de matriz termoplástica	29
2.3. Caracterización de composites de matriz termoplástica	30
Capítulo 3. Fundamentos de la investigación	33
3.1. Relevancia del tema de investigación	34
3.2. Impacto de la investigación	34
3.3. Formulación del problema	35
3.4. Preguntas de investigación	35
3.5. Objetivos	36
3.5.1. Objetivo general	36
3.5.2. Objetivos específicos	36
3.6. Hipótesis	36
3.7. Sistematización de matriz de datos	36
Capítulo 4. Estrategia metodológica	38
4.1. Materiales	39
4.2. Métodos	39
4.2.1. Caracterización de materias primas	39
4.2.2. Elaboración y caracterización de materiales compuestos	41
4.2.3. Ensayos de envejecimiento acelerado y caracterización complementaria	42
4.2.4. Proyecciones de componentes constructivos	46
Capítulo 5. Características de los residuos de raquis de palma africana	47
5.1. Morfología de las fibras de raquis de palma africana	49
5.2. Propiedades fisicoquímicas y comportamiento mecánico de las fibras de raquis de palma africana	51
5.3. Difracción de rayos X de las fibras de raquis de palma africana	55
5.4. Espectrofotometría infrarroja de las fibras de raquis de palma africana	55
5.5. Comportamiento termogravimétrico de las fibras de raquis de palma africana	56
5.6. Conclusiones de la caracterización de los residuos de raquis de palma africana	57
Capítulo 6. Acondicionamiento de residuos de raquis de palma africana	59
6.1. Clasificación de tamaño de fibra	61
6.2. Medición de la longitud de fibra	62
6.3. Conclusiones del acondicionamiento de residuos de raquis de palma africana	67
Capítulo 7. Desarrollo de materiales compuestos	69
7.1. Materiales compuestos de matriz acrílica y vinil-acrílica	71
7.1.1. Caracterización de resinas acrílica y vinil-acrílica	71
7.1.2. Elaboración y caracterización de materiales compuestos de matriz acrílica y vinil-acrílica	72
7.1.3. Resultados y discusión	75
7.2. Materiales compuestos de matriz de polietileno de alta densidad	83
7.2.1. Caracterización de polietileno de alta densidad	83
7.2.2. Preparación y caracterización de materiales compuestos de matriz de polietileno de alta densidad	84
7.2.3. Resultados y discusión	87
7.3. Materiales compuestos de matriz híbrida: acrílica – polietileno de alta densidad	94
7.3.1. Preparación y caracterización de materiales compuestos de matriz híbrida: acrílica- PEADr	94
7.3.2. Resultados y discusión	96
7.4. Análisis comparativo de materiales compuestos desarrollados	100

7.5.	Conclusiones sobre el desarrollo de materiales compuestos	103
Capítulo 8.	Envejecimiento acelerado y caracterización complementaria	105
8.1.	Desempeño de los materiales compuestos bajo condiciones de envejecimiento acelerado	107
8.2.	Caracterización complementaria de materiales compuestos desarrollados	115
8.2.1.	Absorción de agua	115
8.2.2.	Conductividad eléctrica	116
8.2.3.	Conductividad térmica	117
8.3.	Conclusiones sobre envejecimiento acelerado y caracterización complementaria	118
Capítulo 9.	Proyecciones para el diseño de elementos constructivos.....	119
9.1.	Criterios para el diseño de elementos constructivos basados en los materiales compuestos desarrollados.....	121
9.2.	Conclusiones sobre proyecciones para el diseño de elementos constructivos	126
Capítulo 10.	Otros materiales compuestos desarrollados en el contexto de la investigación	127
10.1.	Composites de matriz de PVA/almidón de oca modificado	128
10.1.1.	Preparación y caracterización de composites de matriz de PVA/almidón de oca modificado	129
10.1.2.	Resultados del desarrollo de composites de matriz de PVA/almidón de oca modificado	129
10.2.	Composites de matriz de PVAc/harina de amaranto.....	131
10.2.1.	Preparación y caracterización de composites de matriz de PVAc/harina de amaranto	131
10.2.2.	Resultados del desarrollo de composites de matriz de PVAc/harina de amaranto	132
10.3.	Conclusiones a otros materiales compuestos desarrollados en el contexto de la investigación	134
Capítulo 11.	Conclusiones y perspectivas futuras de la investigación.....	135
11.1.	Conclusiones	136
11.2.	Perspectivas futuras de investigación.....	138
Referencias bibliográficas		139
Anexos		155

Lista de Figuras

Figura 0.1. Interrelación de los objetivos y el contenido del trabajo doctoral	13
Figura 1.1 Racimo de palma africana y estructura de fruto	15
Figura 1.2 Mapa de producción de palma africana en las provincias de Ecuador- Fuente: Ministerio de Agricultura y Ganadería, Sistema de Información Pública Agropecuaria http://sipa.agricultura.gob.ec/index.php/palma ..	16
Figura 1.3 Principales etapas para la extracción de aceite crudo de palma y palmiste	17
Figura 1.4 Residuos generados en la extracción de aceite crudo de palma y palmiste: (a) Cuesco, (b) Fibra mesocárpica, (c) Lodo, (d) Raquis previo a compresión, (e) Raquis posterior a compresión y (f) Acumulación de residuos	19
Figura 1.5 Vista exterior e interior de viviendas de zona costera ecuatoriana [16]	20
Figura 2.1. Potencialidad del raquis de palma africana en el desarrollo de diferentes productos	24
Figura 2.2. Esquemas de mezclado: (a) dispersivo y distributivo deficientes, (b) dispersivo eficaz y distributivo deficiente, (c) dispersivo deficiente y distributivo eficaz, y (d) dispersivo y distributivo eficaces.	27
Figura 2.3. (a) Estructura simplificada de los componentes de fibras lignocelulósicas [74], [75] y (b) mecanismo de compatibilización con polímeros maleizados [73], [76]	29
Figura 3.1 Relaciones jerárquicas del sistema de matrices de datos para el desarrollo de la investigación (UA: unidad de análisis, V: variable, R: valor)	37
Figura 4.1 Resumen de las etapas del desarrollo de materiales compuestos a partir de residuos de raquis de palma africana (*etapas realizadas sobre la base de formulaciones seleccionadas)	46
Figura 5.1. Fracciones pedunculares del residuo de raquis de palma africana, variedad INIAP-Tenera.	49
Figura 5.2. Características morfológicas del raquis de palma africana, variedad <i>INIAP-Tenera</i> : tallo (derecha) y espiguillas (izquierda).	50
Figura 5.3. Difractograma del residuo de raquis de palma africana, variedad <i>INIAP-Tenera</i> : (a) tallo y (b) espiguillas.	55
Figura 5.4. Espectros infrarrojos de fracciones pedunculares del raquis de palma africana, variedad INIAP-Tenera	56
Figura 5.5. Características termogravimétricas de las fibras de raquis de palma africana, variedad INIAP-Tenera	57
Figura 6.1 (a) Tamiz normalizado, (b) entramado y (c) representación gráfica del entramado	62
Figura 6.2 Fotografías de fibras de palma africana empleadas para la medición de longitud (distancia focal de 5,58 mm, apertura de f/1,8, sensibilidad de ISO 100 y resolución de 4608 × 3456 pixeles): (a) ST, (b) malla N° 20, (c) malla N° 30 y (d) malla N° 40	63
Figura 6.3. Distribución de longitudes de fibra después del proceso de molienda y clasificación: (a) ST, (b) malla N° 20, (c) malla N° 30 y (d) malla N° 40	66
Figura 6.4. Similitud en la distribución de longitudes de fibra para mallas N° 20, 30 y 40.....	67
Figura 7.1. Caracterización de resina acrílica SINTACRIL A-293® y resina vinil-acrílica LIDERFLEX LD-81® (a) FTIR-ATR y (b) TGA.....	72
Figura 7.2. Elaboración de materiales compuestos de matriz acrílica y vinil-acrílica.....	74
Figura 7.3. Fibra de raquis de palma africana embebida con (a) polímero acrílico y (b) copolímero vinil-acrílico.	75
Figura 7.4. Apariencia visual, aumento a 10X y ajuste de color blanco-negro del material compuesto de (a) matriz acrílica y (b) matriz vinil-acrílica.	75
Figura 7.5. Comportamiento mecánico a tracción de composites de matriz acrílica (ST: Δ, malla N° 20: o, malla No. 30: □, malla N° 40: ◇; 80 °C: rojo, 100 °C: azul, 120 °C: verde, 140 °C: amarillo, 160 °C: negro)	77
Figura 7.6. Comportamiento mecánico a tracción de composites de matriz vinil-acrílica (ST: Δ, malla N° 20: o, malla N° 30: □, malla N° 40: ◇; 75 °C: rojo, 100 °C: azul, 125 °C: verde, 150 °C: amarillo, 175 °C: negro)	78
Figura 7.7. Comportamiento termogravimétrico de composites de (a) matriz acrílica y (b) matriz vinil-acrílica	80
Figura 7.8. Espectros FTIR de materiales compuestos de (a) matriz acrílica y (b) matriz vinil-acrílica.....	82
Figura 7.9. Caracterización de PEADr y Polietileno maleizado (a) FTIR y (b) TGA	84
Figura 7.10. Elaboración de materiales compuestos de matriz de PEADr.....	87

Figura 7.11. Material compuesto de matriz de PEADr (a) apariencia visual, (b) ampliación a 10X y (c) ajuste a color a blanco y negro 50 %.....	87
Figura 7.12. Comportamiento mecánico a tracción de composites de matriz de PEADr (ST: Δ, malla N° 20: o, malla N° 30: □, malla N° 40: ◇; azul: 10 % de fibra, rojo: 20 % de fibra y amarillo: 30 % de fibra)	88
Figura 7.13. Resultados del tratamiento de fibra (a) agua de lavado después de 1 h bajo agitación constante y (b) agua después de cinco enjuagues con agua destilada a 90 °C.	89
Figura 7.14. Comportamiento termogravimétrico de composites de matriz de PEADr	91
Figura 7.15. Esquema operativo de ensayo FTIR-ATR sobre materiales compuestos de matriz de PEADr	93
Figura 7.16. Espectros FTIR de materiales compuestos de matriz de PEADr	94
Figura 7.17. Elaboración de materiales compuestos de matriz híbrida: acrílica-PEADr	96
Figura 7.18. Material compuesto de matriz híbrida: acrílica-PEADr (a) Apariencia general del composite, y (b) Ampliación a 10X y ajuste a blanco-negro.....	96
Figura 7.19. Comportamiento mecánico a tracción de composites de matriz híbrida: acrílica-PEADr (ST: Δ, malla N° 20: o, malla N° 30: □, malla N° 40: ◇).....	98
Figura 7.20. Comportamiento termogravimétrico de composites de matriz híbrida	99
Figura 7.21. Espectros FTIR de materiales compuestos de matriz híbrida	99
Figura 7.22. Comportamiento mecánico de composites elaborados con diferentes matrices: A18 (42 % de fibra malla N° 20), V4 (35 % de fibra malla N° 40), P34 (10 % de fibra malla N° 40) y H2 (10 % de fibra malla N° 20)	101
Figura 8.1. Aspecto macroscópico después del ensayo de envejecimiento en ASP (a) A18 y (b) V4. Zonas remarcadas con líneas entrecortadas son ejemplos de biodeterioro fúngico.	108
Figura 8.2. Identificación macroscópica y microscópica de colonias aisladas en composites de matrices acrílicas (A18) y vinil-acrílicas (V4) sometidos a ASP: (a) <i>Fusarium</i> spp., (b) <i>Rhizophyidium</i> spp., y (c) <i>Aspergillus</i> spp.	109
Figura 8.3. Comportamiento mecánico de los composites elaborados con diferentes matrices bajo ensayos de envejecimiento acelerado (a) Módulo elástico, (b) Resistencia a la tensión y (c) Elongación a la rotura.	111
Figura 8.4. Micrografías de composites antes y después del ensayo de envejecimiento	112
Figura 8.5. Comportamiento espectrofotométrico (izquierda) y termogravimétrico (derecha) de materiales compuestos posterior a ensayos de envejecimiento acelerado: (a) A18, (b) V4, (c) P34 y (d) H2	114
Figura 8.6. Capacidad de absorción de agua de composites (a) A18, (b) V4, (c) P34 y (d) H2.....	115
Figura 8.7. Esquema representativo de las bandas de energía en un sólido [176], [177]	117
Figura 9.1. Esquema de potenciales aplicaciones de las probetas tipo placa cuadrada para (a) panel de pared, (b) placa con melamínico protector y (c) sistema de placas y refuerzo para elemento estructural.....	123
Figura 9.2. Proceso industrial de elaboración de vigas (a) extrusora monohusillo, (b) zona de alimentación al equipo, (c) sistema de llenado de moldes, y (d) moldes	124
Figura 9.3. (a) Probeta obtenida del proceso industrial de extrusión con rebabas, (b) Probeta posterior al corte de rebabas, y (c) vista transversal de las cuatro probetas.....	125
Figura 9.4. Esquema de potencial aplicación de probetas tipo poste: sistema de postes con sujeción metálica para aplicaciones estructurales.	126
Figura 10.1. Composites de matriz de PVA/almidón de oca modificado	130
Figura 10.2. Comportamiento mecánico de composites de matriz de PVA/almidón de oca modificado	130
Figura 10.3. Composites de matriz de PVAc/harina de amaranto.....	132
Figura 10.4. Comportamiento mecánico de composites de matriz de PVAc/harina de amaranto	133

Lista de Tablas

Tabla 2.1 Matrices poliméricas empleadas en el desarrollo de materiales compuestos con refuerzos de fibra de palma africana [37]–[39]	25
Tabla 4.1. Parámetros y condiciones de ensayos de envejecimiento acelerado aplicados a composites seleccionados	43
Tabla 5.1. Caracterización de fibra de palma africana, variedad INIAP-Tenera	51
Tabla 5.2. Caracterización mecánica de fibra de palma africana, variedad INIAP-Tenera	52
Tabla 5.3. Propiedades de fibra de raquis palma africana reportadas en otras investigaciones	54
Tabla 6.1. Distribución de tamaño de fibra como resultado de clasificación con tamices normalizados	61
Tabla 6.2. Parámetros de la medición de fibras de palma africana, variedad INIAP-Tenera	63
Tabla 6.3. Parámetros y error estimado para la distribución de longitud de las fibras de raquis de palma africana, variedad INIAP-Tenera.....	65
Tabla 7.1. Parámetros de fabricación de materiales compuestos de matriz acrílica y vinil-acrílica.....	73
Tabla 7.2. Formulaciones de materiales compuestos de matriz acrílica y vinil-acrílica	74
Tabla 7.3. Resultados ANOVA –nivel de significancia $\alpha=0,05$ – del comportamiento mecánico de materiales compuestos de matriz acrílica y vinil-acrílica	76
Tabla 7.4. Cuantificación de las pérdidas termogravimétricas de composites de matriz acrílica y vinil-acrílica..	80
Tabla 7.5. Formulaciones de materiales compuestos de matriz de polietileno	86
Tabla 7.6. Parámetros de procesamiento de materiales compuestos de matriz de polietileno	85
Tabla 7.7. Resultados ANOVA –nivel de significancia $\alpha=0,05$ – del comportamiento mecánico de materiales compuestos de matriz de PEADr	88
Tabla 7.8. Incremento porcentual (%) promedio de propiedades mecánicas como resultado del uso de sistemas de compatibilización	89
Tabla 7.9. Cuantificación de las pérdidas termogravimétricas de composites de matriz de PEADr	92
Tabla 7.10. Parámetros de fabricación de materiales compuestos de matriz híbrida acrílica-PEADr.....	95
Tabla 7.11. Resultados ANOVA –nivel de significancia $\alpha=0,05$ – del comportamiento mecánico de materiales compuestos de matriz híbrida acrílica-PEADr	97
Tabla 7.12. Cuantificación de las pérdidas termogravimétrica de composites de matriz híbrida.....	99
Tabla 7.13. Condiciones experimentales para la elaboración de materiales compuestos con diferentes matrices	101
Tabla 7.14. Datos de comportamiento mecánico de otros composites elaborados con matrices termoplásticas	103
Tabla 8.1. Materiales compuestos seleccionados para ensayos de envejecimiento acelerado y caracterización complementaria.	107
Tabla 8.2. Parámetros de transferencia de masa de composites sometidos a ensayos de absorción de agua .	116
Tabla 8.3. Resultados de conductividad eléctrica de composites en diferentes matrices	116
Tabla 8.4. Resultados de conductividad térmica de composites en diferentes matrices	118
Tabla 9.1. Probeta tipo placa cuadrada y sus características	122
Tabla 9.2. Datos de probeta obtenida de la línea de extrusión.....	125
Tabla 10.1. Formulaciones de materiales compuestos de matriz de PVA/almidón de oca modificado.....	129
Tabla 10.2. Valores-p del ANOVA – comportamiento mecánico de materiales compuestos de matriz PVA/almidón de oca modificado	131
Tabla 10.3. Formulaciones de materiales compuestos de matriz de PVA/harina de amaranto	132
Tabla 10.4. Valores-p del ANOVA – comportamiento mecánico de materiales compuestos de matriz PVAc/harina de amaranto	133

Prólogo

En sintonía con el paradigma de la economía circular, el presente trabajo doctoral busca contribuir a la gestión de residuos sólidos lignocelulósicos de la agroindustria ecuatoriana, por medio del aprovechamiento del raquis de palma africana en el desarrollo de materiales compuestos de matriz polimérica termoplástica. La investigación aborda las interdependencias entre microestructura, propiedades, métodos de transformación y comportamiento en condiciones controladas de los materiales compuestos. Sobre la base de los objetivos recogidos para el desarrollo del estudio, el documento guarda la siguiente estructura:

Capítulo 1: Generalidades y antecedentes respecto al cultivo de palma africana y a la generación de sus residuos en Ecuador. Breve mirada hacia los retos que implica el uso de residuos lignocelulósicos en el desarrollo de elementos constructivos.

Capítulo 2: Revisión de los estudios más relevantes encontrados en la bibliografía especializada sobre el aprovechamiento de residuos de raquis, y las principales consideraciones teóricas que sustentan su investigación.

Capítulo 3: Descripción de la relevancia e impacto del tema de investigación, dentro del marco de una lógica de crecimiento sostenible y uso eficiente de recursos.

Capítulo 4: Metodología general para la obtención de materiales compuestos, en términos de caracterización de materias primas, acondicionamiento de residuos, procesamiento y caracterización de materiales compuestos.

Capítulo 5: Caracterización morfológica, fisicoquímica, mecánica y térmica de las fibras contenidas en los residuos de raquis de palma africana, provenientes de la agroindustria ecuatoriana.

Capítulo 6: Estudio experimental de los procesos de clasificación y medición de la longitud de fibra de los residuos de raquis de palma africana.

Capítulo 7: Desarrollo de materiales compuestos a partir de las fibras de raquis de palma africana y diferentes matrices termoplásticas.

Capítulo 8: Ensayos experimentales de envejecimiento acelerado y caracterización complementaria de materiales compuestos seleccionados.

Capítulo 9: Proyecciones para el diseño de elementos constructivos a partir de la información obtenida en los capítulos preliminares.

Capítulo 10: Otros materiales compuestos desarrollados con materias primas obtenidas de fuentes renovables.

Capítulo 11: Conclusiones sobre los aspectos más relevantes de la investigación y aquellas temáticas que presentan potencial interés para ser estudiadas a futuro.

Cada uno de los capítulos guarda estrecha correspondencia con los fines investigativos. Esta interrelación se ilustra en de la Figura 0.1.

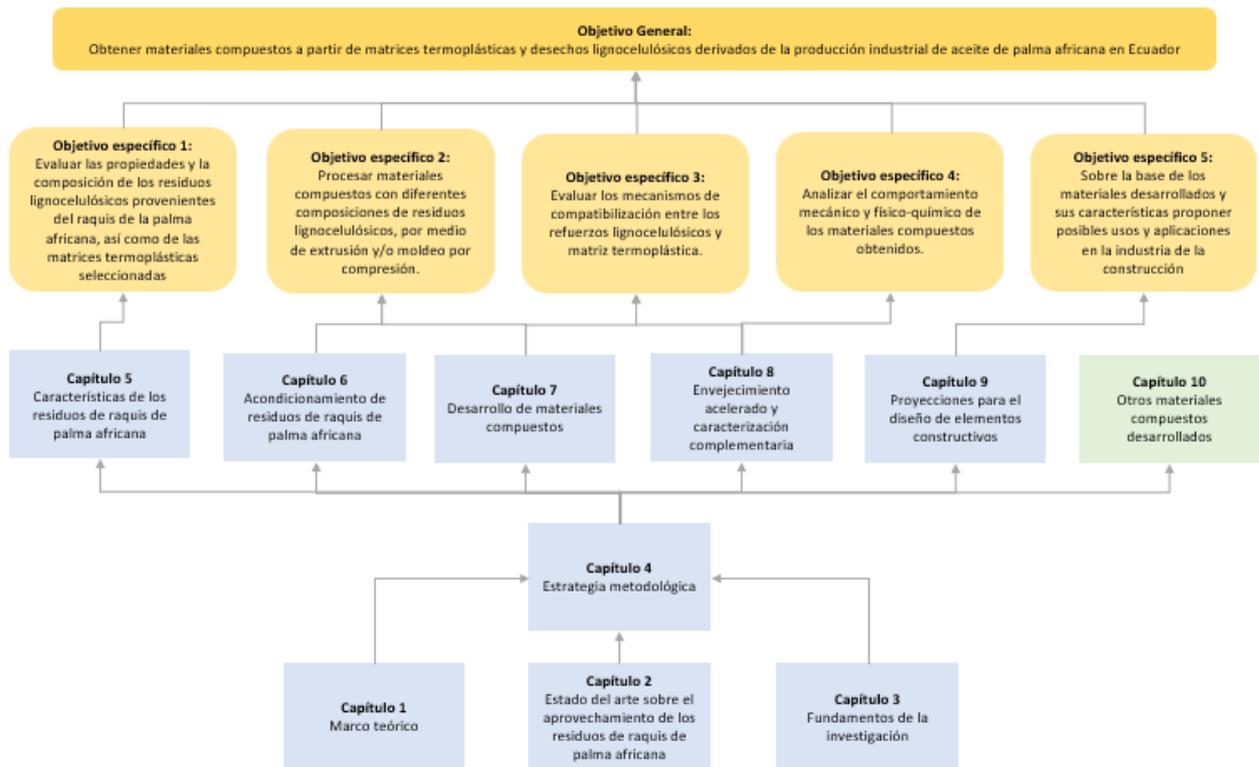


Figura 0.1. Interrelación de los objetivos y el contenido del trabajo doctoral

Es importante remarcar que el valor agregado de la investigación está relacionado fundamentalmente con cuatro elementos: (i) metodología de medición de longitud de fibras naturales molidas, (ii) determinación estadística de la distribución de longitud de fibra, (iii) uso de resinas base acuosa para la elaboración de materiales compuestos y (iv) aplicación de ensayos de envejecimiento acelerado –atmósferas salina y ultravioleta– para la simulación del desempeño en servicio. A la fecha, el conjunto de los aspectos mencionados ha sido poco abordado por la comunidad científica dedicada al desarrollo de materiales compuestos con fibras naturales y matrices poliméricas termoplásticas.

Finalmente, la investigación colaborativa e interdisciplinaria efectuada entre el Centro de Investigaciones Aplicadas a Polímeros de la Escuela Politécnica Nacional (Ecuador), el Centro Experimental de la Vivienda Económica perteneciente al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (Argentina) y el Centro de Investigación, Desarrollo y Transferencia de Materiales y Calidad de la Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba (Argentina) ha permitido formar y fortalecer redes de cooperación que faciliten el intercambio de información científica y la discusión académica en el campo de la ciencia e ingeniería de materiales.

Capítulo 1. Marco teórico

1.1 Generalidades sobre la palma africana

La palma africana (*Elaeis guineensis* Jacq.) es una especie vegetal perenne originaria del Golfo de Guinea en África Occidental. El cultivo de esta planta se ha extendido en suelos de latitudes subtropicales y tropicales del Sudeste Asiático, India, Centroamérica y Sudamérica. Dentro del contexto latinoamericano, los países que se destacan en este ámbito son Colombia, Brasil, Ecuador y Perú. La República del Ecuador es un país andino que se extiende desde la costa oeste de Sudamérica hasta la selva del Amazonas. Su ubicación geográfica confiere, a los suelos ubicados en las franjas húmedo-tropicales condiciones propicias para el cultivo de la palma aceitera. Entre las características más relevantes de los suelos ecuatorianos se encuentran: origen volcánico, textura franco a franco arenoso, topografía ondulada, adecuadas condiciones de drenaje, temperatura promedio entre 24 a 26 °C, humedad relativa de 84 a 88 %, horas luz de 700 a 900 y precipitaciones entre 2500 y 3200 mm anuales [1].

El cultivo de la palma africana inicia con el desarrollo del embrión, germinación de la semilla y formación de plántulas; posteriormente, continua con las fases de establecimiento, adultez vegetativa y adultez reproductiva. Las hojas se desarrollan a partir de un sólo meristemo apical y al cabo de dos a tres años, las inflorescencias brotan en las axilas de las hojas. Normalmente, el racimo aparece una vez transcurrido cinco o seis meses y en su estado maduro alcanza dimensiones de hasta 50 cm de largo y 35 cm de ancho. Conforme se observa en la Figura 1.1, la drupa sésil o fruto se ubica en el racimo y generalmente poseen forma esférica, ovoide o elongada; internamente el fruto está constituido por mesocarpio o pulpa, endocarpio o cuesco y endospermo o almendra [2].



Figura 1.1 Racimo de palma africana y estructura del fruto

Debido a la importancia de generar información científica y tecnológica sobre el cultivo de la palma africana en el Ecuador, el Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias (INIAP) ha desarrollado diferentes alternativas tecnológicas enfocadas en la optimización integral de su cultivo. A partir de las investigaciones desarrolladas por el INIAP en la Estación Experimental Santo Domingo, se desarrolló una variedad híbrida de palma africana denominada *INIAP-Tenera*, a partir de la polinización de plantas de variedad *Dura* con polen de *Psífera*. Las características de la variedad híbrida presentan ventajas principalmente en términos de contenido de pulpa 65–90 %, cuesco 7–20 % y almendra 3–15 %; en contraste con la variedad *Dura* que contiene 36–35 % de pulpa, 25–40 % de cuesco y 10–25 % de almendra, y la variedad *Psífera*, que se caracteriza por la ausencia de cuesco, 80–95 % de pulpa y 5–20 % de almendra [3].

La Encuesta de Superficie y Producción Agropecuaria Continua señala que en Ecuador la palma africana es uno de los cultivos permanentes con mayor superficie plantada, principalmente en las provincias de Los Ríos, Esmeraldas, Sucumbíos, Santo Domingo de los Tsáchilas y Guayas. Debido a la gran importancia de la palma aceitera en la cadena agro productiva del país, la Asamblea Nacional de la República del Ecuador expidió la Ley para el fortalecimiento y desarrollo de la producción, comercialización, extracción, exportación e industrialización de la palma aceitera y sus derivados, publicada en el Registro Oficial el 28 de julio de 2020. A través de este instrumento legal se ha buscado establecer normas para el fortalecimiento y desarrollo sectorial, así como también regímenes sancionatorios, uso de herramientas tecnológicas, producción sostenible y sustentable. A partir del mencionado marco legal y conjuntamente con los esfuerzos de los palmicultores, para el año 2022 la superficie cultivada alcanzó las 141.381 hectáreas de palma africana, de las cuales se conoce que aproximadamente el 60 % corresponde a la variedad *INIAP-Tenera*. De acuerdo con el Sistema de Información Pública Agropecuaria la producción en el 2022 superó los 2 millones de toneladas de aceite, con un rendimiento de 16,24 toneladas por hectárea [1], [4], [5]. La Figura 1.2 presenta la distribución de producción nacional de cultivo en las diferentes provincias del Ecuador.

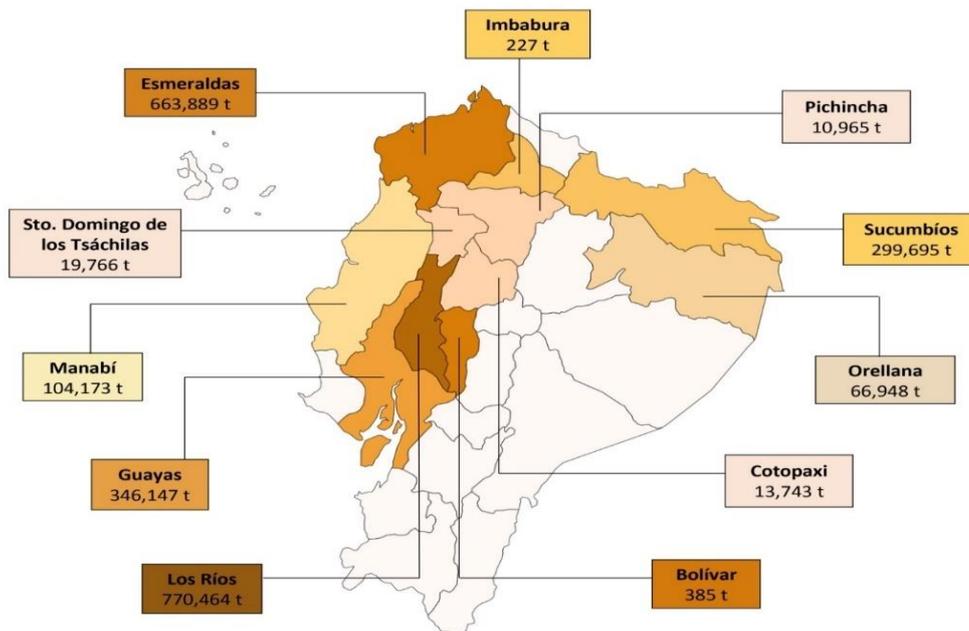


Figura 1.2 Mapa de producción de palma africana en las provincias de Ecuador- Fuente: Ministerio de Agricultura y Ganadería, Sistema de Información Pública Agropecuaria

La versatilidad del aceite de palma africana como materia prima en la elaboración de cosméticos, tensoactivos, pinturas, biocombustibles, entre otros [6], [7], ha provocado que la demanda local e internacional de aceite crezca de manera exponencial en las últimas décadas. Este crecimiento también ha propiciado un impacto positivo en la sociedad y en la economía ecuatoriana. Para el 2021, la palma aceitera contribuyó con el 2,8 % al valor agregado bruto agropecuario y generó plazas de empleo para más de 40 mil personas [4].

A la fecha, Ecuador ocupa el undécimo lugar a nivel mundial en la producción de aceite de palma africana [8]. Los principales bloques económicos en las exportaciones de este producto son la Comunidad Andina, Unión Europea y Tratado de Libre Comercio de América del Norte. De manera específica, el aceite de palma ecuatoriano es exportado principalmente a Estados Unidos, Colombia, Holanda, Malasia, España y Reino Unido [5].

1.2 Residuos sólidos de la industria de aceite de palma africana

La industria del aceite de palma emplea una serie de operaciones unitarias para extraer el producto oleoso contenido en los frutos del racimo. La gran mayoría de industrias a nivel regional emplean equipos de procesamiento y tecnologías similares. La Figura 1.3 muestra un resumen del proceso industrial de extracción del aceite crudo de palma y palmiste.

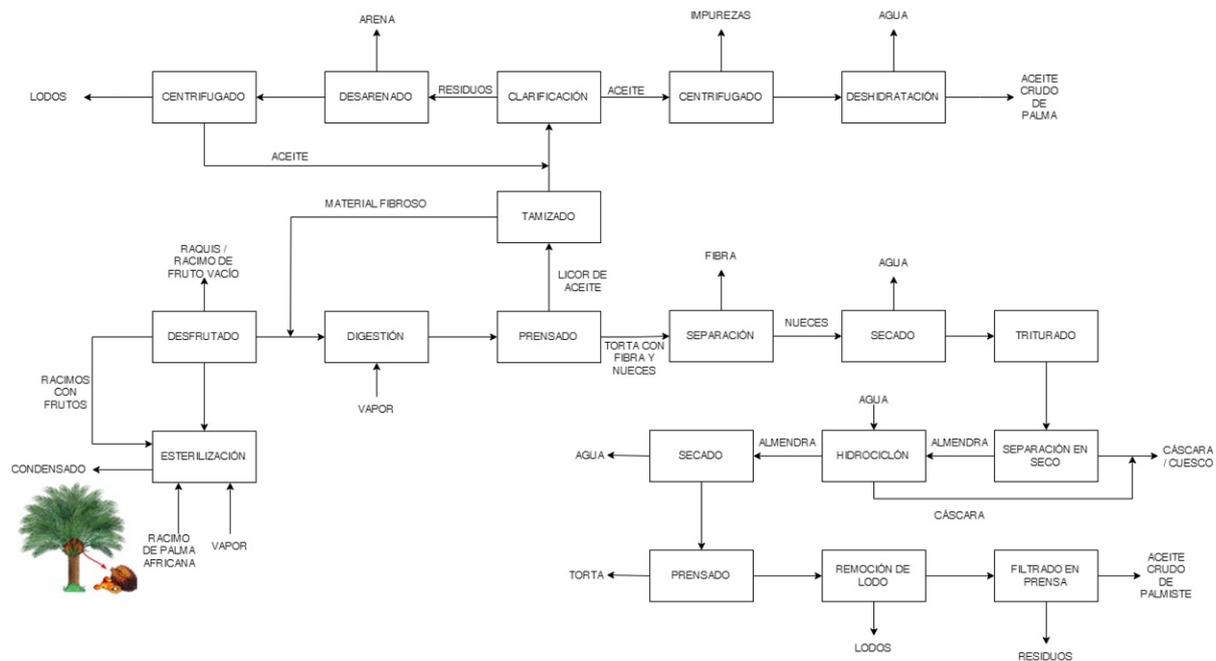


Figura 1.3 Principales etapas para la extracción de aceite crudo de palma y palmiste

Durante las últimas décadas, la extracción industrial de aceite crudo de palma y de palmiste ha generado un impacto ambiental importante en las comunidades próximas a las instalaciones de procesamiento. Las empresas del ramo han trabajado de manera constante en el mejoramiento de sus estándares de calidad y productividad, por medio de la aplicación de diferentes políticas y estrategias que permitan mejorar la sostenibilidad económica, social y ambiental en toda la cadena de suministro. En este esfuerzo, varias asociaciones de productores y empresas ecuatorianas han obtenido certificaciones de palma orgánica y palma sostenible (Roundtable on Sustainable Palm Oil – RSOP). A pesar de la implementación de buenas prácticas en la extracción de aceite de palma y de la modernización tecnológica en

gran parte de los procesos productivos, la generación de subproductos y residuos aún es significativa.

Los residuos derivados de la extracción de aceite representan gran problemática ambiental para los países fabricantes de este producto, puesto que su disposición inadecuada origina un deterioro sostenido del entorno. Algunas de las prácticas incorrectas son la quema no controlada de residuos que contamina principalmente al aire, el depósito directo sobre suelos que provoca la propagación de plagas o la contaminación irreparable de aguas superficiales y acuíferos por lixiviados, entre otros [9], [10].

De acuerdo con la configuración productiva que sigue la industrial de la extracción de aceite de palma en Ecuador, los residuos sólidos que se generan son clasificados fundamentalmente en cuatro tipos: aquellos que corresponden al proceso de desfrutado son llamados raquis, tusa o racimo de fruto vacío. El raquis está compuesto por una sección central denominada tallo o pedúnculo central y varias secciones laterales llamadas pedúnculos de espiguillas o simplemente espiguillas [2]. Los residuos que se obtienen de los procesos de rompimiento y prensado de la nuez son la cáscara o cuesco y la fibra mesocárpica, respectivamente [11]; en tanto que, los lodos son generados como resultado de los procesos de purificación del aceite de palma y palmiste. A nivel mundial, cada año se producen aproximadamente 20 millones de toneladas de fibra mesocárpica, de 10 a 15 millones de toneladas de cuesco y 40 millones de toneladas de raquis [12].

En Ecuador, se estima que la cantidad total de desechos vegetales generados durante la extracción de aceite alcanza aproximadamente 1'720.000 toneladas métricas por año [13]. De estos, alrededor de 653.600 toneladas son de fibra mesocárpica, 240.800 toneladas de cuesco y 825.600 toneladas de raquis [14]. La Figura 1.4 (a-e) muestra imágenes de los residuos descritos anteriormente.

El destino y disposición de los residuos es variado; los lodos son destinados a procesos de tratamiento debido a la alta carga de materia orgánica que contienen, el cuesco es vendido para su uso como combustible o adecuación de vías internas. Por otra parte, la fibra mesocárpica es empleada como fuente de energía para la producción de vapor de agua para el proceso de esterilización del fruto fresco. Los residuos de raquis representan un aspecto crítico ya que se disponen a suelo abierto en las mismas plantaciones de palma, para ser incorporados en el suelo como fuente de nutrientes y en otros casos son quemados. No obstante, el elevado volumen de generación hace que la cantidad de residuos de raquis supere ampliamente la cantidad requerida como abono para los suelos de las plantaciones. Conforme se aprecia en la Figura 1.4 (f), los residuos de raquis son apilados en las plantas procesadoras. Entre las principales afectaciones de la descomposición de los residuos de raquis se encuentran:

- Suelo: acidificación, compactación, infiltración de lixiviados, alteración de la estructura y características bioquímicas del suelo.
- Aire: emisiones de gases efecto invernadero, descargas gases a la atmósfera fruto de la descomposición del residuo.
- Agua: alteración de recursos hidrobiológicos, eutrofización, contaminación de agua freática por procesos de infiltración y percolación
- Biodiversidad: proliferación de vectores



Figura 1.4 Residuos generados en la extracción de aceite crudo de palma y palmiste: (a) Cuesco, (b) Fibra mesocárpica, (c) Lodo, (d) Raquis previo a compresión, (e) Raquis posterior a compresión y (f) Acumulación de residuos

1.3 Retos de economía circular en el desarrollo de materiales para viviendas de interés social

La recesión económica que ha experimentado el Ecuador durante las últimas décadas ha provocado la desaceleración de la industria de la construcción, especialmente de aquellas de interés social. Dicho decrecimiento se ha visto afectado, entre otros factores, por el elevado costo de materiales de construcción con valor agregado. Esta situación ha conducido a que

los proyectos relacionados con sistemas constructivos populares se vean afectados considerablemente. Por otra parte, el acceso a viviendas fabricadas a partir de materias primas y criterios constructivos técnicos es un aspecto considerablemente grave en algunas zonas urbanas y rurales de las cuatro regiones del país (Costa, Sierra, Amazonía e Islas Galápagos).

Por ejemplo, se conoce que aproximadamente 300 mil viviendas han sido construidas empleando como principal materia prima a la madera o caña guadúa (*Guadua angustifolia*). Conforme se aprecia en la Figura 1.5, en las regiones amazónicas y costeras, este tipo de viviendas son fabricadas a una altura promedio de 1,5 m del piso. Las divisiones interiores normalmente se elaboran de la misma caña guadúa en forma de latillas [15].



Figura 1.5 Vista exterior e interior de viviendas de zona costera ecuatoriana [16]

La industria de la construcción demanda una amplia variedad y cantidad de elementos metálicos, cerámicos, poliméricos y mixtos. Particularmente, los materiales poliméricos sintéticos y sus composites han sido empleados como aislantes térmicos, acústicos, impermeabilizantes y en menor medida para elementos estructurales; en todos los casos, estos elementos son fabricados a partir de fuentes no renovables.

El modelo de economía lineal, basado en extracción-transformación-desecho, ha llegado a un punto de inflexión ya que la contaminación y el agotamiento de los recursos naturales superan los beneficios económicos generados por este modelo. En este contexto, se torna evidente la necesidad de disponer de materiales de construcción con baja huella de carbono, elaborados con responsabilidad social y que cumplan con los requerimientos técnicos que cada tipo de estructura exige. Por tanto, el desafío ambientalmente sostenible busca potenciar la elaboración de tales elementos a partir de fuentes total o parcialmente renovables y que preferentemente provengan de residuos urbanos e industriales.

Adicionalmente, es necesario otorgar valor agregado a los materiales a fin de mantenerlos en circulación el mayor tiempo posible, de tal forma que se reduzcan los desechos derivados durante los procesos productivos. Si se plantea de manera adecuada, la producción circular es atractiva para las empresas desde el aspecto económico; este enfoque es también beneficioso para las sociedades en su conjunto tanto en la provisión de infraestructura, equipos y servicios, como en la implementación de prácticas sustentables [17]. Durante las últimas décadas, el adecuado uso de los recursos naturales y el aprovechamiento de residuos son aspectos fundamentales en el desarrollo científico y tecnológico de los elementos constructivos, particularmente para los materiales poliméricos.

Capítulo 2. Estado del arte sobre el aprovechamiento de los residuos de raquis de palma africana

2.1 Usos y aplicaciones generales del raquis de palma africana

La demanda internacional de semillas oleaginosas ha sido sostenida, lo cual ha provocado la expansión de cultivos de palma aceitera, principalmente en los países de mayor producción como Indonesia, Malasia, Tailandia, Colombia, Nigeria, Guatemala, Papúa Nueva Guinea, Costa de Marfil, Honduras, Brasil y Ecuador [8]. No obstante, también se ha convertido en una actividad controversial debido a que, en muchos casos, el cultivo de la palma ha venido siendo desarrollado en tierras sin vocación agropecuaria y con escasos cuidados ambientales. Concomitantemente, se encuentra la problemática asociada a la disposición final de biomasa residual, en especial la del raquis o racimo de fruto vacío [14].

Los aspectos descritos anteriormente han impulsado a la comunidad científica internacional a buscar alternativas que permitan enfrentar estas problemáticas, sobre todo en la valorización integral de los residuos de raquis. Inicialmente, estos residuos han sido empleados como fuente de energía; sin embargo, esta aplicación fue vetada debido a la emisión de elevados volúmenes de vapor de agua provocados por el alto contenido de humedad del raquis (mayor al 60 %). Desde hace varios años, una fracción menor de residuos de raquis ha sido empleada en la producción de abono agrícola basado en el compost de los residuos [18]–[20].

Otro ámbito de investigación constituye el uso de raquis y raquis fermentado como sustrato en el cultivo de hongos ostra (*Pleurotus ostreatus*), debido a que esta variedad fúngica tiene la capacidad de convertir el material lignocelulósico en fuente de alimentación. Se conoce que las enzimas xilanasas, celulasas y lacasas presentes en los hongos ostra convierten la celulosa y lignina en carbohidratos útiles para ser empleados como fuente de energía [21]–[23].

Debido a la naturaleza lignocelulósica de los residuos, la potencialidad de su reutilización es muy significativa, por lo cual el interés de la comunidad científica se mantiene completamente vigente. La bibliografía especializada reporta una amplia variedad de investigaciones enfocadas en la valorización energética y en el desarrollo de productos con mayor valor agregado [24].

Desde la perspectiva de la valorización energética, los residuos de raquis han sido empleados para la elaboración de cargas de alto valor energético en forma de briquetas. De igual manera, se reporta la obtención de bio-etanol, bio-butanol, bio-hidrógeno, bio-diésel y bio-gas a partir de la fermentación, transesterificación y digestión anaerobia de los desechos. La generación de energía eléctrica, ha sido un campo de aplicación ampliamente estudiado por medio de varios elementos de conversión tecnológica como digestión anaerobia, gasificación y pirólisis del raquis [24]. Adicionalmente, se ha obtenido gas de síntesis a partir de la gasificación del raquis en procesos verdes [25].

El desarrollo de productos con valor agregado es sin duda el campo de mayor investigación de la biomasa residual de raquis. Dentro de este ámbito destaca la elaboración de inhibidores

de corrosión a partir del tratamiento ácido de los residuos [26], la producción de xilitol, ácido succínico, polihidroxialcanoato y poli(3-hidroxi-butirato) por medio de la fermentación de la biomasa de raquis; así como también, la obtención de ácido levulínico, guaiacol, vainillina y furfural a través de diferentes procesos de transformación tecnológica [24], [27]. De igual manera se ha encontrado gran potencial del raquis para el desarrollo de biopolímeros con aplicaciones avanzadas en materiales de empaque para la liberación de fármacos, tratamiento de osteoartritis, entre otros [28].

Un campo de investigación ampliamente explorado es el uso del raquis como materia prima para la obtención de celulosa, nano celulosa cristalina, nanowhiskers, nano celulosa bacteriana, etc. Particularmente, la estabilización de emulsiones Pickering con nano fibras de celulosa [29], sustratos biopoliméricos de nano celulosa [30], celulosa microcristalina para biomateriales [31], carboximetilcelulosa a partir de la celulosa [32] son algunas de las aplicaciones que se destacan dentro de este ámbito.

Dentro del contexto de productos con valor agregado, los composites elaborados a partir del raquis de palma africana constituyen una alternativa de amplio interés científico, pues ofrecen ventajas en una amplia gama de aplicaciones. De manera particular, los composites de matriz cementicia reforzados con residuos de raquis han sido rigurosamente estudiados dentro del ámbito de la construcción, sector que permite la inserción de residuos a gran escala. Se ha estudiado el uso del raquis en matrices de mortero, mortero geo polimérico, mortero espumado ligero, hormigón, hormigón celular y hormigón ligero [33]–[36]. La Figura 2.1, resume las principales aplicaciones del raquis de palma africana.

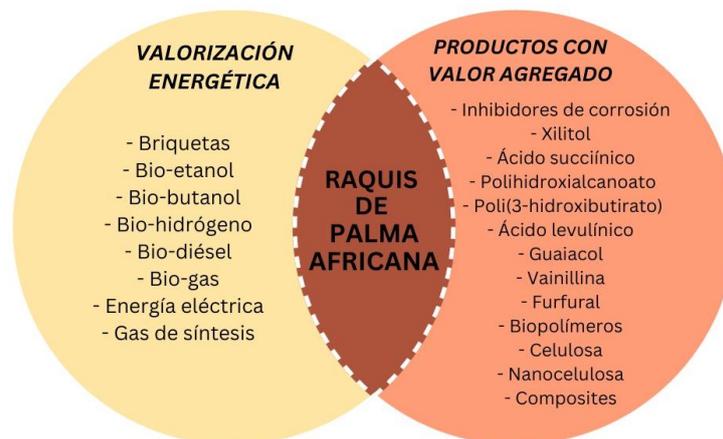


Figura 2.1. Potencialidad del raquis de palma africana en el desarrollo de diferentes productos

2.1. Materiales compuestos de matrices poliméricas

Los polímeros presentan características altamente versátiles, que otros materiales no siempre pueden alcanzar. La naturaleza de los polímeros permite disponer de materiales con

diferentes estructuras moleculares dominantes que generan una extensa gama de propiedades y por ende fácil adaptabilidad a diversas necesidades de comportamiento en servicio. Estas particularidades hacen que su uso, como fase continua en la elaboración de materiales compuestos sea ampliamente estudiado. Conforme se aprecia en la Tabla 2.1, los polímeros mayoritariamente empleados en la elaboración de composites con refuerzo de raquis son aquellos de naturaleza termoplástica seguidos por los termoestables, elastómeros y biodegradables/compostables.

Tabla 2.1 Matrices poliméricas empleadas en el desarrollo de materiales compuestos con refuerzos de fibra de palma africana [37]–[39]

Termoplásticas	Termoestables	Elastoméricas	Biopolímeros/Biodegradable
Acetato de celulosa	Epoxi	Caucho de nitrilo	Almidón termoplástico
Acetato-butirato de celulosa	Fenol formaldehído	butadieno	Poliácido láctico
Acrlonirilo butadieno	Ftalato de dialilo	Caucho natural	Policaprolactona
estireno	Melanina	Estireno butadieno	Polihidroxialcanoato
Acrlonitrilo estireno	formaldehído	estireno	Polivinil alcohol
Poli-(óxido de fenileno)	Poliéster	Poliuretano	Succinato de
Poliamida	insaturado	termoplástico	polibutileno/almidón
Polibutilen tereftalato	Poliuretano	Terpolímero de etileno	
Policarbonato	Urea formaldehído	propileno	
Policloruro de vinilo		Terpolímero de etileno	
Poliestireno		propileno dieno	
Poliéter éter cetona			
Polietersufona			
Polietilen tereftalato			
Polietileno de alta densidad			
Polietileno de baja densidad			
Polietileno lineal de baja densidad			
Polimetilmetacrilato			
Polioximetileno			
Polipropileno			
Polisulfona			
Propionato de celulosa			
Sulfuro de polifenileno			

Existen polímeros cuyas características mecánicas y térmicas permiten satisfacer con relativa solvencia requisitos en varias aplicaciones. Por ejemplo, los polímeros de naturaleza acrílica y vinil-acrílica son altamente versátiles para lograr una amplia gama de propiedades, las cuales pueden conseguirse seleccionando combinaciones adecuadas de sus monómeros. De manera particular, la dureza, la resistencia a la hidrólisis y la baja absorción de la porción ultravioleta de alta energía hacen que los polímeros acrílicos sean adecuados para aplicaciones que requieren buena resistencia a la intemperie [40], [41]. Los polímeros acrílicos en emulsión se han utilizado tradicionalmente como aglutinantes de uso general en

revestimientos arquitectónicos e industriales debido a la estabilidad del color y la transparencia [42]. La elaboración de látex acrílicos implica la emulsificación de monómeros seguida de la polimerización en fase acuosa. A diferencia de las resinas acrílicas termoestables, que implican reacciones de oxidación o reticulación, las emulsiones acrílicas se idearon no sólo para formar películas con evaporación de disolventes, sino también para que su secado sea rápido [40]. Las tecnologías de bajo coste y relativamente sencillas son de vital importancia en sectores industriales que fabrican productos a grandes escalas. En ciertas aplicaciones constructivas, por ejemplo, este requisito puede cumplirse con polímeros de base acuosa.

En los últimos años, numerosos estudios han empleado la matriz acrílica termoplástica y termoestable en la fabricación de compuestos con fibras de vidrio [43]–[46], fibras de carbono [47]–[49], fibra metálica [50], [51], fibras de polietileno [52], [53], fibras de rayón [54] y fibras híbridas [55]. Otras investigaciones se han centrado en fibras naturales provenientes del lino [56], [57], yute [58], [59], ramio [60], cáñamo [61] y madera [62]. Sin embargo, no existe aún investigaciones sobre el uso de fibras de raquis como refuerzo en el desarrollo de compuestos de matriz acrílica.

Los materiales compuestos elaborados a partir de los residuos de raquis y matrices poliméricas tienen potencialidad en una amplia gama de aplicaciones. Los avances tecnológicos actuales se han orientado en la formulación de productos para diferentes mercados objetivos entre los que se destacan la biomedicina y automovilismo [63]. La gran cantidad de residuos de raquis que se genera en la industria aceitera hace que su uso en el desarrollo de composites para elementos constructivos como paneles, muebles, productos para el hogar sea de gran interés [36], [64].

Si bien existe un mercado potencial para los composites de matrices termoestables, y elastoméricas, aquellos que involucran polímeros termoplásticos también presentan características que permiten alcanzar un balance positivo entre propiedades, facilidad tecnológica de fabricación y costo final. Dado que en la presente investigación doctoral se aborda la temática de aprovechamiento del raquis de palma africana en composites de matrices termoplásticas, en adelante se presentarán los principales avances encontrados en bibliografía respecto a materiales compuestos con refuerzo de raquis exclusivamente en este tipo de matrices.

2.1.1. Aspectos relativos a la interfase fibra lignocelulósica – matriz termoplástica

Las propiedades de los materiales compuestos están estrechamente relacionadas, no sólo con las características de las fases continua y dispersa, sino también con la interacción efectiva entre refuerzo y matriz. Los constituyentes primarios de las fibras de raquis son: celulosa, hemicelulosa, lignina; en menor proporción pectina, ceras y otros materiales de bajo peso molecular. La celulosa está formada por enlaces β -(1-4) glucosídicos unidos a glucopiranosas con gran cantidad de grupos hidroxilo. Los enlaces β impiden que la molécula

se enrolle, por cuanto las cadenas de celulosa se empaquetan con facilidad mediante enlaces puentes de hidrógeno, generados entre sus grupos hidroxilo. Por esta razón los grupos hidroxilo son poco reactivos, lo que a su vez explica la naturaleza hidrofóbica. La unión entre cadenas celulósicas resulta en la formación de microfibrillas, las mismas que se recubren por una fase amorfa generalmente conformada por hemicelulosas, pectinas y glucoproteínas. La hemicelulosa es una macromolécula formada por enlaces β -(1-4) glucosídicos, con puntos de ramificación (1-2), (1-3), y/o (1-6). Son consideradas como heteropolisacáridos ya que están conformadas por polímeros de pentosas y hexosas, conectadas lateralmente a diferentes azúcares y ácidos glucorónicos. Esta particularidad hace que exista una gran variedad de tipos de hemicelulosas cuya función en la pared celular es la de unir la celulosa y la lignina. Por otra parte, la lignina es una macromolécula de estructura irregular y tridimensional, que contiene unidades de fenilpropano derivados de alcoholes sinapílico, coniferílico y cumarílico. Las pectinas son polímeros de ácido galacturónico con cadenas laterales con diferentes azúcares [63], [65], [66].

La diametral diferencia entre la naturaleza hidrofílica de las fibras lignocelulósicas del raquis de palma africana con la correspondiente hidrofóbica de los polímeros apolares generan insuficiente mojabilidad del refuerzo en la matriz y aglomeración de fibras, que finalmente se traduce en deficiente orientación y localización espacial de cada fibra en la matriz. Adicionalmente, es necesario tomar en consideración que, durante el procesamiento se deberá garantizar efectividad en el mezclado dispersivo (disgregación para llegar al menor tamaño del refuerzo) y distributivo (distribución homogénea de matriz y refuerzo en el composite). La Figura 2.2, presenta un esquema gráfico de los aspectos relativos al proceso de mezclado.

Las restricciones respecto a la hidrofobicidad y posibles deficiencias en el mezclado influyen directamente sobre las propiedades fisicoquímicas y en la integridad mecánica del producto final. No obstante, la rugosidad que generan las heterogeneidades superficiales de la fibra, permite anclar la matriz en la fibra. Este fenómeno se conoce como “anclaje mecánico” y se produce por medio de la difusión del polímero en los agujeros e imperfecciones superficiales micrométricas, seguido por la difusión en los intersticios nanométricos [63], [65].

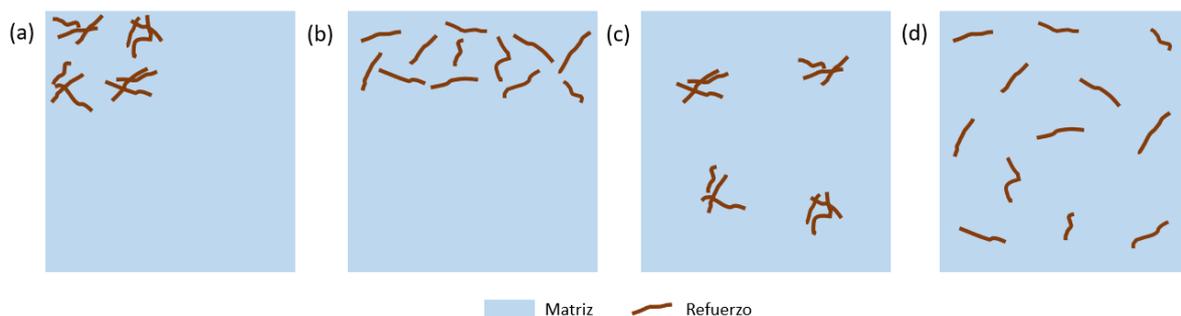


Figura 2.2. Esquemas de mezclado: (a) dispersivo y distributivo deficientes, (b) dispersivo eficaz y distributivo deficiente, (c) dispersivo deficiente y distributivo eficaz, y (d) dispersivo y distributivo eficaces.

Es posible incrementar la compatibilidad, mediante la modificación de la configuración química de la matriz, fundamentalmente en términos de los grupos funcionales característicos presentes en la macromolécula. Estos cambios son realizados durante la etapa de polimerización por medio de procedimientos químicos que buscan modificar la polaridad, solubilidad, fuerzas intermoleculares, etc. Por otra parte, la modificación superficial de la fibra es una de las formas más ampliamente desarrolladas para mejorar la interacción entre refuerzo y matriz. A través de los años se han estudiado mecanismos físicos y químicos para mejorar la compatibilidad. Dentro de los procesos físicos se incluyen el uso de radiación gamma, radiación ultravioleta, tratamientos corona y plasma. Estos tratamientos generan modificaciones en la energía superficial y consecuentemente en las propiedades funcionales de las fibras. Existe extensa bibliografía relacionada con procesos químicos para la modificación de las fibras naturales tales como: acetilación, benzoilación, silanización, peroxidación, así como también tratamientos con clorito de sodio, hidróxido de sodio, ácido esteárico, isocianato, permanganato, titanato, ácidos grasos, diisocianato de tolueno, entre otros. En este caso se busca la reacción química de los grupos hidroxilos de la celulosa, hemicelulosa y lignina para la formación de diferentes grupos funcionales de mayor afinidad con polímeros de naturaleza no polar. El tratamiento biológico se perfila como una alternativa atractiva para la modificación superficial de las fibras vegetales. Los hongos son los microorganismos empleados por excelencia ya que sus enzimas permiten eliminar, de la superficie, materiales no celulósicos como cenizas, cera, extractos, etc. Particularmente, las oxidasas facilitan la deslignificación superficial de la fibra [63], [65], [67]–[69].

Adicionalmente, la literatura científica reporta el uso de agentes de acoplamiento, como mecanismos para incrementar la interacción fibra-matriz [70]. El anhídrido maleico y poliolefinas maleizadas son agentes de acoplamiento de acción efectiva entre refuerzos lignocelulósicos y matrices poliolefínicas [68], [71]–[73]. El mecanismo de compatibilización propuesto se fundamenta en reacciones de esterificación y enlaces puente hidrógeno que ocurren entre los grupos hidroxilo de la celulosa, hemicelulosa y lignina con el anillo cíclico del polímero maleizado [73]. La Figura 2.3 muestra las estructuras químicas de los componentes de fibras lignocelulósicas y el mecanismo de acción de los agentes compatibilizantes maleizados.

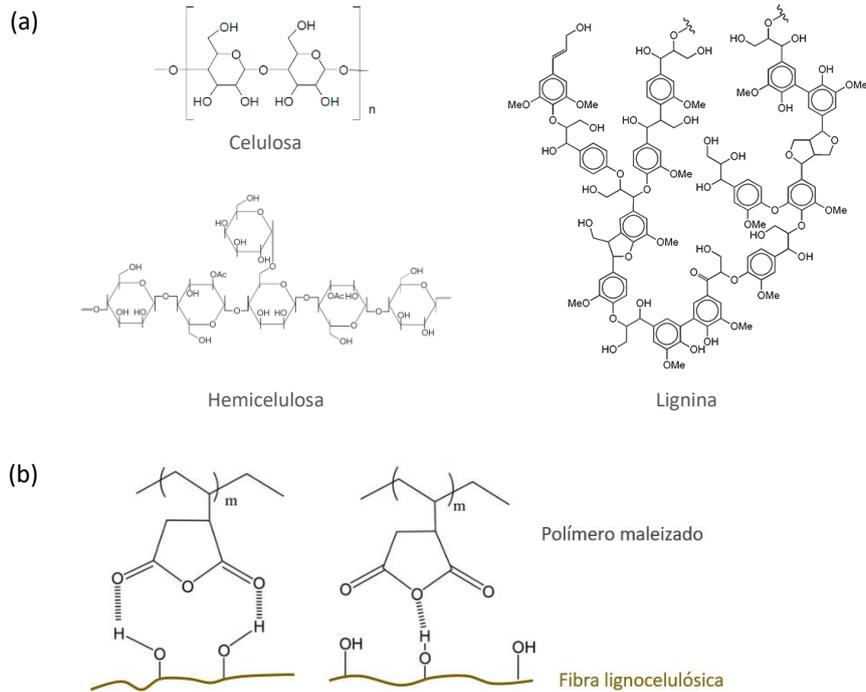


Figura 2.3. (a) Estructura simplificada de los componentes de fibras lignocelulósicas [74], [75] y (b) mecanismo de compatibilización con polímeros maleizados [73], [76]

2.1.2. Ensayos para evaluar el comportamiento en servicio de composites de matriz termoplástica

Para el caso de los materiales compuestos no resulta sencillo encontrar, de manera exacta, el tiempo de vida útil o alguna medida de durabilidad, puesto que existen varios factores que deben ser considerados para cada aplicación. La evaluación del comportamiento en servicio dependerá de la rigurosidad y reproducibilidad de las técnicas empleadas y de los datos recolectados, de acuerdo a dos criterios fundamentales:

- i. Determinar el estadio permanente de la degradación por medio de métodos de monitorización. Este seguimiento deberá ser en lo posible *in situ*, con lo cual el tiempo de seguimiento será de la misma magnitud del tiempo de vida.
- ii. Establecer parámetros que permitan realizar una predicción sobre el tiempo de vida útil y que pueda ser llevado a cabo en un período de varios órdenes de magnitud menor al tiempo de vida real. Se busca estimar la durabilidad del composite y proporcionar información específica sobre los cambios fisicoquímicos y mecánicos involucrados. Esto se hace a través de ensayos de envejecimiento acelerado y del establecimiento de un modelo que establezca un método predictivo analítico.

Indudablemente, el segundo criterio proporciona información valiosa para el desarrollo de cualquier material y por supuesto para los composites de matriz polimérica y refuerzo lignocelulósico, debido a que permite comprender rápidamente los efectos que pudiesen tener las condiciones ambientales exteriores sobre la durabilidad del material. A este respecto, los ensayos que tradicionalmente se han desarrollado son: envejecimiento

acelerado a la intemperie, absorción de agua por inmersión, absorción de agua ambiental, inmersión en agua de mar real y artificial, exposición ácida, flamabilidad, envejecimiento térmico, resistencia a condiciones higrotérmicas, resistencia a ambientes internos y biodegradación [77], [78].

Los ensayos de envejecimiento acelerado, que simulan la degradación por exposición a la intemperie, son utilizados con mucha frecuencia para evaluar la corrosión y degradación de metales, durabilidad de pinturas y revestimientos (metálicos, cerámicos y poliméricos); sin embargo, su aplicabilidad puede extenderse a cualquier tipo de materiales. Existen varias pruebas especializadas que incluyen elementos como luz solar, humedad, temperatura y exposición química. Los principales ensayos, disponibles con equipamiento que garantizan fiabilidad y repetibilidad, incluyen las siguientes condiciones [77], [78]:

- Luz solar de espectro completo y lluvia por medio de luz de arco de Xenón y humedad condensada y/o spray de agua.
- Humedad en exteriores mediante la condensación directa de agua.
- Luz solar, lluvia y rocío, por medio de lámparas UV fluorescentes para las porciones del espectro UVA, UVB y UVC y humedad condensada y/o spray de agua.
- Luz solar acelerada, a través de espejos que permiten reflejar y concentrar el espectro completo de la luz solar natural.
- Pruebas de Kesternich para simular lluvia ácida y exposición química industrial.

La radiación ultravioleta y ambientes salinos representan ambientes altamente agresivos especialmente para los composites con refuerzos naturales. Por una parte, la radiación está asociada a la fotodegradación en los materiales expuestos a la intemperie, en tanto que la atmósfera salina acelera los procesos degradativos debido a la alta carga de humedad y sales. En particular los ensayos de niebla salina desempeñan un papel muy importante para simular ambientes de regiones costeras, lagos hipersalinos y otros entornos de estrés por salinidad producidos por actividades antropogénicas [40], [79]. Por lo tanto, los métodos de ensayo acelerado pueden ser opciones muy útiles para simular el envejecimiento de los materiales compuestos bajo entornos específicos y en tiempos mucho más cortos.

2.2. Caracterización de composites de matriz termoplástica

Las propiedades de los materiales compuestos, son explicadas a través de la física del estado sólido, dentro del contexto de las fuerzas que mantienen unidos a los átomos, de los niveles de energía permitidos para los electrones dentro de su microestructura y de los agentes externos que interactúan con el material. Durante las últimas décadas se han desarrollado y aplicado diversas técnicas para precisar el comportamiento de los materiales frente a varias condiciones. En gran parte de los casos la caracterización de propiedades ha sido realizada sobre la base de normativas ASTM, ISO o similares; sin embargo, no en todos los casos se reporta el uso de métodos estandarizados [68].

Como punto de partida es necesario identificar las propiedades de la fibra de raquis de palma africana, en términos de su composición química (celulosa, hemicelulosa, lignina, extractivos, cenizas), propiedades físico-mecánicas (diámetro, densidad, absorción de humedad, módulo elástico, resistencia a la tensión, elongación), análisis termogravimétrico (TGA), grupos funcionales característicos identificados por medio de espectrofotometría infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR), morfología estructural mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y aspectos de cristalinidad definidos por la difracción de rayos X (DRX).

El estado en el que se encuentran las fibras en el residuo de raquis, normalmente no suele ser el óptimo para emplearlas directamente en la elaboración de composites, por lo que se las somete a procesos de acondicionamiento tales como molienda, tamizado, lavado, secado, tratamiento superficial, entre otros. El criterio generalizado para referirse a la fibra molida y tamizada ha sido expresarlo a través del valor medio de la longitud de fibra separada y en pocos casos por medio de rangos de longitudes. Los mecanismos metodológicos para determinar estadísticamente el valor promedio, han sido descritos en normativas estandarizadas y contemplan el tratamiento de al menos 50 observaciones [80].

Dentro del contexto de las propiedades de los composites de matriz termoplástica y refuerzo lignocelulósico, las técnicas de caracterización ampliamente utilizadas son TGA, FTIR, MEB y comportamiento mecánico. La caracterización termogravimetría provee información sobre la variación másica que experimentan los materiales debido al cambio de temperatura. Permite determinar la cantidad de materia altamente volátil, medianamente volátil, combustible y el contenido en cenizas. Esta técnica es particular para el estudio de reacciones de descomposición, oxidación y procesos físicos como la sublimación, la vaporización y la desorción. La estabilidad térmica es una característica fundamental de los polímeros sintéticos y naturales para determinar su aplicabilidad. Los mecanismos de degradación térmica que usualmente se presentan en los polímeros son escisión de cadena principal, escisión de grupos laterales, depolimerización, ciclación y entrecruzamiento [81].

Dentro del ámbito de los polímeros, las técnicas espectrofotométricas y en particular la espectroscopía infrarroja es muy útil para identificar la composición, estructura, monitorizar los procesos de polimerización e investigar los procesos de degradación de los polímeros. Las bandas características obtenidas por FTIR y asociadas a los grupos funcionales permiten registrar un espectro único para cada polímero en estado puro; no obstante, en el caso de mezclas, puede ocurrir la superposición de bandas, con lo cual la identificación plena no siempre está garantizada. Tal es el caso de los materiales compuestos de matriz polimérica y refuerzo lignocelulósico, en los cuales se produce una fuerte interferencia de los grupos hidroxilo presentes en gran parte de los componentes de la fibra. A pesar de estas limitaciones, es factible estudiar la aparición/desaparición de bandas, así como también la variación en sus intensidades. Existen también otras técnicas de mayor especificidad como la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y espectroscopía de resonancia magnética nuclear [65], [82].

Las características mecánicas de tracción, compresión, flexión, cizalla, dureza e impacto son parámetros de trascendental importancia para valorar el desempeño final de los composites. Estas propiedades difieren en función de la proporción de la fase dispersa incorporada en el composite, así como también de las dimensiones del refuerzo. Aun cuando cada una de las propiedades mencionadas proporcionan información diferente y relevante, el estudio de las tensiones a tracción, enmarcadas en la deformación que experimenta el composite bajo la aplicación de esfuerzos, provee información relevante para comprender gran parte del comportamiento mecánico. A partir de la data obtenida en los ensayos de tracción-deformación, se derivan propiedades como módulo elástico, resistencia a la tensión, elongación y tenacidad. En particular, la respuesta a la elongación a la rotura permite dimensionar el nivel de compatibilidad entre matriz y el refuerzo. Los polímeros termoplásticos exhiben elongaciones considerablemente más elevadas que las de las fibras lignocelulósicas, por lo que es de esperarse que la adición de fibra en el composite no permita alcanzar elongaciones similares a la elongación de la matriz. En composites de matriz poliolefínica, se ha reportado que el incremento en la carga de fibra de raquis disminuye la resistencia a la tensión y la elongación; a la vez que el módulo elástico se ve incrementado [68], [77]. Al modificar la fibra por medio de tratamiento alcalino combinado con ultrasonido se facilita el anclaje mecánico de la matriz en la fibra lo que se refleja en el incremento general de las propiedades mecánicas. La bibliografía reporta que el uso de agentes compatibilizantes maleizados en matrices de polipropileno, es más eficaz para incrementar el módulo elástico que para aumentar la resistencia a la tensión. Este comportamiento está asociado al hecho de que el módulo se establece en las regiones elásticas iniciales (esfuerzos bajos), en comparación con los esfuerzos elevados en los que se determina la resistencia tensil; es decir que para la zona de deformación plástica se pierde mayoritariamente la adhesión entre la fibra y la matriz [83].

Es importante señalar que, a pesar de que existen numerosos estudios relativos a materiales compuestos elaborados con residuos de raquis de palma africana, la mayor parte de ellos han sido realizados con residuos originarios del sudeste asiático, África occidental e India [68], [84]–[89]. La microestructura y propiedades de las fibras lignocelulósicas dependen fundamentalmente de la variedad cultivada así como también de factores edafoclimáticos de la plantación y de la zona geográfica [65], por lo que las investigaciones realizadas con residuos procedentes de otros continentes, no son completamente extrapolables a la realidad latinoamericana. Desde la perspectiva de las diferencias constitutivas entre desechos de distintos orígenes, se advierte que los trabajos referentes al aprovechamiento de desechos de raquis de la industria ecuatoriana de palma africana en el desarrollo de composites aún son insuficientes.

Capítulo 3. Fundamentos de la investigación

3.1 Relevancia del tema de investigación

La extracción de aceite de palma africana genera diversas problemáticas debido a que en varios casos no se gestionan adecuadamente los residuos generados. En este sentido, es menester que la visión de la investigación científica se encamine al planteamiento de estrategias que permitan minimizar el impacto ambiental, tengan relevancia económica e incidan positivamente en el ámbito social. La generación de conocimiento científico respecto a nuevas alternativas al uso de residuos de raquis, constituye una herramienta técnica para que el Estado optimice sus políticas, reglamentos y acuerdos ministeriales referentes a la gestión de residuos; de igual forma para que incentive el aprovechamiento de materias primas renovables.

La valorización de residuos lignocelulósicos de la industria aceitera, en el desarrollo de materiales, constituye un aporte científico significativo puesto que dicha temática no ha sido estudiada con rigurosidad ni a profundidad dentro del contexto latinoamericano. Dado que la generación de desperdicios de la industria aceitera es continua, se busca potenciar a largo plazo la transformación de sus residuos en oportunidades de desarrollo.

Los materiales elaborados a partir de materias primas recicladas, renovables y no convencionales promueven la obtención de productos con mayor valor agregado. A la vez, permite explorar un nuevo nicho de mercado. Adicionalmente, esta estrategia brinda a la sociedad alternativas ambientalmente amigables para modificar su comportamiento y hábitos de consumo. De esta forma, se fortalece el compromiso de los ciudadanos para ser actores e impulsores del cambio a través del ejercicio de su poder como consumidores informados que exigen productos sostenibles y adoptan prácticas responsables y sensatas.

Bajo el modelo de economía circular de materiales poliméricos, se busca desarticular parcialmente la dependencia de recursos fósiles y generar conocimiento local en el área vinculada a la formulación, procesamiento y caracterización de composites con refuerzos renovables. La biodegradación de materiales elaborados con componentes orgánicos o provenientes de recursos renovables resulta favorecida; así, la transformación a dióxido de carbono, metano, agua, componentes inorgánicos y biomasa se lleva a cabo en períodos de tiempo menores a los requeridos por los materiales tradicionales.

3.2 Impacto de la investigación

La incorporación de residuos lignocelulósicos agroindustriales y desechos plásticos/agrícolas en el desarrollo de materiales promueve el crecimiento sostenible y el uso eficiente de recursos, dado que se basa en el paradigma de la simbiosis industrial. Desde este enfoque — y con el objetivo de reducir el impacto ambiental de los desechos urbanos generados—, el diseño de composites de matriz polimérica para su aplicabilidad en viviendas contribuye a la creación de comunidades resilientes. En virtud de que el estado ecuatoriano se ha alineado con la iniciativa “Ciudades ODS”, planteada por la Organización de Naciones Unidas dentro

del marco de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS); es importante recalcar que el presente trabajo de investigación contribuirá en la construcción de ciudades y comunidades sostenibles (ODS 11). Asimismo, se favorecerá la producción y consumo responsable al devolver a los materiales, considerados como desechos, su potencialidad para nuevos procesos productivos (ODS 12). Por otra parte, se conoce que la incineración es un método común para la eliminación de residuos y desechos, por lo que al emplearlos para la obtención de composites se contribuiría a la reducción de los gases de efecto invernadero. Así pues, se resalta un desarrollo bajo en carbono y una menor huella ambiental (ODS 13). Finalmente, estos materiales son una alternativa para la industria de la construcción sostenible, enmarcada dentro del ODS 9.

3.3 Formulación del problema

Desde la perspectiva de la economía circular y las diferencias constitutivas entre desechos de distintos orígenes, se considera que los trabajos referentes al aprovechamiento de desechos de la industria de palma africana en el desarrollo de composites aún son insuficientes, por cuanto es menester caracterizar adecuadamente la materia prima local, estudiar las características estructurales de los materiales compuestos formados y sus propiedades de comportamiento.

El ámbito de la construcción permite incorporar grandes volúmenes de materias primas, y precisamente varios residuos agroindustriales se generan a ese nivel. Por lo tanto, es necesario buscar procesos científico-tecnológicos eficientes y versátiles para el aprovechamiento de los desechos lignocelulósicos derivados de la producción industrial de aceite de palma en el desarrollo de materiales compuestos.

3.4 Preguntas de investigación

- ¿Qué procesos tecnológicos pueden emplearse para desarrollar materiales compuestos a partir de matriz termoplástica y desechos lignocelulósicos derivados de la industria ecuatoriana de aceite de palma?
- ¿Cuáles son los factores que influyen en el procesamiento de este tipo de material compuesto?
- ¿Cuál es la influencia de la utilización de materiales termoplásticos reciclados en las propiedades del composite?
- ¿Cómo afecta el tipo de refuerzo, la clase de matriz y su composición en la integridad mecánica de composites para potenciales aplicaciones en componentes de construcción?

3.5 Objetivos

3.5.1 Objetivo general

Obtener materiales compuestos a partir de matrices termoplásticas y desechos lignocelulósicos derivados de la producción industrial de aceite de palma africana en Ecuador.

3.5.2 Objetivos específicos

- Evaluar las propiedades físicas, químicas y la composición de los residuos lignocelulósicos provenientes del raquis de la palma africana (*Elaeis guineensis Jacq.*), así como de las matrices termoplásticas seleccionadas.
- Procesar materiales compuestos con diferentes composiciones de residuos lignocelulósicos, por medio de extrusión y/o moldeo por compresión.
- Evaluar los mecanismos de compatibilización entre los refuerzos lignocelulósicos y matriz termoplástica.
- Analizar el comportamiento mecánico y físico-químico de los materiales compuestos obtenidos.
- Sobre la base de los materiales desarrollados y sus características proponer posibles usos y aplicaciones en la industria de la construcción.

3.6 Hipótesis

Los residuos lignocelulósicos derivados de la industria ecuatoriana de aceite de palma son susceptibles de ser empleados como materia prima en el desarrollo de materiales compuestos de matriz termoplástica. El material elaborado tiene potencialidad para ser empleado en la industria de la construcción.

3.7 Sistematización de matriz de datos

La investigación determina un grupo de matrices dispuestas de acuerdo con la configuración presentada en la Figura 3.1. En esta macro sistematización se presenta las relaciones jerárquicas de los datos para el aprovechamiento de residuos de raquis de palma africana en la elaboración de materiales compuestos para aplicaciones en viviendas.

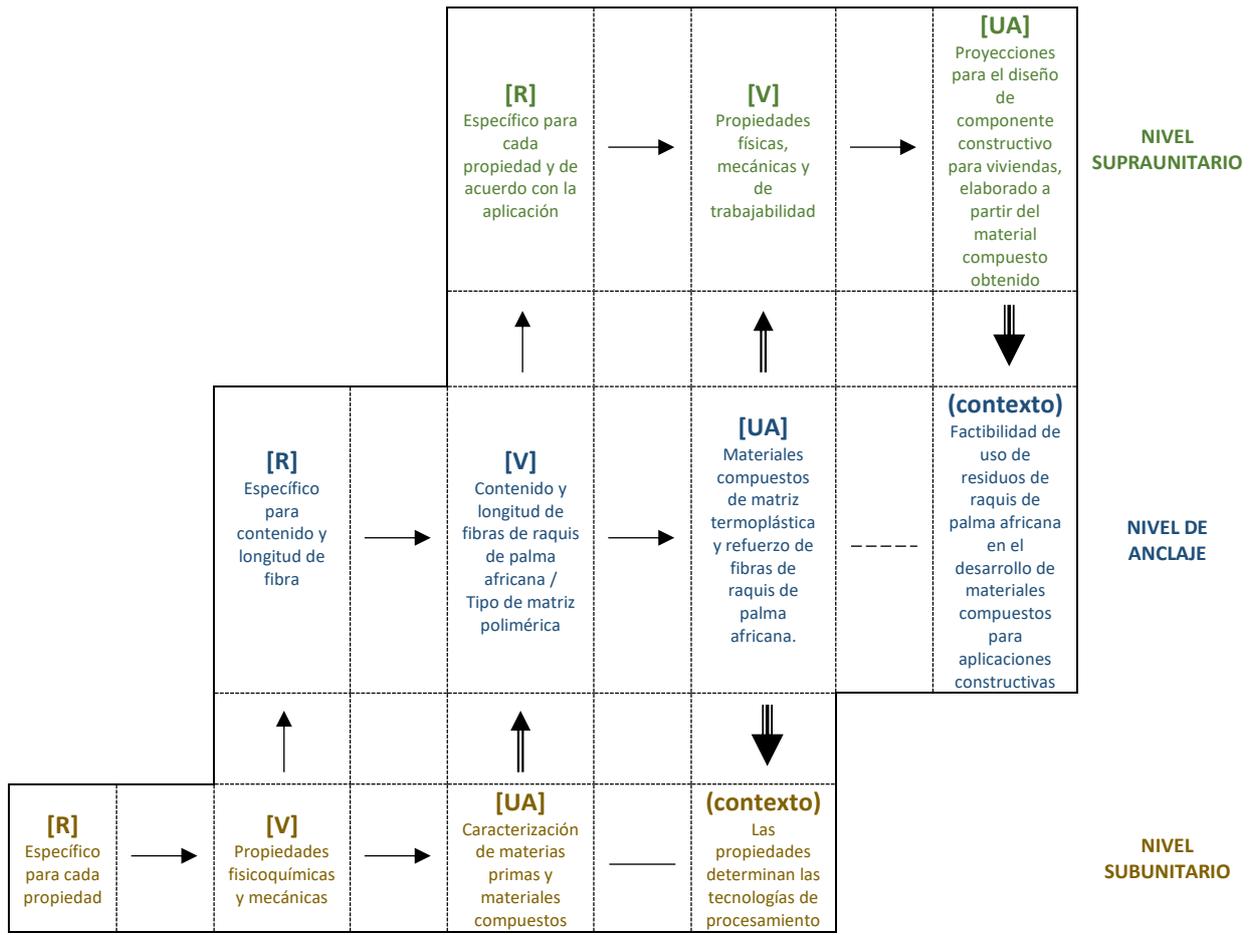


Figura 3.1 Relaciones jerárquicas del sistema de matrices de datos para el desarrollo de la investigación (UA: unidad de análisis, V: variable, R: valor)

Capítulo 4. Estrategia metodológica

Para la obtención de materiales compuestos a partir de matrices termoplásticas y desechos de raquis de palma africana, se integraron diferentes procedimientos técnicos y elementos de inferencia estadística que permitieron contrastar la teoría, modelos, hipótesis y supuestos con la realidad, hechos, fenómenos y datos.

Siendo el sector de la construcción el ámbito de aplicación de los materiales compuestos desarrollados en este trabajo, el enfoque metodológico exigió explorar tecnologías productivas de bajo coste y relativamente sencillas que admitan, a futuro, industrializar productos con costos de producción competitivos.

4.1 Materiales

Los residuos lignocelulósicos empleados en la presente investigación corresponden al raquis de palma africana, proveniente de la etapa de desfrutamiento del proceso industrial de extracción de aceite. Para la recolección de los residuos de raquis, se seleccionaron aquellas extractoras con mayor generación de residuos, mismas que están ubicadas en las zonas húmedo-tropicales de las provincias de Esmeraldas (0°44'0" N, 79°9'0" W) y Santo Domingo de los Tsáchilas (0°20'0" S, 79°15'0" W), pertenecientes a la República del Ecuador. En el Anexo 1 se compila el registro fotográfico de la generación de residuos y su recolección.

Los materiales poliméricos sintéticos empleados fueron:

- i. Resina acrílica termoplástica base acuosa, marca SINTACRIL A-292®: 50 % sólidos; densidad = $1,06 \pm 0,01$ g/cm³; viscosidad = 70 cP
- ii. Resina vinil-acrílica termoplástica base acuosa, marca LIDERFLEX LD 82®: 25 % sólidos; densidad = $1,01 \pm 0,01$ g/cm³; viscosidad = 57 cP.
- iii. Polietileno de alta densidad reciclado (HDFR G3), marca NUTEC: densidad = 0,95-1,05 g/cm³; MFI = 1,80-2,50 g/10 min.
- iv. Copolímero polietileno anhídrido maleico, marca SIGMA-ALDRICH: densidad = 0,98 g/cm³; MFI = 2,0 g/min, viscosidad (140 °C) = 515 cP.

4.2 Métodos

A partir de los objetivos, hipótesis y macro sistematización se determinaron las variables de respuesta a ser medidas en cada punto del estudio. Para ello se garantizó la repetitividad y reproducibilidad en todos los instrumentos y métodos de medición. En el caso de los datos cuantitativos continuos, previo a la aplicación de la estadística paramétrica, se confirmó el comportamiento normal por medio de la prueba estadística de Shapiro Wilk's.

4.2.1 Caracterización de materias primas

- a. Caracterización de residuos de raquis de palma africana

Se evaluaron las características de las fibras provenientes del pedúnculo central o tallo y del pedúnculo de espiguillas, por separado. A partir de observación simple y con el uso de regla calibrada se midió de manera aleatoria la longitud de 100 fibras provenientes de cada fracción peduncular. La determinación del diámetro se lo efectuó mediante un estereomicroscopio marca MEIJI TECHNO, modelo EMZ-13TR. Adicionalmente, se determinó el área superficial específica de las fibras por medio de un equipo de medición de superficie, marca QUANTACHROME, modelo NOVATOUCH LX1 (fisisorción con el método Brunauer-Emmett-Teller). Por otra parte, se identificaron las características cristalinas de las fibras a través de un difractómetro de rayos X marca PANALYTICAL modelo EMPYREAN, con tubo de rayos X de cobre ($K\alpha$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) a 45 kV y 40 mA.

Se realizaron caracterizaciones fisicoquímicas adicionales, sobre la base de estándares con cinco repeticiones, conforme el siguiente detalle:

- Densidad aparente: ASTM D8171-18
- Humedad: ASTM D4442-92
- Absorción de agua ambiental: ASTM D2654-22
- Absorción de agua bajo inmersión: ASTM C1763-20
- Celulosa: TAPPI T-17-m-55
- Hemicelulosa: ASTM D1104-56
- Lignina: ASTM D1106-96
- Resinas, ceras y grasas: ASTM D1107-96
- Cenizas: ASTM E1755-01

Con el objetivo de evaluar estadísticamente la semejanza o diferencia entre los valores de las propiedades fisicoquímicas y comportamiento mecánico de las fibras de raquis provenientes del pedúnculo central y de las espiguillas, se realizó una prueba de hipótesis para dos muestras independientes (muestra de fibras del tallo y muestra de fibras de las espiguillas), a un nivel de confianza del 95 % y con la generalización de las siguientes hipótesis:

- Hipótesis nula (H_0): Hipótesis que se asume como verdadera, a menos que los datos proporcionen evidencia convincente de lo contrario. Hipótesis que se trata de refutar, rechazar o anular.
- Hipótesis alternativa (H_a): Hipótesis aceptada sólo si los datos proporcionan pruebas estadísticamente convincentes de su veracidad.

b. Caracterización de matrices poliméricas

Los materiales poliméricos empleados como matrices fueron caracterizados de acuerdo con sus principales propiedades, en función de las técnicas de caracterización (tracción deformación, TGA, FTIR, MEB) detalladas más adelante.

4.2.2 Elaboración y caracterización de materiales compuestos

- a. Acondicionamiento de los residuos de raquis de palma africana y elaboración de materiales compuestos

Los residuos recolectados se sometieron a separación manual de impurezas tales como flores no desarrolladas, frutos normales, frutos partenocárpicos, suciedad y piedras; no se realizó ningún proceso de limpieza adicional. Seguidamente, los residuos fueron secados en condiciones ambientales (cielo abierto) por tres días. A continuación, se sometieron a reducción de tamaño en un molino con rotor de cuchillas marca SHINI, modelo SG-2348E (velocidad de rotación de 415 rpm, 2 cuchillas fijas, 3x4 cuchillas rotatorias, malla de 8 mm de diámetro).

La fibra molida se secó en estufa marca MMM MEDCENTER EINRICHTUNGEN GMBH, modelo VENTICELL LSIS-B2V/VC55, a 60 °C por 24 h. En una siguiente etapa, la fibra molida se clasificó por medio de un sistema de tamices normalizados marca HUMBOLDT, modelo H-4325 con mallas N° 14 (1400 µm), 16 (1180 µm), 20 (850 µm), 30 (600 µm), 40 (425 µm), 50 (300 µm), 60 (250 µm), 70 (212 µm) y 80 (180 µm). Para el ensayo de clasificación se empleó una muestra de 250 g con cinco repeticiones. Las fracciones de fibra tamizada se secaron a 103 °C por 3 h y posteriormente se almacenaron en desecadores a temperatura ambiente (20 ± 2 °C). El resumen fotográfico del proceso de acondicionamiento se presenta en el Anexo 2.

Contrariamente a pretender contestar todas las interrogantes de investigación en una sola fase experimental, se establecieron de manera secuencial diferentes etapas (una por cada matriz empleada). Esta estrategia permitió generar conocimiento científico más refinado, que a su vez dio lugar a plantear de mejor manera la experimentación de las etapas subsiguientes. Con base en la revisión bibliográfica, disponibilidad de equipamiento, costos y precisión requerida, se establecieron como variables predictoras a ser estudiadas a: tamaño de fibra, contenido de refuerzo y parámetros de procesamiento; en tanto que como variables de respuesta a las propiedades del material: mecánicas, morfológicas, espectrofotométricas y térmicas. La metodología empleada buscó que la variabilidad se deba principalmente a los factores y niveles planteados y en menor medida al error aleatorio; es decir, se buscó minimizar el efecto de los factores no estudiados y de la variabilidad de mediciones realizadas bajo las mismas condiciones (error experimental).

Tomando en consideración lo mencionado y a partir de la caracterización de cada matriz se establecieron diseños experimentales específicos para la elaboración de los composites con sus respectivas hipótesis nulas y alternativas. Para cada diseño experimental se emplearon métodos de transformación basados en:

- Extrusión: Por medio de extrusora doble tornillo co-rotante marca AX PLÁSTICOS, modelo AX DR 16:40; con nueve zonas de calentamiento: alimentación (zona 1, 2), compresión (zona 3 y 4), mezclado (zona 5, 6, 7, 8) y dosificación (zona 9).
- Moldeo por compresión: a través de prensa calefactada, marca LAB TECH, modelo LP-S-50

El detalle de las variables empleadas para cada composite se presenta en los apartados subsiguientes.

b. Caracterización de materiales compuestos

- Comportamiento mecánico: se evaluó la respuesta de los materiales a fuerzas mecánicas externas, mediante una máquina de ensayos universales marca INSTRON modelo 1011, con carga de 50 N.
El estudio de los factores y sus niveles sobre cada una de las propiedades mecánicas a tensión se realizó mediante análisis de varianza (ANOVA), herramienta que permite separar la variación total en las respectivas partes con las que contribuye cada fuente de variación.
- TGA: las etapas de degradación térmica fueron determinadas por medio de una termobalanza marca METTLER TOLEDO, modelo TGA-2 desde 20 °C a 600 °C, a velocidad de calentamiento constante de 10 °C/min y flujo de nitrógeno de 50 mL/min.
- FTIR: los grupos funcionales característicos de los materiales estudiados, se analizaron por medio de espectrofotometría infrarroja en modo de reflectancia total atenuada (ATR). Para el efecto se empleó un espectrofotómetro marca JASCO, modelo FT/IR-C800 en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} , con resolución de 4 cm^{-1} y 20 barridos.
- MEB: la morfología de los materiales fue estudiada mediante microscopio electrónico marca TESCAN, modelo MIRA 3, a 5kV.

4.2.3 Ensayos de envejecimiento acelerado y caracterización complementaria

A los composites cuyas formulaciones presentaron un balance positivo de propiedades se los sometió a ensayos de envejecimiento acelerado y caracterizaciones complementarias, de acuerdo con el esquema descrito a continuación:

a. Atmósfera salina y radiación ultravioleta

Con el objetivo de simular la acción de agentes ambientales externos, los materiales compuestos seleccionados (láminas cuadradas de 250 mm de lado y 1,5 – 1,8 mm de espesor) fueron sometidos a pruebas de envejecimiento acelerado en atmósfera salina y radiación ultravioleta durante dos semanas. La metodología se basó en los criterios establecidos en las normativas ASTM D5894-21, ASTM B117-19 y ASTM G85-19. Se aplicaron varios ensayos de envejecimiento acelerado por separado: atmósfera salina permanente (ASP), atmósfera

salina cíclica (ASC) y radiación ultravioleta cíclica (UVC). A fin de simular condiciones que se acerquen más a lo que sucede en la realidad, se decidió combinar los ensayos cíclicos de atmósfera salina y radiación (ASC + UVC). Para este caso, los composites se expusieron primero a ASC y posteriormente a UVC por igual periodo de tiempo, es decir una semana cada ensayo. La Tabla 4.1 presenta el detalle metodológico de los ensayos de envejecimiento acelerado.

Tabla 4.1. Parámetros y condiciones de ensayos de envejecimiento acelerado aplicados a composites seleccionados

Ensayo	Equipamiento	Parámetros de exposición	Características de exposición*
ASP	Cámara de niebla salina, marca Q-FOG, modelo CCT600	Atmósfera permanente de solución 6 % en peso de cloruro de sodio (35 °C)	Condiciones permanentes para simular ambientes costeros agresivos.
ASC	Cámara de niebla salina, marca Q-FOG, modelo CCT600	Atmósfera de solución 0,05 % en peso de cloruro de sodio y 0,35 % en peso de sulfato de amonio (25 °C, 1 h) seguida de secado (35 °C, 1 h)	Condiciones dinámicas para simular ambientes costeros e industriales.
UVC	Cámara de fluorescencia, marca Q-UV, modelo QUV/SE	Luz UV a 0,89 W/(m ² -nm), 340 nm con lámparas UVA-340+ (60 °C, 1 h) seguida de oscuridad sin atomización de agua (30 °C, 1 h)	Condiciones dinámicas para simular ambientes en contacto directo con radiación.
ASC + UVC	Cámara de niebla salina, marca Q-FOG, modelo CCT600	Atmósfera de solución 0,05 % en peso de NaCl y 0,35 % en peso de sulfato de amonio (25 °C, 1 h) seguida de secado (35 °C, 1 h)	Condiciones dinámicas para simular ambientes costeros e industriales en contacto con radiación.
	Cámara de fluorescencia, marca Q-UV, modelo QUV/SE	Luz UV a 0,89 W/(m ² -nm), 340 nm con lámparas UVA-340+ (60 °C, 1 h) seguida de oscuridad sin atomización de agua (30 °C, 1 h)	

*Aproximación a ambientes reales: ASC + UVC > UVC, ASC > ASP

Con la finalidad de evaluar la influencia del envejecimiento acelerado sobre las propiedades del material, se realizaron ensayos de TGA, FTIR-ATR, MEB, y comportamiento mecánico a tracción (ASTM D638-22 para al menos 30 probetas tipo IV).

Adicionalmente, se efectuó el aislamiento e identificación de cepas fúngicas presentes en las superficies de cada formulación de materiales compuestos. Para ello, se seleccionaron cuatro áreas de cada formulación y se las colocó en un contenedor con 200 mL de solución al 0,05 % en volumen de monooleato de polioxietileno sorbitano (TWEEN®80). De cada contenedor se realizaron disoluciones (por triplicado) y se procedió a sembrar en placas de Petri con agar papa dextrosa como medio de cultivo y posteriormente se incubaron a 25 °C. A partir de los 3, 7 y 10 días de crecimiento se seleccionó, de cada placa, una colonia diferente de cepas y se las sembró en placas de Petri por el método de punción 3 puntos, con el uso de agar papa dextrosa. Las nuevas siembras se mantuvieron a 25 °C con purificaciones semanales. A partir de cepas fúngicas de 14 días de crecimiento, se realizó la caracterización morfológica del género de las cepas de hongos aislados, por medio de la identificación macroscópica de los

cuerpos fructíferos y esporas de las mismas. Posteriormente, se realizó la caracterización microscópica por medio de un microscopio óptico marca THOMAS SCIENTIFIC, modelo 1230CM, con aumento 40X/0,65. Cabe señalar que, para efectos comparativos, el aislamiento e identificación de cepas fúngicas también se realizó en las fibras de raquis obtenidas del acondicionamiento de los residuos, bajo las mismas condiciones metodológicas descritas para los composites.

b. Caracterización complementaria

- *Absorción de agua*

La capacidad de absorción de agua se evaluó sobre la base de las normativas ASTM D5229M-20 y UNE-EN-2378. Se prepararon probetas de dimensiones 50 x 50 mm, las cuales fueron sometidas a secado a 70 °C por 8 h y almacenadas en desecadores. Posteriormente, cinco probetas por formulación fueron sumergidas en baño de agua destilada (pH = 4,84 ± 0,36; conductividad eléctrica = 4,08 ± 0,24 μS/cm) a 23 °C, bajo una relación de 4 mL de agua por cada centímetro cuadrado de material. Las probetas se retiraron del baño según los intervalos de tiempo sugeridos en la norma UNE-EN-2378. En cada intervalo, las muestras se secaron (24 h a 70 °C), se pesaron y se sumergieron nuevamente en el baño de agua destilada. Este procedimiento se repitió hasta que el porcentaje de agua absorbida en función de la raíz cuadrada del tiempo fue constante. La absorción de agua porcentual se determinó por medio de la Ecuación 1.

$$M = \frac{w_t - w_0}{w_0} \times 100 \quad [\text{Ec. 1}]$$

Donde,

M : porcentaje de agua absorbida (%)

w_t : masa del espécimen a tiempo t (g)

w_0 : masa del espécimen antes del ensayo (g)

Los mecanismos de cinética y difusión del agua en los composites estudiados fueron analizados por medio del modelo de difusión no lineal de Fick, descrito por:

$$\frac{M_t}{M_m} = kt^n \quad [\text{Ec. 2}]$$

Donde,

M_t : absorción de agua a tiempo t

M_m : absorción de agua a saturación

k : constante característica del material

n : coeficiente exponencial que describe el mecanismo de transporte

El coeficiente de difusión D fue determinado, a partir de la siguiente expresión matemática:

$$D = \pi \left[\frac{h}{4M_m} \right]^2 \left[\frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right]^2 \quad [\text{Ec. 3}]$$

Donde,

h : espesor del composite

M_2, M_1 : absorción de agua porcentual en dos puntos de la zona lineal de la curva, a tiempos t_2 y t_1 .

El coeficiente de absorción S , relacionado con el punto de saturación de agua en el composite, se determinó con:

$$S = \frac{w_m}{w_p} \quad [\text{Ec. 4}]$$

Donde,

w_m : masa de agua absorbida en la saturación

w_p : masa del composite

Finalmente, se calculó el coeficiente de permeabilidad P por medio de la siguiente ecuación:

$$P = DS \quad [\text{Ec. 5}]$$

- *Conductividad térmica*

Se determinó la capacidad de conductividad de energía térmica por medio de una unidad de transferencia de calor marca ARMFIELD, modelo HT10X. La determinación del coeficiente de conductividad térmica se basó en la Ley de conducción de calor de Fourier para un sólido:

$$q = \frac{kA}{L} \Delta T \quad [\text{Ec. 6}]$$

Donde,

q = tasa de transferencia de calor

A = área de transferencia

L = espesor de la muestra

ΔT = variación de temperatura

k = conductividad térmica

- *Conductividad eléctrica*

La determinación de la conductividad eléctrica (σ) se basó en la norma ASTM D257-14. Para el efecto se prepararon láminas cuadradas de 25 cm de lado y se procedió a la medición experimental de la resistencia eléctrica (R) por medio de un medidor de resistencia de aislamiento marca MEGGER modelo MIT525. A partir de lo cual se calculó la resistividad (ρ) de cada material, por medio de la siguiente ecuación:

$$\rho = R \frac{(l+g)^2}{t} \quad [\text{Ec. 7}]$$

Donde,

l = lado de la muestra

t = espesor de la muestra

g = distancia efectiva del electrodo

Sobre la base de los valores de resistividad determinados, se obtuvo la conductividad eléctrica, por medio de la Ecuación 8.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad [\text{Ec. 8}]$$

En el Anexo 3 se presenta el registro fotográfico de la realización de los ensayos de envejecimiento acelerado y caracterización complementaria.

4.2.4 Proyecciones de componentes constructivos

Sobre la base de las características de los materiales sometidos a ensayos de envejecimiento acelerado y caracterización complementaria se desarrollaron dos tipos de probetas:

- Placas cuadradas
- Poste de sección rectangular

Posteriormente, se estimó de manera teórica su potencial de uso dentro del ámbito de las tecnologías constructivas.

La Figura 4.1 resume todas las etapas experimentales llevadas a cabo para la obtención de materiales compuestos a partir de matrices termoplásticas y desechos lignocelulósicos derivados de la producción industrial de aceite de palma africana en Ecuador.

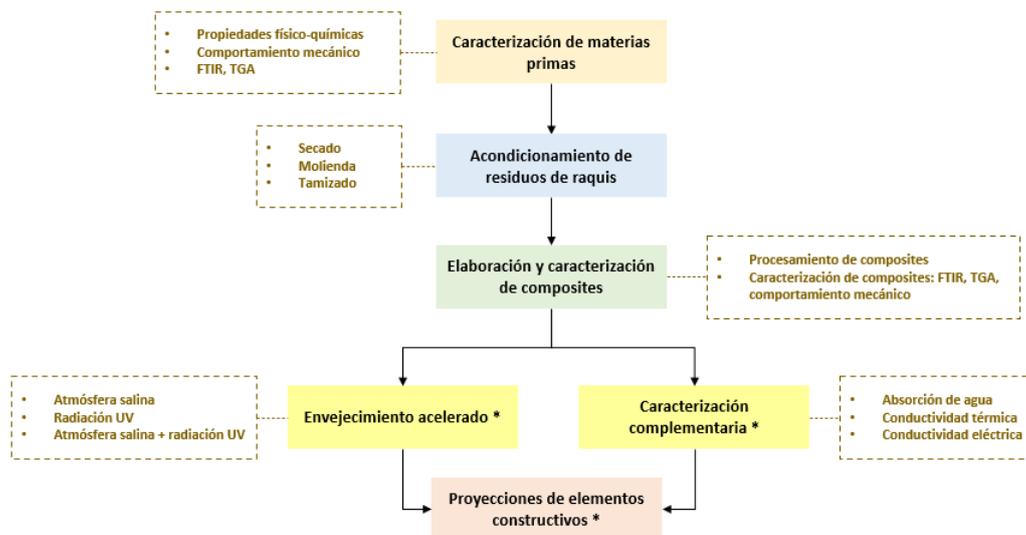


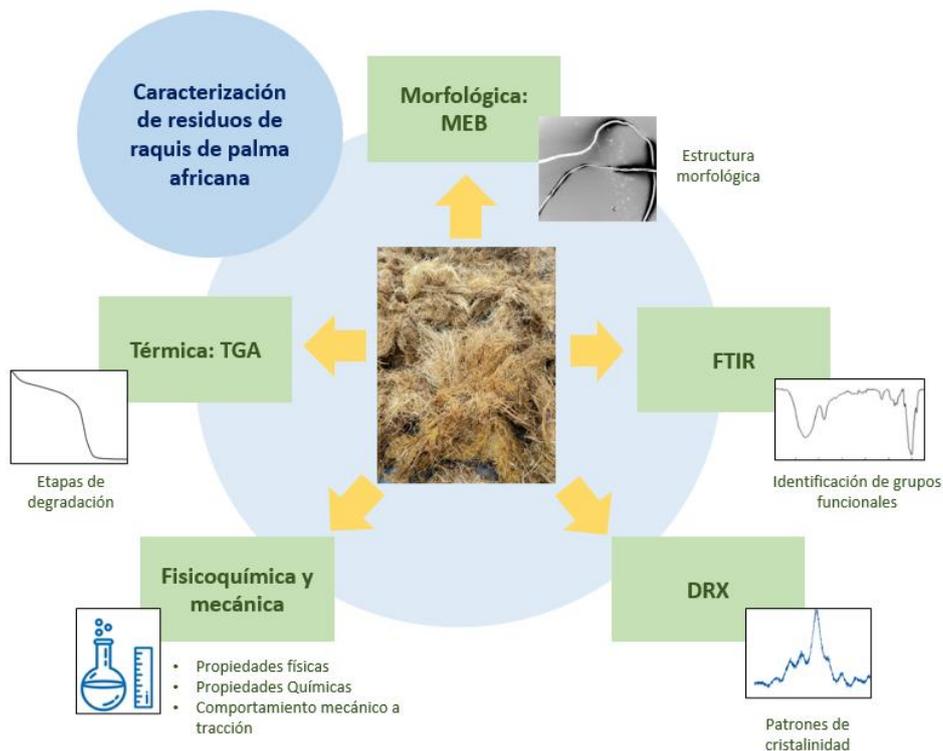
Figura 4.1 Resumen de las etapas del desarrollo de materiales compuestos a partir de residuos de raquis de palma africana (*etapas realizadas sobre la base de formulaciones seleccionadas)

Capítulo 5. Características de los residuos de raquis de palma africana

Resumen

Se estudiaron las principales propiedades de las fibras contenidas en las dos fracciones pedunculares de los residuos de raquis de palma africana variedad *INIAP-Tenera*, por medio de diferentes ensayos de laboratorio y técnicas instrumentales. Específicamente, se evaluaron propiedades físicas (longitud, diámetro, área superficial, densidad, humedad, absorción de agua), químicas (contenido de celulosa, hemicelulosa, lignina, resinas, cenizas) y mecánicas a tensión (módulo elástico, resistencia a la tensión y elongación a la rotura). De manera adicional, se analizaron las características morfológicas mediante microscopía electrónica de barrido. Finalmente, se estudiaron los patrones de cristalinidad, comportamiento espectrofotométrico y estabilidad térmica por medio de DRX, FTIR-ATR y TGA, respectivamente.

Resumen gráfico



Como es conocido, las propiedades de los materiales dependen de manera muy sensible de su estructura; es por esto que, la caracterización de las materias primas y particularmente de las fibras de raquis constituye un aspecto fundamental, con miras a la selección de métodos de transformación que faciliten la obtención de composites con un balance positivo de propiedades.

A nivel macroscópico, los residuos presentaron heterogeneidades principalmente asociadas a las dimensiones de las fibras y a su coloración. De acuerdo con lo que se observa en la Figura 5.1, tanto el tallo como las espiguillas están formadas por fibras de diferente longitud, estas diferencias se producen debido a la estructura del raquis y a la variedad de palma africana en estudio. Adicionalmente, la coloración de estas dos fracciones varía ligeramente dentro de la tonalidad del color marrón claro a marrón oscuro.



Figura 5.1. Fracciones pedunculares del residuo de raquis de palma africana, variedad *INIAP-Tenera*.

5.1 Morfología de las fibras de raquis de palma africana

La observación al estereomicroscopio evidenció materiales filamentosos con sección transversal elíptica. Las micrografías de las fibras de las dos secciones pedunculares mostraron superficies heterogéneas, con elevaciones o bultos de forma irregular en la capa superior de las fibras. Estas protuberancias están asociadas a impurezas, grasas, ceras, lignina, pectina y hemicelulosa [90], [91]. Se identificaron adicionalmente poros de aproximadamente 7 μm de diámetro dispuestos aleatoriamente sobre las superficies. De igual manera, las franjas internas de la fibra contienen secciones porosas tubulares correspondientes a sistemas del tejido vascular. De acuerdo con la bibliografía especializada estos elementos son considerados como haces de fibrillas dispuestas longitudinalmente en el interior de las fibras [68]. Las particularidades morfológicas de las fibras observadas por medio de microscopía electrónica de barrido se presentan en la Figura 5.2.

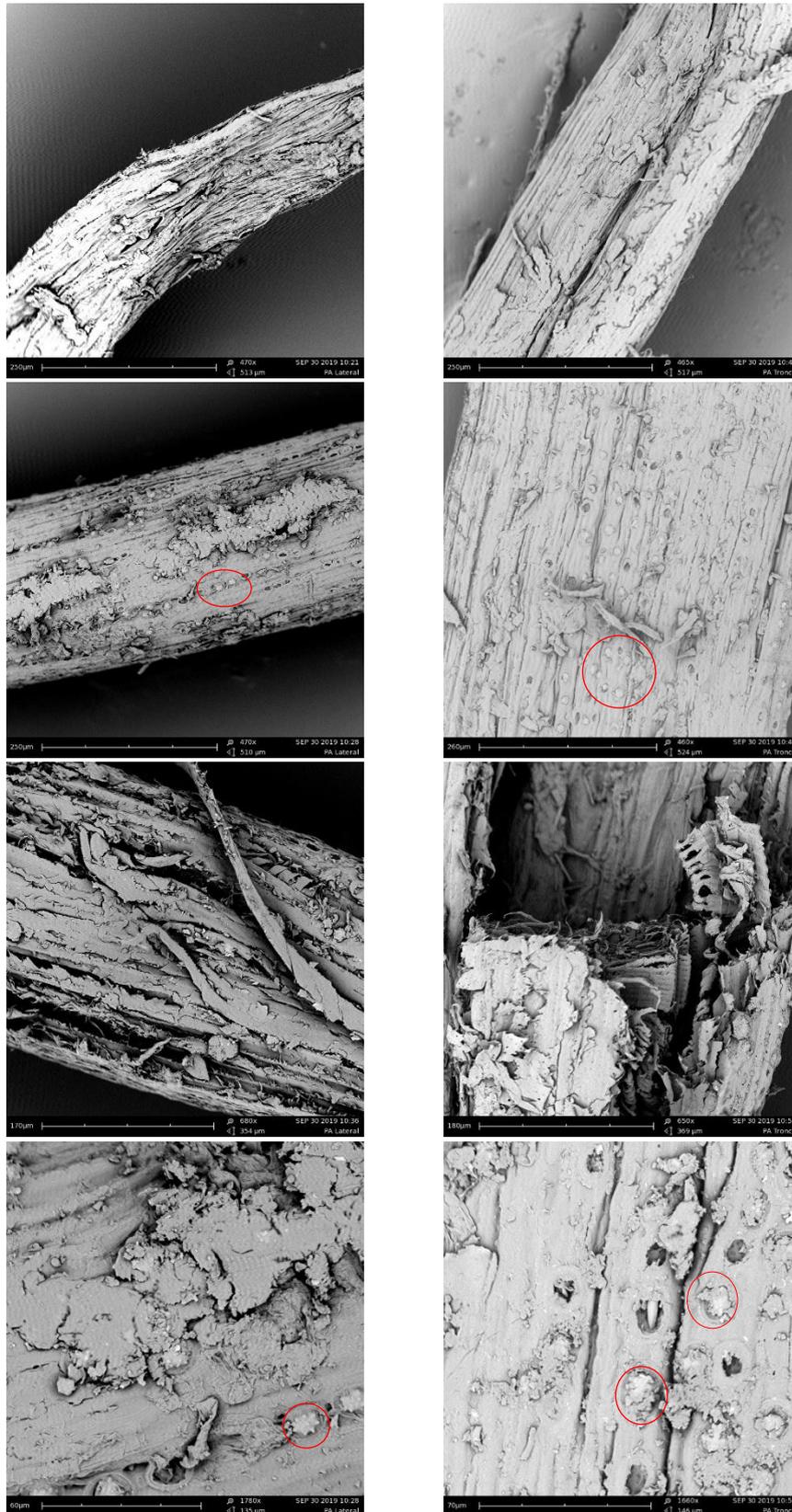


Figura 5.2. Características morfológicas del raquis de palma africana, variedad *INIAP-Tenera*: tallo (derecha) y espiguillas (izquierda).

Por otra parte, se observaron cuerpos de sílice (marcas rojas en Figura 5.2) ubicados en varios orificios superficiales de las fibras. Se considera que estos cuerpos están interconectados por medio de conductos silíceos internos, a través de los cuales se deposita la sílice durante el proceso de crecimiento de la planta [92]. De forma natural algunas plantas presentan diferentes cantidades superficiales de sílice, mismas que varían en función de la especie y de la disponibilidad del mineral en el suelo [93].

5.2 Propiedades fisicoquímicas y comportamiento mecánico de las fibras de raquis de palma africana

La Tabla 5.1 presenta los resultados de la caracterización fisicoquímica realizada a las fibras. Con el objetivo de proceder con la prueba de hipótesis para dos muestras independientes, se asumió que μ_1 = media de la propiedad de la fibra proveniente del tallo y μ_2 = media de la propiedad de la fibra proveniente de la espiguilla, las hipótesis estadísticas a probarse fueron:

- $H_0: \mu_1 = \mu_2$
- $H_a: \mu_1 \neq \mu_2$

Tabla 5.1. Caracterización de fibra de palma africana, variedad *INIAP-Tenera*

Propiedad	Ubicación de la fibra en el raquis		
	Tallo	Espiguillas	
Física	Longitud (cm)	35,24 ± 6,01	9,12 ± 5,55
	Diámetro mayor (µm)	252,98 ± 59,90	318,08 ± 67,20
	Diámetro menor (µm)	153,10 ± 74,12	135,40 ± 38,37
	Área superficial, BET multipunto (cm ² /g)	4601,6 ± 1,8	4672,3 ± 2,1
	Densidad aparente (g/L)	233,5 ± 11,1	245,7 ± 18,9
	Humedad inicial (%)	6,93 ± 0,13	7,13 ± 0,10
	Absorción de agua ambiental [20 °C, 50 % HR] (%)	9,61 ± 0,84	9,54 ± 0,55
	Absorción de agua bajo inmersión [20 °C, pH=7] (%)	224,15 ± 21,05	218,06 ± 19,98
Química*	Celulosa (%)	45,81 ± 0,58	46,14 ± 0,62
	Hemicelulosa (%)	20,90 ± 1,11	21,54 ± 1,23
	Lignina (%)	23,63 ± 1,54	24,31 ± 2,81
	Resinas, ceras y grasas (%)	2,70 ± 0,12	2,91 ± 0,24
	Cenizas (%)	6,50 ± 0,42	6,43 ± 0,52

* Contenido en base seca

Para el caso de la longitud, el valor-p fue menor que el nivel de significancia, por lo que se rechazó la hipótesis nula y consecuentemente se estableció como válida la hipótesis alternativa. Es decir, existe suficiente evidencia estadística para afirmar que la media de la longitud de fibras del tallo es diferente a la media de la longitud de fibras de la espiguilla. Para el resto de propiedades, el valor-p fue mayor que el nivel de significancia; por tanto, no se rechazó la hipótesis nula. Esto implica que no existe evidencia requerida para afirmar que las medias de estas propiedades son diferentes. Sobre la base del análisis estadístico inferencial paramétrico, se estableció que las fibras del tallo poseen longitudes superiores a aquellas ubicadas en las espiguillas; lo cual se fundamenta en la disposición del residuo que contempla

una estructura central de longitud superior a las de las espiguillas. Para el resto de características fisicoquímicas estudiadas no se observaron diferencias significativas entre las fibras de las dos secciones pedunculares.

Desde la perspectiva de las propiedades mecánicas, las fibras de raquis fueron evaluadas en su comportamiento mecánico a tensión basado en la norma UNE-EN ISO 5079:2021, con 50 N de celda de carga y velocidad de 20 mm/min. Se ensayaron un total de 100 fibras por cada pedúnculo; la Tabla 5.2 muestra los valores obtenidos de este ensayo. De igual forma que en la caracterización fisicoquímica, se realizó la prueba de hipótesis para dos muestras independientes, bajo los mismos criterios de análisis. Los resultados mostraron que el p-valor fue mayor al nivel de significancia para todos los casos, por lo que no se rechazó la hipótesis nula. A partir de este resultado, se determinó que el comportamiento mecánico de las fibras provenientes del tallo no es significativamente diferente al de las fibras ubicadas en las espiguillas. El detalle de los resultados de la prueba de hipótesis para las propiedades fisicoquímicas y mecánicas se presentan en el Anexo 4.

Tabla 5.2. Caracterización mecánica de fibra de palma africana, variedad *INIAP-Tenera*

Propiedad	Ubicación de la fibra en el residuo	
	Tallo	Espiguillas
Módulo elástico (MPa)	3611,1 ± 356,8	3598,6 ± 280,3
Resistencia a la tensión (MPa)	134,37 ± 5,73	131,98 ± 6,11
Elongación a la rotura (%)	20,53 ± 6,25	19,95 ± 6,22
Tenacidad (N/mm ²)	1933 ± 701	2009 ± 413

Los resultados de todas las propiedades ensayadas muestran considerable variabilidad, comportamiento que es similar al observado en otras investigaciones. En términos generales, la amplia dispersión se debe a que la proporción de los constituyentes fundamentales de las fibras naturales lignocelulósicas (celulosa, hemicelulosa y lignina) pueden modificarse en función de la variedad vegetal cultivada y condiciones edafoclimáticas presentes en cada zona geográfica en la que se cultiva la planta.

Referente a los factores que alteran el tejido vascular de las plantas, se ha postulado que los cuerpos de silicio son empleados por la planta para formar compuestos fenólicos y fitoalexinas, cuya función es favorecer la protección de la planta por medio de la generación de compuestos antimicrobianos. Adicionalmente, se considera que el tratamiento con silicio provoca engrosamiento y lignificación de las paredes celulares, que a su vez se traduce en cambios fisiológicos y una mejor resistencia tanto ante factores bióticos como abióticos [94]. Por tanto, el nivel de lignificación de la planta puede estar condicionado también por la absorción de silicio de la planta durante todas las etapas del desarrollo.

Por otra parte, agentes externos como las enfermedades son un factor que afecta la microestructura de las fibras [95]. Una de las principales consecuencias de varias patologías vegetales es el estrés oxidativo, el mismo que provoca cambios estructurales y funcionales en la planta. Se considera que la actividad oxidativa es causada principalmente por la

acumulación de peróxido de hidrogeno (subproducto de diversas rutas metabólicas) y que macroscópicamente se traduce en decoloración de hojas, pérdida de rigidez en tallo, alteraciones en los frutos, etc. [96]. El peróxido de hidrógeno tiende a estimular el crecimiento de plantas; sin embargo, su exceso genera enzimas como ascorbato peroxidasa, glutatión peroxidasa y peroxir edoxinas. La presencia cualitativa y cuantitativa de estas enzimas, a lo largo de la floración y la producción de frutos, determina en gran medida la composición química de la planta y particularmente la de las fibras del raquis [97].

De igual manera, se ha identificado a la pudrición basal de tallo como aquella enfermedad que afecta fundamentalmente a la estructura y composición química de la planta. Esta infección es causada por el hongo *Ganoderma sp.*, perteneciente a la familia Polyporaceae, el cual es capaz de degradar la lignina del tejido leñoso de la planta, mediante la producción de enzimas ligninolíticas [98]. Este hongo utiliza la celulosa expuesta como principal fuente de nutrientes mediante la segregación de proteínas patógenas [99]. Tras degradar el xilema se afecta la distribución de agua y nutrientes a toda la planta [100].

En las fibras naturales, la disposición y ordenamiento de sus componentes no es totalmente homogénea, razón por la cual es común encontrar imperfecciones o deformaciones. Estos defectos están relacionados con desprendimientos superficiales de la pared celular, presencia de impurezas, agujeros, entre otros. Si adicionalmente la planta ha sido afectada por alguna enfermedad, estas heterogeneidades tienden a agudizarse a lo largo de su estructura. El comportamiento a tensión de las fibras se encuentra fuertemente condicionado, no solo por la presencia de defectos sino también por su tamaño y posición. Conforme se evidenció en la microscopía electrónica de barrido, las fibras estudiadas no exhibieron morfologías completamente homogéneas a lo largo de sus superficies. Lo mencionado anteriormente conlleva a que los tipos de defectos, sus dimensiones y ubicación en la fibra de raquis sean aleatorios y que por tanto la deformación elástico-plástica, así como la carga de rotura de las fibras presenten amplia variabilidad. En este sentido, es consistente el hecho de encontrar rangos amplios en los valores de módulo elástico, resistencia a la tensión, elongación a la rotura y tenacidad. Para fines comparativos, en la Tabla 5.3 se presentan los valores de las propiedades reportadas en otras investigaciones. Los datos obtenidos en la presente investigación se han expresado como rango de los valores mayores y menores observados entre las fibras del tallo y espiguillas.

Tabla 5.3. Propiedades de fibra de raquis palma africana reportadas en otras investigaciones

	Propiedad	Valor medido	Valor de literatura	Referencia
Físicas	Longitud (cm)	35,24 – 9,12	12 – 15	[101]
			14,23	[37]
	Diámetro (µm)	318,08 – 135,40	151 – 358	[37]
			150 – 500	[102]
			200 – 1000	[97]
	Área superficial, BET multipunto (m ² /g)	0,467 – 0,460	2,005	[103]
			0,7–1,55	[97]
	Densidad aparente (g/mL)	0,2457 – 0,2335	1,65	[63]
			0,45 –1,60	[63]
	Humedad inicial (%)	7,13 – 6,93	-	-
Absorción de agua ambiental [20 °C, 50 % HR] (%)	9,61 – 9,54	6,61 (30° C)	[102]	
Absorción de agua inmersión [20 °C, pH=7] (%)	224,15 – 218,06	120	[97]	
		320	[101]	
Químicas	Celulosa (%)	46,14 – 45,81	47,6	[104]
			62,9 ± 2,0	[95]
			44,63 ± 0,14	[105]
			55,75	[106]
			37,1 ± 4,4	[107]
	Hemicelulosa (%)	21,54 – 20,90	28,1	[104]
			28	[95]
			29,81 ± 0,09	[105]
			15,32	[106]
			39,9 ± 0,75	[107]
Lignina (%)	24,31 – 23,63	13,1	[104]	
		17,6	[108]	
		18,8 ± 0,3	[95]	
		21,437 ± 0,106	[105]	
		28,93	[106]	
Resinas, ceras y grasas (%)	2,91 – 2,70	3,7 ± 0,3	[95]	
		4,13 ± 0,65	[105]	
		1,4	[109]	
Cenizas (%)	6,50 – 6,43	3,7	[110]	
		1,3 ± 0,2	[95]	
		3,81	[108]	
		3,61 ± 0,08	[105]	
		0,70	[109]	
Mecánicas	Módulo elástico (MPa)	3611,1 – 3598,6	4,93	[111]
			2000 - 6000	[97]
	Resistencia a la tensión (MPa)	134,37 – 131,98	1703	[112]
			283	[112]
			248	[113]
			137,6	[114]
			240–260	[115]
			145	[116]
	Elongación a la rotura (%)	20,53 – 19,95	14	[113]
			15,4	[112]
22,1			[114]	
Tenacidad (N/mm ²)	2009 – 1933	14,87	[116]	
		10	[117]	
			2000–2200	[115]

5.3 Difracción de rayos X de las fibras de raquis de palma africana

El estudio de cristalinidad realizado a las fibras de raquis, provenientes de los dos pedúnculos, se presenta en la Figura 5.3. A partir de estos resultados se infiere que las fibras de los dos pedúnculos presentaron patrones de difracción de rayos X semejantes y característicos de la celulosa tipo I, a $2\theta = 22,5^\circ$. Debido a la baja intensidad de los planos cristalográficos $(1, \bar{1}, 0)$ y $(1, 1, 0)$, estos no son visibles en los difractogramas obtenidos. En las fibras naturales, la hemicelulosa y lignina son macromoléculas amorfas, en tanto que la celulosa posee regiones amorfas y cristalinas. Para la celulosa cristalina, la orientación molecular y las redes de enlaces puente hidrógeno generan cuatro subregiones polimorfas identificadas como celulosa tipo I, II, III y IV. Específicamente, la celulosa I está constituida por celulosa I_α y celulosa I_β ; esta forma polimorfa está presente en las fibras naturales, motivo por el cual se la conoce como celulosa nativa. El sistema cristalino de la celulosa I_α es triclinico ($a = 0,672$ nm, $b = 0,596$ nm, $c = 1,040$ nm, $\alpha = 118,1^\circ$, $\beta = 114,8^\circ$, $\gamma = 80,4^\circ$) mientras que el de la celulosa I_β es monoclinico ($a = 0,778$ nm, $b = 0,820$ nm, $c = 1,038$ nm, $\gamma = 96,5^\circ$). Bibliografía especializada reporta patrones de difracción de la celulosa I a $14,5^\circ$; $16,5^\circ$ y $22,5^\circ$, atribuidos a los planos $(1, \bar{1}, 0)$, $(1, 1, 0)$ y $(2, 0, 0)$, respectivamente [118].

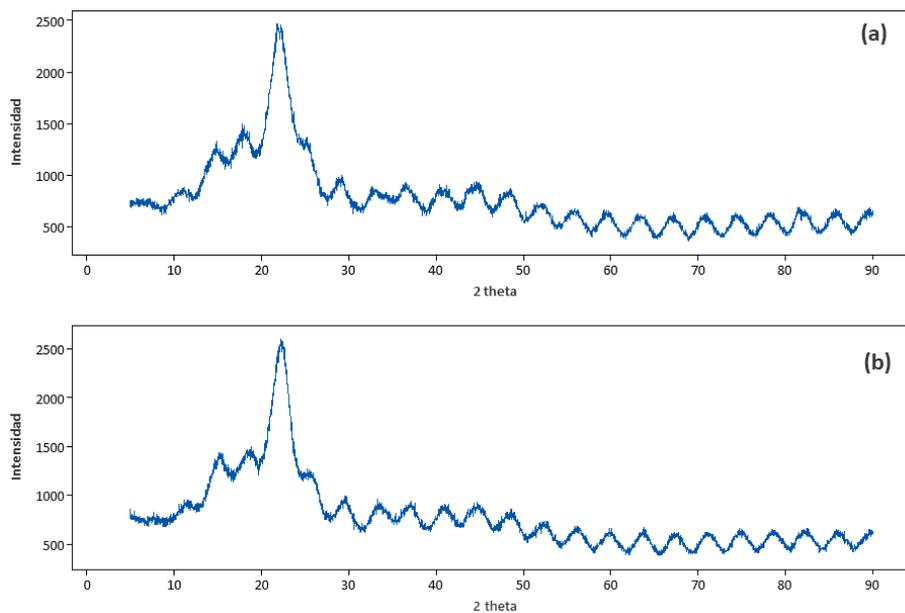


Figura 5.3. Difractograma del residuo de raquis de palma africana, variedad *INIAP-Tenera*: (a) tallo y (b) espiguillas.

5.4 Espectrofotometría infrarroja de las fibras de raquis de palma africana

Los resultados mostrados en la Figura 5.4 confirman la presencia de varios grupos funcionales característicos de fibras naturales lignocelulósicas. De forma general, no se observaron diferencias sustanciales entre los espectros de las fibras del tallo y aquellos de las fibras de pedúnculos de espiguillas. A 3328 cm^{-1} se encontró una banda ancha de elevada intensidad

correspondiente al estiramiento de grupo hidroxilo [87], [119]–[121], la cual para el caso de fibras lignocelulósicas está asociada principalmente a la presencia de alcoholes y fenoles [72]. Las bandas a 2921 y 2854 cm^{-1} se relacionan con la vibración del grupo C–H y el estiramiento simétrico del C–H₂, respectivamente [120], [122]. Los grupos carbonilos presentes en la hemicelulosa y ceras se confirmaron por medio de la banda a 1735 cm^{-1} . La banda de transmitancia a 1158 cm^{-1} se relaciona con la vibración de estiramiento del grupo C–O–C del anillo piranoso en polisacáridos. Adicionalmente, la existencia de enlaces glucosídicos se corroboró por medio de la banda a 898 cm^{-1} [119].

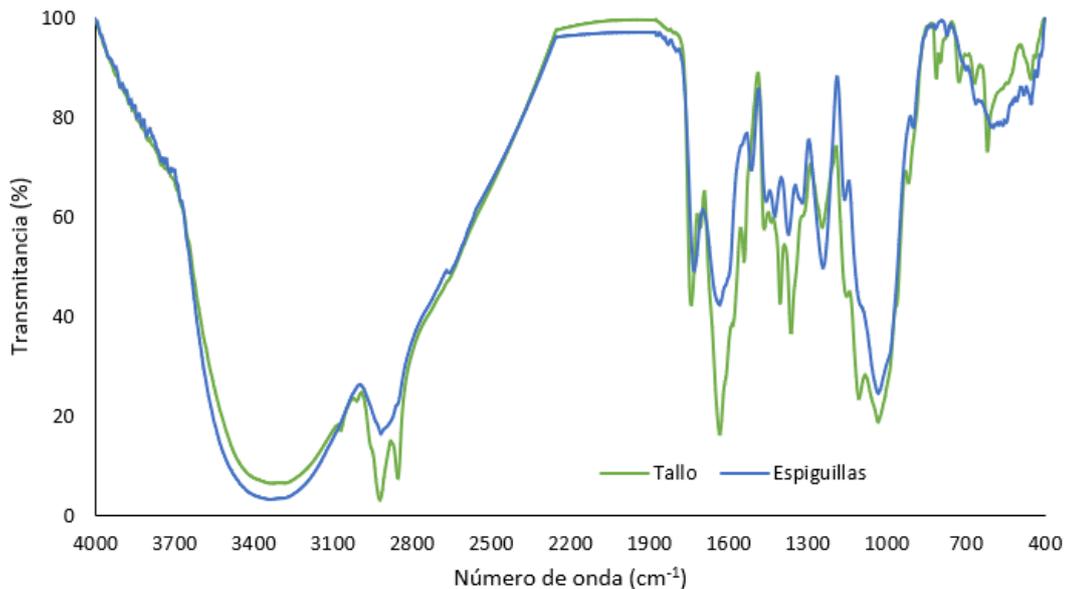


Figura 5.4. Espectros infrarrojos de fracciones pedunculares del raquis de palma africana, variedad *INIAP-Tenera*

Desde la perspectiva de los componentes químicos de las fibras, las bandas asociadas a los anillos aromáticos de la lignina se observaron a 1455 y 1511 cm^{-1} . Por otra parte, las bandas a 1029, 1234, 1319, 1371, 1421, 1735, 2921 y 3328 cm^{-1} identificaron la presencia de hemicelulosa. En tanto que, las bandas de absorción a 898, 1029 y 1158 cm^{-1} confirmaron la existencia de celulosa [87], [123].

5.5 Comportamiento termogravimétrico de las fibras de raquis de palma africana

La Figura 5.5 presenta el comportamiento termogravimétrico de las fibras de raquis (provenientes del tallo y espiguillas) sometidas a etapa de degradación en atmósfera de nitrógeno. Los resultados demostraron tres etapas de degradación en las dos secciones pedunculares. Desde 25 °C a 180 °C, se produjo la liberación de agua y volátiles; posteriormente, la etapa de mayor degradación se presentó entre 180 °C y 450 °C, misma que corresponde a la degradación de la pectina, hemicelulosa, celulosa y lignina, así como también a la descomposición de extractivos orgánicos. Finalmente, desde 450 °C hasta 600 °C se produjo la descomposición de la lignina residual [91], [124], [125].

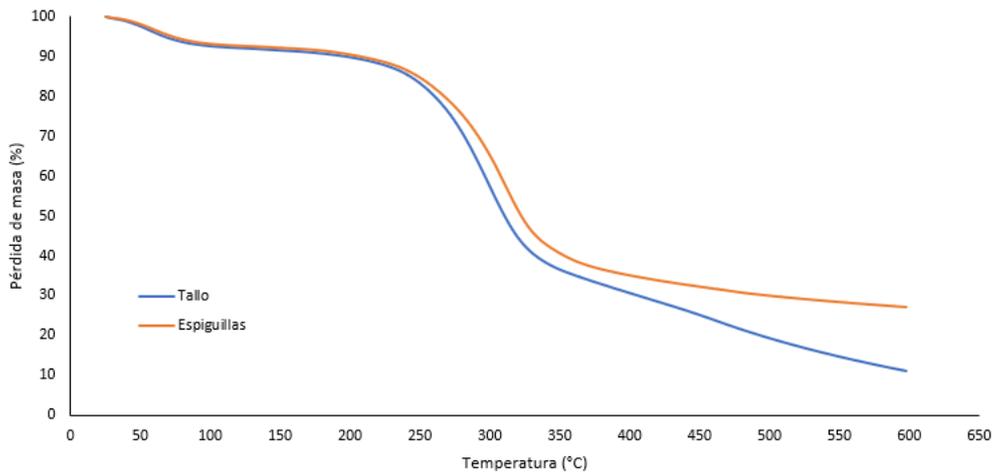


Figura 5.5. Características termogravimétricas de las fibras de raquis de palma africana, variedad *INIAP-Tenera*

Los mecanismos de degradación térmica están estrechamente relacionados con la microestructura de las fibras lignocelulósicas. Aunque la celulosa, hemicelulosa y lignina presentan diferencias significativas, entre ellas se producen importantes interacciones. Es así que entre la superficie de las fibrillas de celulosa y la hemicelulosa se generan fuerzas de cizallamiento por medio de las interacciones de los grupos laterales de la hemicelulosa con los pocos grupos hidroxilo libres de la celulosa [126], [127]. La descomposición térmica inicial tiene lugar en la estructura amorfa de la celulosa, la hemicelulosa y la lignina, seguida de la degradación de los segmentos cristalinos de la celulosa [117]. Los enlaces puente hidrógeno intermoleculares de la celulosa generan estructuras fibrilares terciarias de alta cristalinidad que requieren más calor para la degradación térmica [128].

5.6 Conclusiones de la caracterización de los residuos de raquis de palma africana

Los residuos de raquis de palma africana variedad *INIAP-Tenera*, presentaron, de manera general, características similares a otras fibras de raquis reportadas en bibliografía; no obstante, el análisis estadístico rigurosamente realizado permite advertir varias particularidades. De manera específica, los resultados de la caracterización fisicoquímica y mecánica presentaron ciertas variaciones entre las fracciones pedunculares de tallo y espiguillas. Sin embargo, el análisis estadístico inferencial paramétrico, estableció que las diferencias entre los valores de estas propiedades no son significativas, con excepción de la longitud de fibra.

Las características morfológicas, observadas mediante microscopía electrónica, mostraron superficies con impurezas, desprendimientos celulares, agujeros, cuerpos de sílice, mismos que constituyen defectos con dimensiones y tamaños variados dispuestos de forma aleatoria a lo largo de la fibra. El estudio de cristalinidad por DRX mostró patrones de difracción semejantes para los dos pedúnculos y cuyas características se asocian a la celulosa tipo I. Por otra parte, la espectrofotometría infrarroja evidenció la presencia de grupos funcionales

característicos de la celulosa, hemicelulosa y lignina, de similar intensidad en cualquier fracción peduncular del residuo. Desde la perspectiva del comportamiento térmico, se presentaron tres etapas de degradación con similares rangos de temperatura para el tallo y las espiguillas.

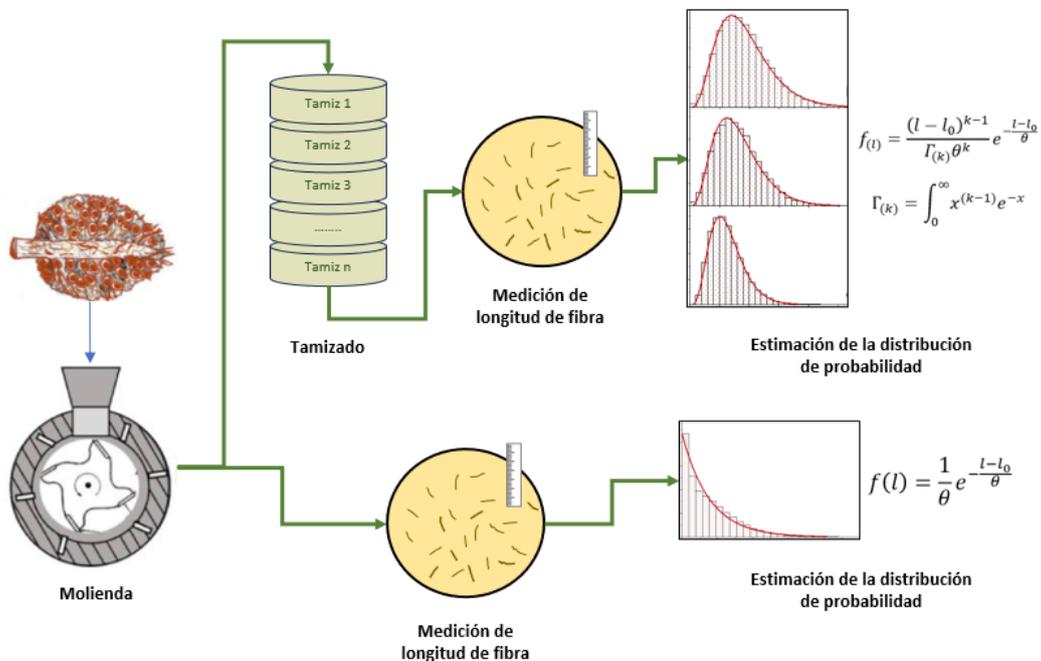
Dado que las diferencias entre todas las características evaluadas del tallo en comparación con las de las espiguillas no fueron significativas, se consideró innecesaria la separación por pedúnculos del residuo previo al acondicionamiento de los residuos de raquis.

Capítulo 6. Acondicionamiento de residuos de raquis de palma africana

Resumen

En esta etapa de la investigación, se describe el comportamiento que presentaron los residuos de raquis de palma africana variedad *INIAP-Tenera* al ser sometidos a procesos de acondicionamiento, particularmente molienda por cuchillas y clasificación mediante sistema de tamices normalizados. La clasificación por tamaños provocó que las mayores proporciones de masa se encuentren en las mallas intermedias del sistema, por lo que se decidió emplear las fibras retenidas en las mallas N° 20, 30 y 40 para el posterior desarrollo del presente trabajo de investigación. En virtud de que las fibras que fueron retenidas, así como aquellas que atravesaron la separación libre pueden contener longitudes mayores o menores a la abertura del tamiz se procedió a evaluar la longitud de las fibras contenidas en cada sección. Con el objetivo de disponer de suficiente data para un estudio estadístico riguroso, se planteó una metodología que permitió obtener un volumen de datos de longitud de fibra significativamente superior al sugerido en bibliografía. Se considera que dicha metodología tiene amplio potencial para ser aplicada en la medición de cualquier fibra natural. Dado que el comportamiento de los datos obtenidos no estuvo descrito por los supuestos de normalidad estadística, se determinaron las distribuciones de probabilidad que más se ajustan a los datos de las longitudes de fibra tanto sin tamizar como tamizadas.

Resumen gráfico



Los residuos generados en la extracción de aceite de palma, debido a su forma irregular y tamaño variable, no fueron susceptibles de ser empleados directamente en el desarrollo de los materiales compuestos, por lo que debieron ser sometidos a una etapa de acondicionamiento. Este proceso se realizó sin separar sus fracciones pedunculares, pues conforme se detalló en la sección de caracterización del residuo, no existieron diferencias significativas entre las fibras de cada pedúnculo. De todos los procesos de acondicionamiento, la clasificación por tamaño de fibra mostró ciertas particularidades, mismas que se discuten a continuación.

6.1 Clasificación de tamaño de fibra

Conforme se aprecia en la Tabla 6.1, la clasificación de las fibras, por medio del sistema de tamices analíticos normalizados, provocó que las mayores proporciones de masa retenida se encuentren en las mallas N° 20, 30 y 40; en tanto que, las mallas inferiores (N° 14 y 16) y superiores (N° 50, 60, 70 y 80), contuvieron fracciones reducidas de fibras. Específicamente, el 75 % de fibra molida se retuvo en los tamices indicados anteriormente. Esta particularidad indica que el proceso de molienda empleado generó proporciones de fibras en los tamices extremos de entre el 11 % y el 14 %. Sobre la base de estos resultados, se decidió emplear las fibras retenidas en las mallas N° 20, 30 y 40 para el posterior desarrollo del presente trabajo de investigación.

Tabla 6.1. Distribución de tamaño de fibra como resultado de clasificación con tamices normalizados

Malla N°	Retenido (g)						Retenido (%)
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 4	Prueba 5	Promedio	
14	11,0	10,8	12,6	12,2	10,7	11,5	4,6
16	17,4	18,0	17,0	17,2	16,9	17,3	6,9
20	45,8	43,2	42,8	46,7	44,5	44,6	17,8
30	85,4	90,3	88,2	87,6	88,4	88,0	35,2
40	55,5	54,9	56,5	52,7	55,1	54,9	22,0
50	9,8	8,9	9,0	9,7	9,5	9,4	3,8
60	8,2	8,5	8,0	7,8	7,9	8,1	3,2
70	7,1	7,0	7,6	6,9	7,5	7,2	2,9
80	4,8	4,1	4,5	4,0	4,4	4,4	1,7
Fondo	5,0	4,3	3,8	5,2	5,1	4,7	1,9

Si bien el uso de tamices permite la clasificación por tamaños de fibras, es necesario tomar en consideración que la separación se realizó en función del espacio libre entre los alambres de la malla, que corresponde a un área igual a la abertura de cada tamiz al cuadrado, conforme se ejemplifica en la Figura 6.1.

Por otra parte, durante el proceso de tamizado, las fibras presentan movimientos aleatorios dentro del tamiz. Bajo el supuesto de que todas las fibras se encuentren separadas entre sí, existe infinito número de posiciones en las cuales cada fibra entraría en contacto con la malla debido a que son materiales filamentosos. Este aspecto, combinado con factores como la

dimensión heterogénea de la fibra, defectos superficiales, electricidad estática y posible formación de grumos, conllevan a que se produzca un mecanismo complejo de separación; el cual no depende exclusivamente de la distancia de abertura de malla en cada tamiz. Por tanto, las fibras que son retenidas, así como aquellas que atraviesan la separación libre pueden contener longitudes mayores o menores a la abertura del tamiz. Esta fenomenología exigió que se estudie la longitud de las fibras contenidas en cada sección.

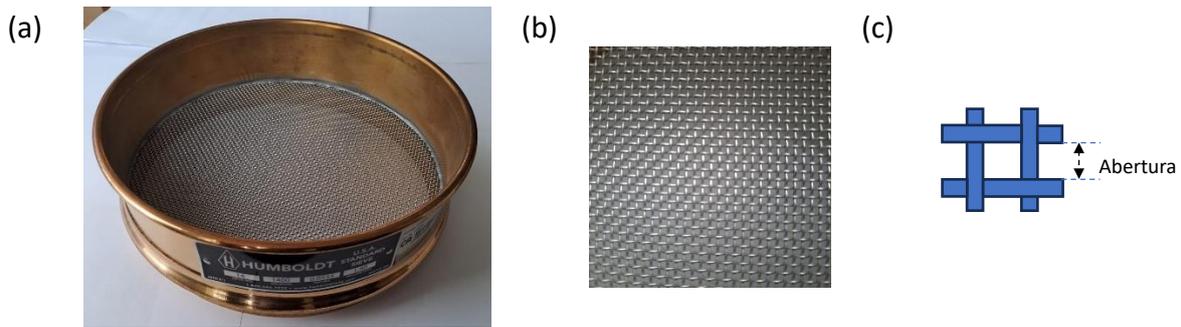


Figura 6.1 (a) Tamiz normalizado, (b) entramado y (c) representación gráfica del entramado

6.2 Medición de la longitud de fibra

Dada la cantidad de fibras obtenidas, se seleccionó una muestra representativa para determinar el valor de su longitud. Sobre la base de lo considerado, en la clasificación de la fibra, se procedió a medir la longitud de una muestra de las fibras contenidas en cada uno de los tamices con malla N° 20, 30 y 40, así como también de aquellas que no fueron sometidas al proceso de clasificación, es decir de la fibra sin tamizar (ST). Para ello se procedió a registrar alrededor de cuarenta fotografías de las fibras sin tamizar y de las tres fracciones de fibras clasificadas, por separado. Las imágenes fueron tomadas manteniendo constantes los siguientes parámetros: distancia focal de 5,58 mm, apertura de f/1,8, sensibilidad de ISO 100 y resolución de 4608 × 3456 píxeles. La medición de la longitud de cada fibra se realizó a partir del procesamiento digital de las fotografías en el programa ImageJ®. La escala de medición se estableció por medio de una regla calibrada. Un ejemplo de las fotografías empleadas para la medición se presenta en la Figura 6.2.

Para los casos en los que se requiere medir la longitud de fibras la norma ASTM D5103-07(2018) contempla el uso de 50 fibras [80] empero cuando la distribución de la longitud es muy extensa, se ha sugerido emplear aproximadamente 2.000 fibras [129]. La metodología propuesta en esta investigación permitió obtener entre 22.000 a 53.000 observaciones, lo cual favoreció un estudio estadístico sumamente riguroso. Si bien la medición de la longitud es indirecta, la metodología es perfectamente aplicable a las longitudes de las fibras estudiadas en el presente trabajo; a la vez que presenta potencialidad y total factibilidad para ser empleado en la medición de la longitud de otras fibras naturales. La Tabla 6.2 presenta el resumen de los valores obtenidos en la medición de longitud de las fibras de raquis.

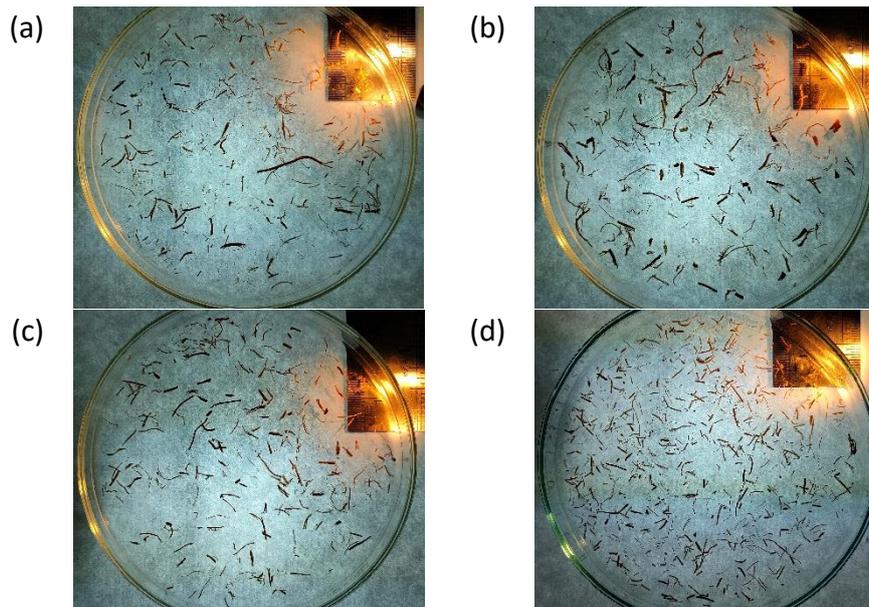


Figura 6.2 Fotografías de fibras de palma africana empleadas para la medición de longitud (distancia focal de 5,58 mm, apertura de f/1,8, sensibilidad de ISO 100 y resolución de 4608 × 3456 pixeles): (a) ST, (b) malla N° 20, (c) malla N° 30 y (d) malla N° 40

Malla N°	Número de observaciones	Valor mínimo (μm)	Valor máximo (μm)
ST	53324	37,02	46304,93
20	21514	202,90	21675,63
30	17822	207,56	16992,15
40	22981	255,00	12518,86

Dado que la relación entre la muestra y la población estudiada es incierta se estimó aquella incertidumbre a partir de distribuciones de probabilidades teóricas. La mayor parte de fenómenos naturales son factibles de ser modelizados por medio de la distribución normal. Tomando en cuenta el Teorema de Límite Central, las variables que son generadas por un elevado número de efectos tienden a distribuirse de forma normal; sin embargo, este criterio es una aproximación que no necesariamente se cumple para todos los casos.

Al aplicar la prueba estadística de normalidad de Shapiro–Wilk’s a los datos de longitud de fibras sin tamizar y tamizadas, se obtuvieron p-valores menores a 0,05; con lo cual se comprobó que los datos no provienen de una distribución normal. Bajo esta consideración, fue necesario identificar una distribución estadística teórica apropiada que caracterice los valores de las longitudes de fibras provenientes de la molienda y del tamizado. Como elemento de partida se consideró que durante el proceso de molienda las fibras de los residuos de raquis fueron cortadas aleatoriamente en otras de menor longitud. En concordancia con lo reportado por otros investigadores para la reducción de tamaño de fibras naturales, se estimó que el número de elementos disminuyó exponencialmente con respecto a su longitud original. Siendo m el promedio de cortes por longitud de fibra y ml el promedio

de cortes en una fibra de longitud l , se estableció que el número de cortes para una fibra sigue una distribución de Poisson, de la forma:

$$f(n) = \frac{1}{n!} (ml)^n e^{-ml} \quad [\text{Ec. 9}]$$

Por otra parte, se consideró que la probabilidad en la cual la fibra de longitud l no fue seccionada en fibras de longitud más corta, por las cuchillas del molino, es:

$$f(0) = e^{-ml} \quad [\text{Ec. 10}]$$

Bajo el supuesto de que la probabilidad de que una fibra fuese cortada es igual a la probabilidad de que no lo fuere, la función de distribución acumulada es:

$$F(l) = 1 - e^{-ml} \quad [\text{Ec. 11}]$$

Por lo tanto, la distribución de la longitud de fibra se obtuvo con el diferencial de la función de distribución acumulada:

$$f(l) = me^{-ml} \quad [\text{Ec. 12}]$$

Considerando que el promedio de la longitud de fibra θ después de proceso de molienda es:

$$\theta = \frac{1}{m} \quad [\text{Ec. 13}]$$

La distribución para la longitud de fibra sin tamizar, asumiendo una longitud de fibra mínima l_0 , se ajusta a la forma:

$$f(l) = \frac{1}{\theta} e^{-\frac{l-l_0}{\theta}} \quad [\text{Ec. 14}]$$

Dado que la distribución gamma es una generalización de la distribución exponencial con parámetro de forma $k = 1$, se asumió que los datos de longitud de las fibras tamizadas siguen, en términos generales, una distribución gamma de tres parámetros:

$$f(l) = \frac{(l-l_0)^{k-1}}{\Gamma_{(k)}\theta^k} e^{-\frac{l-l_0}{\theta}} \quad [\text{Ec. 15}]$$

$$\Gamma_{(k)} = \int_0^{\infty} x^{(k-1)} e^{-x} \quad [\text{Ec. 16}]$$

con media μ y varianza θ^2 :

$$\mu = k\theta + l_0 \quad [\text{Ec. 17}]$$

$$\sigma^2 = k\theta^2 \quad [\text{Ec. 18}]$$

Es importante señalar que los parámetros de las distribuciones exponencial y gamma fueron determinados por el método de estimación de máxima verosimilitud; en tanto que los errores

estándar para la distribución de dos parámetros σ_{l_0} y σ_θ fueron calculados tomando en cuenta las varianzas, de acuerdo al siguiente detalle:

$$\sigma_{l_0} = \frac{\theta}{n} \quad [\text{Ec. 19}]$$

$$\sigma_\theta = \frac{\sqrt{n-1}}{n} \theta \quad [\text{Ec. 20}]$$

Para el caso de los errores estándar para la distribución de tres parámetros se calculó por medio de la matriz de Fisher $I(k, \theta)$, a partir de la cual la varianza de cada parámetro corresponde a cada entrada de la diagonal de la matriz inversa I^{-1} .

$$I(k, \theta) = n \begin{pmatrix} \frac{1}{\theta^2(k-2)} & \frac{1}{\theta(k-1)} & \frac{1}{\theta^2} \\ \frac{1}{\theta(k-1)} & \psi_1(k) & \frac{1}{\theta} \\ \frac{1}{\theta^2} & \frac{1}{\theta} & \frac{k}{\theta^2} \end{pmatrix} \quad [\text{Ec. 21}]$$

En la Figura 6.3 se muestra la representación gráfica de las medidas (número de observaciones) en función de la longitud de fibra. En tanto que la Tabla 6.3 presenta los parámetros para cada distribución de tamaños de fibra, así como sus errores estimados conforme lo mencionado anteriormente.

Tabla 6.3. Parámetros y error estimado para la distribución de longitud de las fibras de raquis de palma africana, variedad INIAP-Tenera

Malla N°	Parámetro			Error estimado			
	l_0	θ	k	σ_{l_0}	σ_θ	σ_k	p-valor
ST	37,021	1893,360	-	0,036	8,200	-	<0,0010
20	- 432,463	976,185	5,146	55,821	17,342	0,142	0,6190
30	-576,113	815,505	5,676	62,904	16,814	0,186	0,0268
40	-96,561	608,368	5,393	37,171	10,736	0,150	0,0038

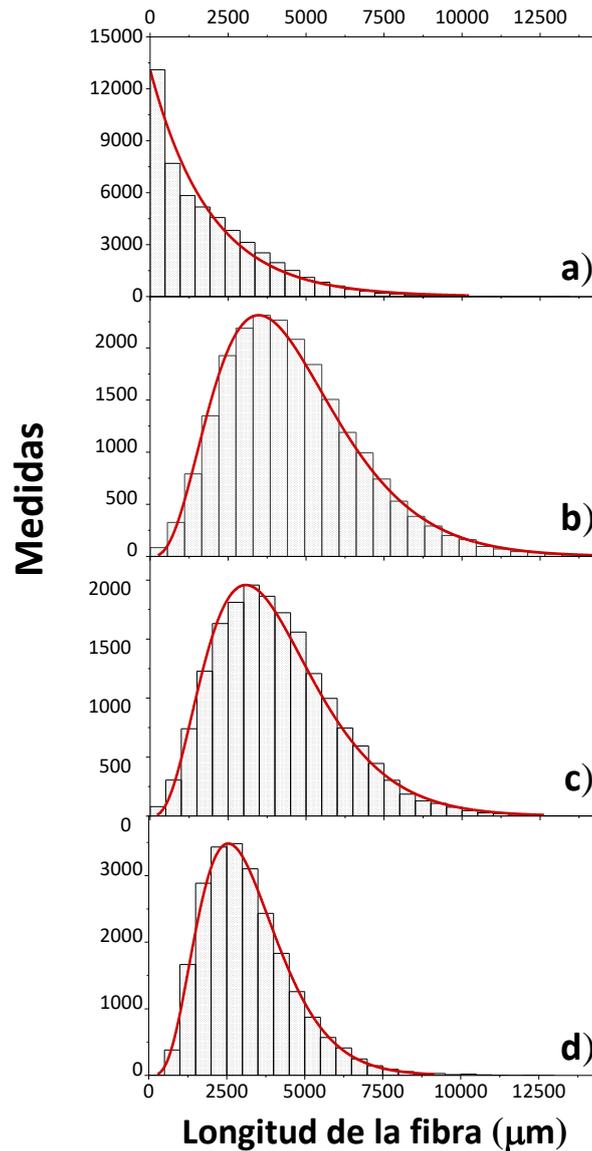


Figura 6.3. Distribución de longitudes de fibra después del proceso de molienda y clasificación: (a) ST, (b) malla N° 20, (c) malla N° 30 y (d) malla N° 40

A partir de las distribuciones obtenidas, se llegó a establecer que los datos de las longitudes, tanto de las fibras sin tamizar como de las retenidas en cada malla, se ajustan satisfactoriamente a las distribuciones exponencial y gamma, respectivamente. Las medidas realizadas, de forma contraria a las aproximaciones más generales reportadas en bibliografía, muestran que las fracciones obtenidas de la reducción de tamaño y su respectiva clasificación no están descritas por una distribución normal, por cuanto el uso de valores promedio y de desviación no describen el patrón de comportamiento real de los datos.

Por otra parte, al comparar las distribuciones gamma se encontró que los retenidos en las mallas N° 20, 30 y 40 comparten un importante rango de longitudes de fibra. Conforme se ilustra en la Figura 6.4, el porcentaje de fibras en común entre cada fracción retenida se representa por el área bajo la curva de la intersección de las distribuciones.

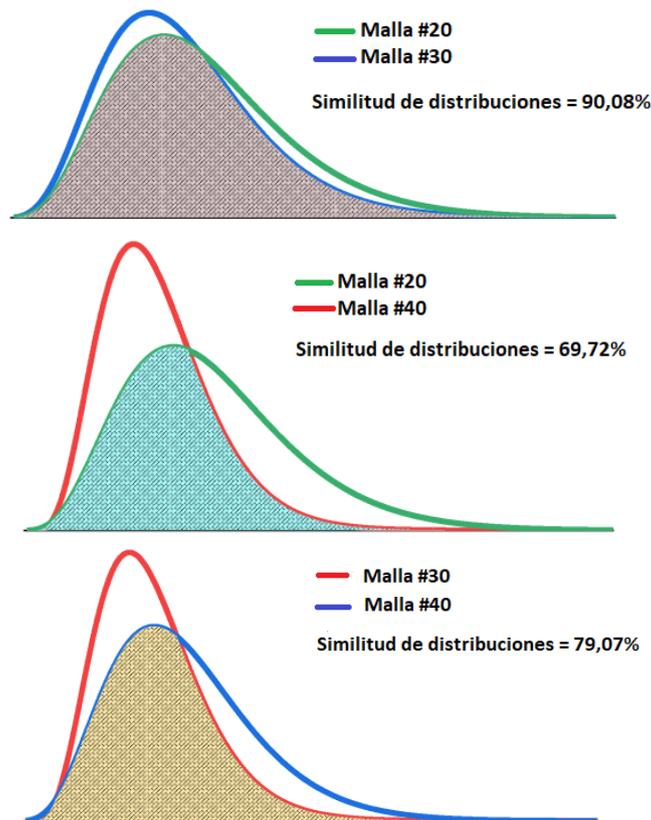


Figura 6.4. Similitud en la distribución de longitudes de fibra para mallas N° 20, 30 y 40

6.3 Conclusiones del acondicionamiento de residuos de raquis de palma africana

Los procesos de molienda y clasificación, empleados en la presente investigación, generaron que el 75 % de fibras se encuentren distribuidas entre las mallas N° 20, 30 y 40; por cuanto se escogió este rango de fracciones retenidas para el posterior desarrollo de los materiales compuestos. La clasificación de las fibras por tamaño no dependió exclusivamente de la distancia de abertura de malla, razón por la cual cada fracción de los retenidos contuvieron longitudes de fibra mayores y menores a la abertura del tamiz.

A partir de una metodología basada en la medición digital de la longitud de fibra, se logró obtener un número muy elevado de observaciones de las longitudes de fibra en cada una de las fracciones retenidas. La metodología propuesta presenta total viabilidad para ser aplicable en la medición de la longitud de otras fibras naturales.

Los resultados de las pruebas de hipótesis de los datos observados condujeron a determinar que los datos de longitud de fibras tanto de la fibra sin tamizar como de la tamizada no describen una distribución de probabilidad normal, tal como se suele reportar en la bibliografía. Debido a esta particularidad, los datos de longitudes de fibras molidas deben ser abordados como una distribución de longitudes y no con un valor promedio proveniente de un comportamiento gaussiano, conforme se ha reportado en varias investigaciones. En este

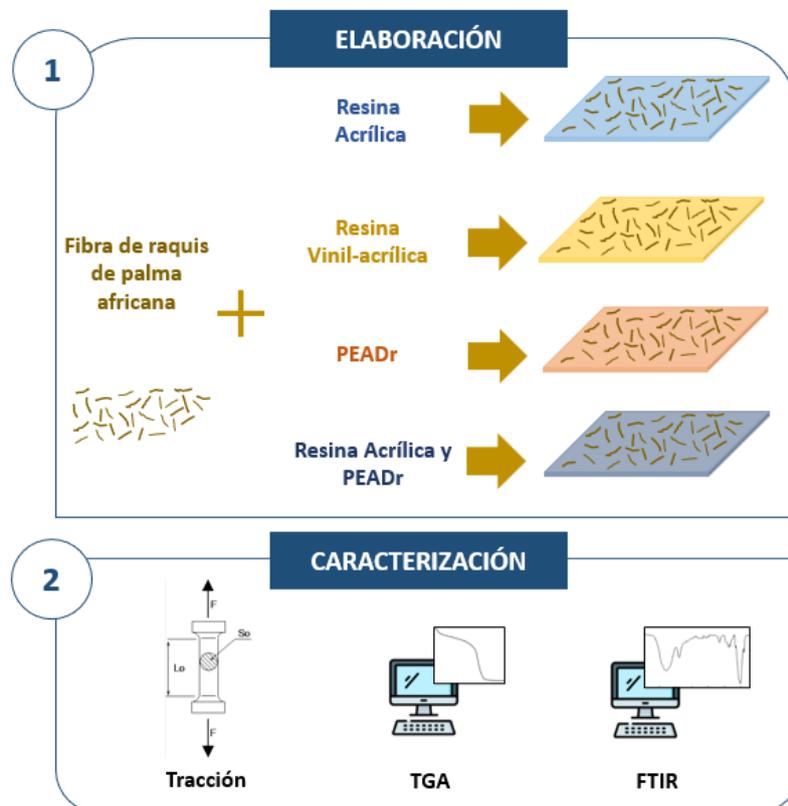
sentido, los resultados del tratamiento estadístico revelaron que las fibras que se generaron del proceso de molienda se ajustan a una distribución exponencial, en tanto que aquellas que fueron retenidas en el sistema de clasificación se modelizan por medio de distribuciones de probabilidad gamma. Las distribuciones gamma comparten diferentes proporciones de fibras en común.

Capítulo 7. Desarrollo de materiales compuestos

Resumen

Se desarrollaron materiales compuestos a partir de cuatro matrices poliméricas termoplásticas y fibras de raquis de palma obtenidas de la etapa de acondicionamiento. En términos generales se estudió la influencia del tipo de matriz, parámetros de procesamiento y tamaño de fibra (ST, malla N° 20, 30 y 40) en las propiedades de los materiales obtenidos. En una primera etapa, se elaboraron composites a partir de dos resinas de base acuosa (acrílica y vinil-acrílica), por medio del embebido de las fibras, de tal forma de incorporar la mayor cantidad de fibra en el composite. Para este caso, se trabajó con cinco temperaturas de procesamiento en moldeo por compresión. En una siguiente fase, se desarrollaron, por extrusión, composites con matriz de polietileno de alta densidad reciclado a tres contenidos de fibra (10 %, 20 % y 30 %) y con dos mecanismos de compatibilización. Finalmente, se elaboraron composites de matriz híbrida (acrílico-polietileno reciclado) por medio de un proceso combinado entre los dos mecanismos desarrollados previamente. Todos los composites obtenidos fueron caracterizados en términos de sus propiedades mecánicas a tracción, espectrofotométricas y estabilidad térmica.

Resumen gráfico



7.1 Materiales compuestos de matriz acrílica y vinil-acrílica

En esta etapa de la investigación se estudió, por separado, el potencial de las resinas acrílica y vinil-acrílica base acuosa para ser empleadas como materia prima en la elaboración de materiales compuestos. Se decidió utilizar estas resinas debido a que son materias primas que, debido a sus ventajas respecto a color, brillo y resistencia a la intemperie [40], [42] permiten desarrollar productos a gran escala con costos relativamente bajos; tal es el caso de las pinturas arquitectónicas en base acuosa. Para el efecto, se elaboraron composites emulando parcialmente el mecanismo de formación de film de las pinturas látex sobre el sustrato, a través de la evaporación de la fase móvil (mayoritariamente agua y en menor proporción otros solventes).

7.1.1 Caracterización de resinas acrílica y vinil-acrílica

Con el fin de establecer las condiciones de procesabilidad de las resinas acrílica y vinil-acrílica, se realizó la caracterización por medio de espectroscopía de infrarrojo medio. Para una mejor evaluación de los grupos funcionales, las resinas fueron sometidas a un proceso previo de eliminación de la fase acuosa. Los resultados de los grupos funcionales característicos observados por FTIR-ATR se presentan en la Figura 7.1 (a).

Los termogramas evidencian la presencia de una banda a 2950 cm^{-1} atribuida al estiramiento del grupo C–H, correspondiente a la cadena principal y al sustituyente metilo. Por otra parte, a 1730 cm^{-1} se presenta la banda relacionada al estiramiento C=O del grupo éster, mientras que la banda a 1451 cm^{-1} está vinculada a la flexión del O–CH₃. Adicionalmente, las bandas a 1386 cm^{-1} y 1238 cm^{-1} se atribuyen a la flexión de C–CH₃ y al estiramiento de C–C–O, respectivamente. De igual manera, la banda a 1164 cm^{-1} corresponde a la flexión del grupo C–O–C [82]. De acuerdo con bibliografía especializada, las bandas características de los acrilatos se identifican a 1280 , 1170 , 770 y 730 cm^{-1} , que de manera particular corresponden a la polimerización del 2-etil hexil acrilato [130].

Adicionalmente, se determinaron las fases de degradación térmica por medio de TGA. Respecto a esta caracterización, para las dos resinas se identificó una pérdida inicial debida a la evaporación del agua, seguida de la eliminación de disolventes y aditivos. La fase de descomposición significativa ($\approx 50\%$) inició a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ para las resinas vinil-acrílica y acrílica, respectivamente. A partir de estas temperaturas se produjo la degradación de las cadenas poliméricas de metilmetacrilato debido a reacciones de descomposición [20]. El comportamiento termogravimétrico de las resinas se muestra en la Figura 7.1 (b).

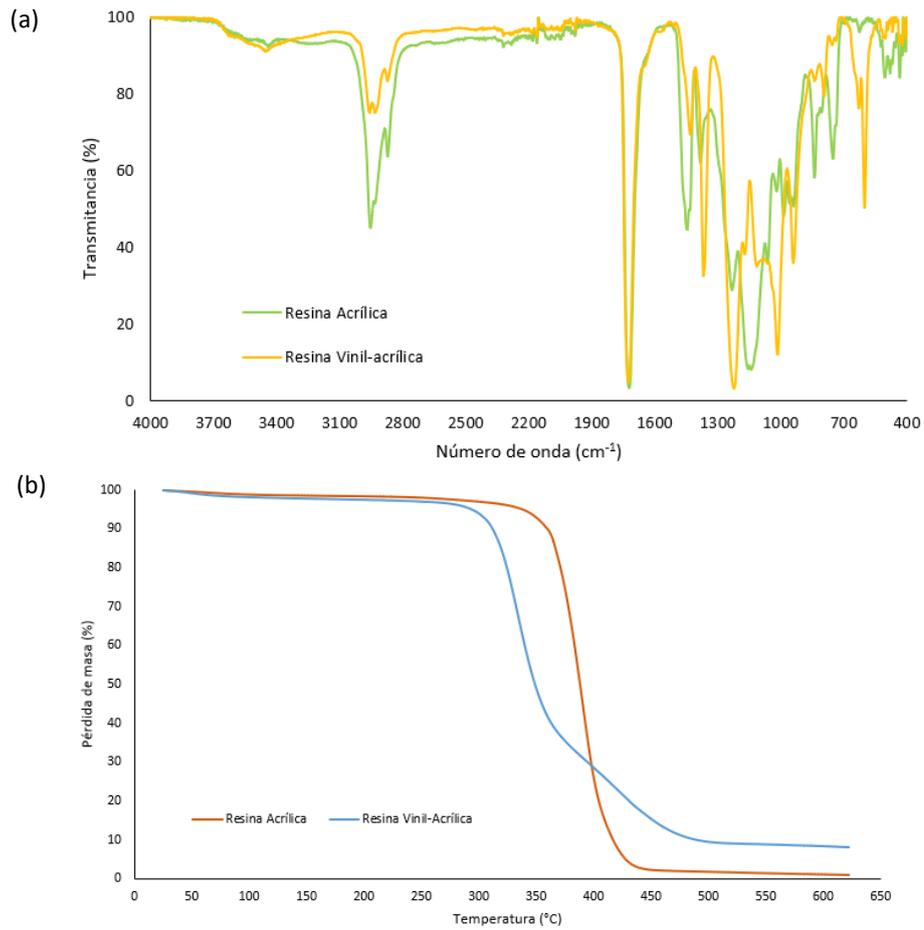


Figura 7.1. Caracterización de resina acrílica SINTACRIL A-293® y resina vinil-acrílica LIDERFLEX LD-81® (a) FTIR-ATR y (b) TGA

7.1.2 Elaboración y caracterización de materiales compuestos de matriz acrílica y vinil-acrílica

La fase móvil contenida en las resinas impide que puedan ser empleadas directamente en la fabricación de composites por medio de las tecnologías tradicionales de procesamiento de plásticos como extrusión, inyección o conformado secundario. Por esta razón se investigó el mecanismo apropiado para incorporar las fibras de raquis en el material polimérico contenido en la resina. Para ello, se realizó el “embebido” de la fibra con la resina. Como criterio fundamental, se buscó incorporar la mayor cantidad de fibra, es decir se investigó las condiciones necesarias para conseguir el contenido máximo de fibra a ser embebida con cada una de las resinas. Para el efecto se ensayaron diferentes proporciones de fibra y resina, así como también varios tiempos y velocidades de agitación. De esta forma, se fijó la relación de embebido óptima para mantener todas las fibras en un lecho fluido dentro de un contenedor cilíndrico de 18 litros de capacidad con eje agitador de paleta cuadrada. Una vez finalizado el tiempo de embebido, se escurrió el exceso de resina y las fibras embebidas fueron secadas para eliminar la mayor parte de los solventes.

Bajo las condiciones descritas anteriormente, se embebieron las fibras ST y provenientes de las mallas N° 20, 30 y 40. Para facilitar el procesamiento posterior, se dispersaron mecánicamente los grumos formados durante el embebido y se procedió con el moldeo por compresión. Finalmente, se obtuvieron láminas cuadradas de 250 mm de lado y 1,5 - 1,8 mm de espesor, dimensiones a partir de las cuales fue factible obtener probetas con medidas requeridas por la normativa ASTM. Se debe señalar que los parámetros descritos en la Tabla 7.1 son aquellos que permitieron fabricar composites con la máxima cantidad de fibra de raquis. Adicionalmente, la diferencia en la naturaleza de las dos resinas, específicamente en lo referente a contenido de sólidos, viscosidad, y degradación térmica implicó diferencias en algunos parámetros de fabricación de los composites.

Tabla 7.1. Parámetros de fabricación de materiales compuestos de matriz acrílica y vinil-acrílica

Etapa		Composites de matriz acrílica	Composites de matriz vinil-acrílica
Embebido de fibra	Relación fibra:resina (g:L)	250,0:10,0	323,0:2,4
	Velocidad de agitación (rpm)	500	800
	Tiempo (min)	30	60
Secado de fibra embebida	Temperatura (°C)		103
	Tiempo (min)		180
Contenido máximo de fibra alcanzado (%)		42	35
Moldeo por compresión*	Tiempo de precalentamiento (min)		15
	Presión de prensado (bar)		150
	Tiempo de prensado (min)		40
	Temperatura de prensado (°C)	80, 100, 120, 140, 160	75, 100, 125, 150, 175

* Temperatura de precalentamiento igual a temperatura de prensado

Para cada matriz se realizó un diseño factorial 5 x 4 con factores: temperatura de procesamiento (A) y N° malla de fibra (B), para un total de 20 formulaciones por cada matriz conforme se detalla en la Tabla 7.2. Las hipótesis de interés fueron:

- H_{01} : no existe efecto de A en el comportamiento mecánico del composite (efecto de A = 0)
- H_{a1} : existe efecto de A en el comportamiento mecánico del composite (efecto de A \neq 0)
- H_{02} : no existe efecto de B en el comportamiento mecánico del composite (efecto de B = 0)
- H_{a2} : existe efecto de B en el comportamiento mecánico del composite (efecto de B \neq 0)
- H_{03} : $A \times B = 0$
- H_{a3} : $A \times B \neq 0$

Tabla 7.2. Formulaciones de materiales compuestos de matriz acrílica y vinil-acrílica

Composite de matriz acrílica			Composite de matriz vinil-acrílica		
Nomenclatura	Temperatura de procesamiento (°C)	Malla N°	Nomenclatura	Temperatura de procesamiento (°C)	Malla N°
A1	80	ST	V1	75	ST
A2		20	V2		20
A3		30	V3		30
A4		40	V4		40
A5	100	ST	V5	100	ST
A6		20	V6		20
A7		30	V7		30
A8		40	V8		40
A9	120	ST	V9	125	ST
A10		20	V10		20
A11		30	V11		30
A12		40	V12		40
A13	140	ST	V13	150	ST
A14		20	V14		20
A15		30	V15		30
A16		40	V16		40
A17	160	ST	V17	175	ST
A18		20	V18		20
A19		30	V19		30
A20		40	V20		40

La caracterización de los composites se realizó, mediante TGA, FTIR-ATR y comportamiento mecánico a tracción. El estudio mecánico se basó en la normativa ASTM D638-22. Se procedió a troquelar al menos 50 probetas tipo IV por cada formulación, de tal forma de disponer de un número de observaciones que garantice medidas estadísticamente representativas. La Figura 7.2 resume las fases para la elaboración de los composites.



Figura 7.2. Elaboración de materiales compuestos de matriz acrílica y vinil-acrílica

7.1.3 Resultados y discusión

La metodología propuesta para el embebido permitió recubrir efectivamente las fibras de raquis con los polímeros acrílicos y vinil-acrílicos. De acuerdo con lo que se puede observar en las imágenes de microscopía electrónica de la Figura 7.3, las fibras de raquis fueron adecuadamente recubiertas por cada una de las matrices empleadas.

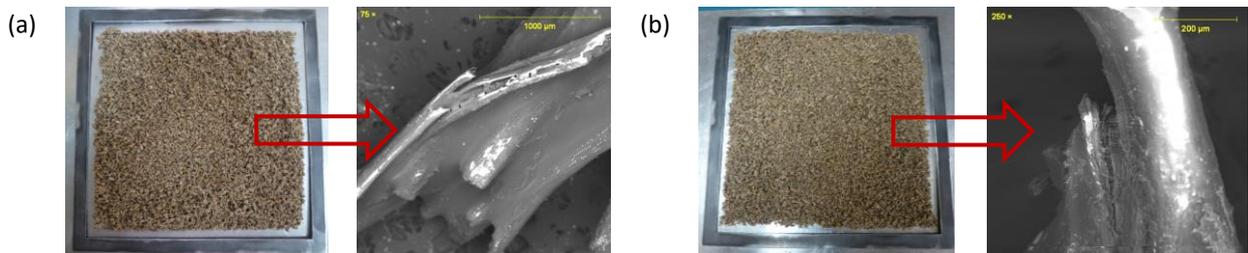


Figura 7.3. Fibra de raquis de palma africana embebida con (a) polímero acrílico y (b) copolímero vinil-acrílico.

Los materiales obtenidos mostraron aspecto macroscópicamente homogéneo, con relativa flexibilidad y coloración café oscura debida a la degradación parcial de la pectina, celulosa, hemicelulosa, lignina y extractivos orgánicos fruto del moldeo por compresión [131]. La Figura 7.4 muestra ejemplos de los materiales obtenidos. El registro fotográfico de todas las formulaciones se adjunta en el Anexo 5.



Figura 7.4. Apariencia visual, aumento a 10X y ajuste de color blanco-negro del material compuesto de (a) matriz acrílica y (b) matriz vinil-acrílica.

7.1.3.1 Comportamiento mecánico

Los estadísticos F_0 (relación entre el cuadrado medio de tratamientos y el cuadrado medio del error) y valores-p, presentados en la Tabla 7.3, constituyen suficiente evidencia estadística para dar por válidas las tres hipótesis alternativas planteadas para el diseño experimental ($A \neq 0$, $B \neq 0$, $A \times B \neq 0$); es decir que, existe influencia significativa de los factores y sus

interacciones en el comportamiento mecánico de los composites de matriz acrílica y vinil-acrílica.

Tabla 7.3. Resultados ANOVA –nivel de significancia $\alpha=0,05$ – del comportamiento mecánico de materiales compuestos de matriz acrílica y vinil-acrílica

Matriz	Efecto	Módulo elástico		Resistencia a la tensión		Elongación a la rotura	
		F ₀	Valor-p	F ₀	Valor-p	F ₀	Valor-p
Acrílica	Temperatura de procesamiento (A)	449,56	2e-11	4,87	1,5e-6	101,30	2e-14
	No. malla (B)	126,22	2e-10	10,66	2e-10	150,80	2e-16
	A x B	44,13	2e-10	5,81	2e-10	7,02	2e-16
Vinil-acrílica	Temperatura de procesamiento (A)	106,42	2e-11	15,08	2e-12	34,74	2e-16
	No. malla (B)	13,30	2e-10	53,54	2e-10	31,09	2e-16
	A x B	11,26	2e-10	1,93	0,0273	8,50	2e-16

Los resultados de la caracterización mecánica de la Figuras 7.5 y 7.6, muestran una amplia dispersión respecto a los valores de tendencia central en cada formulación. Esta variabilidad se encuentra asociada fundamentalmente a los siguientes factores:

- i. La naturaleza y microestructura del refuerzo: De acuerdo con lo que se discutió previamente, las fibras de palma presentan rugosidad superficial y amplia heterogeneidad en la relación longitud/diámetro. La microestructura de la fibra está compuesta de un lumen que reduce la pared celular que lo rodea.
- ii. Las fibras empleadas no corresponden a tamaños uniformes, sino que, por el contrario, su longitud esta descrita por medio de distribuciones de probabilidad. En cada una de las fracciones se encuentran fibras con longitudes dentro de rangos de 37 hasta 46.305 μm , 203 hasta 21.676 μm , 208 hasta 16.992 μm y 255 hasta 12.519 μm para las fracciones ST, malla 20, 30 y 40, respectivamente.
- iii. Formación de cavidades huecas/porosidades debido a la evaporación de los disolventes orgánicos, volátiles y el aire retenido durante el moldeo por compresión (principalmente al liberar la presión externa) [132].

Al comparar los composites fabricados con las dos matrices, se observa que aquellos de matriz vinil-acrílica, tienen mayor variabilidad estadística. Este comportamiento puede originarse por la baja estabilidad térmica de la resina vinil-acrílica. De hecho, la degradación de sus componentes con la temperatura incrementa la tendencia a formar porosidades durante el procesamiento. En concordancia con el ANOVA, los resultados evidencian que la distribución de fibras no fue el único factor con significancia. Conforme lo discutido en el Capítulo 6, la intersección de las distribuciones de las mallas 20 y 30 tienen en común el mayor porcentaje de longitudes de fibras (90 %); sin embargo, las formulaciones que incorporaron estas mallas no necesariamente exhibieron propiedades mecánicas iguales. Para las temperaturas de 80 °C, 100 °C y 120 °C se observó una dependencia importante con la distribución de longitud de fibra; en tanto que para 140 °C y 160 °C este efecto disminuyó. Específicamente, el incremento de la temperatura produjo aumento en la elongación a la rotura, efecto

producido por la mejor compactación del material y que a su vez favoreció la compatibilidad entre matriz y fibra. La resistencia a la tensión y módulo elástico mostraron una tendencia contraria a la elongación. Estos resultados sugieren pérdida de la transferencia de carga desde la matriz hacia el refuerzo, aspecto que probablemente está influenciado por la presencia de cavidades huecas e impurezas y/o remanentes de naturaleza oleica en la interfase. Es importante tomar en cuenta que el incremento de temperatura afectó la formación de película de metil-metacrilato sobre la superficie de la fibra. Para este caso se evidenció mayor grado de rigidez a menor temperatura de procesamiento.

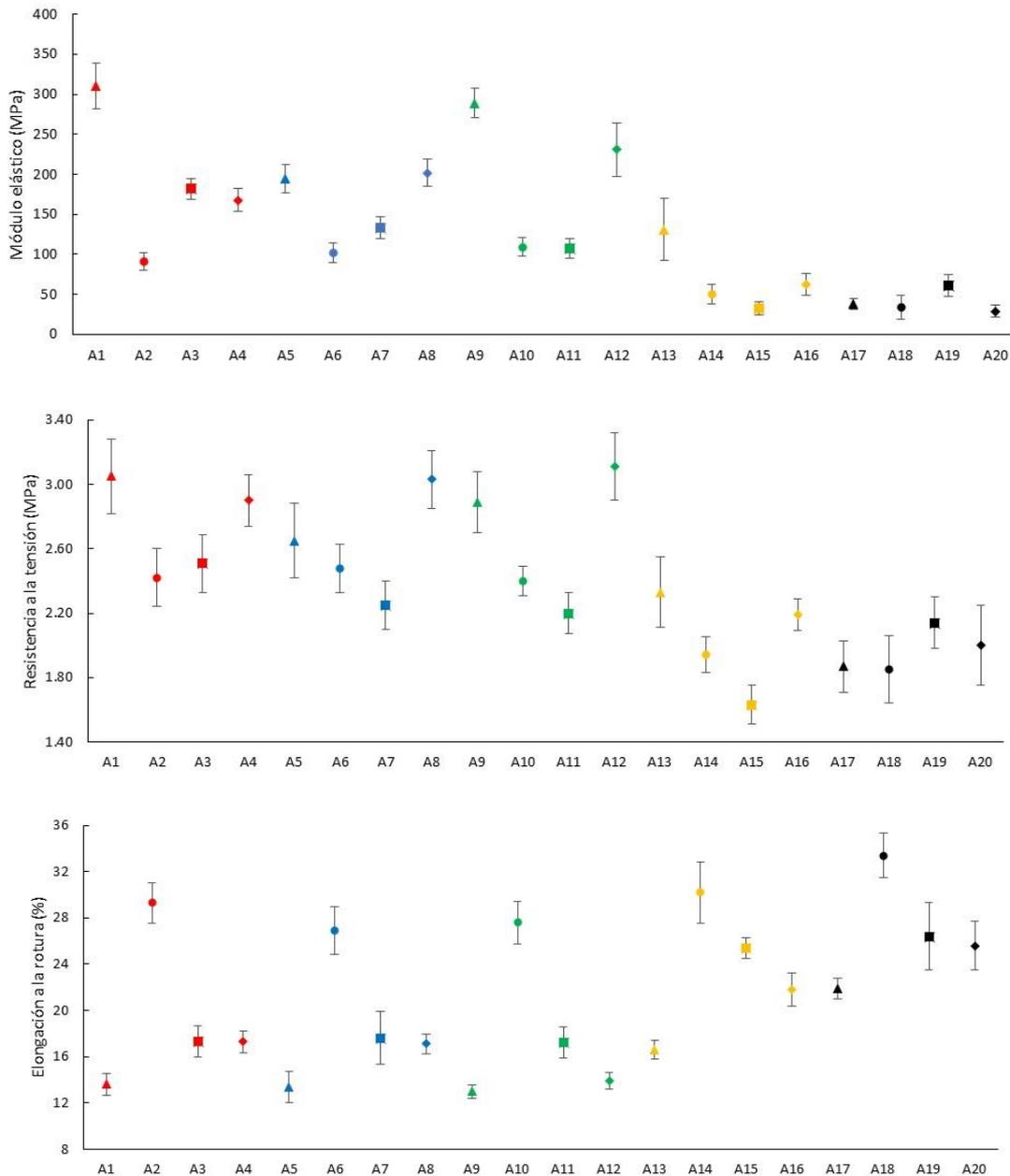


Figura 7.5. Comportamiento mecánico a tracción de composites de matriz acrílica (ST: Δ , malla N° 20: \circ , malla No. 30: \square , malla N° 40: \diamond ; 80 °C: rojo, 100 °C: azul, 120 °C: verde, 140 °C: amarillo, 160 °C: negro)

Tomando en cuenta la distribución de longitudes de fibra, se observó una clara influencia de este factor principalmente en la elongación a la rotura. Los resultados muestran que las fracciones de longitudes menores tienen efectos significativos en la elongación, sobre todo para los composites de matriz acrílica. La fracción de longitudes más finas conllevan a menores nivel de elongación a la rotura y mayor fragilidad. Respecto a la resistencia a la tensión no existe tendencia establecida; sin embargo, los resultados sugieren que las fracciones finas favorecen mayores resistencias tensiles.

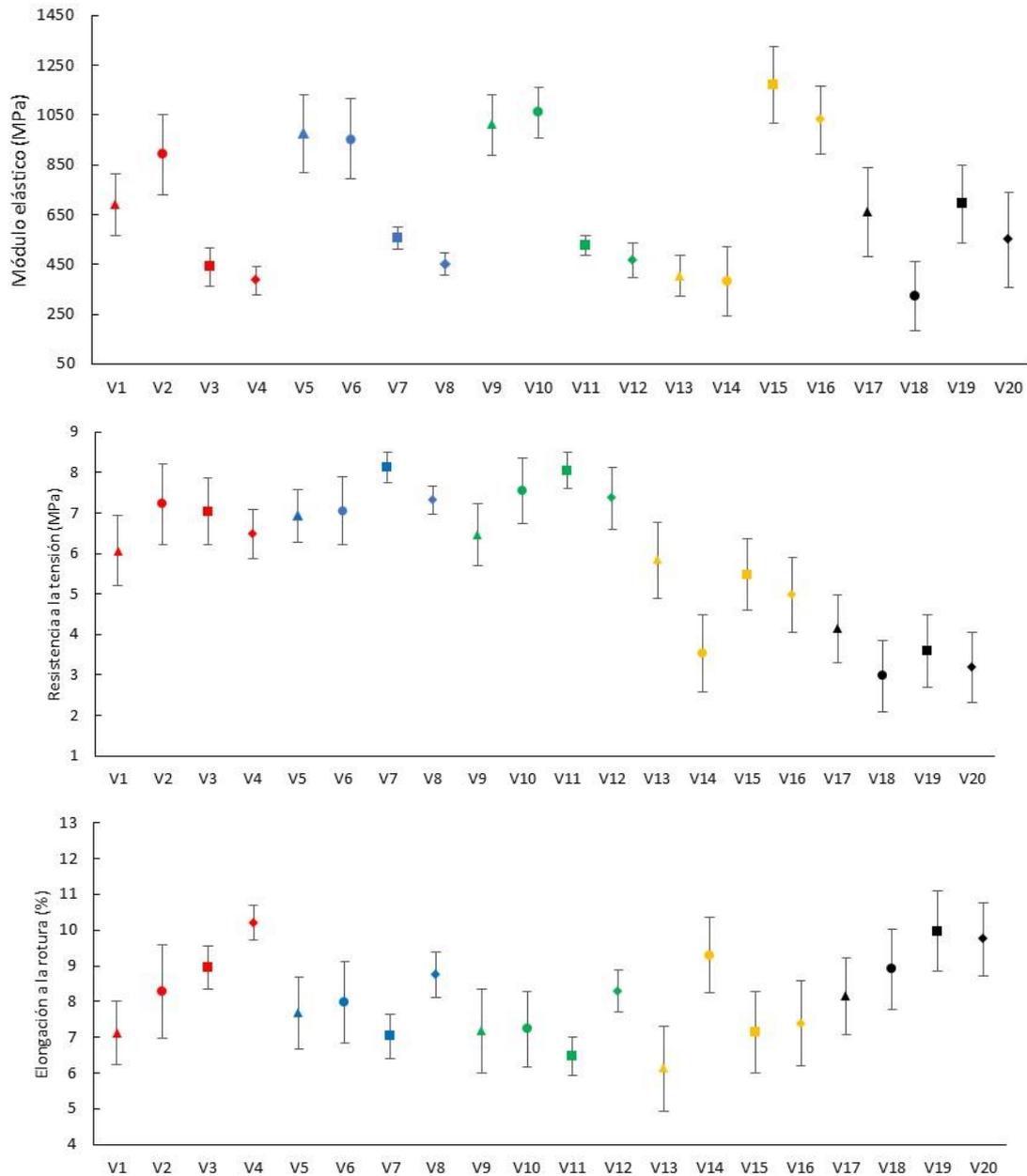


Figura 7.6. Comportamiento mecánico a tracción de composites de matriz vinil-acrílica (ST: Δ , malla N° 20: o, malla N° 30: \square , malla N° 40: \diamond ; 75 °C: rojo, 100 °C: azul, 125 °C: verde, 150 °C: amarillo, 175 °C: negro)

Las tendencias del comportamiento mecánico observadas en el presente trabajo concuerdan, en cierta medida, con aquellas reportadas para otros composites elaborados con matrices poliméricas termoplásticas y refuerzos de raquis de palma [133]. Ahora bien, dentro de estas tendencias la influencia del tamaño de fibra es particularmente crítico en cada una de las propiedades mecánicas. Conforme se verificó previamente, el tamaño de fibra de raquis corresponde a una cuestión más compleja que lo reportado en la literatura, en la cual sólo se consideran tamaños promedio o rangos.

Por otra parte, si bien cada propiedad mecánica proporciona información importante para la selección, y diseño de materiales. La elongación a la rotura es considerada como uno de los principales parámetros mecánicos para evaluar la compatibilidad entre fibra y matriz. La capacidad de estiramiento que experimentan los composites tiene relación no sólo con la transferencia de carga, sino también con el nivel de anclaje de la matriz en los refuerzos. Esta característica es esencial para cumplir con especificaciones y estándares de calidad en numerosas industrias [134].

7.1.3.2 Comportamiento termogravimétrico

Como aspecto preliminar al análisis y discusión de resultados del comportamiento termogravimétrico, es necesario señalar que esta técnica requiere una masa de aproximadamente 10 mg para su operatividad. Es lógico suponer, por tanto, que la muestra a tomarse de un composite elaborado con macro fibras de raquis no podrá incluir representativamente a todo el rango de longitudes de fibra.

Los resultados globales del TGA, presentados en la Figura 7.7, describen, en general, entre tres y cuatro fases de degradación térmica para los composites de matriz acrílica y cuatro fases para aquellos de matriz vinil-acrílica. A partir de estos resultados se estimó que no existe influencia relevante de la distribución de longitud de fibra en el comportamiento termogravimétrico. No obstante, sí se identificaron ciertas diferencias en las propiedades de los materiales al modificar la temperatura de procesamiento. Es importante señalar que, la estabilidad térmica de los composites depende en gran medida de la composición química de las fibras de raquis, pues son las materias primas con menor resistencia térmica.

Con base en la elevada similitud del comportamiento termogravimétrico de las formulaciones elaboradas con la misma temperatura de procesamiento, se cuantificaron los cambios a partir del promedio de pérdida de masa de las cuatro formulaciones asignadas a cada temperatura (A1, A2, A3, A4 para 80 °C; A5, A6, A7, A8 para 100 °C; A9, A10, A11, A12 para 120 °C; A13, A14, A15, A16 para 140 °C; A17, A18, A19, A20 para 160 °C; V1, V2, V3, V4 para 75 °C; V5, V6, V7, V8 para 100 °C; V9, V10, V11, V12 para 125 °C; V13, V14, V15, V16 para 150 °C y V17, V18, V19, V20 para 175 °C). Los valores promedio obtenidos para cada temperatura de procesamiento se presentan en la Tabla 7.4.

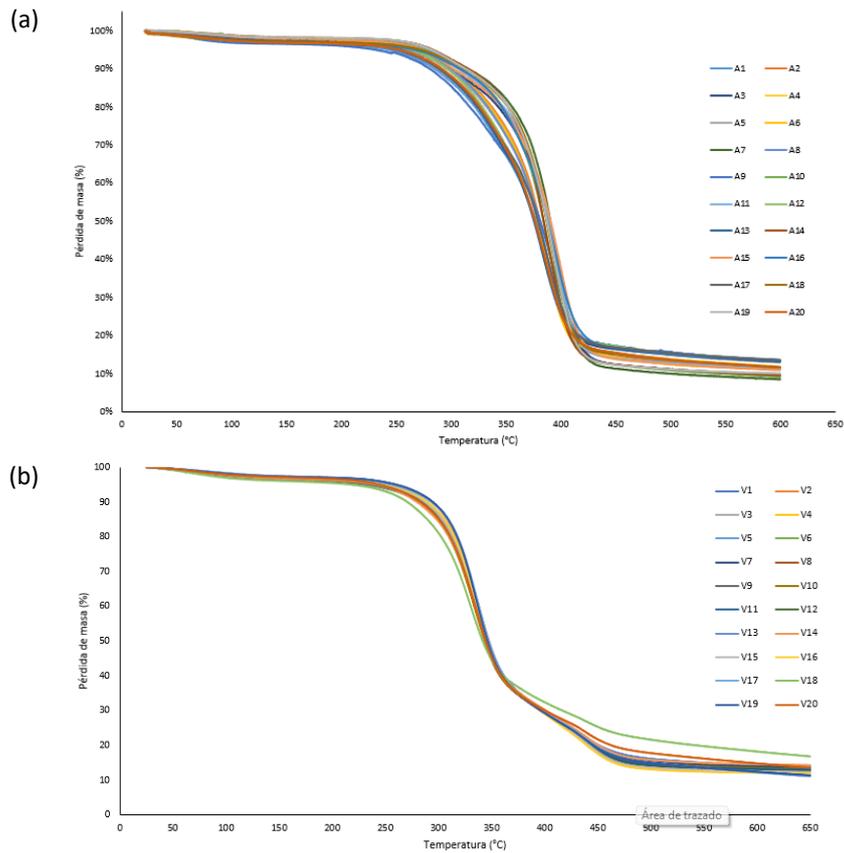


Figura 7.7. Comportamiento termogravimétrico de composites de (a) matriz acrílica y (b) matriz vinil-acrílica

Tabla 7.4. Cuantificación de las pérdidas termogravimétricas de composites de matriz acrílica y vinil-acrílica (TP = Temperatura de procesamiento)

Formulación	TP (°C)	Pérdida promedio de masa (%) / Rango de temperatura (°C)			
		Etapas 1	Etapas 2	Etapas 3	Etapas 4
A1, A2, A3, A4	80	2,79±0,02/37-205	6,57±0,00/205-309	75,88±0,01/309-453	-
A5, A6, A7, A8	100	2,42±0,01/31-184	27,81±0,02/184-356	54,06±0,00/356-450	-
A9, A10, A11, A12	120	2,34±0,01/26-202	29,91±0,01/202-353	50,03±0,01/353-438	4,31±0,02/438-598
A13, A14, A15, A16	140	2,56±0,02/27-203	32,81±0,01/203-361	46,81±0,00/361-438	4,24±0,01/438-597
A17, A18, A19, A20	160	3,03±0,01/24-196	28,00±0,02/196-353	51,74±0,01/353-439	2,29±0,00/439-599
V1, V2, V3, V4	75	3,89±0,02/41-185	64,49±0,01/185-390	15,54±0,00/390-500	2,72±0,01/500-600
V5, V6, V7, V8	100	3,83±0,02/40-180	64,39±0,00/180-390	16,42±0,02/390-500	1,58±0,00/500-600
V9, V10, V11, V12	125	3,28±0,01/40-180	65,19±0,01/180-390	18,29±0,02/390-500	1,32±0,01/500-600
V13, V14, V15, V16	150	3,13±0,01/40-180	65,08±0,02/180-390	18,37±0,00/390-500	1,27±0,00/500-600
V17, V18, V19, V20	175	2,89±0,01/40-180	65,78±0,00/180-390	16,47±0,01/390-500	3,96±0,01/500-600

La primera etapa se atribuye a la evaporación del agua residual y solventes. La segunda se asocia al inicio de procesos degradativos correspondientes a holocelulosa. Como resultado del incremento de la temperatura se produjo la ruptura de uniones químicas, que a su vez provocó la generación de sustancias volátiles [135]. En la tercera y cuarta etapas, se alcanzó la degradación subsecuente de la celulosa, hemicelulosa, lignina, pectina, extractivos orgánicos y resinas [131]. A partir de los 400 °C, se produjo la formación de carbón y subsecuente oxidación [124]. Particularmente, para los composites de matriz acrílica, a temperatura de procesamiento de 80 °C, se observó que la mayor pérdida de peso ocurre entre los 300 °C y 450 °C. Este comportamiento se modificó a temperaturas de procesamiento superiores, ya que la fracción de metilmetacrilato de la matriz favoreció la formación de film sobre la superficie del refuerzo; lo que a su vez generó cierta deficiencia en la transferencia de calor a la superficie interna de la fibra. Sin embargo, en esta etapa no se generó una pérdida significativa de peso. Para los composites de matriz vinil-acrílica, la mayor pérdida (aproximadamente 65 %) tuvo lugar entre 180 °C y 390 °C.

7.1.3.3 Evaluación espectrofotométrica

De manera análoga a los resultados termogravimétricos, se obtuvieron espectros con elevada similitud entre los composites elaborados con la misma temperatura. Sobre la base de estos resultados se empleó el software *Spectra Manager V2 (Spectra Analysis versión 2.15.09)* para realizar el promedio de los espectros, mismos que se presentan en la Figura 7.8. Específicamente, se observó un aumento progresivo de la intensidad de transmitancia de todas las bandas características del material. Esta tendencia se debe a la degradación, de la pectina, celulosa, hemicelulosa, lignina y extractivos orgánicos, producida por efecto térmico [131].

De manera particular, a 3425 cm^{-1} se evidenció una banda de baja intensidad asociada probablemente a la vibración del grupo O–H. Las bandas entre 3000 cm^{-1} y 2800 cm^{-1} sugieren el estiramiento del grupo C–H provenientes principalmente de residuos oleosos. Adicionalmente, las señales a 1380 cm^{-1} y 1230 cm^{-1} se atribuyen al enlace C–H de los grupos CH_3 laterales y los grupos CH_2 de las cadenas alifáticas de la resina acrílica. La banda de absorción a 990 cm^{-1} es característica del enlace O–H de los grupos del ácido carboxílico [136]. Por otra parte, las bandas del grupo éster a 1729 cm^{-1} y 1164 cm^{-1} son asociadas al C=O y C–O–C, respectivamente. De igual manera, las señales cercanas a 1450 cm^{-1} sugieren la presencia de los grupos N–H y C–N. De igual manera están asociados a iones inorgánicos de CO_3^{2-} proveniente de contaminaciones del residuo de raquis. Los enlaces glucosídicos presentes en el composite son corroborados con la banda a 890 cm^{-1} [119]. En términos generales, las bandas a 898, 1029 y 1158 cm^{-1} , confirman la celulosa de las fibras de palma, en tanto que aquellas ubicadas a 1029, 1234, 1319, 1371, 1421, 1735, 2921 y 3328 cm^{-1} corresponde a la hemicelulosa. Los anillos aromáticos de la lignina se observan a 1455 y 1511 cm^{-1} [87], [123].

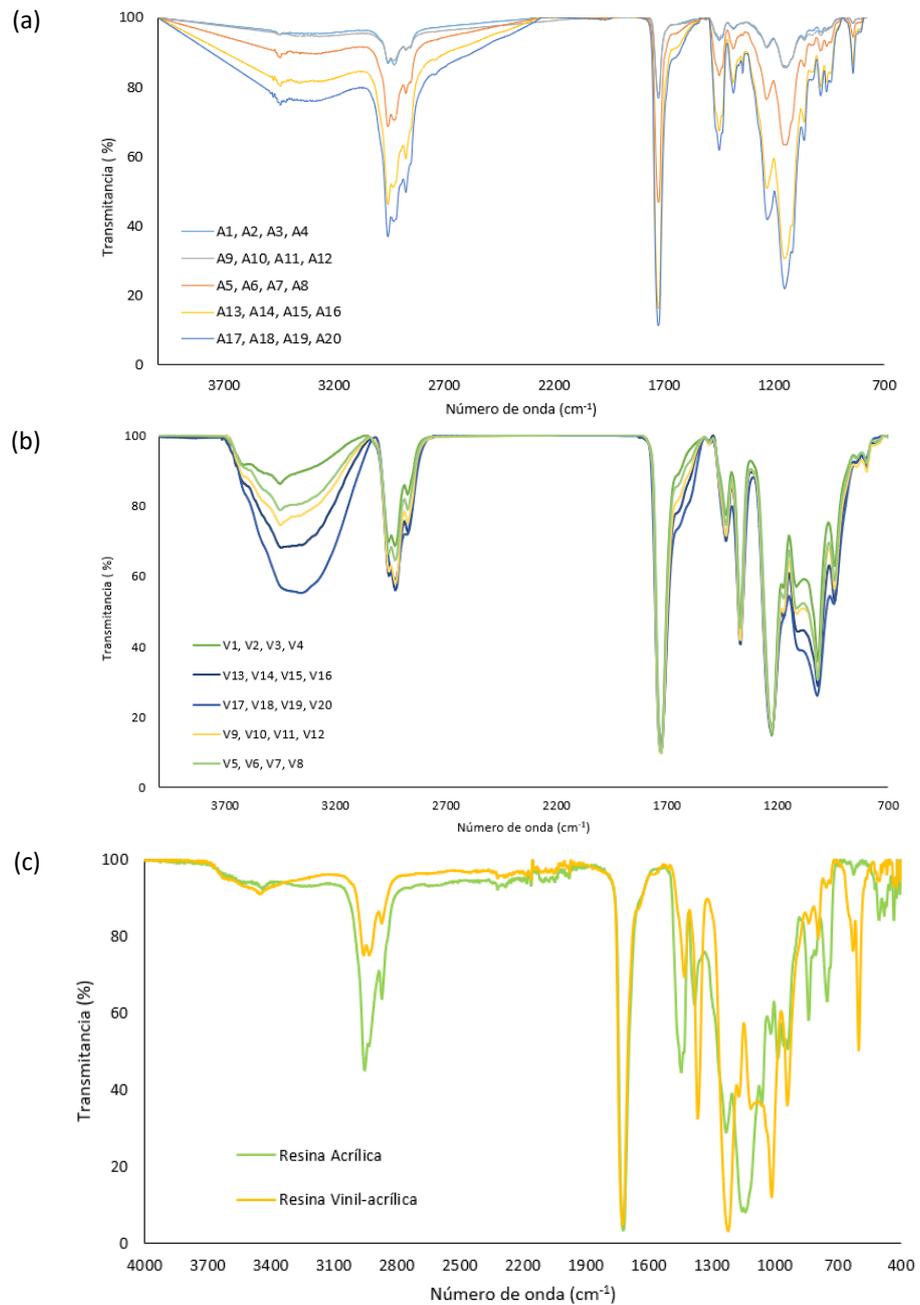


Figura 7.8. Espectros FTIR de materiales compuestos de (a) matriz acrílica, (b) matriz vinil-acrílica y (c) resinas base acuosa

7.2 Materiales compuestos de matriz de polietileno de alta densidad

Los plásticos tradicionales provenientes del petróleo son materiales muy versátiles y con amplia aplicabilidad en diferentes sectores. Dentro de los plásticos que se fabrican a gran escala están el polietileno, polipropileno, poliestireno, policloruro de vinilo y polietileno tereftalato. El polietileno de alta densidad es, particularmente, uno de los polímeros termoplásticos semicristalinos con mayor producción y comercialización a nivel mundial. De acuerdo con estadísticas de país, en el año 2023 el Ecuador importó 192.218,2 toneladas métricas de polímeros de etileno en formas primarias, de las cuales 75.342,4 toneladas correspondieron a polietileno de alta densidad [137].

En el marco de la economía circular, es de especial interés el incorporar en el ciclo de fabricación-consumo materiales y productos plásticos ya existentes –cuantas veces sea posible– de tal manera que se extienda su ciclo de vida y se ralentice la explotación de recursos petroleros. Es por ello que, en esta etapa de la investigación doctoral, se incorporó polietileno de alta densidad reciclado (PEADr) como materia prima en la obtención de materiales compuestos. Para ello se dispuso del producto RECYCLE PCR HDF3-GR elaborado con residuos de polietileno de alta densidad y comercializado por la empresa NUTEC América. Esta organización oferta plásticos reciclados post consumo con calidad estandarizada y fabricados bajo las directrices de la normativa ISO 15270 para plantas dedicadas a la recuperación y reciclaje de desechos plásticos.

7.2.1 Caracterización de polietileno de alta densidad

Se realizó la caracterización del PEADr y del copolímero de polietileno de alta densidad maleizado, este último para ser empleado como compatibilizante. Conforme se señaló en el apartado 2.1.1 referente a la compatibilidad entre fibra y matriz, las poliolefinas maleizadas son agentes de acoplamiento efectivo y de costo relativamente bajo. Es así que, se evaluaron las propiedades espectrofotométricas por medio de FTIR-ATR y comportamiento térmico a través de TGA. Los resultados de la espectroscopia de infrarrojo medio y TGA se presentan en la Figura 7.9. En el espectro infrarrojo se identificaron bandas características del polietileno correspondientes al grupo $-CH_2$ de acuerdo con el siguiente detalle: alargamiento asimétrico y simétrico a $3000-2840\text{ cm}^{-1}$, deformación a 1460 cm^{-1} y vibración oscilatoria a $730-710\text{ cm}^{-1}$. Por su parte, el copolímero de polietileno maleizado no presentó la banda de vibración oscilatoria a $730-710\text{ cm}^{-1}$.

Los resultados del estudio termogravimétrico demostraron una fase mayoritaria de degradación que alcanzó el 91,7 % entre 320 °C y 550 °C ; y una segunda fase minoritaria del 3,1 % que se presenta exclusivamente en el PEADr, desde los 550 °C hasta 900 °C . Esta última etapa se relaciona con la presencia de carbonato de calcio, adicionado en el procesamiento del polietileno virgen.

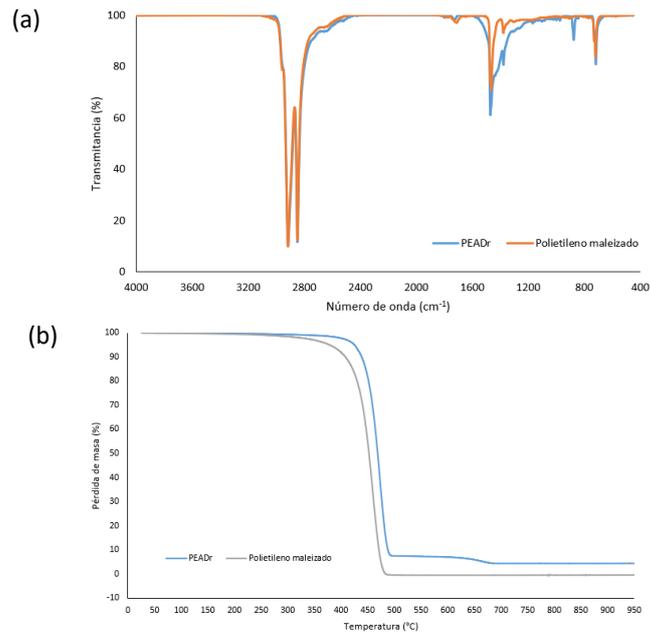


Figura 7.9. Caracterización de PEADr y Polietileno maleizado (a) FTIR y (b) TGA

7.2.2 Preparación y caracterización de materiales compuestos de matriz de polietileno de alta densidad

A partir de las fibras de raquis previamente acondicionadas (ST, mallas N° 20, 30 y 40) y el PEADr en forma de pellets, se elaboraron composites con diferentes proporciones de carga de refuerzo. Debido a la incompatibilidad entre las materias primas se planteó el uso de mecanismos que incrementen la interacción entre fibra y matriz. La modificación superficial de la fibra es un camino muy usual para mejorar la compatibilidad. Los estudios realizados al respecto reportan incrementos en las propiedades mecánicas al funcionalizar las fibras por diferentes vías. Sin embargo, varios de los procesos de modificación emplean reactivos especializados o desarrollos tecnológicos que encarecen el costo de fabricación a nivel industrial. Con miras a que los materiales investigados en el presente trabajo tengan potencialidad para la fabricación a gran escala de elementos constructivos, los mecanismos de compatibilización empleados fueron los siguientes:

- Tratamiento de la fibra con agua destilada a 90 °C por 1 h bajo agitación constante, seguido de cinco enjuagues con agua destilada a 90 °C. Posterior secado de las fibras a 103 °C por 24 h.
- Uso de 4 % de agente acoplante (el contenido de copolímero polietileno de alta densidad maleizado fue fijado a partir de revisión bibliográfica y pruebas preliminares). Para el efecto, se incorporó previamente el compatibilizante al PEADr por medio de extrusión. El extruido se pelletizó para ser posteriormente procesado en conjunto con el refuerzo.

Los composites fueron procesados por extrusión y los pellets obtenidos sometidos a moldeo por compresión, para finalmente obtener láminas cuadradas de 250 mm de lado y 1,5 – 1,8 mm de espesor. Las condiciones de trabajo se describen en la Tabla 7.5.

Tabla 7.5. Parámetros de procesamiento de materiales compuestos de matriz de polietileno

Etapa		Valor	
Extrusión	Perfil de temperatura (°C)	Zona 1	140
		Zona 2	150
		Zona 3	160
		Zona 4	170
		Zona 5	180
		Zona 6	190
		Zona 7	200
		Zona 8	210
		Zona 9	200
Secado de pellets extruidos	Velocidad de tornillos (rpm)	28	
	Temperatura (°C)	103	
	Tiempo (h)	24	
Moldeo por compresión*	Tiempo de precalentamiento (min)	30	
	Presión de prensado (bar)	150	
	Tiempo de prensado (min)	40	
	Temperatura de prensado (°C)	190	

* Temperatura de precalentamiento igual a temperatura de prensado

Sobre la base de lo señalado, se estudió el efecto de los factores: sistema de compatibilización fibra-matriz (A), N° malla de la fibra (B) y contenido de fibra (C) sobre las propiedades, a través de un diseño factorial 4 x 4 x 3. De esta forma, se prepararon 48 formulaciones de composites, las cuales se detallan en la Tabla 7.6. Las hipótesis estadísticas a probarse fueron:

- H_{01} : no existe efecto de A en el comportamiento mecánico del composite (efecto de A = 0)
- H_{a1} : existe efecto de A en el comportamiento mecánico del composite (efecto de A \neq 0)
- H_{02} : no existe efecto de B en el comportamiento mecánico del composite (efecto de B = 0)
- H_{a2} : existe efecto de B en el comportamiento mecánico del composite (efecto de B \neq 0)
- H_{03} : no existe efecto de C en el comportamiento mecánico del composite (efecto de C = 0)
- H_{a3} : existe efecto de C en el comportamiento mecánico del composite (efecto de C \neq 0)
- H_{04} : A x B = 0
- H_{a4} : A x B \neq 0
- H_{05} : A x C = 0
- H_{a5} : A x C \neq 0
- H_{06} : C x B = 0
- H_{a6} : C x B \neq 0
- H_{07} : A x C x B = 0
- H_{a7} : A x C x B \neq 0

Tabla 7.6. Formulaciones de materiales compuestos de matriz de polietileno

Nomenclatura	Sistema de compatibilización	Malla N°	Contenido de fibra (%)
P1			10
P2		ST	20
P3			30
P4			10
P5		20	20
P6	Fibra + PEADr		30
P7			10
P8		30	20
P9			30
P10			10
P11		40	20
P12			30
P13			10
P14		ST	20
P15			30
P16			10
P17		20	20
P18	Fibra + PEADr + 4 % compatibilizante		30
P19			10
P20		30	20
P21			30
P22			10
P23		40	20
P24			30
P25			10
P26		ST	20
P27			30
P28			10
P29		20	20
P30	Fibra tratada + PEADr		30
P31			10
P32		30	20
P33			30
P34			10
P35		40	20
P36			30
P37			10
P38		ST	20
P39			30
P40			10
P41		20	20
P42	Fibra tratada + PEADr + 4 % compatibilizante		30
P43			10
P44		30	20
P45			30
P46			10
P47		40	20
P48			30

Todas las formulaciones fueron caracterizadas mediante FTIR-ATR, TGA y comportamiento mecánico a tracción con base en la norma ASTM D638-22 tipo IV, para al menos 50 probetas

por cada formulación. Los datos experimentales del ensayo a tracción se evaluaron por medio de ANOVA multifactorial (95 % de confianza). La Figura 7.10 esquematiza las diferentes etapas para la elaboración y caracterización de los composites.

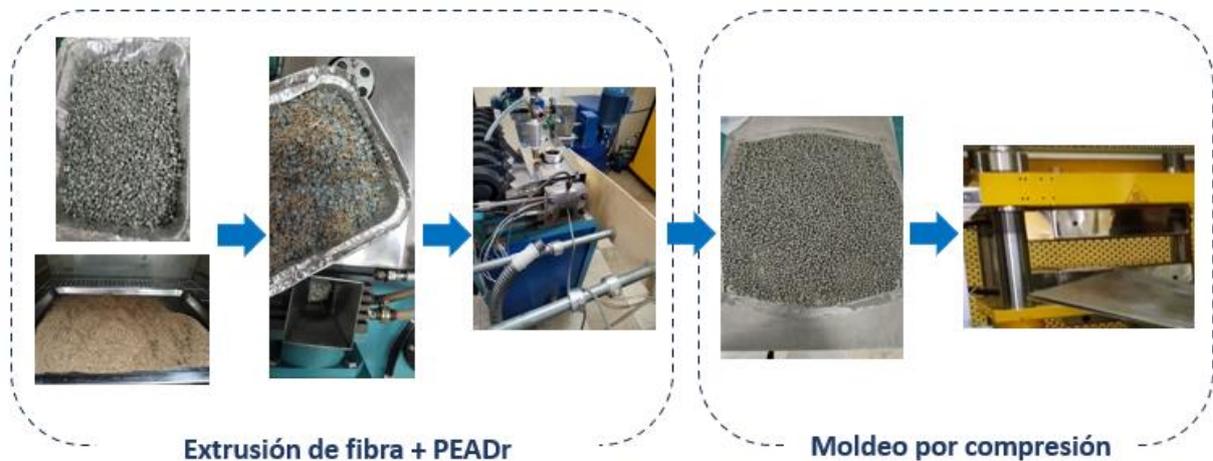


Figura 7.10. Elaboración de materiales compuestos de matriz de PEADr

7.2.3 Resultados y discusión

Conforme se observa en la Figura 7.11, se obtuvieron láminas relativamente homogéneas y de coloración gris claro debida a que el polietileno proviene del reciclado de residuos plásticos post consumo. El ajuste de color de la imagen muestra un mezclado dispersivo y distributivo relativamente adecuado para todas las formulaciones. El detalle de ajuste de color para las 48 formulaciones se presenta en el Anexo 6.

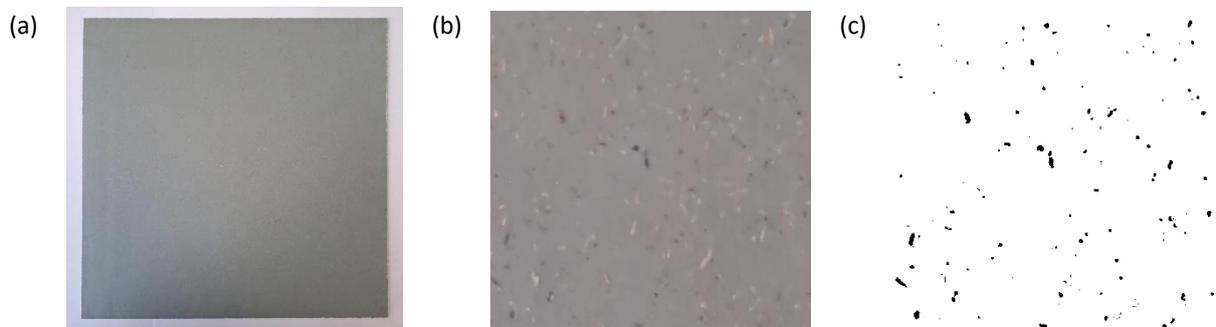


Figura 7.11. Material compuesto de matriz de PEADr (a) apariencia visual, (b) ampliación a 10X y (c) ajuste a color a blanco y negro 50 %

7.2.3.1 Comportamiento Mecánico

A través de los resultados de los estadísticos F_0 y valor-p, presentados en la Tabla 7.7, se establece que existe suficiente evidencia para afirmar que tanto los factores como sus interacciones son significativas para cada una de las propiedades mecánicas estudiadas y por lo tanto se rechazan las siete hipótesis nulas. Por otro lado, la Figura 7.12 muestra los resultados del comportamiento mecánico de todas las formulaciones estudiadas.

Tabla 7.7. Resultados ANOVA –nivel de significancia $\alpha=0,05$ – del comportamiento mecánico de materiales compuestos de matriz de PEADr

Efecto	Módulo elástico		Resistencia a la tensión		Elongación a la rotura	
	F ₀	Valor-p	F ₀	Valor-p	F ₀	Valor-p
Sistema de compatibilización (A)	172,26	2e-16	309,53	2e-16	274,59	2e-16
Número de malla (B)	62,90	2e-16	34,82	2e-16	23,53	5,17e-14
Contenido de fibra (C)	71,55	2e-16	1722,17	2e-16	985,78	2e-16
A x B	8,3	2,39e-11	10,55	1,56e-15	7,35	3,06e-10
A x C	32,79	2e-16	40,54	2e-16	7,57	1,71e-05
B x C	9,26	1,63e-06	11,57	4,28e-12	3,64	3,5e-4
A x B x C	9,33	2e-16	14,79	2e-16	3,83	1,84e-06

Los resultados de las propiedades mecánicas de la Figura 7.12, presentan variabilidad considerable en varias formulaciones. Conforme se discutió en la sección anterior, existen fundamentalmente tres factores que contribuyen a este comportamiento particular (naturaleza/microestructura del refuerzo, distribución de longitudes de fibra y formación de cavidades/porosidades durante el procesamiento).

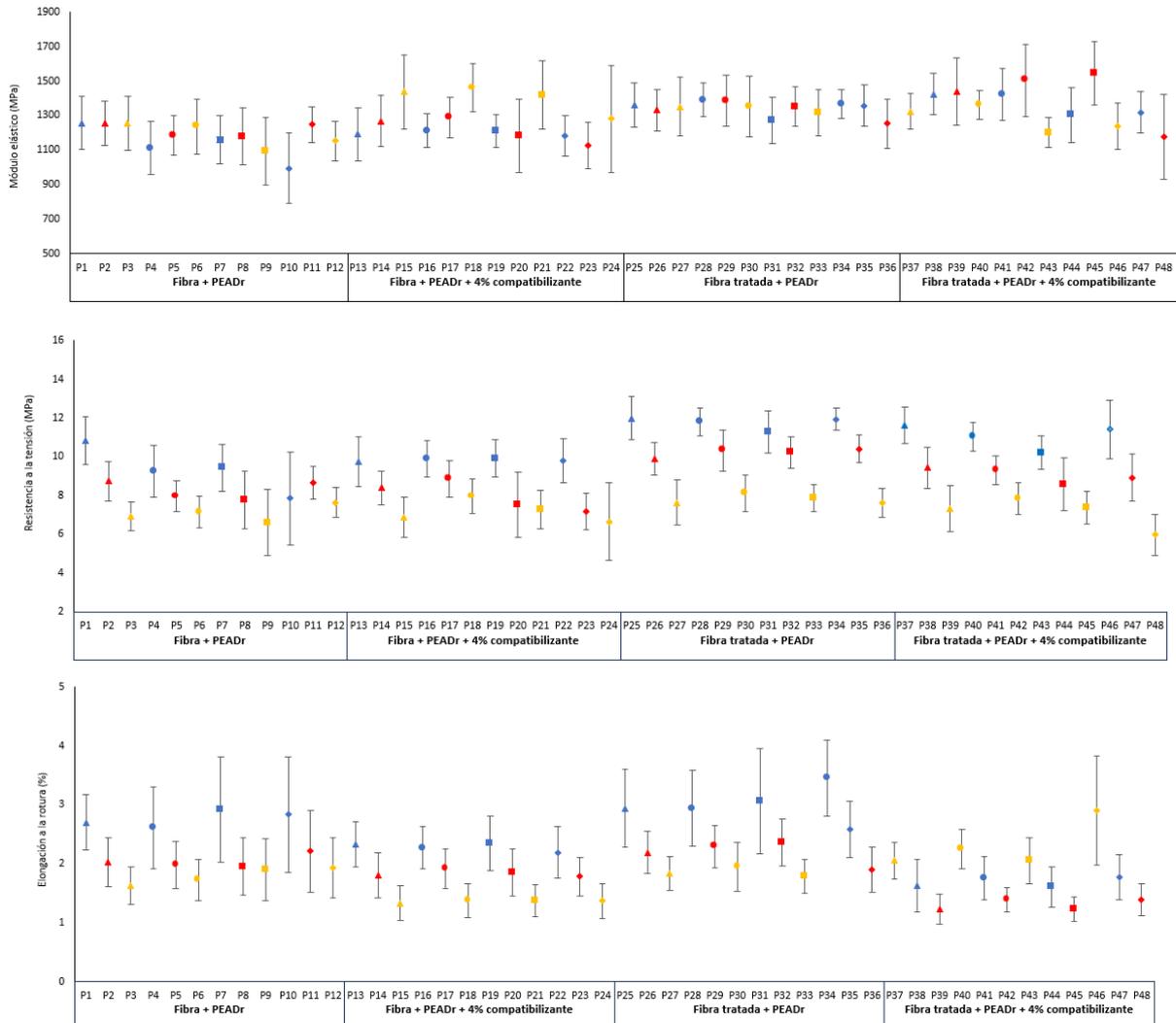


Figura 7.12. Comportamiento mecánico a tracción de composites de matriz de PEADr (ST: Δ , malla N° 20: \circ , malla N° 30: \square , malla N° 40: \diamond ; azul: 10 % de fibra, rojo: 20 % de fibra y amarillo: 30 % de fibra)

A pesar de que pueda producirse un mecanismo de anclaje mecánico entre la matriz y las irregularidades superficiales de la fibra, la diferencia en polaridad de la fibra de raquis y el polietileno, probablemente ejerce un efecto mayor en la interfase.

Las formulaciones propuestas para los composites de matriz de polietileno tomaron en cuenta el estudio del efecto del tratamiento de la fibra y del uso de compatibilizante, por separado y en conjunto. Al respecto, los resultados presentados en la Tabla 7.8 muestran que los sistemas de compatibilización empleados generaron incrementos en las propiedades con excepción de la elongación a la rotura.

Tabla 7.8. Incremento porcentual (%) promedio de propiedades mecánicas como resultado del uso de sistemas de compatibilización

Sistema de compatibilización	Módulo elástico	Resistencia a la tensión	Elongación a la rotura
Fibra + PEADr + 4 % compatibilizante	8	1	-17
Fibra tratada + PEADr	14	21	11
Fibra tratada + PEADr + 4 % compatibilizante	15	10	-20

Los valores negativos de la Tabla 7.8, refieren propiedades mecánicas menores que las que se consiguen sin ningún tipo de sistema de compatibilización (Fibra + PEADr). Este comportamiento probablemente se debe a que la distribución del compatibilizante en la matriz no fue completamente homogénea; esto provocó que existan zonas en las cuales no se produjeron reacciones de esterificación y/o enlaces puente hidrógeno entre los hidroxilos de los componentes de la fibra y la parte maleizada del copolímero de polietileno [73].

Por otra parte, el lavado de las fibras con agua a 90 °C permitió eliminar las impurezas presentes en las fibras. Esto se evidencia en las imágenes de la Figura 7.13, en las cuales se aprecia la presencia de impurezas que incrementaron la turbidez del agua.

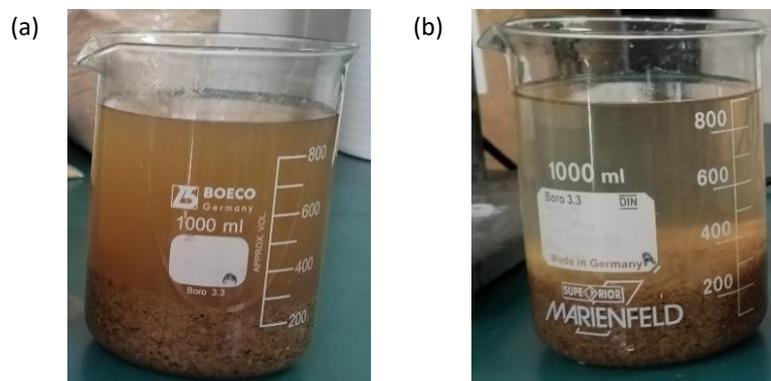


Figura 7.13. Resultados del tratamiento de fibra (a) agua de lavado después de 1 h bajo agitación constante y (b) agua después de cinco enjuagues con agua destilada a 90 °C.

Si bien no existen diferencias extremadamente marcadas entre los sistemas de compatibilización, es posible identificar ciertas mejoras en la resistencia a la tensión y elongación a la rotura, especialmente para las formulaciones con menor contenido de fibra. Para el presente estudio, el lavado de la fibra con agua fue un factor importante en el comportamiento mecánico de los materiales elaborados, ya que favoreció la transferencia de cargas desde la matriz hacia el refuerzo. Conforme lo esperado, el incremento de carga de refuerzo tiene un efecto negativo en el balance general de las propiedades mecánicas ya que se incrementa el área de interfases fibra-matriz, así como las zonas de concentración de tensiones. Estos defectos debilitan la estructura y afectan la capacidad para deformarse plásticamente sin fracturarse. Además, la presencia de una distribución de longitudes de fibra contribuye a una organización interna altamente heterogénea. Desde la perspectiva de la mecánica de la fractura, la variabilidad de longitudes de fibra tendrá probablemente una influencia muy significativa sobre el valor crítico del factor de intensidad de tensiones. Es necesario tomar en cuenta que, en el caso de los polímeros, la respuesta esfuerzo-deformación puede variar en función del tiempo, según sea la temperatura de servicio respecto a la temperatura de transición vítrea [138].

7.2.3.2 Comportamiento termogravimétrico

Las formulaciones con las distribuciones de fibra ST, malla N° 20, 30 y 40 presentaron similar comportamiento termogravimétrico. Conforme se mencionó previamente, la limitación en la cantidad de muestra limitó el análisis entre diferentes distribuciones de longitudes. No obstante, las formulaciones elaboradas con 10 %, 20 % y 30 % de contenido de refuerzo presentaron algunos contrastes. Para efectuar este análisis se realizó un promedio de las formulaciones con el mismo contenido de fibra por cada uno de los sistemas de compatibilización. La descripción gráfica del comportamiento térmico y la cuantificación de las pérdidas para cada etapa de degradación se presentan en la Figura 7.14 y Tabla 7.9, respectivamente.

Al comparar las formulaciones con el mismo sistema de compatibilización, pero diferente contenido de fibra se observa tendencias similares; no obstante, con el incremento de la fibra aumenta también la pérdida de masa de los composites. Este comportamiento obedece a que el mayor contenido de fibra –con su respectiva materia orgánica– induce a incrementar la degradación térmica. Por otro lado, los sistemas de compatibilización empleados no causan cambios significativos en la temperatura de inicio de la degradación. Si bien existen ciertas variaciones en la cantidad de masa degradada la estabilidad térmica mantiene, en general, patrones muy similares.

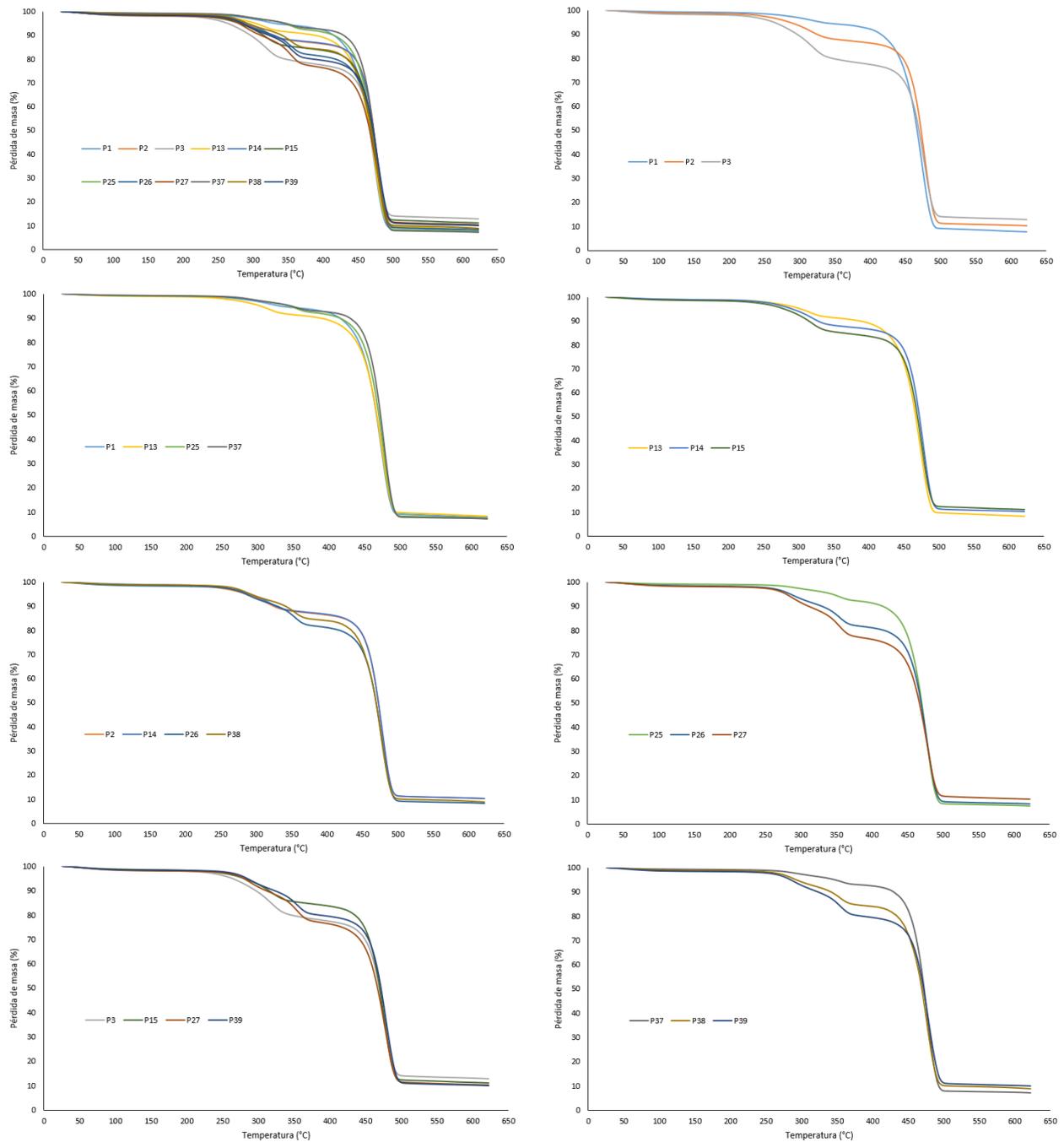


Figura 7.14. Comportamiento termogravimétrico de composites de matriz de PEADr

Tabla 7.9. Cuantificación de las pérdidas termogravimétricas de composites de matriz de PEADr

Formulación	Pérdida promedio de masa (%) / Rango de temperatura (°C)		
	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3
P1, P4, P7, P10	5,29 ± 0,81/120 – 360	84,68 ± 0,55/360 – 510	4,52 ± 0,44/510 – 740
P2, P5, P8, P11	11,96 ± 0,33/150 – 390	75,80 ± 0,72/390 – 550	3,01 ± 0,03/550 – 735
P3, P6, P9, P12	19,90 ± 0,12/100 – 370	65,10 ± 0,29/370 – 560	2,60 ± 0,12/560 – 730
P13, P16, P19, P22	8,17 ± 0,40/100 – 370	81,98 ± 0,50/370 – 570	4,30 ± 0,32/570 – 780
P14, P17, P20, P23	12,02 ± 0,61/100 – 380	76,71 ± 0,44/380 – 600	1,87 ± 0,71/600 – 740
P15, P18, P21, P24	14,74 ± 0,33/100 – 390	72,86 ± 0,33/390 – 600	2,75 ± 0,22/600 – 790
P25, P28, P31, P34	7,09 ± 0,72/100 – 380	84,16 ± 0,83/380 – 560	3,59 ± 0,68/560 – 770
P26, P29, P32, P35	16,92 ± 0,45/100 – 390	72,68 ± 0,68/390 – 580	2,53 ± 0,37/580 – 800
P27, P30, P33, P36	21,41 ± 0,22/100 – 390	66,02 ± 0,94/390 – 540	3,23 ± 0,29/540 – 790
P37, P40, P43, P46	6,53 ± 0,51/130 – 390	85,11 ± 0,12/390 – 585	2,77 ± 0,57/585 – 760
P38, P41, P44, P47	14,92 ± 0,92/135 – 400	74,47 ± 0,24/400 – 585	2,33 ± 0,24/585 – 760
P39, P42, P45, P48	19,04 ± 0,38/100 – 395	69,12 ± 0,37/395 – 570	2,68 ± 0,80/570 – 775

7.2.3.3 Evaluación espectrofotométrica

Para el caso de los materiales compuestos desarrollados con matriz de polietileno, los refuerzos de fibras de raquis se encuentran distribuidos al azar en el volumen de la lámina. Esto implica que existan zonas en las que está presente exclusivamente PEADr y otras en las que se encuentren matriz y fibras con longitudes que varían de acuerdo con su respectiva distribución de probabilidad.

La técnica instrumental de FTIR-ATR permite identificar bandas funcionales como resultado de la penetración de una onda evanescente en la superficie de la muestra. La profundidad de penetración d_p de la onda depende fundamentalmente del número de onda λ , ángulo de incidencia de la fuente de radiación θ , índice de refracción de la muestra n_1 e índice de refracción del cristal n_2 ; de acuerdo con el siguiente modelado matemático [130]:

$$d_p = \frac{\frac{\lambda}{n_1}}{\left[2\pi\left(\sin\theta - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2\right)^{1/2}\right]} \quad [\text{Ec. 10}]$$

El número de onda empleado en el análisis normalmente se encuentra en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} , de modo que la profundidad de penetración varía conforme las longitudes empleadas dentro de este rango. La Figura 7.15, presenta un esquema simplificado del fenómeno de reflexión interna total para el ensayo FTIR-ATR de composites de matriz de PEADr.

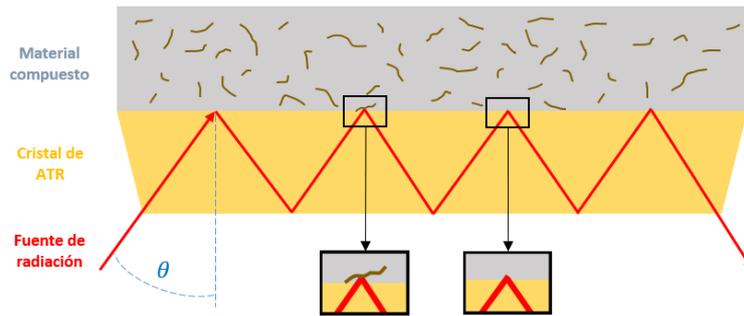


Figura 7.15. Esquema operativo de ensayo FTIR-ATR sobre materiales compuestos de matriz de PEADr

Sobre la base de lo mencionado anteriormente, es de esperar que los espectros que se obtengan puedan variar no solo en función de la presencia o ausencia de refuerzos sino también dependiendo de la longitud de los mismos. Dentro de este contexto pueden presentarse espectros que no corresponden necesariamente a una sección representativa de la formulación en estudio.

Desde la perspectiva de la espectroscopía infrarroja, el mecanismo de acción del compatibilizante maleizado, por medio de reacciones de esterificación, implica la presencia de bandas a 1750-1730, 1730-1705, 1310-1250, 1300-1100 cm^{-1} correspondientes al estiramiento de los grupos C=O alifático, C=O aromático, C-O aromático y C-O alifático, respectivamente. Por su parte, los enlaces puente hidrógeno aparecen generalmente en el rango de 2500 a 3700 cm^{-1} [82]. Los resultados globales de la caracterización infrarroja de los composites, presentados en la Figura 7.16, muestran bandas correspondientes a las fibras de raquis y polietileno de alta densidad, mismas que fueron identificadas en secciones previas. Por otra parte, el efecto del agente acoplante es escasamente visible, pues si bien se observan variaciones en la intensidad de las bandas del grupo hidroxilo entre 3800 y 3000 cm^{-1} , estas no pueden ser asociadas exclusivamente a la acción del compatibilizante. Las bandas correspondientes a los estiramientos de los grupos C=O y C-O aparecen, en todos los espectros analizados, sin tendencias definidas y con bajas intensidades, lo cual no permite discernir con claridad la acción efectiva del compatibilizante. A pesar de las limitaciones de la técnica del FTIR-ATR para analizar los composites elaborados, los hallazgos confirman de cierta forma los resultados obtenidos en la caracterización mecánica, en términos del efecto del agente de compatibilización en las formulaciones propuestas. Los espectros de las formulaciones con el mismo sistema de compatibilización, y diferente contenido de fibra mostraron tendencias similares. De igual manera, no existen indicios espectrofotométricos para afirmar que existen variaciones en las intensidades de las bandas o presencia/ausencia de las mismas en formulaciones con diferentes contenidos de fibra.

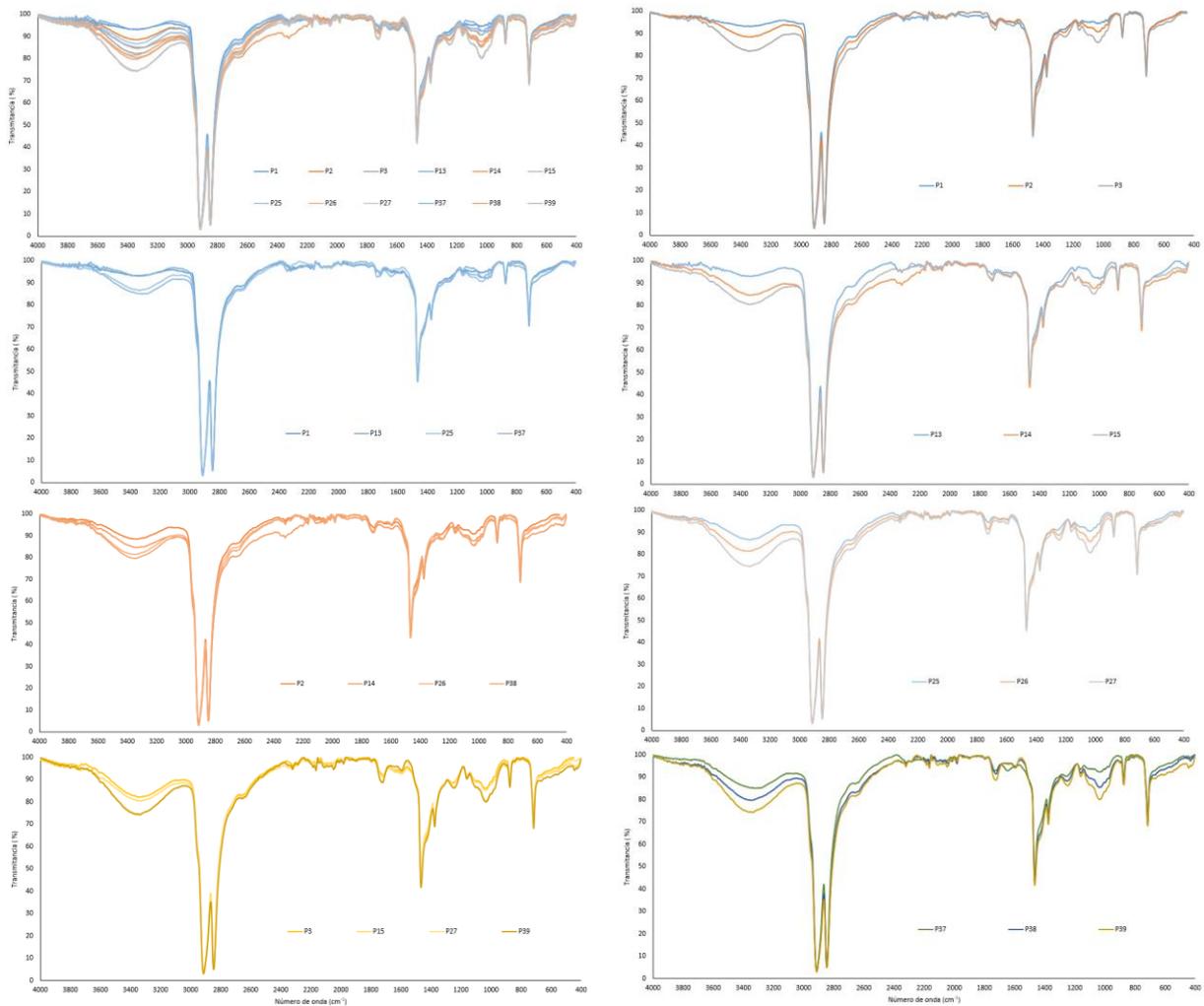


Figura 7.16. Espectros FTIR de materiales compuestos de matriz de PEADr

7.3 Materiales compuestos de matriz híbrida: acrílica – polietileno de alta densidad

Sobre la base de los resultados obtenidos en las secciones 7.1 y 7.2, se exploró el uso de matrices híbridas acrílica-PEADr y vinil-acrílica-PEADr. Para el efecto se partió de la metodología establecida para el embebido de las fibras con las resinas y posteriormente se realizaron varias pruebas para fijar las condiciones de extrusión de las fibras embebidas con PEADr. Durante estos ensayos se presentaron las siguientes limitaciones en el procesamiento de los composites de matriz vinil-acrílica y PEADr: aglutinamientos en la zona de alimentación, problemas de transporte de fundido, degradación del material al incrementar el perfil de temperatura y perfil de extrusión decolorido. Sobre la base de estas restricciones, se descartó el estudio con este tipo de matriz híbrida y se procedió a elaborar exclusivamente los composites de matriz acrílica-PEADr.

7.3.1 Preparación y caracterización de materiales compuestos de matriz híbrida: acrílica-PEADr

Se embebieron las fibras ST y de las mallas N° 20, 30 y 40, con resina acrílica; posteriormente, la fibra embebida se mezcló con PEADr y en conjunto se procesó por extrusión. Los pellets

obtenidos fueron secados y llevados a moldeo por compresión para obtener láminas cuadradas de 250 mm de lado y 1,5 - 1,8 mm de espesor. La metodología empleada y las condiciones de extrusión permitieron incorporar un contenido máximo del 10 % de fibra en la composición final del composite. Al emplear contenidos de fibra superiores al 10 %, se presentó aglutinamientos en la zona de alimentación y problemas de transporte de fundido. De esta forma se obtuvieron las formulaciones H1, H2, H3, H4 que corresponden a composites elaborados con fibras ST, malla N° 20, 30 y 40, respectivamente. Bajo estas consideraciones, se empleó el diseño experimental completamente al azar (un solo factor y con nivel de confianza del 95 %) para estudiar las diferentes mallas de fibras en matriz híbrida; asumiendo que:

μ_1 = media de la propiedad mecánica del composite elaborado con fibra ST

μ_2 = media de la propiedad mecánica del composite elaborado con fibra malla N° 20

μ_3 = media de la propiedad mecánica del composite elaborado con fibra malla N° 30

μ_4 = media de la propiedad mecánica del composite elaborado con fibra malla N° 40

Las hipótesis estadísticas a probarse fueron:

- $H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_4$
- $H_a: \mu_i \neq \mu_j$ para algún $i \neq j$

El detalle de las condiciones de fabricación se presenta en la Tabla 7.10.

Tabla 7.10. Parámetros de fabricación de materiales compuestos de matriz híbrida acrílica-PEADr

Etapa		Valor	
Embebido de fibra	Relación fibra: resina (g: L)	250,0:10,0	
	Velocidad de agitación (rpm)	500	
	Tiempo (min)	30	
Secado de fibra embebida	Temperatura (°C)	103	
	Tiempo (min)	180	
Extrusión	Perfil de temperatura (°C)	Zona 1	140
		Zona 2	150
		Zona 3	160
		Zona 4	170
		Zona 5	180
		Zona 6	190
		Zona 7	200
		Zona 8	210
		Zona 9	200
Secado de pellets extruidos	Velocidad de tornillos (rpm)	28	
	Temperatura (°C)	103	
	Tiempo (h)	24	
Moldeo por compresión*	Tiempo de precalentamiento (min)	30	
	Presión de prensado (bar)	150	
	Tiempo de prensado (min)	40	
	Temperatura de prensado (°C)	190	

La caracterización de los composites se realizó, mediante TGA, FTIR-ATR y comportamiento mecánico a tracción. El estudio mecánico se basó en la normativa ASTM D638-22 (con al

menos 50 probetas tipo IV). Los datos experimentales del ensayo a tracción se evaluaron por medio de ANOVA. La Figura 7.17 muestra el esquema gráfico que resume la elaboración de los composites.



Figura 7.17. Elaboración de materiales compuestos de matriz híbrida: acrílica-PEADr

7.3.2 Resultados y discusión

Los composites de matriz híbrida presentaron coloración azul grisácea. La magnificación y ajuste de color a blanco y negro permitieron identificar una relativa homogeneidad respecto al mezclado dispersivo y distributivo. La Figura 7.18, presenta un ejemplo de la apariencia general de los composites y las magnificaciones con ajuste de color para las formulaciones H1, H2, H3 y H4.

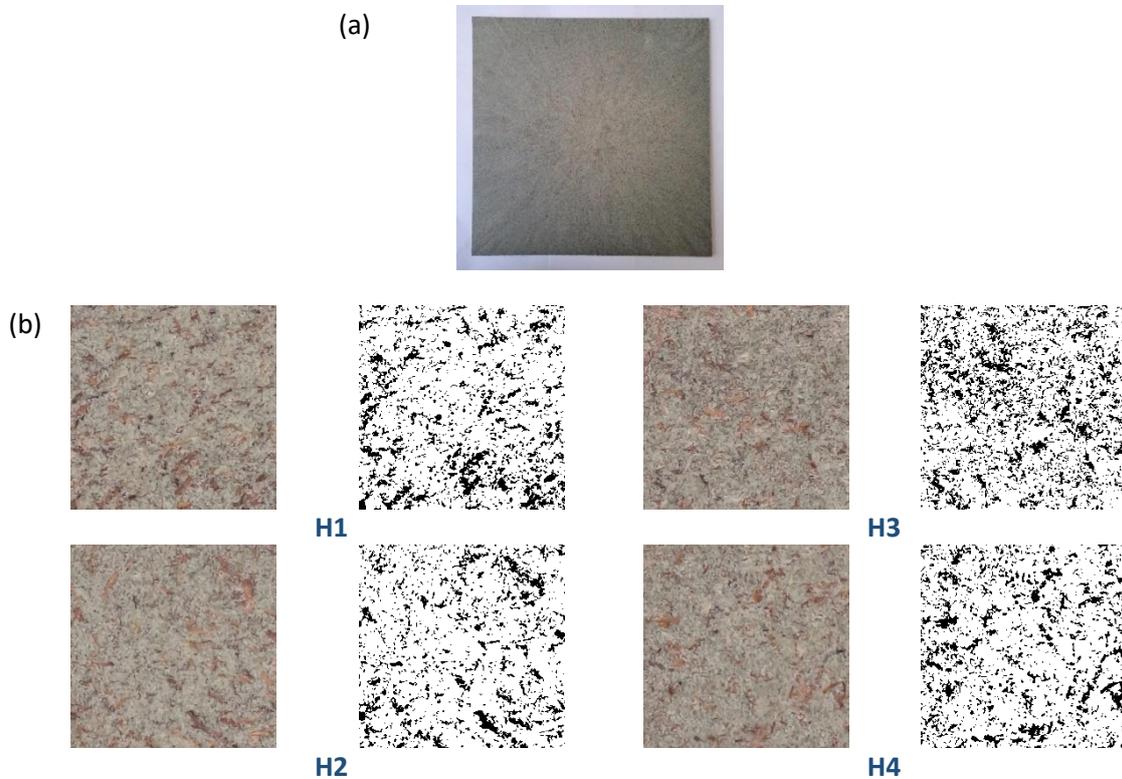


Figura 7.18. Material compuesto de matriz híbrida: acrílica-PEADr (a) Apariencia general del composite, y (b) Ampliación a 10X y ajuste a blanco-negro.

7.3.2.1 Comportamiento mecánico

En lo referente al comportamiento mecánico, los resultados del análisis de varianza, presentados en la Tabla 7.11, muestran valores del estadístico F_0 y valores-p que validan la existencia de efectos de los tratamientos. De igual manera todos los valores-p son menores que el nivel de significancia prefijado, por lo que existe suficiente evidencia estadística para dar por válida la hipótesis alternativa y por tanto aceptar el hecho de que al menos un par de formulaciones de los composites tienen comportamiento mecánico diferente.

Tabla 7.11. Resultados ANOVA –nivel de significancia $\alpha=0,05$ – del comportamiento mecánico de materiales compuestos de matriz híbrida acrílica-PEADr

Propiedad mecánica	Estadístico	
	F_0	Valor-p
Módulo elástico	10,56	2e-16
Resistencia a la tensión	52,84	2e-16
Elongación a la rotura	2,78	0,0424

A partir de los gráficos de medias con intervalos de confianza planteados con el método de diferencia menos significativa (LSD) de Fisher, se estableció que para el módulo elástico las formulaciones H2 y H3 presentan valores mayores que las formulaciones H1 y H4; sin embargo, no es posible establecer diferencias entre H2 y H3, así como entre H1 y H4 debido a que sus intervalos respectivos se superponen parcialmente. Por otra parte, todas las formulaciones difieren en su resistencia a la tensión con tendencia a disminuir desde la malla 20 hacia la 40. El comportamiento de los composites elaborados con fibra ST presentan valores intermedios de resistencia entre los reportados para las mallas 30 y 40. Para el caso de la elongación a la rotura, la formulación H1 presentó un valor ligeramente superior a las otras formulaciones; no obstante, las dispersiones que presentan las cuatro formulaciones no permiten establecer diferencias estadísticamente fundamentadas. Al considerar la resistencia a la tensión si es posible determinar a la formulación H2 como aquella que experimentó el mayor valor. La Figura 7.19 presenta las características mecánicas a tracción de los composites de matriz híbrida.

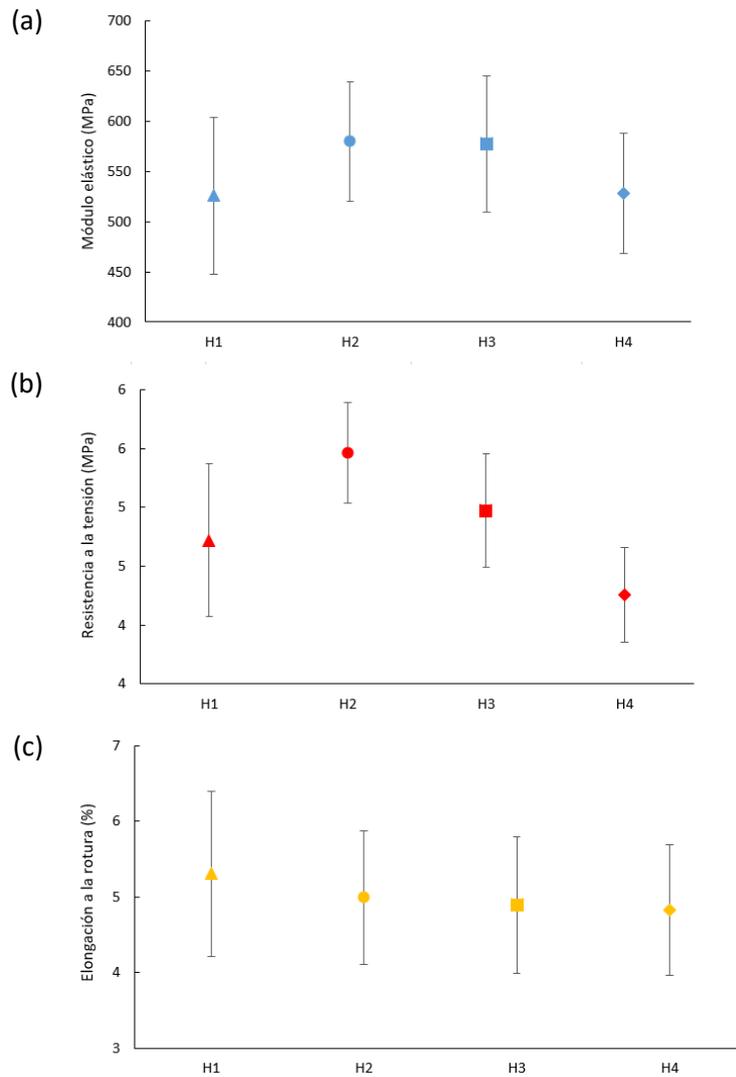


Figura 7.19. Comportamiento mecánico a tracción de composites de matriz híbrida: acrílica-PEADr (ST: Δ , malla N° 20: \circ , malla N° 30: \square , malla N° 40: \diamond)

7.3.2.2 Comportamiento termogravimétrico

A aproximadamente 250 °C inició la degradación de los componentes de fibra de raquis (pectina, hemicelulosa, celulosa, lignina y extractivos orgánicos), valor superior respecto al que se obtiene con la fibra sola. Estos resultados demuestran que el PEADr y polímero acrílico ejercen un efecto protector de los refuerzos. A partir de esta temperatura se produce paulatinamente la descomposición de la matriz por medio de dos etapas bien marcadas. La Figura 7.20, presenta las diferentes etapas de descomposición térmica encontradas en los composites de matriz híbrida, en tanto que, en la Tabla 7.12 se cuantifica cada una de las etapas de degradación.

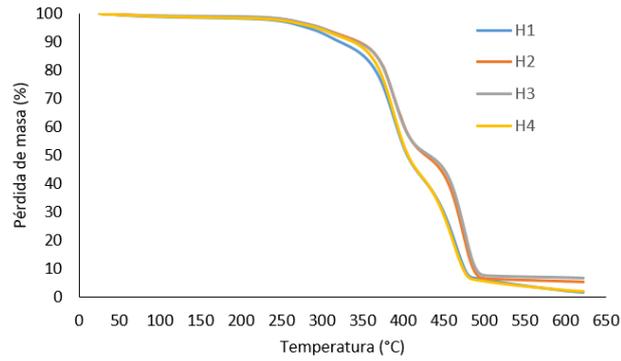


Figura 7.20. Comportamiento termogravimétrico de composites de matriz híbrida

Tabla 7.12. Cuantificación de las pérdidas termogravimétrica de composites de matriz híbrida

Formulación	Pérdida de masa (%) / Rango de temperatura (°C)			
	Etapas 1	Etapas 2	Etapas 3	Etapas 4
H1	9,50/110 – 330	46,41/330 – 420	38,18/420 – 540	3,81/540 – 740
H2	8,12/100 – 340	41,46/340 – 430	43,75/430 – 550	2,52/550 – 770
H3	8,68/100 – 340	39,74/340 – 430	43,07/430 – 540	2,08/540 – 750
H4	8,07/110 – 330	47,46/330 – 420	37,11/420 – 490	5,43/490 – 720

Los resultados generales muestran tendencias muy similares para las cuatro formulaciones. Esto implica que la distribución de longitudes tiene muy poca influencia en el comportamiento termogravimétrico, debido a que existe más del 50 % de longitudes que comparten entre las fibras ST, malla 20, malla 30 y malla 40.

7.3.2.3 Evaluación espectrofotométrica

Los espectros presentados en la Figura 7.21, muestran las bandas características de las materias primas. Específicamente, a $3000-2840\text{ cm}^{-1}$ y $730-710\text{ cm}^{-1}$ los grupos CH_2 del polietileno de alta densidad. Para el polímero acrílico, las bandas a 2950 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} , 1451 cm^{-1} , 1386 cm^{-1} , 1238 cm^{-1} y 1164 cm^{-1} correspondiente a los grupos C–H, C=O, O–CH₃, C–CH₃, C–C–O y C–O–C, respectivamente [82]. Para la fibra de raquis, se aprecia claramente el grupo hidroxilo a 3328 cm^{-1} [87], [119]–[121], y demás grupos cuyas bandas se encuentran superpuestas con las del polímero acrílico.

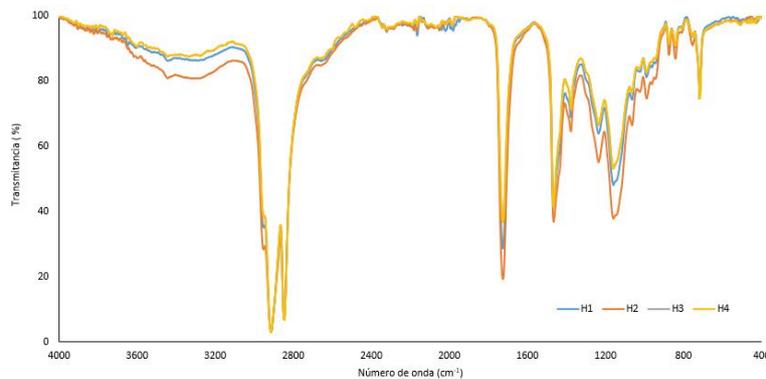


Figura 7.21. Espectros FTIR de materiales compuestos de matriz híbrida

Los espectros de los composites de matriz híbrida presentaron cualitativamente las mismas bandas características en las cuatro formulaciones. Es importante tomar en cuenta que las variaciones en las intensidades de algunas bandas no necesariamente pueden ser atribuidas a cambios en las propiedades de los materiales sino a la variabilidad que puede presentarse debido a las limitaciones de la técnica expuestas anteriormente.

7.4 Análisis comparativo de materiales compuestos desarrollados

Las diferencias en la microestructura y propiedades de las materias primas requirieron diversos métodos de transformación. Particularmente, el estado de agregación y estabilidad térmica de las matrices exigieron la selección de diseños experimentales con factores y niveles disímiles. A partir de las condiciones metodológicas, presentadas en la Tabla 7.13, resulta inviable la comparación simultánea de todas las combinaciones factor-nivel utilizadas, puesto que el hacerlo limita la aplicación de los principios básicos de aleatorización (corridas experimentales en orden aleatorio), repetición (correr más de una vez el mismo número de tratamientos o combinación de factores para cada matriz) y bloqueo (factores que afectan la respuesta de cada matriz).

Si bien el estudio de la longitud de fibra fue común para todos los composites, su efecto estuvo también influenciado por los otros factores estudiados, por medio de las interacciones identificadas en el ANOVA. Es importante tomar en cuenta que el desarrollo de materiales compuestos con diferentes matrices, requiere la valoración comparativa de sus propiedades, principalmente de aquellas relacionadas con el comportamiento mecánico (aspecto crítico en el diseño de productos para aplicaciones específicas). Sobre la base de las consideraciones expuestas, se tomó como criterio de comparación las formulaciones con un balance positivo de resistencia a la tensión y elongación a la rotura. Concretamente, se procedió a seleccionar las formulaciones –una por cada matriz– que presentaron mayor resistencia a la tensión y elevada elongación a la rotura. Es así que, se identificaron las formulaciones A18, V4, P34 y H2, cuyas propiedades mecánicas se presentan en la Figura 7.22. Adicionalmente, se determinaron las propiedades mecánicas de las matrices solas, identificadas con la letra A para la matriz acrílica, V para la vinil-acrílica y PEADr para polietileno de alta densidad reciclado. Con el objetivo de ampliar el análisis comparativo, las formulaciones P34 y H2 fueron también elaboradas con polietileno de alta densidad virgen (PEADv), y se identificaron como P34v y H2v, respectivamente.

Tabla 7.13. Condiciones experimentales para la elaboración de materiales compuestos con diferentes matrices

Matriz	Factor	Nivel
Acrílica	Temperatura de moldeo por compresión	80 °C
		100 °C
		120 °C
		140 °C
		160 °C
	Longitud de fibra	ST
		Malla N° 20
		Malla N° 30
		Malla N° 40
Vinil-acrílica	Temperatura de moldeo por compresión	75 °C
		100 °C
		125 °C
		150 °C
		175 °C
	Longitud de fibra (No. malla)	ST
		Malla N° 20
		Malla N° 30
		Malla N° 40
PEADr	Sistema de compatibilización	Fibra
		Fibra + 4 % compatibilizante
		Fibra tratada
		Fibra tratada + 4 % compatibilizante
	Longitud de fibra (No. malla)	ST
		Malla N° 20
		Malla N° 30
		Malla N° 40
Híbrida: PEADr + acrílica	Contenido de fibra	10 %
		20 %
		30 %
		ST
		Malla N° 20
		Malla N° 30
		Malla N° 40

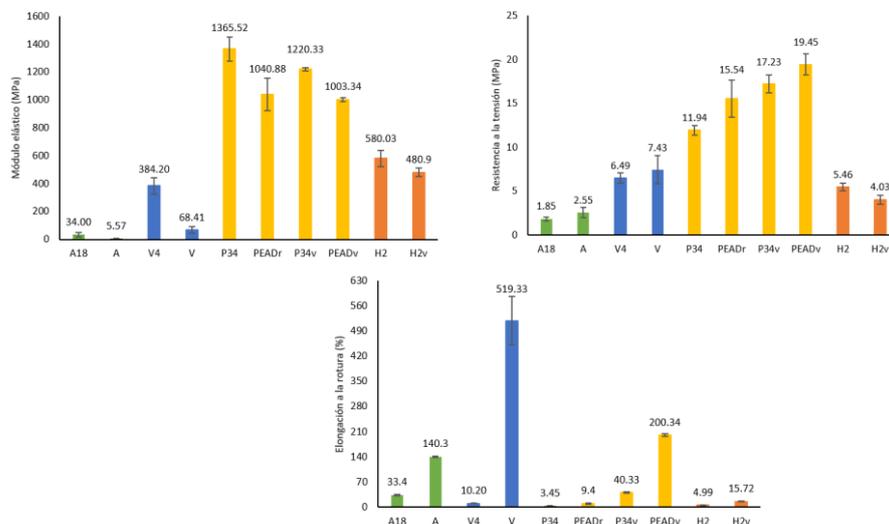


Figura 7.22. Comportamiento mecánico de composites elaborados con diferentes matrices: A18 (42 % de fibra malla N° 20), V4 (35 % de fibra malla N° 40), P34 (10 % de fibra malla N° 40) y H2 (10 % de fibra malla N° 20)

Desde el punto de vista del refuerzo, las distribuciones correspondientes a las mallas N° 20 y N° 40 generaron composites con balance favorable de propiedades mecánicas. En tanto que las formulaciones elaboradas con las distribuciones ST y malla N° 30 presentaron elevada variabilidad en su comportamiento mecánico a tensión. La hipótesis que se plantea al respecto es que, a partir de la naturaleza del raquis (residuo comprimido) y las condiciones de molienda (longitud y tamaño de cuchillas), se favoreció la generación de distribuciones de longitudes de fibra relativamente más homogéneas y que fueron separadas en los tamices 20 y 40. De esta forma, las fibras con mayor homogeneidad superficial permitieron un mejor balance de propiedades.

Por otra parte, la conformación y configuración de las unidades constitucionales repetitivas de las cadenas poliméricas contenidas en las matrices también influyeron en la respuesta mecánica de los materiales compuestos. Los composites fabricados a partir de las resinas base acuosa (acrílica y vinil-acrítica) son comparativamente más recientes, que aquellos obtenidos con polímeros termoplásticos tradicionales, como polietileno o polipropileno (PP). En general, se esperaba que las matrices solas exhiban módulos elásticos menores y a la vez, mayores valores de resistencia tensil y elongación a punto de rotura, que sus respectivos composites. Para el caso de los composites con matriz de polietileno, la conformación semicristalina del polietileno permitió la transferencia eficaz de sollicitaciones mecánicas. El composite de matriz de polietileno presentó los valores más altos de módulo elástico y resistencia a la tensión; sin embargo, el material elaborado con matriz acrílica experimentó un valor de elongación a la rotura marcadamente superior a los otros. Este comportamiento presupone mayor compatibilidad de la fibra con esta matriz. Los resultados globales muestran comportamientos similares entre los composites de matriz vinil-acrítica e híbrida. Conforme lo esperado, los composites de matriz híbrida alcanzaron propiedades intermedias entre los materiales con matriz acrílica y PEADr. Los valores de módulo elástico y resistencia de la formulación H2 fueron aproximadamente intermedios al de las formulaciones P34 y A18; en relación a la elongación, los resultados muestran un ligero incremento respecto al composite de matriz de PEADr.

Conforme se señaló en el marco conceptual, existen múltiples investigaciones enfocadas en el desarrollo de composites con refuerzos de raquis de palma africana. A partir de estos, se seleccionaron aquellos que guardan relación con las matrices empleadas en la presente investigación. La Tabla 7.14 presenta los datos recopilados de composites elaborados con fibras de raquis en matrices tradicionales de policloruro de vinilo (PVC), PP y PEAD. Respecto a las matrices de naturaleza acrílica, la bibliografía especializada no reporta el uso de resinas base acuosa acrílica y/o vinil-acrítica en el desarrollo de composites con refuerzos de fibras de raquis de palma africana o con fibras similares. Durante las últimas décadas se han investigado matrices basadas en polímeros termoestables como poliuretano, epoxi, urea-formaldehído, fenol-formaldehído poliéster insaturado y acrílicas, así como también matrices

de poliácido láctico y polihidroxicanoatos; no obstante, el uso, análisis y discusión de este tipo de polímeros se encuentra fuera del alcance de la presente investigación.

Al comparar los valores de la Tabla 7.14, se observa que los composites de PEADr presentaron mayor módulo que los reportados por otros autores; a la vez que alcanzaron menor resistencia a la tensión. Esta tendencia responde a que los plásticos reciclados, por su origen y mecanismos de degradación en servicio, pueden presentar variaciones en sus propiedades mecánicas asociadas a reticulaciones y escisión de cadenas. Los composites de matriz acrílica y vinil-acrílica, por su naturaleza, presentaron menores valores de módulo elástico y resistencia a la tensión que los composites elaborados con matrices tradicionales. Empero, para el caso de la matriz acrílica se compensó con elevada elongación a la rotura.

Tabla 7.14. Datos de comportamiento mecánico de otros composites elaborados con matrices termoplásticas

Matriz	Tratamiento/condiciones	Módulo elástico (MPa)	Resistencia a la tensión (MPa)	Elongación a la rotura (%)	Referencia
PVC	40 % de fibra	-	34,7	-	[68]
PP homo polímero WH 101	30 % de fibra (longitud de fibra 0,5-2,0 mm) + 3 % compatibilizante maleizado	3700	47	-	[139]
PEAD HD- 6705	30 % de fibra (longitud promedio de fibra 750 μ m); 4 % compatibilizante maleizado Lavado de fibra con agua caliente y detergente. Procesamiento por extrusión.	900	15	-	[140]
PEAD	10 % de fibra, procesado en cámara de mezclado y moldeo por compresión	500	18	13	[84]
Poliestireno	10 % de fibra	1300	15	4	
Acrílica	A18	34 \pm 15	1,85 \pm 0,21	33,4 \pm 1,94	
Vinil-acrílica	V4	384 \pm 57	6,49 \pm 0,61	10,20 \pm 0,49	
PEADr	P34	1365,52 \pm 85,36	11,94 \pm 0,57	3,45 \pm 0,65	Presente trabajo
Híbrida: PEADr + acrílica	H2	580,03 \pm 59,61	5,46 \pm 0,43	4,99 \pm 0,88	

7.5 Conclusiones sobre el desarrollo de materiales compuestos

La metodología propuesta para la elaboración de composites, a partir de resinas acrílica y vinil-acrílica, permitió obtener materiales compuestos macroscópicamente homogéneos, con relativa flexibilidad y con cantidad máxima de refuerzo del 42 % y 35 % para las matrices acrílica y vinil-acrílica, respectivamente. Para el caso de los composites de matriz de polietileno de alta densidad, el procesamiento por extrusión admitió incorporar un contenido máximo de 30 % de fibra de raquis, en tanto que para el caso de los composites de matriz

híbrida (acrílica – PEADr), la combinación de las metodologías desarrolladas para cada una por separado facilitó obtener composites con 10 % de refuerzo como máximo.

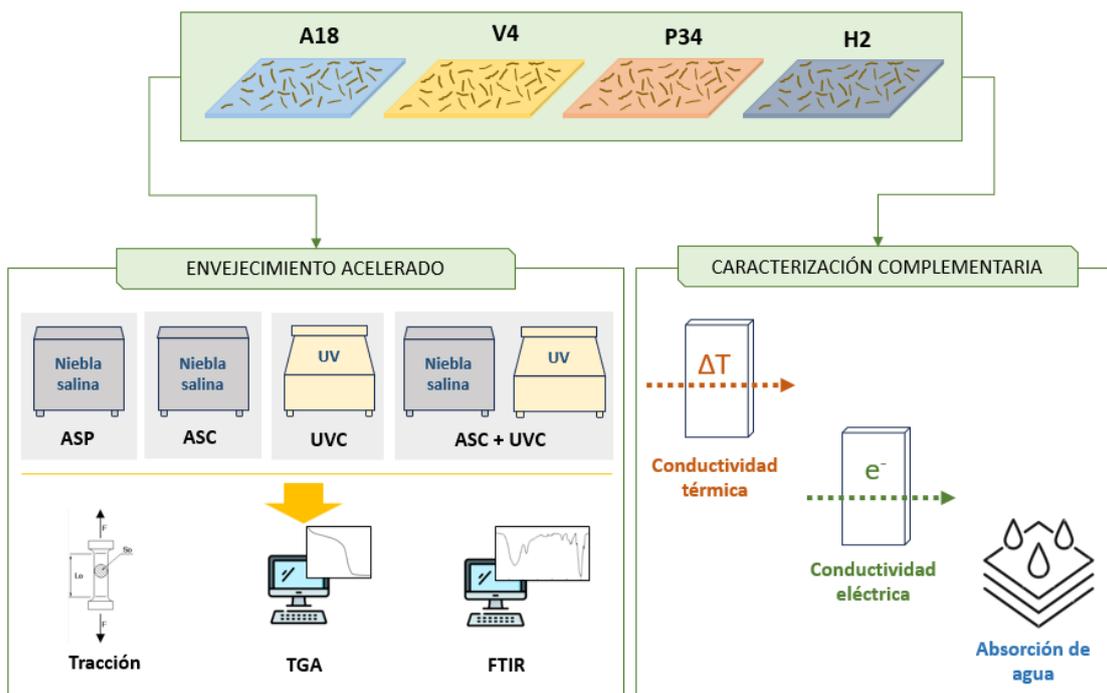
Los resultados de la caracterización de los materiales compuestos evidenciaron diferencias significativas en cuanto a su comportamiento mecánico a tracción, así como también en la estabilidad térmica de cada una de las formulaciones. Este comportamiento está relacionado principalmente con el tipo de matriz empleada y en menor término al método de procesamiento. La distribución de tamaños de fibra de las fracciones ST, malla N° 20, 30 y 40 influyeron fundamentalmente en las propiedades mecánicas de los composites elaborados, con diferentes tendencias para cada caso. Sobre la base de la caracterización de los composites se seleccionaron a las formulaciones A18, V4, P34 y H2 como aquellas que presentaron un balance favorable de propiedades.

Capítulo 8. Envejecimiento acelerado y caracterización complementaria

Resumen

Con el objetivo de simular condiciones extremas de atmósfera salina y radiación ultravioleta, las formulaciones que presentaron balance positivo de propiedades fueron sometidas a ensayos de envejecimiento acelerado. La determinación de las condiciones de ensayo se realizó sobre la base de normativas estandarizadas ASTM, en términos de atmósfera salina permanente (ASP), atmósfera salina cíclica (ASC), radiación UV cíclica (UVC), y la combinación de atmósfera salina y radiación (ASC + UVC). Para evaluar el biodeterioro presente en los materiales compuestos, se aplicaron ensayos microbiológicos de identificación de colonias fúngicas. Adicionalmente, se realizó la caracterización complementaria respecto a la capacidad de absorción de agua y parámetros de difusión asociados, así como también conductividad eléctrica y conductividad térmica.

Resumen gráfico



Sobre la base de los resultados obtenidos en el desarrollo de composites elaborados con diferentes matrices, se determinó cuales fueron las formulaciones que presentaron un balance positivo de propiedades. A estas formulaciones se las sometió a ensayos de envejecimiento acelerado y caracterización complementaria. La Tabla 8.1 presenta las formulaciones seleccionadas y el resumen de sus principales parámetros de fabricación.

Tabla 8.1. Materiales compuestos seleccionados para ensayos de envejecimiento acelerado y caracterización complementaria.

Matriz	Formulación	Método de transformación	Parámetros de fabricación
Acrílica	A18	Embebido + Moldeo por compresión	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura de procesamiento: 160 °C • Contenido de fibra: 42 % • Malla N° 20
Vinil-acrílica	V4		<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura de procesamiento: 75 °C • Contenido de fibra: 35 % • Malla N° 40
PEADr	P34	Extrusión + Moldeo por compresión	<ul style="list-style-type: none"> • Fibra tratada • Contenido de fibra: 10 % • Malla N° 40
Híbrida	H2	Embebido + Extrusión + Moldeo por compresión	<ul style="list-style-type: none"> • Contenido de fibra: 10 % • Malla N° 20

8.1 Desempeño de los materiales compuestos bajo condiciones de envejecimiento acelerado

La aplicación de los cuatro ensayos de envejecimiento acelerado (ASP, ASC, UVC y ASC + UVC) buscó situar a los composites en condiciones extremas de atmósfera salina y radiación UV. Bajo estos escenarios, el comportamiento de los materiales y sus correspondientes mecanismos de degradación dependen fundamentalmente de la naturaleza del refuerzo (componentes lignocelulósicos y distribución de longitud), de la microestructura de la matriz (conformaciones y configuraciones de las cadenas poliméricas) y de las posibles interacciones entre fibra y matriz.

Al término del tiempo de exposición y luego de la inspección visual, no se encontraron diferencias macroscópicas en las superficies de los composites, con excepción del ensayo de ASP; en el cual, se identificaron patrones de biodegradación fúngica, exclusivamente en los materiales de matriz acrílica (A18) y vinil-acrílica (V4). El aspecto macro de los composites con signos de biodeterioro se presenta en la Figura 8.1.

Desde la perspectiva microbiológica es importante considerar que el aislamiento experimental de las fibras de raquis identificó dos géneros de hongos. El primero corresponde a especies *Fusarium* spp. que son hongos ascomicetos filamentosos patógenos comúnmente relacionados con enfermedades que afectan a las plantas [141]. El segundo género –asociado a *Rhizophydium* spp.– es un hongo saprofito del suelo que se presenta como resultado del proceso de biodegradación de la celulosa, quitina y queratina contenida en la materia vegetal y/o animal [142]. Las especies de *Rhizophydium* se han identificado tradicionalmente en

ambientes acuáticos e incluso en aguas residuales [142], también se han encontrado en otros ambientes como la piel de serpientes terrestres e incluso en el cabello humano [143].

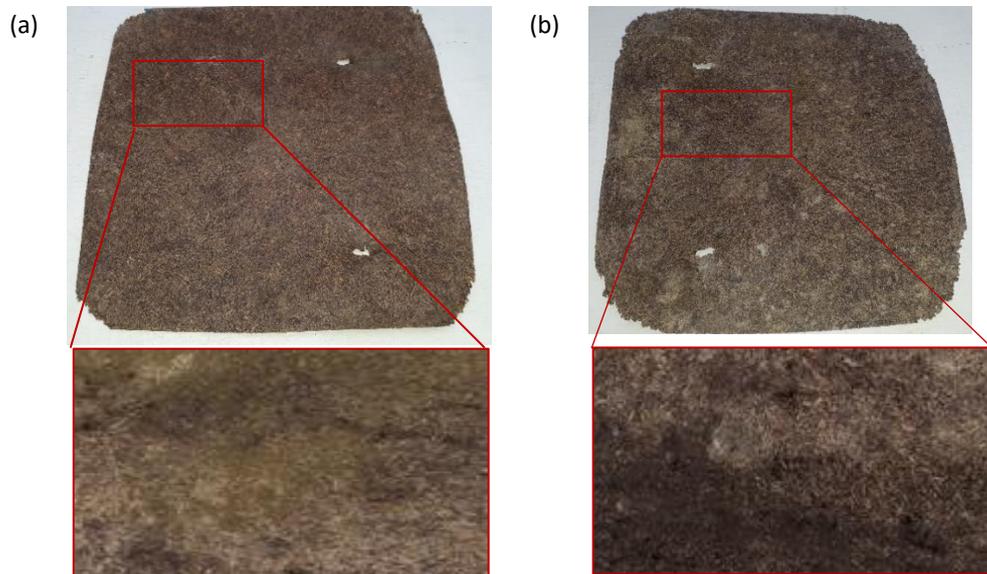


Figura 8.1. Aspecto macroscópico después del ensayo de envejecimiento en ASP (a) A18 y (b) V4. Zonas remarcadas con líneas rojas son ejemplos de biodeterioro fúngico.

Esta diversidad de ambientes muestra la gran adaptación y ubicuidad de *Rhizophydium* spp. De la revisión bibliográfica realizada, es la primera vez que se reporta hongos *Rhizophydium* spp. en fibras de raquis de palma africana. Curiosamente, ni el género *Fusarium* ni el *Rhizophydium* aislados en las fibras de raquis son considerados como los hongos más dominantes en la degradación de fibras de raquis. Adicionalmente, se conoce que, de toda la diversidad microbiana de fibras de raquis, los géneros *Lichtheimia* spp. y *Neurospora* spp. son productores de varias enzimas lignocelulolíticas [144]. Otro género fúngico común asociado con la contaminación y la alta actividad enzimática son los *Aspergillus* spp. mismos que producen un amplio espectro de enzimas capaces de degradar completamente los polisacáridos. Cuatro clases de enzimas son las principales responsables de la biodegradación de la celulosa, ellas son: endoglucanasas, celobiohidrolasas, β -glucosidasas y exoglucanasas. Además, las endoglucanasas y las β -glucosidasas también son capaces de degradar la cadena principal del xiloglucano. Todas estas enzimas celulolíticas tienen un mecanismo de retención y se ha demostrado que *Aspergillus* spp. puede producirlas utilizando como fuentes de carbono la celulosa, soforosa, celobiosa, glucosa y xilosa. No obstante, la celulosa es la fuente de carbono más abundante y la más utilizable por hongos filamentosos del género *Aspergillus* spp. cuyas enzimas antes mencionadas pueden hidrolizar completamente la celulosa [145], [146]. Además de la producción de glucanasas, se ha encontrado que cuando *Aspergillus* spp. emplea como sustrato a las fibras de raquis de palma africana también puede producir xilanasas y otras enzimas hidrolizantes de cadena lateral entre las que se encuentran las arabinofuranosidasas, acetil xilano esterasa, feruloil esterasas [147].

Al considerar los materiales compuestos, cabe mencionar que una vez finalizado el tiempo de exposición se realizó el estudio de identificación microbiológica en colonias aisladas a todos los composites provenientes de los cuatro ensayos de envejecimiento acelerado. Como resultado de este análisis, se confirmó la presencia de cepas fúngicas únicamente en las formulaciones A18 y V4 sometidas a ASP. El comportamiento observado se debe a que la atmósfera salina permanente constituyó un ambiente propicio para la colonización de microorganismos [148], [149]; específicamente, la naturaleza hidrofílica de las fibras de raquis incrementó la absorción de la humedad ocasionando que microorganismos se adhieran a su superficie y utilicen al material como fuente de alimento para el crecimiento [150], [151].

Las características macroscópicas como color, textura y diámetro de las colonias identificadas en estos materiales concuerdan con el desarrollo de colonias del género *Aspergillus* spp., las cuales primero se desarrollan como colonias blanquecinas y a partir de los siete días de incubación se tornan en colores amarillentas o café con aspecto granuloso [152], [153]. A nivel microscópico se confirmó las características elementales del género *Aspergillus* spp., debido a que presenta un pie basal no septado unido a un conidióforo largo que termina en una vesícula que lleva los conidios producidos por las fiálidas [154], [155]. Las particularidades de la identificación microbiológica se muestran en la Figura 8.2.

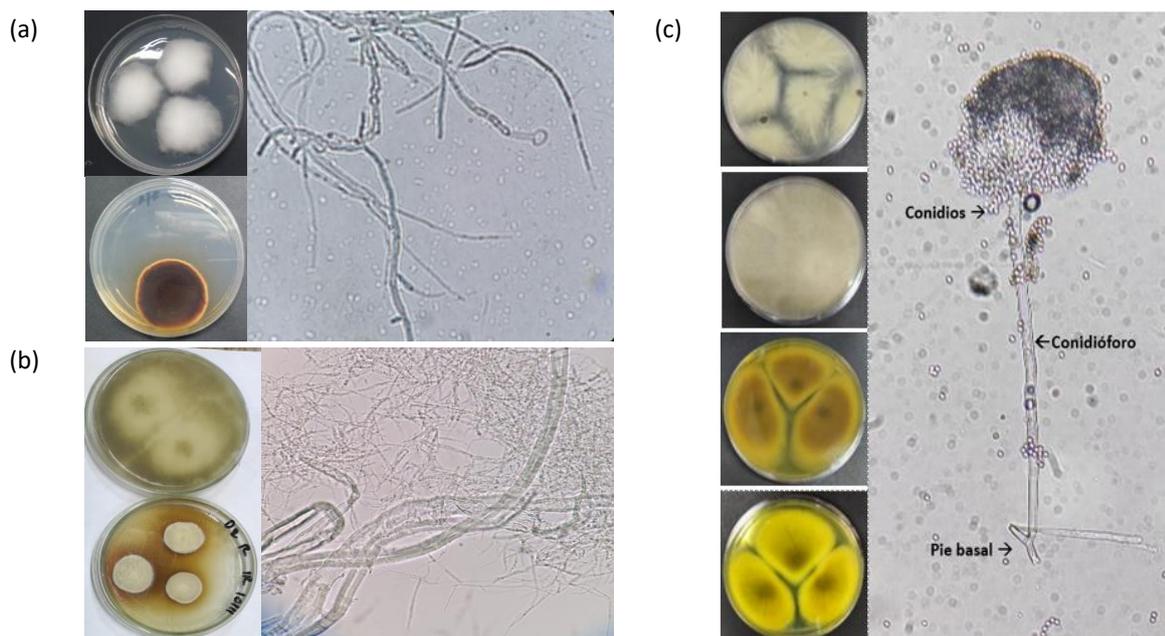


Figura 8.2. Identificación macroscópica y microscópica de colonias aisladas en composites de matrices acrílicas (A18) y vinil-acrílicas (V4) sometidos a ASP: (a) *Fusarium* spp., (b) *Rhizophydium* spp., y (c) *Aspergillus* spp.

Entre los microorganismos más comunes se encuentran los hongos y esporas fúngicas que están presentes a diario en todos los ambientes sin importar la locación ni la estación [156], [157]. Este tipo de microorganismos son sumamente diversos y presentan concentraciones más altas en lugares húmedos donde los hongos proliferan más rápido a temperaturas cálidas, siendo los ambientes salinos los predilectos para su crecimiento [148], [158]. La contaminación fúngica por *Aspergillus* spp. es un problema mundial debido a la gran variedad de especies que pertenecen a este género. En total se han reportado más de 250 especies,

entre las que destacan aquellas con potencial de degradar sustratos orgánicos, particularmente de origen vegetal [159]–[161].

La carencia de colonias fúngicas en los composites sometidos a ASC, UVC y la combinación de ASC + UVC se fundamenta en que las condiciones de la radiación UV restringen las actividades metabólicas de la mayoría de los hongos y otros microorganismos saprofitos. En tanto que para el caso del ensayo de ASC y ASC + UVC, si bien la presencia de niebla salina favorece el crecimiento fúngico, el combinarlo en ciclos supuso condiciones no propicias para la proliferación de hongos. Por otra parte, la ausencia fúngica en los composites de matriz de PEADr e híbrida está relacionada con la naturaleza de las matrices empleadas. Es conocido que, en el polietileno de alta densidad las cadenas poliméricas tienen bajo grado de ramificación (entre 4 y 10 por cada 1000 átomos de carbono). Esta disposición permite estructuras simétricas y un empaquetamiento regular de las cadenas, que a la vez generan zonas de elevada cristalinidad. Las fases cristalinas son consideradas como “zonas impermeables”, por lo que la difusión puede ocurrir a través de las fases amorfas o imperfecciones. Adicionalmente, su naturaleza no polar permite que tenga poca afinidad por el agua y consecuentemente ejerza un efecto de barrera entre el ambiente exterior y las fibras de raquis de palma. Es así que, la velocidad de difusión de las moléculas de agua a través de matrices de PEADr e híbrida es menor en comparación con las matrices acrílica y vinil-acrílica cuyos niveles de cristalinidad disminuyen significativamente debido a las ramificaciones presentes en sus cadenas poliméricas [162]. No obstante, es posible que al incrementar el tiempo de exposición (por sobre las dos semanas) la transferencia de masa del agua y demás agentes de las atmósferas ingresen hasta las fibras y por consiguiente se inicie procesos de biodeterioro también en los composites con PEADr e híbrida.

Adicionalmente, cabe señalar que, aunque la mayor fuerza biológica en la degradación de las fibras de raquis procede de la actividad fúngica, también debe tenerse en cuenta la diversidad de procariotas y sus actividades enzimáticas con potencial para generar biodeterioro en los composites; no obstante, el estudio riguroso de estos aspectos microbiológicos escapa a los alcances de la presente investigación. Conforme se ha reportado en la bibliografía especializada los agentes ambientales provocan diferentes cambios en la microestructura y propiedades de los materiales. La absorción de agua se atribuye también a la naturaleza hidrofílica de las fibras de raquis, las cuales presentan radicales hidroxilos que absorben la humedad del agua mediante la formación de enlaces puente hidrógeno. Como resultado, las fibras se vuelven más flexibles por el efecto de plastificación, lo que genera cambios en el comportamiento en servicio del material [150], [151], [163]. Desde la perspectiva del comportamiento mecánico, los cuatro ensayos de envejecimiento aplicados provocaron similares patrones de deterioro. Sin embargo, estos cambios fueron más severos para el caso del composite con matriz acrílica y vinil-acrílica, conforme se aprecia en la Figura 8.3. Las grietas y fallas que se observan en las superficies de los composites A18 y V4 pudieron ser también influenciados por la actividad microbiológica. Por otra parte, las superficies de los materiales P38 y H2 también presentaron ciertas heterogeneidades; sin embargo, debido a

que en los ensayos microbiológicos no se identificaron microorganismos fúngicos, los defectos identificados en estas formulaciones no pueden ser asociados a la actividad microbiana.

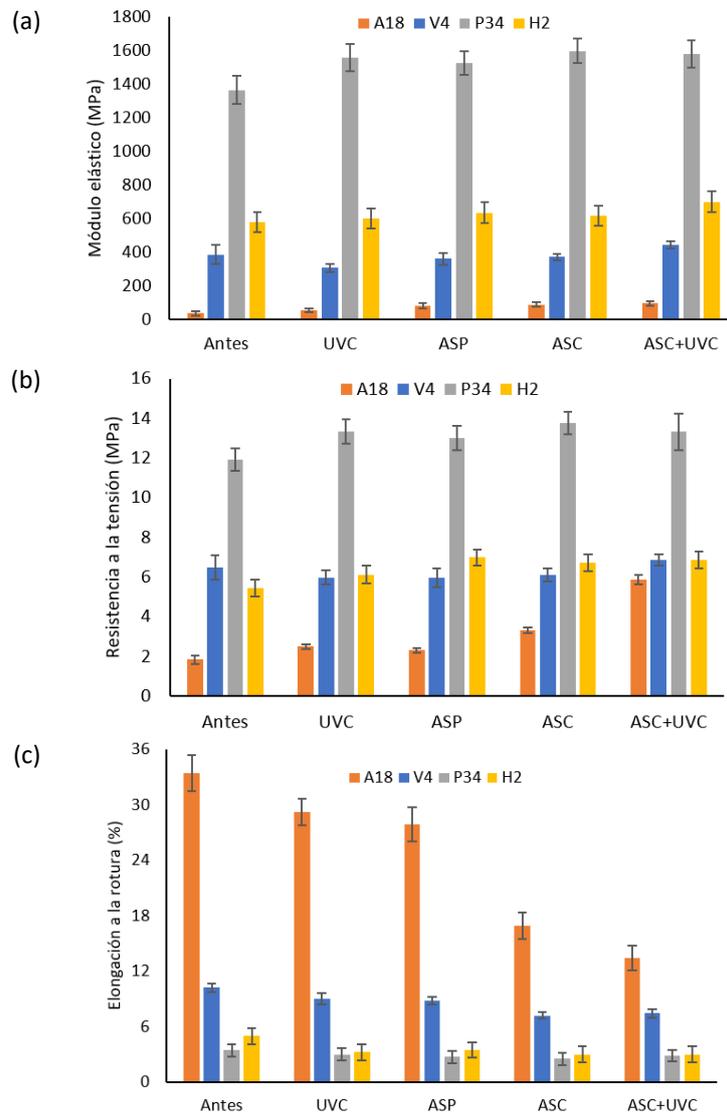


Figura 8.3. Comportamiento mecánico de los composites elaborados con diferentes matrices bajo ensayos de envejecimiento acelerado (a) Módulo elástico, (b) Resistencia a la tensión y (c) Elongación a la rotura.

La porosidad de la superficie se ve incrementada debido a la disociación de las sales de cloruro de sodio y sulfato de amonio; estos iones pueden propagarse dentro de la estructura del composite y consecutivamente favorecer los daños locales, especialmente en las áreas intersticiales. Este fenómeno estimula la difusión osmótica del agua en la interfaz fibra-matriz, lo que acelera aún más la absorción de humedad y la pérdida de propiedades [163], [164].

La humedad debilita significativamente la adhesión de la fibra a la matriz, esto ocurre debido a que las fibras de raquis se hinchan dentro de la matriz; posteriormente, se producen cambios dimensionales internos que a su vez dan lugar a diversos campos tensionales [165], [166]. La formación de grietas se produce como resultado de la degradación de las fibras así como también por reacciones hidrolíticas [167]. Debido a que la longitud de los refuerzos no

corresponde a un valor único de longitud de fibra, sino a una distribución de longitudes, la absorción de agua y formación de grietas es heterogénea a lo largo de la superficie del composite. Tomando en cuenta que las fibras son susceptibles a la absorción de agua, se esperaba que los cambios microestructurales de los composites sometidos a atmósfera salina sean más drásticos que aquellos producidos por la atmósfera de UV. Las características morfológicas descritas se presentan en la Figura 8.4.

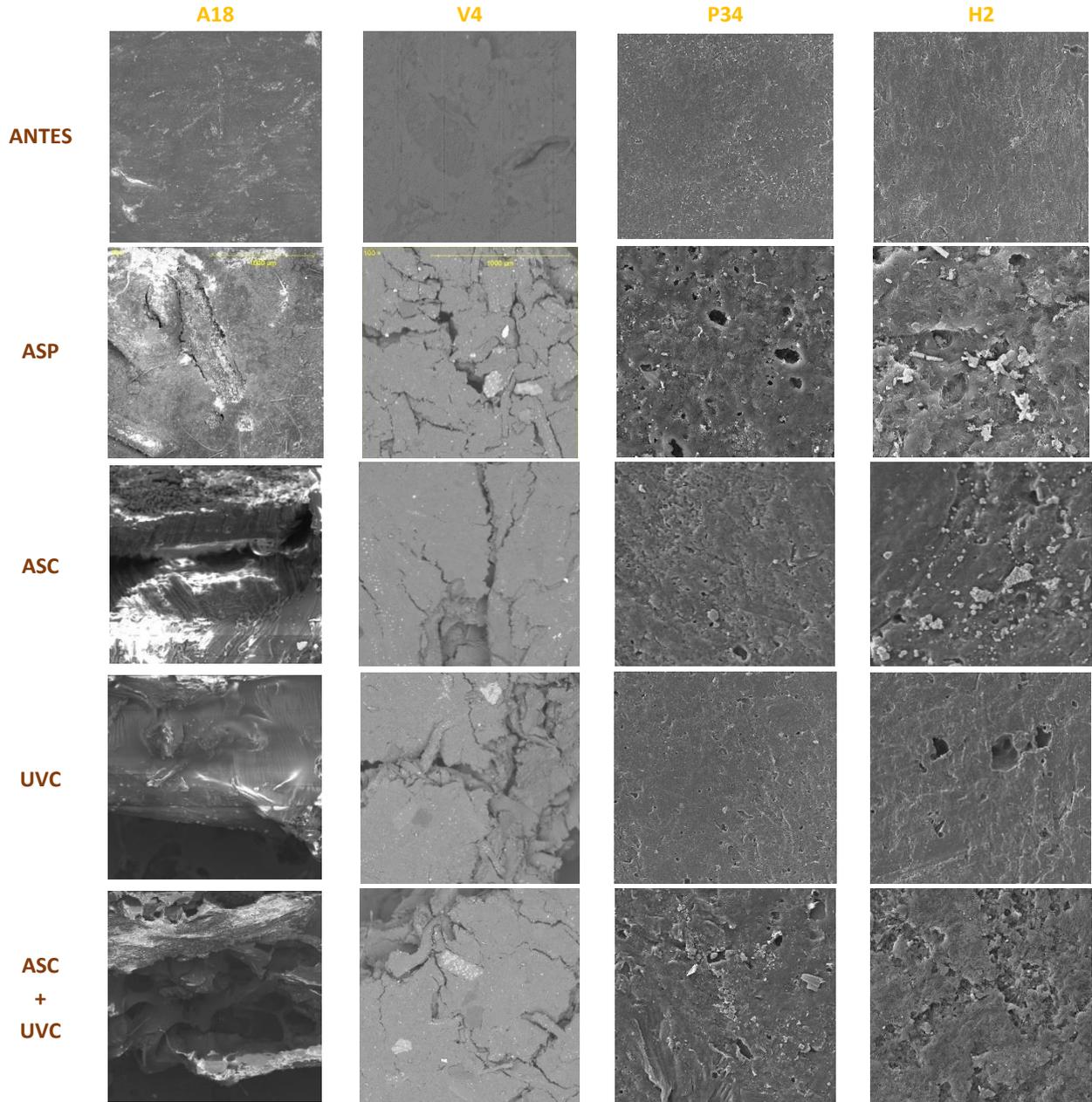


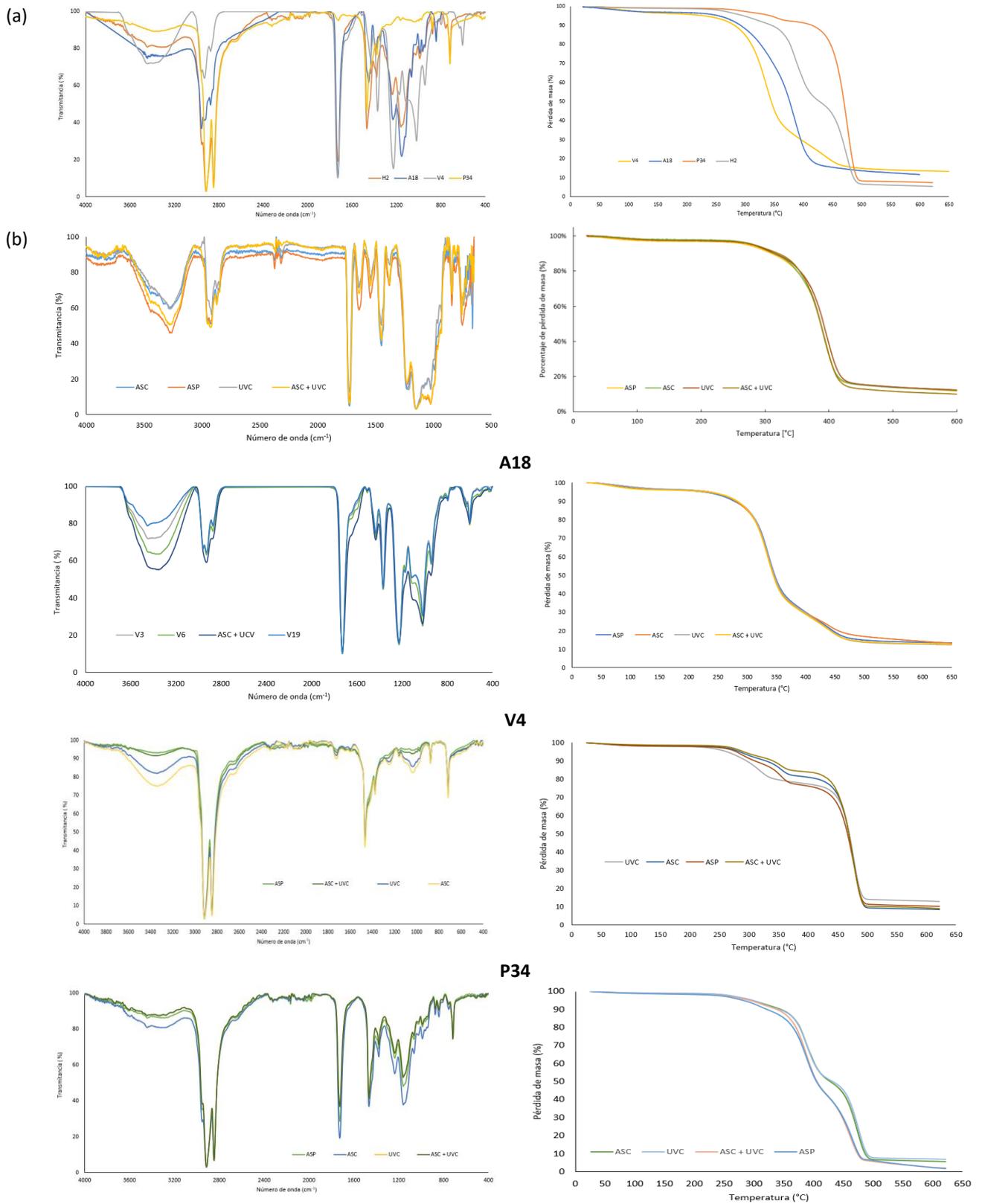
Figura 8.4. Micrografía de composites antes y después del ensayo de envejecimiento

La Figura 8.5 muestra los resultados espectrofotométricos y termogravimétricos de los composites posterior al ensayo de envejecimiento. Los cambios encontrados se atribuyen a la alteración de los enlaces químicos en la estructura molecular de compuestos como la lignina, ceras y extractivos, que conducen a su degradación térmica [168], [169]. En particular, la lignina puede perder el grupo C=C ligado al esqueleto aromático de su estructura cuando

se expone a elevadas temperaturas, lo cual es un indicador de la formación de entrecruzamientos entre las unidades aromáticas. Una evidencia de ello son los cambios de intensidad en las bandas de la región entre 1600 cm^{-1} y 1630 cm^{-1} [168].

Una vez que los microorganismos se han adherido, se inicia el biodeterioro al consumir las fuentes de carbono disponibles. Se ha reportado que la degradación del glicopolímero basado en acrilato de hidroxipropilo se inicia con el consumo del oligómero de azúcar seguido de la cadena del polímero, lo cual se describe con la presencia del grupo C=O a 1730 cm^{-1} [170]. El patrón descrito anteriormente concuerda con los resultados de este estudio, a través de la presencia de la banda de vibración correspondiente al grupo estérico C=O alrededor de 1730 cm^{-1} . Sobre la base de la caracterización infrarroja, los resultados obtenidos sugieren que el mecanismo de degradación se produjo inicialmente con la destrucción de los enlaces glucosídicos y posteriormente con la degradación de la cadena polimérica acrílica. Este posible mecanismo de degradación concuerda a su vez con la degradación fúngica por miembros del género *Aspergillus* spp., los cuales pueden producir una gran variedad de enzimas como glucanasas que hidrolizan los enlaces β -1,4-glucosídicos de la celulosa [145]–[147]. En general, los resultados obtenidos permiten inferir que el biodeterioro de la superficie del composite se relaciona directamente con el aumento de la humedad, ocasionando el decaimiento del porcentaje de transmitancia en el rango de 3500 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} . Este incremento se debe al agua absorbida en los composites tras la exposición a las condiciones de humedad en el ensayo de envejecimiento acelerado [171]–[173]. En este sentido, se ha reportado que el desplazamiento de la banda de vibración del grupo O–H se asocia al ataque de microorganismos en un glicopolímero. Dicho movimiento de banda indica que las moléculas del interior de la matriz polimérica se desplazan a mayores distancias debido al ataque microbiano [170]. No obstante, este biodeterioro fúngico no es significativamente perceptible para los composites de matriz de PEADr e híbrida, debido a que la permeabilidad al agua del polietileno es menor que la de las matrices acrílica y vinil-acrílica.

Desde la perspectiva térmica, no se observan diferencias relevantes después del ensayo de envejecimiento acelerado. Los patrones de degradación observados en los resultados espectrofotométricos no resultan evidentes en el comportamiento térmico de los materiales; esto se debe a que la absorción de humedad y el biodeterioro se produjeron principalmente a nivel superficial. Es importante remarcar que el tiempo y los tipos de envejecimiento acelerado generaron cierta variación en la degradación térmica en los composites que incorporan PEADr, probablemente debido a la marcada diferencia en la polaridad de las fases dispersa y continua. Si bien el deterioro fúngico no es significativamente perceptible en los composites que incorporan PEADr, la formación de grietas si genera mayor afectación al volumen del material, lo cual se refleja en ciertas variaciones en las fases de degradación térmica. Es decir, la absorción de agua de las fibras y formación de grietas superficiales probablemente facilitó el desanclaje de la interfase y consecuentemente mayor nivel de deterioro térmico en todo el volumen del material.



H2

Figura 8.5. Comportamiento espectrofotométrico (izquierda) y termogravimétrico (derecha) de materiales compuestos: (a) antes de ensayos de envejecimiento acelerado y (b) después de ensayos de envejecimiento acelerado.

8.2 Caracterización complementaria de materiales compuestos desarrollados

8.2.1 Absorción de agua

La naturaleza higroscópica de las fibras de raquis hace que se faciliten los fenómenos de transferencia de agua dentro de los composites. Las moléculas de agua se difunden a través de la matriz polimérica y una vez en contacto con los refuerzos se forman enlaces puente hidrógeno entre el agua y los grupos hidroxilo de las fibras. Este mecanismo de transporte se potencia con la distribución de longitudes de fibras a partir las cuales se elaboraron los composites. De igual manera, la presencia de microcavidades superficiales, así como los haces de fibrillas ubicadas al interior de la fibra facilitan el transporte de agua tanto en el sentido radial como axial del refuerzo. La Figura 8.6, detalla los resultados de la absorción de agua de los composites estudiados.

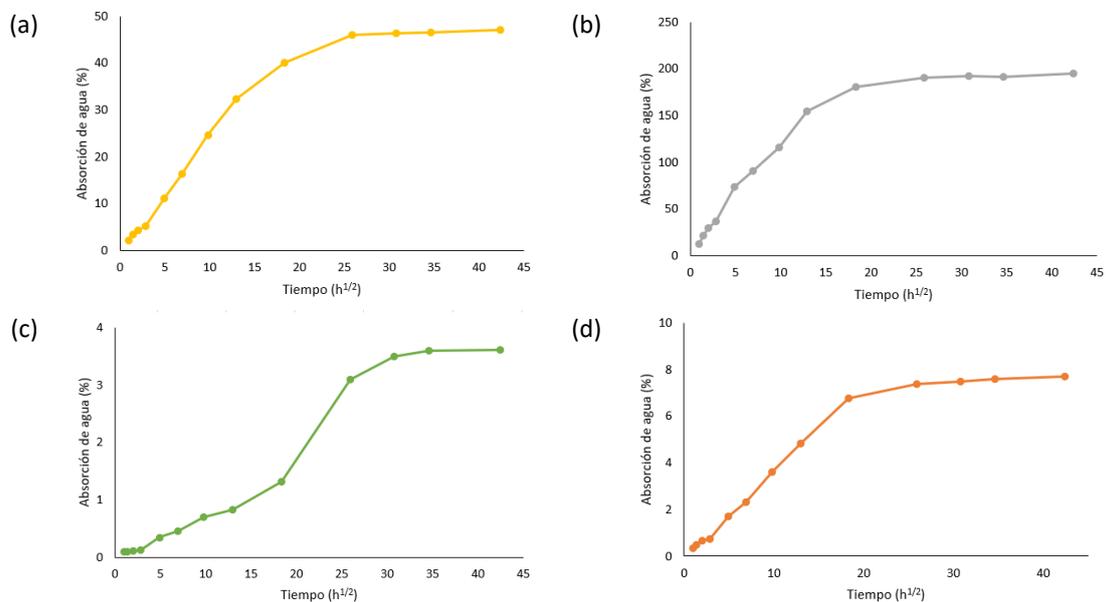


Figura 8.6. Capacidad de absorción de agua de composites (a) A18, (b) V4, (c) P34 y (d) H2

Desde la perspectiva de las matrices, los resultados muestran diferencias sustanciales en las capacidades de absorción. Los composites de matriz vinil-acrítica y acrílica mostraron estabilidad de absorción en valores muy elevados. La microestructura de los polímeros de naturaleza vinil-acrítica favorecen el transporte de agua gracias a los intersticios formados entre las cadenas poliméricas. Este comportamiento es menos drástico para los polímeros acrílicos. Por el contrario, las matrices que incorporan polietileno de alta densidad presentaron bajos niveles de absorción comparado con los de naturaleza acrílica y vinil-acrítica. Este desempeño se debe a que la naturaleza no polar del polietileno dificulta la absorción de moléculas de agua. Por otra parte, el polietileno de alta densidad tiene grado de ramificación bajo, lo que resulta en elevada cristalinidad y por tanto reducida distancia entre macromoléculas. Es decir, es un material de alta barrera al agua. Al comparar el polietileno

virgen y reciclado, este último tiene mayor tendencia a la absorción de agua. Esto se debe a que el polietileno reciclado se encuentra degradado debido a factores ambientales durante el servicio previo y reprocesamientos. Esto hace que se presente fundamentalmente la escisión de las cadenas y por tanto más zonas por donde puede atravesar el agua.

La microestructura de los polímeros empleados como matriz probablemente generaron un efecto tipo barrera hacia el agua, es por esto que los tiempos para alcanzar el equilibrio fueron relativamente extendidos. Esta particularidad es una característica de modelos de absorción no lineales [174], [175]. La Tabla 8.2 presenta los parámetros de transferencia de masa calculados a partir de los datos experimentales. Los valores del exponente n , menores a 1, muestran que efectivamente se produjo la difusión a través de un modelo no lineal.

Tabla 8.2. Parámetros de transferencia de masa de composites sometidos a ensayos de absorción de agua

Composite	Constantes modelo de difusión no lineal			Coeficientes de transporte		
	k	n	R^2	$D \times 10^{-9}$ (m ² /min)	S (g/g)	$P \times 10^{-9}$ (m ² /min)
A18	0,0791	0,5196	0,9947	2,3687	1,2747	3,0182
V4	0,1175	0,5405	0,9934	6,8833	2,1000	14,455
P34	0,0034	0,4348	0,9902	1,6309	1,0336	1,6846
H2	0,0115	0,5276	0,9914	1,7934	1,0739	1,9260

Los resultados referentes a los coeficientes de transporte concuerdan con el comportamiento de los composites presentados en la Figura 8.6. El coeficiente de difusión es mayor para el caso del composite de matriz vinil-acrílica y disminuye en más de la mitad para el de matriz acrílica.

8.2.2 Conductividad eléctrica

La Tabla 8.3, muestra los resultados obtenidos de los ensayos de conductividad eléctrica, llevados a cabo a las formulaciones de los materiales compuestos desarrollados. Se observa que si bien el composite de matriz vinil-acrílica es el que presenta mayor capacidad de conducir la electricidad, dicho valor es relativo; ya que todos los materiales exhiben valores muy bajos (en el orden de magnitud de -16) debido fundamentalmente a la naturaleza química de sus materias primas respecto a la capacidad para conducir la electricidad.

Tabla 8.3. Resultados de conductividad eléctrica de composites en diferentes matrices

Composite	Conductividad eléctrica (S/cm) $\times 10^{-16}$
A18	1,54 \pm 0,11
V4	1359,98 \pm 4,00
P34	8,45 \pm 0,41
H2	1,23 \pm 0,02

La conductividad eléctrica depende del número de electrones disponibles para la conducción; sin embargo, no todos los electrones tienen la misma capacidad de acelerarse con la presencia de un campo eléctrico, por lo cual las propiedades eléctricas son consecuencia directa de la estructura de bandas de energía del material, es decir tanto de la banda de

diamante. La segunda componente tiene relación con los niveles de energía de *gap* descritos anteriormente; por lo que, de la misma forma en que los electrones pueden transportar carga eléctrica, también pueden trasladar energía térmica, desde una región de alta temperatura a otra de baja. Para el caso de los materiales con niveles de ordenamiento menores, la contribución de la componente reticular es marcadamente menor que la del transporte por electrones, en estos casos los materiales con baja conductividad eléctrica también presentan limitada capacidad de conducción térmica [178]. Es importante señalar que, en los polímeros semicristalinos –como el polietileno–, las zonas amorfas impiden la propagación de las ondas reticulares de vibración inducidas por el movimiento de las zonas cristalinas.

Tabla 8.4. Resultados de conductividad térmica de composites en diferentes matrices

Composite	Conductividad térmica (mW/m °C)
A18	362,1 ± 13,5
V4	341,9 ± 17,1
P34	439,7 ± 7,1
H2	349,3 ± 9,7

Los valores de conductividad obtenidos no varían considerablemente entre los composites con las cuatro matrices empleadas. Esto se debe a que todas las matrices presentan características similares respecto a la disponibilidad de electrones libres para la conducción. Comparativamente, los resultados obtenidos sitúan a los composites en la categoría de aislantes conjuntamente con otros materiales que exhiben conductividades térmicas bajas como la madera (roble) 0,17 W/m °C, ladrillo 0,72 W/m °C y vidrio 0,78 W/m °C [178].

8.3 Conclusiones sobre envejecimiento acelerado y caracterización complementaria

El desempeño de los materiales compuestos bajo condiciones de envejecimiento acelerado mostró ciertas diferencias entre los ensayos efectuados. De manera exclusiva, se encontró que las condiciones de ASP propiciaron la colonización microbiana de especies *Fusarium* spp., *Rhizophyidium* spp. y *Aspergillus* spp. Desde la perspectiva de las características mecánicas, térmicas y espectrofotométricas, todos los composites presentaron tendencias de comportamiento relativamente similares bajo la influencia de los cuatro ensayos de envejecimiento.

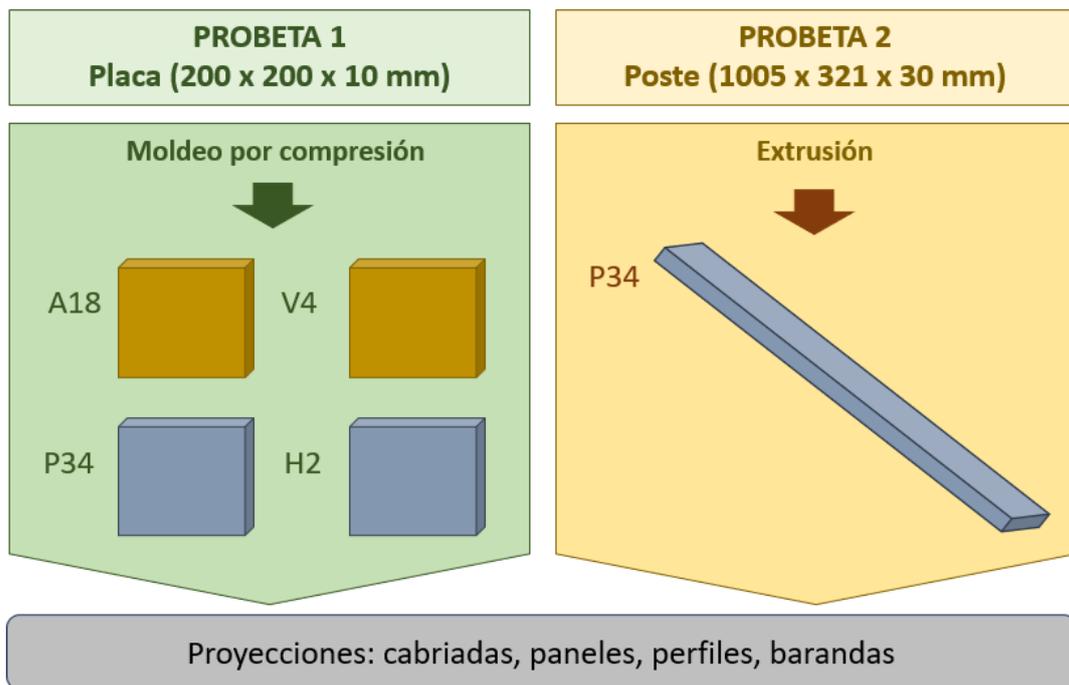
Dentro de la caracterización complementaria, se encontraron cambios significativos en la capacidad de absorción de agua bajo inmersión. Para este último caso, los composites de matriz vinil-acrílica exhibieron las tasas más elevadas de absorción de agua e hinchamiento. Debido a la naturaleza de las materias primas empleadas en la presente investigación, los composites presentaron tasas bajas de conductividad eléctrica y térmica, por cuanto los materiales obtenidos son considerados como aislantes.

Capítulo 9. Proyecciones para el diseño de elementos constructivos

Resumen

En virtud de la amplia potencialidad del sector de la construcción para incorporar materiales elaborados con residuos urbanos e industriales –como los desarrollados en la presente investigación– se buscó criterios preliminares que condujeran el diseño de elementos constructivos. A partir de las formulaciones A18, V4, P34 y H2, se elaboraron probetas tipo placa de dimensiones 200 x 200 x 10 mm. Con el objetivo de disponer de información adicional se evaluó el comportamiento de la formulación P34 en una línea de extrusión a escala industrial. A partir de este proceso se obtuvieron probetas tipo poste de sección rectangular de dimensiones 1005 x 321 x 30 mm. Sobre la base de las características de las probetas se proyectaron diferentes componentes constructivos como paneles, perfiles, barandas y cabriadas.

Resumen gráfico



Los resultados y discusión respecto a las relaciones entre microestructura, propiedades, métodos de conversión y comportamiento bajo condiciones controladas, permitieron disponer de información relevante con miras a indagar potenciales ámbitos de aplicabilidad. Como consecuencia de lo estudiado, los materiales compuestos –como tales– presentan características para ser empleados en diferentes aplicaciones, cuyos requerimientos se ajusten a las propiedades fisicoquímicas obtenidas. En concordancia con el alcance de la investigación doctoral se buscó proyectar, bajo consideraciones teóricas, a los materiales estudiados dentro del ámbito de aplicaciones constructivas.

9.1 Criterios para el diseño de elementos constructivos basados en los materiales compuestos desarrollados

Durante las últimas décadas se ha incrementado el requerimiento de edificaciones sostenibles, económicas y que incorporen configuraciones variables, sin perder la rigurosidad en las condiciones de habitabilidad. La arquitectura modular permite, precisamente, generar no sólo versatilidad sino también rapidez en la técnica constructiva. Este enfoque implica la elaboración de componentes prefabricados, mismos que son ensamblados de manera preliminar al montaje final.

El enfoque sostenible en la construcción de edificaciones exige una mirada integral a todas las etapas necesarias para erigir una infraestructura. A nivel internacional existen diversas iniciativas encaminadas a satisfacer las necesidades constructivas de las sociedades actuales sin comprometer aquellas que podrían tener las del futuro. En este sentido, se han definido diferentes criterios enmarcados en sistemas de certificación ambiental; los más importantes se detallan a continuación [179]:

- LEED®: estándar internacional desarrollado por *US Green Building Council* (Estados Unidos); fomenta la sostenibilidad sobre la base de cinco ejes: localización, calidad de ambiente interior, gestión eficiente de agua, optimización del uso de energía y uso de materiales.
- BREEAM®: estándar internacional desarrollado por *Building Research Establishment* (Reino Unido) basado en nueve categorías: agua, energía, salud y bienestar, uso del suelo y ecología, contaminación, residuos, transporte, gestión y materiales.
- VERDE®: metodología para la evaluación y certificación propuesto por la Asociación GBC España con criterios de bio-arquitectura enfocados en los siguientes aspectos: espacio interior, energía y atmósfera, calidad del servicio, emplazamiento, impacto socioeconómico y recursos naturales.

Un aspecto común en todos estos enfoques es la optimización de materiales, en términos del uso responsable de recursos. La arquitectura tradicional y en particular la modular tiene amplia potencialidad para incorporar elementos constructivos elaborados a partir de materias primas sustentables y con baja huella de carbono. Dentro de este contexto destaca, por su trayectoria y actual importancia, la fabricación de componentes a partir de residuos

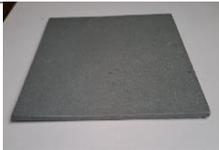
urbanos e industriales. La incorporación de criterios deconstructivos (montaje, desmontaje y posterior reciclaje) es sin duda un aspecto de interés con el objetivo de disponer de sistemas constructivos sostenibles.

Desde este enfoque, se proyectó el uso de las formulaciones A18, V4, P34 y H2 como materia prima en la fabricación de elementos constructivos. Para el efecto se elaboraron dos probetas, cuyos resultados constituyeron información de partida para la proyección teórica de diferentes elementos constructivos.

- **Probeta 1: placa cuadrada**

Se fabricó, bajo las condiciones descritas en el capítulo 7 (secciones: 7.1.2, 7.2.2, y 7.3.1) placas con dimensiones 200 x 200 x 100 mm, para cada una de las cuatro formulaciones. Conforme se aprecia en la Tabla 9.1 las placas exhibieron apariencia y sección transversal relativamente homogéneas.

Tabla 9.1. Probeta tipo placa cuadrada y sus características

Formulación	Apariencia general	Sección transversal	Condiciones de procesamiento	Densidad (Kg/m ³)
A18			Temperatura de compresión: 160 °C; Contenido de fibra: 42 %; Malla N° 20	1111
V4			Temperatura de compresión: 75 °C; Contenido de fibra: 35 %; Malla N° 40	1104
P34			Fibra lavada; Temperatura de compresión: 190 °C; Contenido de fibra: 10 %; Malla N° 40	977
H2			Temperatura de compresión: 190 °C; Contenido de fibra: 10 %; Malla N° 20	937

A partir de la información de la tabla anterior, se considera que las placas obtenidas tienen potencialidad para la fabricación de paneles y paneles tipo sándwich. Dependiendo de las aplicaciones se puede emplear capas protectoras (revestimientos) como plásticos, papel impregnado en resinas sintéticas, pintura, tintes, chapas metálicas, entre otros. Para casos con fines decorativos, los tableros pueden ser rechapados en la cara vista con madera y en la no vista con madera de menor calidad para equilibrar el tablero [180].

Tal cual ha sido obtenida la probeta 1, resulta evidente su limitación para ser empleada en la fabricación de elementos constructivos estructurales (componentes de cimentación,

forjados, losas, pilares, entre otros). Los materiales destinados para este fin deben resistir elevadas cargas que actúan sobre la construcción (tanto las externas como las que se generan por su propio peso), así como también experimentar excelente resistencia a los agentes exteriores como humedad, salinidad, microorganismos, etc. No obstante, la resistencia de los materiales también puede ser incrementada por medio de arreglos estructurales; es decir, la forma de ensamblaje entre placas y elementos que pueden ser incorporados entre ellas (por ejemplo, perfiles de onda o canales). Esta disposición permitiría incrementar la resistencia mecánica a flexión y compresión. Si adicionalmente se aplican revestimientos protectores, el sistema final probablemente tendría características para ser empleado como elemento estructural. La Figura 9.1 presenta ejemplos de los esquemas constructivos indicados.

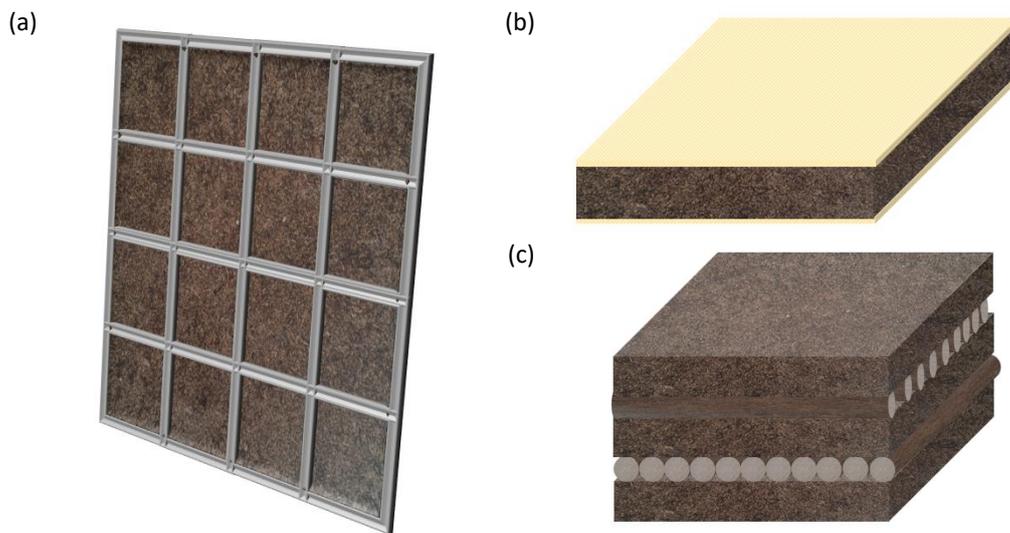


Figura 9.1. Esquema de potenciales aplicaciones de las probetas tipo placa cuadrada para (a) panel de pared, (b) placa con melamínico protector y (c) sistema de placas y refuerzo para elemento estructural

- **Probeta 2: poste de sección rectangular**

En este caso, se buscó evaluar el comportamiento de los materiales en un proceso de producción industrial. Para ello se gestionó el acceso a la planta procesadora de plástico reciclado (principalmente agrolásticos de polietileno de alta densidad y polipropileno) perteneciente al Grupo AgroUniversal, cuyas instalaciones están ubicadas en la ciudad de Atuntaqui (0°19'57"N 78°12'49"O), Provincia de Imbabura. Esa empresa elabora vigas, postes y otros elementos de apoyo para el cultivo de flores, banano, pitajaya, tomate, entre otros. Una vez conocidas las características técnicas de la cadena productiva, se seleccionó al composite de matriz de PEADr (formulación P34) para ser procesado. La selección de este material obedeció a sus condiciones idóneas para adecuarse a la línea de extrusión de la planta. Conforme se aprecia en la Figura 9.2 (a, b), se alimentó la formulación P34 en forma de granza a una extrusora monohusillo que operó con el siguiente perfil de temperatura: zona de alimentación 235 °C, zona de mezclado: 240 °C, 240 °C, 250 °C, zona de dosificación: 240 °C, 250 °C.

La relación longitud/diámetro del extrusor, velocidad de husillo y demás información técnica corresponden a datos de producción que maneja la empresa de manera reservada. Posteriormente, se rellenaron los moldes metálicos acoplados a la salida del extrusor, conforme se observa en la Figura 9.2 (c, d); y una vez llenos se condujo a un sistema de enfriamiento (piscina con agua potable a temperatura ambiente). Posterior al desmoldado de las probetas se procedió a retirar las rebabas generadas durante el procesamiento por medio de una máquina de corte con sierra de cinta vertical. De esta manera, se obtuvieron cuatro probetas tipo poste de sección transversal rectangular con las características detalladas en la Tabla 9.2.

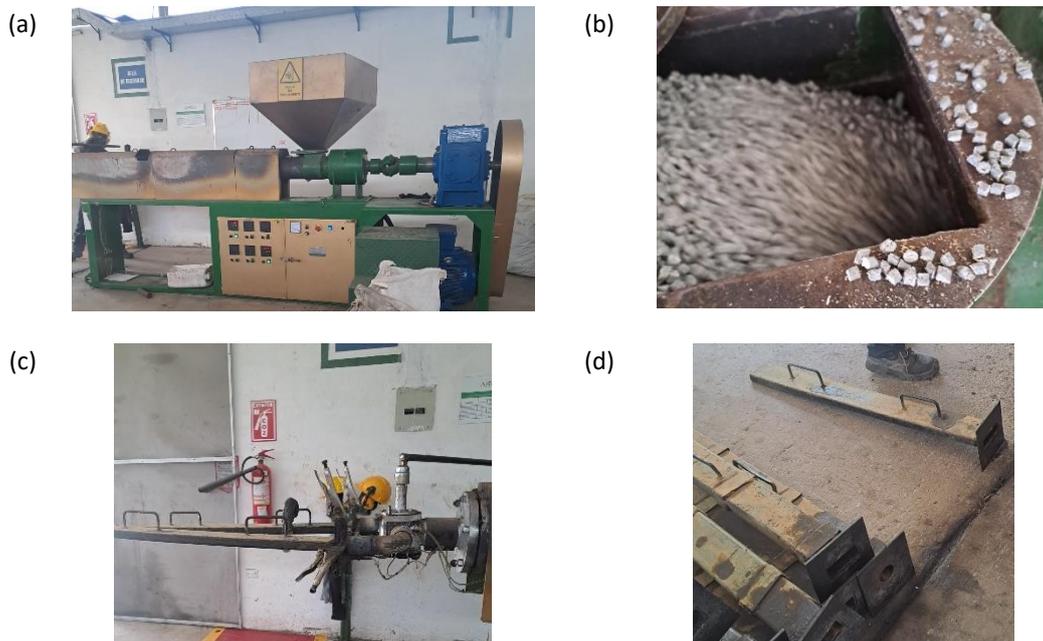


Figura 9.2. Proceso industrial de elaboración de vigas (a) extrusora monohusillo, (b) zona de alimentación al equipo, (c) sistema de llenado de moldes, y (d) moldes

En la Figura 9.3, se aprecia las cavidades huecas que presentaron las probetas; estas deficiencias corresponden a limitaciones en el llenado del molde. Si bien no se trata de un proceso de inyección, el diseño de llenado de los moldes (con extremo abierto) no permitió disponer de una presión adecuada y consecuentemente el material no alcanzó a llenar el 100 % del volumen de la pieza. Estas fallas podrían suplirse a futuro mediante la optimización del perfil de temperatura, variación de la velocidad de husillo y posiblemente con la incorporación de un sistema de compuerta en el extremo del molde. Bajo las condiciones descritas y con la máquina operando en estado estacionario, las pérdidas de material alcanzaron en promedio $4,0 \pm 0,6$ %.

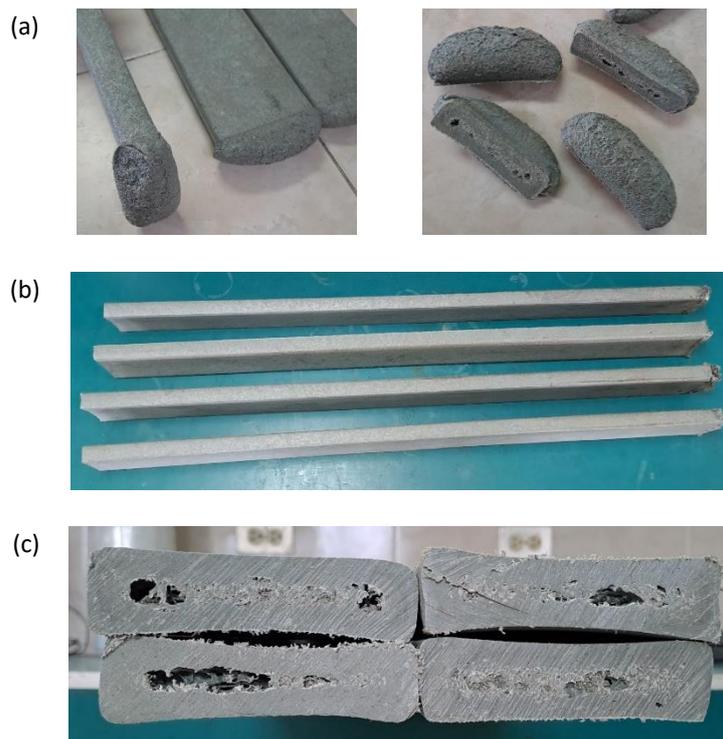


Figura 9.3. (a) Probeta obtenida del proceso industrial de extrusión con rebabas, (b) Probeta posterior al corte de rebabas, y (c) vista transversal de las cuatro probetas

Tabla 9.2. Datos de probeta obtenida de la línea de extrusión

Probeta	Dimensiones (mm)			Peso* (g)			Densidad (Kg/m ³)
	Largo	Ancho	Espesor	Bruto	Neto	Rebaba	
1	1005	100	30	2221,17	2122,02	99,15	704
2	1008	98	29	2219,97	2160,00	59,97	754
3	1001	101	30	2237,83	2148,53	89,30	708
4	1004	103	31	2243,20	2155,64	87,56	672
Promedio	1005	321	30	2230,54	2146,55	84,00	709

*Peso bruto= peso del producto tal como sale del extrusor, peso neto = peso del producto sin rebabas

Para el caso de la probeta 2, existe la potencialidad para la fabricación de los siguientes elementos constructivos: cabriadas (componente empleado normalmente en la parte superior de una vivienda con el objetivo de generar aislamiento térmico, hidrófugo y proporcionar soporte al cielorraso), perfiles para ventanas internas (de fijación directa al vano de albañilería) y barandas para interiores (productos funcionales estéticos que se ubican como delimitaciones en balcones).

De la misma manera que para el caso de las placas, el arreglo estructural podría incrementar la resistencia mecánica y por ende la aplicabilidad como elementos estructurales. La Figura 9.4 presenta el esquema de arreglo de postes con sujeción metálica para su posible uso como columna.

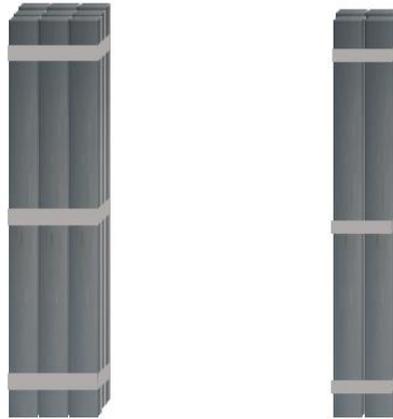


Figura 9.4. Esquema de potencial aplicación de probetas tipo poste: sistema de postes con sujeción metálica para aplicaciones estructurales.

9.2 Conclusiones sobre proyecciones para el diseño de elementos constructivos

Los materiales compuestos A18, V4, P34 y H2 presentan potencialidad para ser empleados en la fabricación de diferentes elementos constructivos. Un primer elemento constituye probetas tipo placa cuadrada (200 x 200 x 10 mm) para la fabricación de paneles de pared e inmobiliario. Para el caso de la formulación P34, adicionalmente se logró obtener una probeta tipo poste de sección cuadrangular (1005 x 321 x 30 mm) y a la vez se configuró su aplicabilidad para cabriadas, perfiles para ventanas y barandas. Para todos los casos y con el objetivo de incrementar la resistencia a diferentes medios es posible recubrir la superficie de los elementos con revestimientos protectores.

La incorporación de fibras de raquis implica el desarrollo de elementos constructivos sustentables y eco-amigables ya que se aprovechan residuos agroindustriales en la elaboración de nuevos productos. El agregado de la fibra permite fundamentalmente obtener composites de menor densidad con mayores módulos elásticos. A partir de diferentes arreglos estructurales y ensamblaje de las probetas se prevé disponer de configuraciones con mayor resistencia mecánica y que puedan ser empleados como elementos estructurales. Finalmente es importante remarcar que los materiales compuestos desarrollados en este trabajo doctoral presentan amplia potencialidad para ser empleados en la fabricación de componentes modulares que puedan posteriormente ser recuperados/reutilizarlos en otra ocasión.

Capítulo 10. Otros materiales compuestos desarrollados en el contexto de la investigación

En los capítulos previos se han estudiado ampliamente a las fibras del raquis en combinación con diferentes polímeros sintéticos, con la finalidad de elaborar composites con un grado de durabilidad que permita ser empleados en aplicaciones constructivas. Adicional a este enfoque, existe la opción de que, dado el carácter degradable de la fibra, ésta última pueda ser combinada con una matriz también degradable para que el material resulte completamente compostable. En este contexto, se presenta un estudio suplementario al alcance de la investigación propuesta inicialmente.

La baja tasa de biodegradación de los plásticos tradicionales conlleva a que sus desechos se acumulen en rellenos sanitarios, se incineren o se mantengan dispersos en el ambiente. Como consecuencia de las dificultades en el manejo de este tipo de residuos, existen elevados niveles de contaminación en ecosistemas terrestres, disminución de la fertilidad de los suelos [181] y múltiples efectos negativos sobre la flora y fauna [182], [183]. Durante las últimas décadas varias comunidades científicas han investigado el reemplazo de matrices poliméricas tradicionales por opciones compostables y biodegradables; tales como el ácido poliláctico, polihidroxialcanoato, polibutileno succinato, polihidroxibutirato, polivinil acetato (PVAc), alcohol polivinílico (PVA), entre otros [184] [185]. Específicamente, el PVA y PVAc son materiales de bajo costo, versátiles y cuya naturaleza hidrofílica favorece la compatibilidad con otros materiales biodegradables [186], [187].

Desde el enfoque de la valorización de materias primas naturales y renovables en el desarrollo de materiales compuestos, los productos farináceos presentan elevada susceptibilidad para formar mezclas termoplásticas homogéneas. Especies como maíz, yuca, papa, trigo y arroz han sido ampliamente estudiadas en el desarrollo de materiales compuestos [188]; no obstante, aquellos provenientes de Latinoamérica aún no han sido estudiados en todo su potencial, por lo que, en un contexto suplementario al de la presente investigación, se desarrollaron composites a partir de dos productos de disponibilidad comercial en Ecuador: almidón de oca y harina amaranto. A partir de información bibliográfica y pruebas preliminares se estableció la factibilidad de fabricar materiales relativamente homogéneos a partir de mezclas de PVA/almidón de oca y de PVAc/harina de amaranto. Las mezclas PVAc/almidón de oca y de PVA/harina de amaranto no generaron resultados positivos, debido a esto el desarrollo de composites de matriz compostable se circunscribió a los materiales PVA/almidón de oca y de PVAc/harina de amaranto, mismos que fueron caracterizados exclusivamente en su comportamiento mecánico a tracción.

10.1 Composites de matriz de PVA/almidón de oca modificado

El almidón es un polisacárido empleado en varias aplicaciones industriales. Sin embargo, debido a limitaciones en cuanto a su comportamiento mecánico es necesario realizar modificaciones a su microestructura por medio de procesos físicos, químicos, enzimáticos y genéticos con el objetivo de generar propiedades avanzadas [189]. La modificación química es una de las técnicas más empleadas debido a que permite introducir grupos funcionales en su microestructura. Específicamente, la derivatización con urea promueve la obtención de

carbamatos de almidón los cuales proporcionan mayor plasticidad y resistencia al agua [190], [191]. El almidón de oca (*Oxalis tuberosa*) con 30 % de amilosa y 70 % de amilopectina, proviene de una planta cultivada entre los 2800 y los 4000 metros sobre el nivel del mar en los Andes centrales y meridionales, desde aproximadamente ocho grados latitud norte en Venezuela, hasta 23 grados latitud sur en las regiones septentrionales de Chile y Argentina [192].

10.1.1 Preparación y caracterización de composites de matriz de PVA/almidón de oca modificado

En primer lugar se extrajo el almidón de los tubérculos de oca de acuerdo con el método propuesto por Espín [192]. A continuación, se realizó la modificación química del almidón según lo propuesto Khalil [193]. Para ello, almidón, urea (grado ACS), etanol 95 % (grado ACS) y ácido orto fosfórico 85 % (grado ACS) se mezclaron mecánicamente a temperatura ambiente. A continuación, la mezcla se calentó a 150 °C durante 30 min y se añadió etanol:agua (70:30 v/v) para obtener el almidón modificado. El producto se secó en una estufa a 60 °C durante 24 h. El contenido de nitrógeno del almidón modificado se determinó de acuerdo con el método Kjeldahl [194] a 24,3 °C y una humedad relativa del 41,3 %.

Con el objetivo de disponer de una solución de PVA/almidón modificado, se añadieron 10,0 g de glicerol, 5,0 g de etanol, 34,5 g de agua y 0,5 g de aceite mineral bajo agitación mecánica a 200 rpm durante 3 min. A continuación, se añadieron 5,0 g de PVA (88 % hidrolizado) y se mezcló durante 5 minutos. Posteriormente, se agregó 5 g de PVA y se mantuvo por 30 minutos a 85 °C bajo agitación constante de 75 rpm. Posteriormente, se agregó 35 g de agua, 0,25 g de benzoato de sodio con 5 g de almidón de oca modificado.

Se mezcló la fibra de raquis con el PVA/almidón modificado; posteriormente, se dejó secar el material a temperatura ambiente por 24 h. A continuación, se realizó la compresión térmica a 9 bar por 10 min. La caracterización mecánica se realizó con base en la norma ASTM D638-22, para al menos 20 probetas. Las formulaciones desarrolladas se presentan en la Tabla 10.1.

Tabla 10.1. Formulaciones de materiales compuestos de matriz de PVA/almidón de oca modificado

Formulación	Contenido de fibra (%)	Malla N°	Temperatura de procesamiento (°C)
PA1	10		
PA2	20	40	
PA3	10		80
PA4	20	30	
PA5	10		
PA6	20	40	
PA7	10		100
PA8	20	30	

10.1.2 Resultados del desarrollo de composites de matriz de PVA/almidón de oca modificado

Los materiales compuestos obtenidos presentaron apariencia relativamente homogénea y flexible, con un espesor de $2,97 \pm 0,26$ mm. A nivel macroscópico, las fibras se orientaron

totalmente al azar y no se observaron diferencias importantes entre las muestras formuladas. La Figura 10.1 muestra el registro fotográfico de los materiales obtenidos.

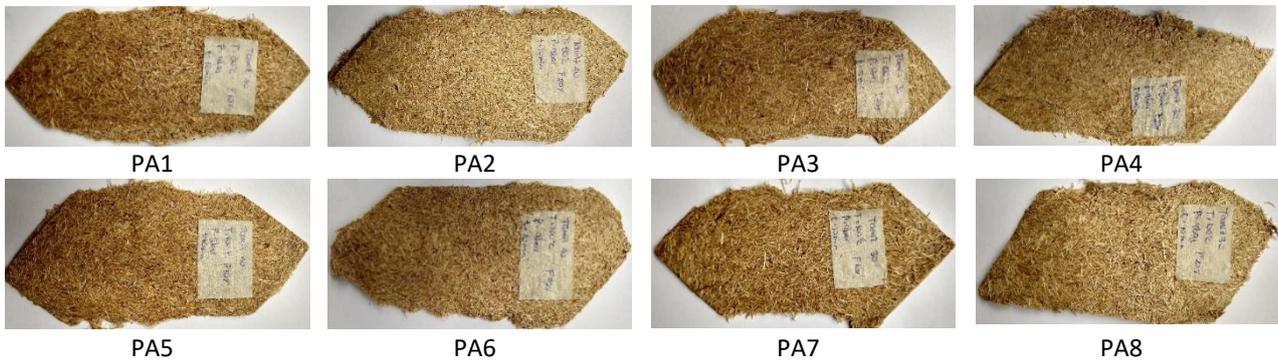


Figura 10.1. Composites de matriz de PVA/almidón de oca modificado

Los resultados de comportamiento mecánico, presentados en la Figura 10.2, muestran una elevada dispersión, la cual se debe en primer lugar a la naturaleza heterogénea de las fibras y en segundo término a la presencia de impurezas y extractivos. Las heterogeneidades presentes en el material compuesto producen concentradores de tensiones los cuales a su vez determinan el comportamiento mecánico de fractura final. Por otra parte, se observa que a mayor cantidad de contenido de fibra aumenta el módulo, lo cual coincide con lo reportado bibliográficamente [88].

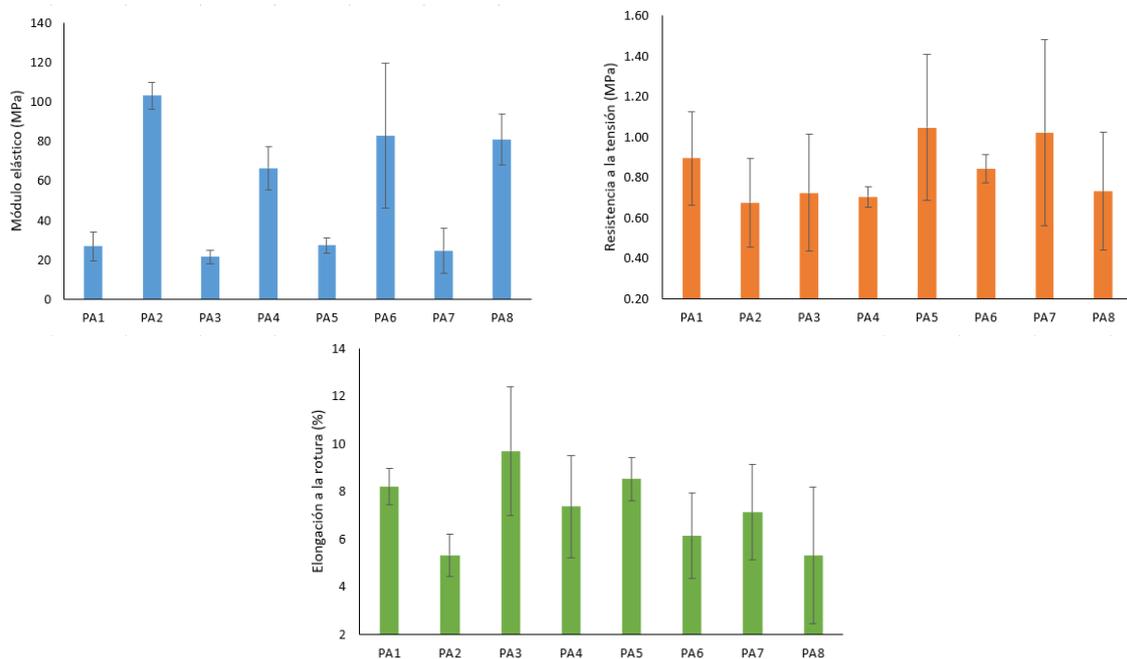


Figura 10.2. Comportamiento mecánico de composites de matriz de PVA/almidón de oca modificado

La Tabla 10.2 presenta los resultados del análisis de variancia, en términos de los valores-p obtenidos para cada efecto, correspondiente a las tres propiedades mecánicas estudiadas. Estos resultados mostraron que el único factor con significancia estadística fue el contenido de fibra, exclusivamente para el módulo elástico y la elongación a la rotura. Por su parte, la

evaluación por LSD demostró significativas diferencias en el módulo de Young al variar los contenidos de fibra, y en menor medida para la elongación a la rotura.

Tabla 10.2. Valores-p del ANOVA – comportamiento mecánico de materiales compuestos de matriz PVA/almidón de oca modificado

Efecto	Módulo elástico	Resistencia a la tensión	Elongación a la rotura
Contenido de fibra (A)	0,000	0,145	0,007
Número de malla (B)	0,081	0,549	0,676
Temperatura de procesamiento (C)	0,936	0,174	0,269
A x B	0,239	0,738	0,721
A x C	0,704	0,524	0,742
B x C	0,157	0,990	0,077
A x B x C	0,220	0,481	1,000

Desde el punto de vista microestructural, la formación de almidón carbamato favoreció la capacidad para formar films y el efecto barrera [191]. Dado que el almidón carbamato se obtiene por la reacción del almidón con urea en medio ácido [193], [195], el producto obtenido incrementa la capacidad de hinchamiento, lo que conduce a una rápida gelatinización [195], [196]. Un aspecto que no puede ser descartado es la posible formación de estructuras tridimensionales reticuladas del almidón carbamato, debido a la reacción química de las aminas del grupo carbamato con otras aminas adyacentes y/o a la reacción de las aminas con los grupos hidroxilo de las moléculas de almidón [193]. Este comportamiento puede producirse con cantidades elevadas de urea que inducen la despolimerización debido a la hidrólisis que ocasiona el ácido isociánico, el cual es un producto intermedio en la descomposición de la urea [197]. Las reticulaciones producidas aportan rigidez al composite con el consecuente incremento del módulo elástico.

10.2 Composites de matriz de PVAc/harina de amaranto

El amaranto (*Amaranthus caudatus L*) es una planta cuyo origen se remonta a la época de los Aztecas, Mayas e Incas; esta variedad vegetal crece a una altitud de 2000 a 2800 metros sobre el nivel del mar. En la actualidad las variedades americanas son tradicionalmente cultivadas en México y zonas andinas de Ecuador, Perú y Bolivia. A pesar de su comprobada fuente de proteína (13-17 %), carbohidratos (61-65 %), fibra (7-8 %) y grasas (6-7 %), este producto no ha sido explotado en todo su potencial. Es así que los granos de amaranto representan no solo una alternativa para aplicaciones alimenticias sino también como materia prima para el desarrollo de otros materiales con valor agregado. Dada la composición del amaranto, se buscó explorar la potencialidad de todo el grano en la elaboración de materiales compuestos.

10.2.1 Preparación y caracterización de composites de matriz de PVAc/harina de amaranto

Para la elaboración de los composites se empleó harina de amaranto (100 % amaranto) comercializada en el mercado ecuatoriano, bajo la marca Amati®. En primer lugar, se mezcló la harina con agua destilada en relación 50:50, bajo agitación constante a 50 °C por 10 min.

Posteriormente, se incorporó PVAc bajo una relación de 80 g de PVAc por cada 20 g de harina con agua. A continuación, se agregó glicerol en proporción 20:80 con el resto del composite. A esta mezcla se adicionó fibra de raquis y se dejó secar a temperatura ambiente por 24 h. En una siguiente etapa, se realizó la compresión térmica a 9 bar por 10 min. Finalmente, la caracterización mecánica se realizó con base en la norma ASTM D638-22, para al menos 20 probetas. Las formulaciones desarrolladas se presentan en la Tabla 10.3.

Tabla 10.3. Formulaciones de materiales compuestos de matriz de PVA/harina de amaranto

Formulación	Contenido de fibra (%)	Malla N°	Temperatura de procesamiento (°C)
PH1	10	40	80
PH2	20		
PH3	10	30	
PH4	20		
PH5	10	40	100
PH6	20		
PH7	10	30	
PH8	20		

10.2.2 Resultados del desarrollo de composites de matriz de PVAc/harina de amaranto

A partir de las formulaciones ensayadas se elaboraron materiales compuestos con relativa flexibilidad de coloración café. Sin embargo, no en todas las formulaciones se logró obtener láminas con las materias primas totalmente incorporadas. Particularmente, no fue posible obtener composites con contenido de fibra del 20 %, puesto que es un contenido excesivo en la matriz estudiada. Por lo expuesto, las formulaciones PH2, PH4, PH6 y PH8 no fueron caracterizadas mecánicamente. La Figura 10.3 presenta las diversas formulaciones ensayadas.

A partir de los resultados del ANOVA, presentado en la Tabla 10.4, se desprende que los dos factores estudiados y su interacción son estadísticamente significativos en el comportamiento mecánico a tracción de los composites de matriz de PVAc/harina de amaranto, con excepción de la elongación a la rotura, propiedad en la cual el efecto de interacción no es significativo.

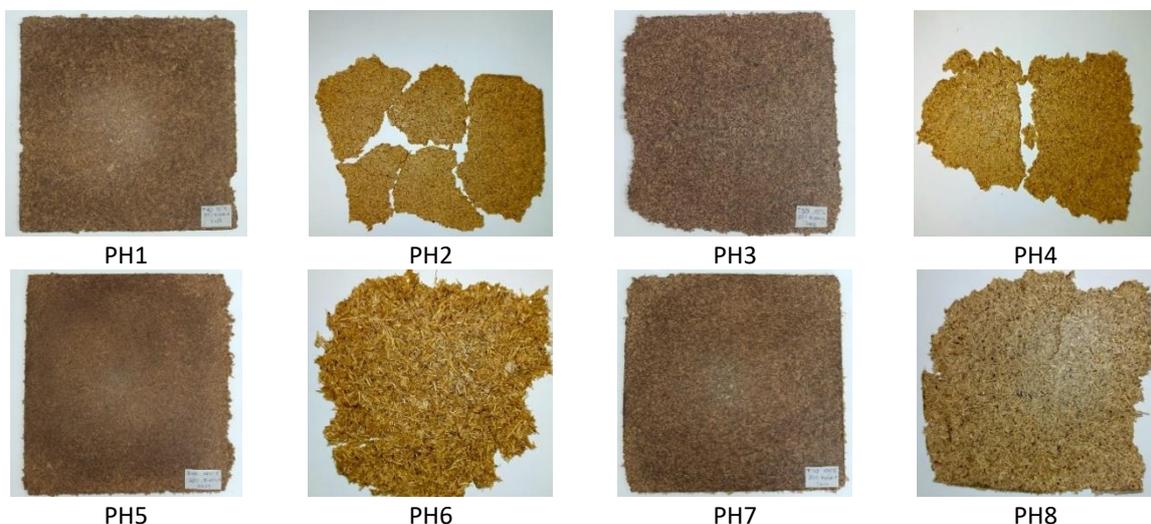


Figura 10.3. Composites de matriz de PVAc/harina de amaranto

Tabla 10.4. Valores-p del ANOVA – comportamiento mecánico de materiales compuestos de matriz PVAc/harina de amaranto

Efecto	Módulo elástico	Resistencia a la tensión	Elongación a la rotura
Número de malla (A)	0,0000	0,0000	0,0000
Temperatura de procesamiento (B)	0,0000	0,0000	0,0000
A x B	0,0000	0,0000	0,0522

Las pruebas estadísticas por el método LSD mostraron diferencias en el comportamiento mecánico al variar el tamaño de la fibra y la temperatura de procesamiento. En específico, al incrementar la longitud de la fibra disminuyen el módulo elástico y la resistencia a la tensión, en tanto que la elongación a la rotura incrementa. Este comportamiento es inverso para el caso de la temperatura de procesamiento, siendo menos significativo para la elongación a la rotura.

La distribución de longitudes, así como las irregularidades superficiales que presentan las fibras de raquis son principalmente las causas que generan elevadas dispersiones en las propiedades mecánicas estudiadas. Por otro lado, la matriz de PVAc/harina de amaranto no generan una fase capaz de proporcionar niveles de elongación elevados. La mezcla PVAc, agua, glicerol y harina de amaranto permite formar una matriz homogénea; no obstante, los resultados de comportamiento mecánico sugieren bajo nivel de interacciones entre fibra y matriz.

Los materiales elaborados presentaron bajos valores de elongación lo que da cuenta de escasa interacción entre el refuerzo y la matriz. Adicionalmente, es necesario tomar en cuenta que la harina de amaranto no logra tener características lo suficientemente aglutinantes, tales que favorezcan un mejor balance de propiedades mecánicas. La Figura 10.4 resume el comportamiento mecánico de los composites de matriz de PVAc/harina de amaranto.

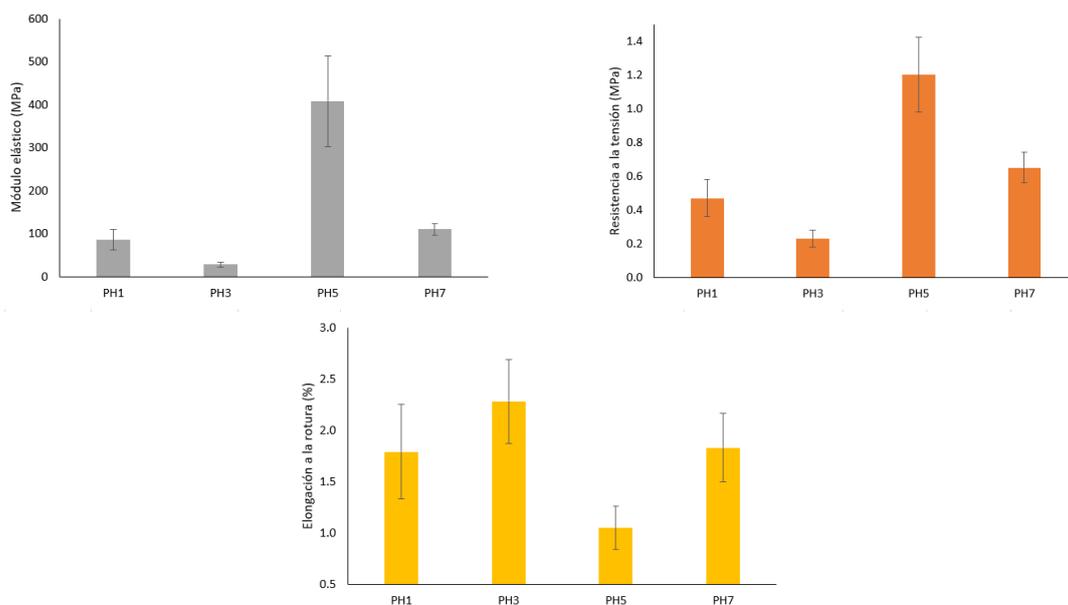


Figura 10.4. Comportamiento mecánico de composites de matriz de PVAc/harina de amaranto

10.3 Conclusiones a otros materiales compuestos desarrollados en el contexto de la investigación

Desde el enfoque de la valorización de materias primas naturales y biodegradables en el desarrollo de materiales compuestos, el almidón de oca (*Oxalis tuberosa*) y harina de amaranto (*Amaranthus hypochondriacus*) conjuntamente con PVA y PVAc son susceptibles de ser empleadas como materias primas en el desarrollo de composites biobasados. Debido a la composición química del almidón y la harina, los materiales obtenidos presentan valores relativamente bajos de elongación a la rotura. No obstante, los composites de matriz PVA/almidón modificado de oca exhibieron mayores niveles de elongación. Este comportamiento se produce probablemente por la acción de la modificación química del almidón. Para el caso de los composites de matriz de PVA/almidón modificado de oca, el incremento del 10 % de fibra produce un aumento significativo en el módulo elástico. Para el caso de esta propiedad mecánica, el contenido de fibra fue el factor con significancia estadística.

De manera global, los resultados obtenidos evidencian que la naturaleza higroscópica de los dos tipos de composites limita su desempeño mecánico a elevadas sollicitaciones mecánicas y por ende restringe su aplicación como elementos constructivos.

Capítulo 11. Conclusiones y perspectivas futuras de la investigación

11.1 Conclusiones

Sobre la base de la evaluación de los resultados presentados respecto a la obtención de materiales compuestos a partir de matrices termoplásticas y desechos lignocelulósicos derivados de la producción industrial de aceite de palma africana en Ecuador, se pueden configurar las siguientes conclusiones:

- Los resultados de la caracterización fisicoquímica y mecánica de la fibra de raquis presentaron ciertas variaciones entre las fracciones pedunculares de tallo y espiguillas. Sin embargo, el análisis estadístico inferencial paramétrico, estableció que las diferencias entre los valores de estas propiedades no son significativas, con excepción de la longitud de fibra. Con base en estos resultados, se consideró innecesaria la separación por pedúnculos del residuo previo al desarrollo de los materiales compuestos.
- Los procesos de molienda y clasificación generaron que el 75 % de fibras se distribuyan entre las mallas N° 20, 30 y 40; por cuanto se escogió este rango de fracciones para el posterior desarrollo de los materiales compuestos. A partir de la metodología propuesta en esta investigación, se logró obtener un número muy elevado de observaciones de las longitudes de fibra, lo cual a su vez permitió determinar que los datos no describen una distribución de probabilidad normal, tal como se suele reportar en la bibliografía, sino que se ajustan satisfactoriamente a una distribución exponencial para las fibras sin tamizar y distribución gamma para las retenidas en las mallas. Debido a esta particularidad, los datos de longitudes de fibras molidas deben ser abordados como una distribución de longitudes, mismas que comparten diferentes proporciones de fibras en común.
- La metodología propuesta para la elaboración de composites, a partir de resinas acrílica y vinil-acrílica, permitió obtener materiales compuestos macroscópicamente homogéneos, con relativa flexibilidad y con cantidad máxima de refuerzo del 42 % y 35 % para las matrices acrílica y vinil-acrílica, respectivamente. Para el caso de los composites de matriz de polietileno de alta densidad, el procesamiento por extrusión admitió incorporar un contenido máximo de 30 % de fibra de raquis, en tanto que para el caso de los composites de matriz híbrida (acrílica – polietileno de alta densidad reciclado), la combinación de las metodologías desarrolladas para cada una por separado facilitó obtener composites con 10 % de refuerzo como máximo.
- Los resultados de la caracterización de los composites evidenciaron diferencias significativas en cuanto a su comportamiento mecánico a tracción, así como también en la estabilidad térmica de cada una de las formulaciones. Este comportamiento está relacionado principalmente con el tipo de matriz empleada y en menor término al método de procesamiento. La distribución de tamaños de fibra de las fracciones sin tamizar, malla 20, 30 y 40 influyeron fundamentalmente en el comportamiento mecánico de los composites elaborados, con diferentes tendencias para cada caso.
- El desempeño de los materiales compuestos bajo condiciones de envejecimiento acelerado mostró ciertas diferencias entre los ensayos efectuados. De manera exclusiva, se encontró que las condiciones de la atmósfera salina permanente propiciaron la

colonización microbiana de especies *Fusarium* spp., *Rhizophyidium* spp. y *Aspergillus* spp. Desde la perspectiva de las características mecánicas, térmicas y espectrofotométricas, todos los composites presentaron tendencias de comportamiento relativamente similares bajo la influencia de los cuatro ensayos de envejecimiento.

- Dentro de la caracterización complementaria, se presentaron cambios significativos en la capacidad de absorción de agua bajo inmersión. Los composites de matriz vinil-acrílica exhibieron las tasas más elevadas de absorción de agua e hinchamiento. Debido a la naturaleza de las materias primas empleadas en la presente investigación, los composites presentaron tasas bajas de conductividad eléctrica y térmica, por cuanto los materiales obtenidos son considerados como aislantes. Por otra parte, los materiales compuestos desarrollados presentaron potencial para ser empleados como elementos constructivos no estructurales; específicamente, cabriadas, paneles, perfiles, barandas y mobiliario.
- Desde el enfoque de la valorización de materias primas naturales y biodegradables en el desarrollo de materiales compuestos, se exploró el uso de materiales como el polivinil acetato, almidón de oca (*Oxalis tuberosa*) y harina de amaranto (*Amaranthus hypochondriacus*) como matrices poliméricas de PVA/almidón de oca y PVA/harina de amaranto, a la vez que se caracterizó exclusivamente su comportamiento mecánico a tracción. Los resultados mostraron que la naturaleza higroscópica de los composites obtenidos limita su desempeño mecánico y por ende su aplicación como elementos constructivos.

11.2 Perspectivas futuras de investigación

Las fibras naturales son consideradas como materias primas de nueva generación, debido a que son de bajo coste y provenientes de fuentes renovables. En este orden de ideas, el aprovechamiento de las fibras contenidas en los residuos agroindustriales, seguirá siendo un aspecto de especial interés para la investigación, desarrollo e innovación tecnológica de materiales. Para los países agrícolas, como el Ecuador, los residuos lignocelulósicos derivados de la actividad agroindustrial representan una problemática ambiental importante, puesto que su disposición inadecuada origina un deterioro sostenido en el ambiente. A partir de estas consideraciones se configura a futuro las siguientes perspectivas de investigación:

- Estudio del comportamiento a fatiga y fractura de composites de matriz termoplástica y refuerzo de raquis. El estudio de los mecanismos y planteamiento tensional de la fractura, así como la iniciación y propagación de grietas por fatiga y cálculo de la vida a fatiga.
- Comportamiento de materiales compuestos en ensayos de campo en diferentes atmósferas reales.
- Análisis del ciclo de vida y huella de carbono de prototipos de elementos constructivos implementados a nivel piloto.
- Incorporación de nanopartículas y/o aditivos superficiales o incorporados al material compuesto para mejorar el balance de propiedades, como resistencia al desgaste, estabilidad térmica, resistencia química y permeabilidad contra gases y vapores. Evaluación de la interfase matriz-fibra natural-nanopartículas en términos de la difusión interfacial, transferencia de tensiones y mecanismos de la adhesión.

En paralelo a las perspectivas descritas, el reto para el desarrollo de elementos constructivos, implica el uso eficiente y responsable de recursos, así como también el desarrollo de tecnologías de fabricación relativamente sencillas, que permitan incorporar materias primas a gran escala y con costos de producción reducidos.

Referencias bibliográficas

- [1] M. Carrillo *et al.*, *Manual del Cultivo de la Palma Aceitera*. Santo Domingo: INIAP-Estación Experimental Santo Domingo, 2015.
- [2] D. Forero, P. Hormaza, L. Moreno, y R. Ruiz, *Generalidades sobre la morfología y fenología de la palma de aceite*. Colombia: Centro de Investigación en Palma de Aceite Calle, 2012.
- [3] FEDAPAL, “Ficha importancia palma 17”. [En línea]. Disponible en: <http://www.fedapal.org/web2017/index.php/ficha-import>
- [4] Instituto Nacional de Estadística y Censos, “Boletín Técnico - Encuesta de Superficie y Producción Agropecuaria Continua 2020”, 2021.
- [5] Ministerio de Agricultura y Ganadería-Sistema de Información Pública Agropecuaria, “Ficha de Cultivo de Palma Aceitera”. Consultado: el 30 de agosto de 2023. [En línea]. Disponible en: <http://sipa.agricultura.gob.ec/index.php/palma>
- [6] E. Borasino, “La Cadena de la Palma Aceitera en Contexto”, en *¿Agroindustria en la Amazonía?: posibilidades para el desarrollo inclusivo y sostenible de la palma aceitera en el Perú*, 2016, pp. 23–68.
- [7] M. K. C. Sridhar y O. O. Adeoluwa, “Palm oil industry residues”, en *Biotechnology for Agro-Industrial Residues Utilisation: Utilisation of Agro-Residues*, Dordrecht: Springer Netherlands, 2009, pp. 341–355. doi: 10.1007/978-1-4020-9942-7_18.
- [8] IndexMundi, “Palm Oil Production”. Consultado: el 21 de agosto de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.indexmundi.com/agriculture/?commodity=palm-oil>
- [9] M. A. Ashraf, M. J. Maah, y I. Yusoff, “Soil Contamination, Risk Assessment and Remediation”, en *Environmental Risk Assessment of Soil Contamination*, M. C. Hernandez-Soriano, Ed., Rijeka: IntechOpen, 2014. doi: 10.5772/57287.
- [10] Y. A. Vargas Corredor y L. I. Pérez Pérez, “Aprovechamiento de residuos agroindustriales en el mejoramiento de la calidad del ambiente”, *Rev. Fac. Ciencias Básicas*, vol. V, núm. 1, pp. 59–72, 2018, doi: 10.18359/rfcb.3108.
- [11] N. Ramírez, Á. Silva, E. Garzón, y E. Yáñez, “Caracterización y manejo de subproductos del beneficio del fruto de palma de aceite”, *Boletín Técnico No. 30*, núm. 30, pp. 1–46, 2011.
- [12] J. Van Dam, “Oil Palm By-Products as Biomass Commodities”, *Palmas*, vol. 37, núm. Tomo II, pp. 149–156, 2016.
- [13] M. Calderón, F. Andrade, L. Lizarzaburu, y M. Masache, “Valoración económica de los cobeneficios del aprovechamiento energético de los residuos agrícolas en el Ecuador”, *Estud. del cambio climático en América Lat.*, 2017, doi: 10.13140/RG.2.2.32632.96005.
- [14] Instituto Nacional de Eficiencia Energética y Energías Renovables, “Congreso Internacional Investigación, desarrollo e innovación en Sostenibilidad Energética”,

- 2015.
- [15] Banco Central del Ecuador, “Banco Central del Ecuador canaliza USD 185 millones para reactivar al sector de la construcción”. Consultado: el 18 de febrero de 2019. [En línea]. Disponible en: <https://www.bce.fin.ec/index.php/boletines-de-prensa-archivo/item/1020-banco-central-del-ecuador-canaliza-usd-185-millones-para-reactivar-al-sector-de-la-construcción>
- [16] F. Jové, J. Solano, y L. Cedeño, *La arquitectura vernácula en el medio rural y urbano de Manabí. Levantamientos, análisis y enseñanzas. Análisis tipológico y constructivo como respuesta al clima de la región de Manabí (Ecuador)*. 2014.
- [17] D. Stagno, “Economía circular, ciudades circulares: una alternativa sostenible para América Latina y el Caribe”, BID. Consultado: el 3 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://blogs.iadb.org/ciudades-sostenibles/es/ciudades-circulares-economia-circular-sostenibilidad-urbelac-europa-america-latina-caribe/>
- [18] C. T. Chong *et al.*, “Oil palm waste: An abundant and promising feedstock for microwave pyrolysis conversion into good quality biochar with potential multi-applications”, *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 115, pp. 57–69, 2017, doi: 10.1016/j.psep.2017.10.005.
- [19] K. E. Anyaoha, R. Sakrabani, K. Patchigolla, y A. M. Mouazen, “Critical evaluation of oil palm fresh fruit bunch solid wastes as soil amendments: Prospects and challenges”, *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 136, núm. April, pp. 399–409, 2018, doi: 10.1016/j.resconrec.2018.04.022.
- [20] S. H. Chang, “An overview of empty fruit bunch from oil palm as feedstock for bio-oil production”, *Biomass and Bioenergy*, vol. 62, pp. 174–181, 2014, doi: 10.1016/j.biombioe.2014.01.002.
- [21] L. Marlina, S. Sukotjo, y S. Marsudi, “Potential of Oil Palm Empty Fruit Bunch (EFB) as Media for Oyster Mushroom, *Pleurotus ostreatus* Cultivation”, *Procedia Chem.*, vol. 16, pp. 427–431, 2015, doi: 10.1016/j.proche.2015.12.074.
- [22] A. M. L. Lee, C. F. S. Chin, J. S. S. Seelan, F. Y. Chye, H. H. Lee, y M. R. M. Rakib, “Metabolites profiling of protein enriched oyster mushroom (*Pleurotus ostreatus* (Jacq.) P. Kumm.) grown on oil palm empty fruit bunch substrate”, *Lwt*, vol. 181, núm. January, p. 114731, 2023, doi: 10.1016/j.lwt.2023.114731.
- [23] N. F. Azman *et al.*, “Sustainable oil palm biomass waste utilization in Southeast Asia: Cascade recycling for mushroom growing, animal feedstock production, and composting animal excrement as fertilizer”, *Clean. Circ. Bioeconomy*, vol. 6, núm. January, p. 100058, 2023, doi: 10.1016/j.clcb.2023.100058.
- [24] S. Suhartini *et al.*, “Sustainable strategies for anaerobic digestion of oil palm empty fruit bunches in Indonesia : a review”, 2022, doi: 10.1080/14786451.2022.2130923.
- [25] S. A. A. Al-muraisy, L. Americo, S. Chuayboon, S. Bin, J. B. Van Lier, y R. E. F. Lindeboom, “Solar-driven steam gasification of oil palm empty fruit bunch to produce syngas : Parametric optimization via central composite design”, vol. 227, núm. October 2021, 2022, doi: 10.1016/j.fuproc.2021.107118.

- [26] N. Izzah y N. Haris, "Oil palm empty fruit bunch extract and powder as an eco - friendly corrosion inhibitor for mild steel : A comparison study", *Mater. Corros.*, núm. April, 2019, doi: 10.1002/maco.201910959.
- [27] S. Abd-Aziz, M. A. Jenol, y I. K. Ramle, "Biovanillin from Oil Palm Biomass", en *Biorefinery of Oil Producing Plants for Value-Added Products*, John Wiley & Sons, Ltd, 2022, pp. 493–514. doi: <https://doi.org/10.1002/9783527830756.ch25>.
- [28] N. Syazwani, A. Sazuan, S. Irwan, y N. Hanisah, "Synthesising injectable molecular self-curing polymer from monomer derived from lignocellulosic oil palm empty fruit bunch biomass : A review on treating Osteoarthritis", *Arab. J. Chem.*, vol. 16, núm. 2, p. 104500, 2023, doi: 10.1016/j.arabjc.2022.104500.
- [29] X. Li y J. Li, "Stabilization of Pickering emulsions with cellulose nanofibers derived from oil palm fruit bunch", *Cellulose*, vol. 4, 2019, doi: 10.1007/s10570-019-02803-4.
- [30] A. A. Septevani *et al.*, "A systematic study on the fabrication of transparent nanopaper based on controlled cellulose nanostructure from oil palm empty fruit bunch", *J. Polym. Environ.*, vol. 30, núm. 9, pp. 3901–3913, 2022, doi: 10.1007/s10924-022-02484-4.
- [31] S. Susi, M. Ainuri, W. Wagiman, M. Afan, y F. Falah, "High-Yield Alpha-Cellulose from Oil Palm Empty Fruit Bunches by Optimizing Thermochemical Delignification Processes for Use as Microcrystalline Cellulose", vol. 2023, 2023.
- [32] B. Yimlamai, W. Choorit, Y. Chisti, y P. Prasertsan, "Cellulose from oil palm empty fruit bunch fiber and its conversion to carboxymethylcellulose", *J. Chem. Technol. \& Biotechnol.*, vol. 96, núm. 6, pp. 1656–1666, 2021, doi: <https://doi.org/10.1002/jctb.6689>.
- [33] P. R. Rao y G. Ramakrishna, "Oil palm empty fruit bunch fiber : surface morphology , treatment , and suitability as reinforcement in cement composites- A state of the art review", *Clean. Mater.*, vol. 6, núm. April, p. 100144, 2022, doi: 10.1016/j.clema.2022.100144.
- [34] A. N. Raut y C. P. Gomez, "Thermal and mechanical performance of oil palm fiber reinforced mortar utilizing palm oil fly ash as a complementary binder", *Constr. Build. Mater.*, vol. 126, pp. 476–483, 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.09.034.
- [35] E. O. Momoh y A. I. Osofero, "Recent developments in the application of oil palm fibers in cement composites", vol. 14, núm. 1, pp. 94–108, 2020.
- [36] M. E. Selamat, R. Hashim, O. Sulaiman, M. H. M. Kassim, N. I. Saharudin, y O. F. A. Taiwo, "Comparative study of oil palm trunk and rice husk as fillers in gypsum composite for building material", *Constr. Build. Mater.*, vol. 197, pp. 526–532, 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.11.003.
- [37] A. Hassan, A. Adam Salema, F. Nasir Ani, y A. Abu Bakar, "A Review on Oil Palm Empty Fruit Bunch Fiber-Reinforced Polymer Composite Materials Azman", *Polym. Compos.*, pp. 1–14, 2010, doi: 10.1002/pc.
- [38] N. G. Shimpi, *Biodegradable and biocompatible polymer composites: Processing, properties and applications*. Mumbai: Woodhead Publishing, 2017. doi:

- 10.1016/C2015-0-05524-1.
- [39] N. M. Nurazzi *et al.*, “A review on mechanical performance of hybrid natural fiber polymer composites for structural applications”, *Polymers (Basel)*, vol. 13, núm. 13, pp. 1–47, 2021, doi: 10.3390/polym13132170.
- [40] J. Koleske, *Paint and Coating Testing Manual: 15th Edition of the Gardner-Sward Handbook*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2012. doi: 10.1520/MNL17-2ND-EB.
- [41] R. Dong y L. Liu, “Preparation and properties of acrylic resin coating modified by functional graphene oxide”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 368, pp. 378–387, abr. 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.01.275.
- [42] D. G. Weldon, “Failure Analysis of Paints and Coatings: Revised Edition”, *Fail. Anal. Paint. Coatings Revis. Ed.*, pp. 1–362, 2009, doi: 10.1002/9780470744673.
- [43] N. Han, I. Baran, J. S. M. Zanjani, O. Yuksel, L. L. An, y R. Akkerman, “Experimental and computational analysis of the polymerization overheating in thick glass/Elium® acrylic thermoplastic resin composites”, *Compos. Part B Eng.*, vol. 202, p. 108430, 2020, doi: 10.1016/j.compositesb.2020.108430.
- [44] W. Obande, D. Mamalis, D. Ray, L. Yang, y C. M. Ó Brádaigh, “Mechanical and thermomechanical characterisation of vacuum-infused thermoplastic- and thermoset-based composites”, *Mater. Des.*, vol. 175, p. 107828, 2019, doi: 10.1016/j.matdes.2019.107828.
- [45] G. Kinvi-Dossou *et al.*, “Innovative acrylic thermoplastic composites versus conventional composites: Improving the impact performances”, *Compos. Struct.*, vol. 217, núm. December 2018, pp. 1–13, 2019, doi: 10.1016/j.compstruct.2019.02.090.
- [46] S. Z. H. Shah *et al.*, “Performance comparison of resin-infused thermoplastic and thermoset 3D fabric composites under impact loading”, *Int. J. Mech. Sci.*, vol. 189, p. 105984, ene. 2021, doi: 10.1016/J.IJMECSCI.2020.105984.
- [47] T. Pini, F. Briatico-Vangosa, R. Frassine, y M. Rink, “Matrix toughness transfer and fibre bridging laws in acrylic resin based CF composites”, *Eng. Fract. Mech.*, vol. 203, núm. March, pp. 115–125, 2018, doi: 10.1016/j.engfracmech.2018.03.026.
- [48] G. Gohel, S. K. Bhudolia, S. B. S. Elisetty, K. F. Leong, y P. Gerard, “Development and impact characterization of acrylic thermoplastic composite bicycle helmet shell with improved safety and performance”, *Compos. Part B Eng.*, vol. 221, p. 109008, sep. 2021, doi: 10.1016/J.COMPOSITESB.2021.109008.
- [49] L. C. M. Barbosa, D. B. Bortoluzzi, y A. C. Ancelotti, “Analysis of fracture toughness in mode II and fractographic study of composites based on Elium® 150 thermoplastic matrix”, *Compos. Part B Eng.*, vol. 175, p. 107082, oct. 2019, doi: 10.1016/J.COMPOSITESB.2019.107082.
- [50] M. E. Kazemi, L. Shanmugam, S. Chen, L. Yang, y J. Yang, “Novel thermoplastic fiber metal laminates manufactured with an innovative acrylic resin at room temperature”, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 138, núm. July, p. 106043, 2020, doi: 10.1016/j.compositesa.2020.106043.

- [51] D. Mamalis, W. Obande, V. Koutsos, J. R. Blackford, C. M. Ó Brádaigh, y D. Ray, “Novel thermoplastic fibre-metal laminates manufactured by vacuum resin infusion: The effect of surface treatments on interfacial bonding”, *Mater. Des.*, vol. 162, pp. 331–344, ene. 2019, doi: 10.1016/J.MATDES.2018.11.048.
- [52] L. Shanmugam *et al.*, “Enhanced Mode I fracture toughness of UHMWPE fabric/thermoplastic laminates with combined surface treatments of polydopamine and functionalized carbon nanotubes”, *Compos. Part B Eng.*, vol. 178, p. 107450, dic. 2019, doi: 10.1016/J.COMPOSITESB.2019.107450.
- [53] M. E. Kazemi, L. Shanmugam, Z. Li, R. Ma, L. Yang, y J. Yang, “Low-velocity impact behaviors of a fully thermoplastic composite laminate fabricated with an innovative acrylic resin”, *Compos. Struct.*, vol. 250, núm. June, p. 112604, 2020, doi: 10.1016/j.compstruct.2020.112604.
- [54] P. Khalili, R. Kádár, M. Skrifvars, y B. Blinzler, “Impregnation behaviour of regenerated cellulose fabric Elium® composite: Experiment, simulation and analytical solution”, *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 10, pp. 66–73, ene. 2021, doi: 10.1016/J.JMRT.2020.12.024.
- [55] M. E. Kazemi, L. Shanmugam, D. Lu, X. Wang, B. Wang, y J. Yang, “Mechanical properties and failure modes of hybrid fiber reinforced polymer composites with a novel liquid thermoplastic resin, Elium®”, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 125, p. 105523, oct. 2019, doi: 10.1016/J.COMPOSITESA.2019.105523.
- [56] M. Haggui, A. El Mahi, Z. Jendli, A. Akrouf, y M. Haddar, “Static and fatigue characterization of flax fiber reinforced thermoplastic composites by acoustic emission”, *Appl. Acoust.*, vol. 147, pp. 100–110, abr. 2019, doi: 10.1016/J.APACOUST.2018.03.011.
- [57] A. Chilali, M. Assarar, W. Zouari, H. Kebir, y R. Ayad, “Effect of geometric dimensions and fibre orientation on 3D moisture diffusion in flax fibre reinforced thermoplastic and thermosetting composites”, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 95, pp. 75–86, 2017, doi: 10.1016/j.compositesa.2016.12.020.
- [58] S. Samal, M. Stuchlík, y I. Petrikova, “Thermal behavior of flax and jute reinforced in matrix acrylic composite”, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 131, núm. 2, pp. 1035–1040, 2018, doi: 10.1007/s10973-017-6662-0.
- [59] C. Baley, M. Lan, A. Bourmaud, y A. Le Duigou, “Compressive and tensile behaviour of unidirectional composites reinforced by natural fibres: Influence of fibres (flax and jute), matrix and fibre volume fraction”, *Mater. Today Commun.*, vol. 16, pp. 300–306, sep. 2018, doi: 10.1016/J.MTCOMM.2018.07.003.
- [60] P. Khalili *et al.*, “Ramie fabric Elium® composites with flame retardant coating: Flammability, smoke, viscoelastic and mechanical properties”, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 137, p. 105986, oct. 2020, doi: 10.1016/J.COMPOSITESA.2020.105986.
- [61] S. H. Ahmed y W. M. Salih, “Mechanical Properties of Acrylic Laminations Resin (PMMA) Reinforced by Natural Nanoparticles and Hemp Fibers”, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 1094, núm. 1, p. 012136, feb. 2021, doi: 10.1088/1757-899X/1094/1/012136.

- [62] E. I. Akpan, B. Wetzel, y K. Friedrich, "A fully biobased tribology material based on acrylic resin and short wood fibres", *Tribol. Int.*, vol. 120, pp. 381–390, 2018, doi: 10.1016/j.triboint.2018.01.010.
- [63] M. R. M. Asyraf *et al.*, "Mechanical properties of oil palm fibre-reinforced polymer composites: a review", *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 17, pp. 33–65, 2022, doi: 10.1016/J.JMRT.2021.12.122.
- [64] J. C. Philp, A. Bartsev, R. J. Ritchie, M. A. Baucher, y K. Guy, "Bioplastics science from a policy vantage point", *N. Biotechnol.*, vol. 30, núm. 6, pp. 635–646, 2013, doi: 10.1016/j.nbt.2012.11.021.
- [65] H. Mohit y V. Arul Mozhi Selvan, "A comprehensive review on surface modification, structure interface and bonding mechanism of plant cellulose fiber reinforced polymer based composites", *Compos. Interfaces*, vol. 25, núm. 5–7, pp. 629–667, 2018, doi: 10.1080/09276440.2018.1444832.
- [66] J. M. Jones, "Glucose and its polymers: Chemistry, sources, digestion and metabolism", en *Encyclopedia of Human Nutrition (Fourth Edition)*, Fourth Edi., B. Caballero, Ed., Oxford: Academic Press, 2023, pp. 412–421. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821848-8.00063-9>.
- [67] E. Natasha *et al.*, "Food and Bioproducts Processing Chemical-free pretreatment of unwashed oil palm empty fruit bunch by using locally isolated fungus (*Schizophyllum commune* ENN1) for delignification", *Food Bioprod. Process.*, vol. 118, pp. 207–216, 2019, doi: 10.1016/j.fbp.2019.09.001.
- [68] S. Shinoj, R. Visvanathan, S. Panigrahi, y M. Kochubabu, "Oil palm fiber (OPF) and its composites: A review", *Ind. Crops Prod.*, vol. 33, núm. 1, pp. 7–22, 2011, doi: 10.1016/j.indcrop.2010.09.009.
- [69] W. Gieparda, S. Rojewski, S. Wüstenhagen, A. Kicinska-Jakubowska, y A. Krombholz, "Chemical modification of natural fibres to epoxy laminate for lightweight constructions", *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 140, p. 106171, 2021, doi: 10.1016/j.compositesa.2020.106171.
- [70] J. Summerscales y S. Grove, *Manufacturing methods for natural fibre composites*. Woodhead Publishing Limited, 2013. doi: 10.1533/9780857099228.2.176.
- [71] P. Noorunnisa Khanam y M. A. AlMaadeed, "Improvement of ternary recycled polymer blend reinforced with date palm fibre", *Mater. Des.*, vol. 60, pp. 532–539, 2014, doi: 10.1016/j.matdes.2014.04.033.
- [72] C. A. Kakou, F. Z. Arrakhiz, A. Trokourey, R. Bouhfid, A. Qaiss, y D. Rodrigue, "Influence of coupling agent content on the properties of high density polyethylene composites reinforced with oil palm fibers", *Mater. Des.*, vol. 63, pp. 641–649, 2014, doi: 10.1016/j.matdes.2014.06.044.
- [73] M. Nechifor, F. Tanasă, C.-A. Teacă, y D. Şulea, "5 - Maleated coupling agents for the surface treatment of natural fibers", en *Surface Treatment Methods of Natural Fibres and their Effects on Biocomposites*, A. Shahzad, F. Tanasa, y C.-A. Teaca, Eds., en Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering. , Woodhead

- Publishing, 2022, pp. 95–123. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821863-1.00005-3>.
- [74] L. Hu, X. Fang, M. Du, F. Luo, y S. Guo, “Hemicellulose-Based Polymers Processing and Application”, pp. 2066–2079, 2020, doi: [10.4236/ajps.2020.1112146](https://doi.org/10.4236/ajps.2020.1112146).
- [75] J. Huang, S. Fu, y L. Gan, Eds., “Chapter 2 - Structure and Characteristics of Lignin”, en *Lignin Chemistry and Applications*, Elsevier, 2019, pp. 25–50. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813941-7.00002-3>.
- [76] A. Saini, C. Yadav, M. Bera, P. Gupta, y P. K. Maji, “Maleic anhydride grafted linear low-density polyethylene/waste paper powder composites with superior mechanical behavior”, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 134, núm. 31, pp. 1–9, 2017, doi: [10.1002/app.45167](https://doi.org/10.1002/app.45167).
- [77] N. A. Nordin, N. M. M. A. Rahman, y A. Hassan, “Conditioning effect on the mechanical and thermal properties of heat-treated oil palm empty fruit bunch/high-density polyethylene composite”, *High Perform. Polym.*, vol. 32, núm. 2, pp. 158–167, 2020, doi: [10.1177/0954008319893418](https://doi.org/10.1177/0954008319893418).
- [78] M. N. Treviño-Garrido, “Aging of Polymeric Composites: A Literature Review”, Massachusetts Institute of Technology, 2013.
- [79] O. Ø. Knudsen y A. Forsgren, *Corrosion control through organic coatings, second edition*. CRC Press, 2017. doi: [10.1201/9781315153186](https://doi.org/10.1201/9781315153186).
- [80] ASTM, “Standard Test Method for Length and Length Distribution of Manufactured Staple Fibers (Single-Fiber Test) 1”, p. 4, 2018, doi: [10.1520/D5103-07R18.2](https://doi.org/10.1520/D5103-07R18.2).
- [81] H. M. Ng, N. M. Saidi, F. S. Omar, K. Ramesh, S. Ramesh, y S. Bashir, “Thermogravimetric Analysis of Polymers”, *Encycl. Polym. Sci. Technol.*, núm. 13, pp. 1–29, 2018, doi: [10.1002/0471440264.pst667](https://doi.org/10.1002/0471440264.pst667).
- [82] B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. 2005. doi: [10.1002/0470011149](https://doi.org/10.1002/0470011149).
- [83] J. O. Akindoyo, M. D. H. Beg, S. Ghazali, H. P. Heim, M. Feldmann, y M. Mariatti, “Oxidative induction and performance of oil palm fiber reinforced polypropylene composites – Effects of coupling agent and UV stabilizer”, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 125, núm. August, p. 105577, 2019, doi: [10.1016/j.compositesa.2019.105577](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105577).
- [84] H. D. Rozman, P. P. Lim, A. Abusamah, R. N. Kumar, H. Ismail, y Z. A. M. Ishak, “The Physical Properties of Oil Palm Empty Fruit Bunch (EFB) Composites Made from Various Thermoplastics”, *Int. J. Polym. Mater.*, vol. 44, núm. 1–2, pp. 179–195, 1999, doi: [10.1080/00914039908012144](https://doi.org/10.1080/00914039908012144).
- [85] H. D. Rozman, C. Y. Lai, H. Ismail, y Z. A. Mohd Ishak, “Effect of coupling agents on the mechanical and physical properties of oil palm empty fruit bunch-polypropylene composites”, *Polym. Int.*, vol. 49, núm. 11, pp. 1273–1278, 2000, doi: [10.1002/1097-0126\(200011\)49:11<1273::AID-PI469>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1097-0126(200011)49:11<1273::AID-PI469>3.0.CO;2-U).
- [86] H. D. Rozman, M. J. Saad, y Z. A. M. Ishak, “Modification of Oil Palm Empty Fruit

- Bunches with Maleic Anhydride: The Effect on the Tensile and Dimensional Stability Properties of Empty Fruit Bunch/Polypropylene Composites”, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 87, núm. M, pp. 827–835, 2002, doi: 10.1016/S0142-9418(02)00109-5.
- [87] M. A. Abdullah, M. S. Nazir, M. R. Raza, B. A. Wahjoedi, y A. W. Yussof, “Autoclave and ultra-sonication treatments of oil palm empty fruit bunch fibers for cellulose extraction and its polypropylene composite properties”, *J. Clean. Prod.*, vol. 126, pp. 686–697, 2016, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.03.107.
- [88] K. S. Ching, M. Ealid, Y. C. Ching, M. Haniff, M. Khalid, y M. T. H. Beg, “Preparation and characterisation of polyvinyl alcohol/oil palm empty fruit bunch fibre composite”, *Mater. Res. Innov.*, vol. 18, núm. sup6, pp. S6-364-S6-367, 2014, doi: 10.1109/ICOSP.2014.7015295.
- [89] B. Wirjosentono, P. Guritno, y H. Ismail, “Oil palm empty fruit bunch filled polypropylene composites”, *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, vol. 53, núm. 4, pp. 295–306, 2004, doi: 10.1080/00914030490429942.
- [90] N. A. Latip, A. H. Sofian, M. F. Ali, S. N. Ismail, y D. M. N. D. Idris, “Structural and morphological studies on alkaline pre-treatment of oil palm empty fruit bunch (OPEFB) fiber for composite production”, *Mater. Today Proc.*, vol. 17, pp. 1105–1111, 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2019.06.529.
- [91] M. Hussain *et al.*, “Properties of mexican tropical palm oil flower and fruit fibers for their prospective use in eco-friendly construction material”, *Fibers*, vol. 9, núm. 11, 2021, doi: 10.3390/fib9110063.
- [92] R. R. Panugalla y R. G, “Oil palm empty fruit bunch fiber : surface morphology , treatment , and suitability as reinforcement in cement composites- A state of the art review”, *Clean. Mater.*, vol. 6, núm. July, p. 100144, 2022, doi: 10.1016/j.clema.2022.100144.
- [93] L. C. González, R. D. M. Prado, y N. S. Campos, “El silicio en la resistencia de los cultivos a las plagas agrícolas”, núm. January, 2015.
- [94] N. I. Najihah, M. M. Hanafi, A. S. Idris, y M. A. Hakim, “Silicon treatment in oil palms confers resistance to basal stem rot disease caused by *Ganoderma boninense*”, *Crop Prot.*, vol. 67, pp. 151–159, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cropro.2014.10.004>.
- [95] K.-N. Law, W. R. Wan Daud, y A. Ghazali, “MORPHOLOGICAL AND CHEMICAL NATURE OF FIBER”, *BioResources*, vol. 2, pp. 351–362, 2007, doi: 10.15376/biores.2.4.351-362.
- [96] S.-Y. Kok, P. Namasivayam, G. C.-L. Ee, y M. Ong-Abdullah, “Comparative proteomic analysis of oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq.) during early fruit development”, *J. Proteomics*, vol. 232, p. 104052, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jprot.2020.104052>.
- [97] P. Rama Rao y G. Ramakrishna, “Oil palm empty fruit bunch fiber : surface morphology , treatment , and suitability as reinforcement in cement composites- A state of the art review”, *Clean. Mater.*, vol. 6, núm. July, p. 100144, 2022, doi: 10.1016/j.clema.2022.100144.
- [98] F. Kuhar y L. Papinutti, “Optimization of laccase production by two strains of <span

- class="elsevierStyleItalic">Ganoderma lucidum using phenolic and metallic inducers”, *Rev. Argent. Microbiol.*, vol. 46, núm. 2, pp. 144–149, 2014, doi: 10.1016/S0325-7541(14)70063-X.
- [99] R. R. M. Paterson, S. Moen, y N. Lima, “The Feasibility of Producing Oil Palm with Altered Lignin Content to Control Ganoderma Disease”, *J. Phytopathol.*, vol. 157, núm. 11–12, pp. 649–656, 2009, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1439-0434.2009.01553.x>.
- [100] J. R. Al-Obaidi, S. N. I. S. Hussin, N. B. Saidi, N. Rahmad, y A. S. Idris, “Comparative proteomic analysis of Ganoderma species during in vitro interaction with oil palm root”, *Physiol. Mol. Plant Pathol.*, vol. 99, pp. 16–24, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.pmpp.2017.02.001>.
- [101] P. Rama Rao y G. Ramakrishna, “Materials Today : Proceedings Experimental Investigation on Mechanical Properties of Oil Palm Empty Fruit Bunch Fiber Reinforced Cement Mortar”, *Mater. Today Proc.*, vol. 46, pp. 471–477, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.10.269.
- [102] S. Shinoj, R. Visvanathan, y S. Panigrahi, “Towards industrial utilization of oil palm fibre : Physical and dielectric characterization of linear low density polyethylene composites and comparison with other fibre sources”, *Biosyst. Eng.*, vol. 106, núm. 4, pp. 378–388, 2010, doi: 10.1016/j.biosystemseng.2010.04.008.
- [103] A. R. Hidayu, N. F. Mohamad, S. Matali, y A. S. A. K. Sharifah, “Characterization of activated carbon prepared from oil palm empty fruit bunch using BET and FT-IR techniques”, *Procedia Eng.*, vol. 68, pp. 379–384, 2013, doi: 10.1016/j.proeng.2013.12.195.
- [104] A. Samsu, A. Sulaiman, D. Hee, M. Noriznan, M. Ali, y M. Wakisaka, “Selective component degradation of oil palm empty fruit bunches (OPEFB) using high-pressure steam”, *Biomass and Bioenergy*, vol. 55, pp. 268–275, 2013, doi: 10.1016/j.biombioe.2013.02.013.
- [105] S. M. Ajayi *et al.*, “Hydrophobic modification of cellulose from oil palm empty fruit bunch : Characterization and application in Pickering emulsions stabilization”, *Carbohydr. Polym. Technol. Appl.*, vol. 5, núm. January, p. 100282, 2023, doi: 10.1016/j.carpta.2023.100282.
- [106] N. Hidayah y I. U. Wusko, “Characterization and Analysis of Oil Palm Empty Fruit Bunch (OPEFB) Waste of PT Kharisma Alam Persada South Borneo”, vol. 25, núm. December, 2020.
- [107] N. Hidayat y S. Suhartini, “Properties of Cellulose Extract from Different Types of Oil Palm Biomass Properties of Cellulose Extract from Different Types of Oil Palm”, pp. 0–11, 2018, doi: 10.1088/1757-899X/368/1/012049.
- [108] K.-N. Law y X. Jiang, “Comparative Papermaking Properties Of Oil-Palm Empty Fruit Bunch”, *Aspen Bibliogr.*, vol. 84, 2001.
- [109] W. D. Wanrosli, Z. Zainuddin, K. N. Law, y R. Asro, “Pulp from oil palm fronds by chemical processes”, vol. 25, pp. 89–94, 2007, doi: 10.1016/j.indcrop.2006.07.005.

- [110] S. Gea, A. H. Siregar, E. Zaidar, M. Harahap, D. P. Indrawan, y Y. A. Perangin-angin, "Isolation and Characterisation of Cellulose Nanofibre and Lignin from Oil Palm Empty Fruit Bunches", 2020.
- [111] I. Nurika *et al.*, "Bioresource Technology Reports Enhancement of the ligninolytic activity of *Lysinibacillus sphaericus* by the addition of MnSO₄ and its impact on subsequent methane production from Oil Palm Empty Fruit Bunches (OPEFB)", *Bioresour. Technol. Reports*, vol. 22, p. 101394, 2023, doi: 10.1016/j.biteb.2023.101394.
- [112] F. Bateni, F. Ahmad, A. S. Yahya, y M. Azmi, "Performance of oil palm empty fruit bunch fibres coated with acrylonitrile butadiene styrene", *Constr. Build. Mater.*, vol. 25, núm. 4, pp. 1824–1829, 2011, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2010.11.080.
- [113] M. S. Sreekala, M. G. Kumaran, y S. Thomas, "Oil Palm Fibers : Morphology , Chemical Composition , Surface Modification , and Mechanical Properties", pp. 821–835, 1997.
- [114] W. Kroehong, C. Jaturapitakkul, T. Pothisiri, y P. Chindaprasirt, "Effect of Oil Palm Fiber Content on the Physical and Mechanical Properties and Microstructure of High-Calcium Fly Ash Geopolymer Paste", *Arab. J. Sci. Eng.*, pp. 11–13, 2018, doi: 10.1007/s13369-017-3059-0.
- [115] O. R. Alonge, M. B. Ramli, y T. J. Lawalson, "Properties of hybrid cementitious composite with metakaolin , nanosilica and epoxy", *Constr. Build. Mater.*, vol. 155, pp. 740–750, 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.08.105.
- [116] S. K. Lim, H. Y. Tiong, y K. S. Woon, "Compressive Strength and Dimensional Stability of Palm Oil Empty Fruit Bunch Fibre Reinforced Foamed Concrete", vol. 02001, pp. 1–10, 2018.
- [117] M. A. Norul Izani, M. T. Paridah, U. M. K. Anwar, M. Y. Mohd Nor, y P. S. H'Ng, "Effects of fiber treatment on morphology, tensile and thermogravimetric analysis of oil palm empty fruit bunches fibers", *Compos. Part B Eng.*, vol. 45, núm. 1, pp. 1251–1257, 2013, doi: 10.1016/j.compositesb.2012.07.027.
- [118] J. Gong, J. Li, y J. Xu, "cellulose sources with various polymorphs", vol. 1, pp. 33486–33493, 2017, doi: 10.1039/c7ra06222b.
- [119] P. Khalili, K. Y. Tshai, y I. Kong, "Comparative Thermal and Physical Investigation of Chemically Treated and Untreated Oil Palm EFB Fiber", *Mater. Today Proc.*, vol. 5, núm. 1, pp. 3185–3192, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2018.01.127.
- [120] W. Chaiwong, N. Samoh, T. Eksomtramage, y K. Kaewtatip, "Surface-treated oil palm empty fruit bunch fiber improved tensile strength and water resistance of wheat gluten-based bioplastic", *Compos. Part B*, vol. 176, núm. July, p. 107331, 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.107331.
- [121] S. Zakaria, H. Hamzah, J. A. Murshidi, y M. Deraman, "Chemical modification on lignocellulosic polymeric oil palm empty fruit bunch for advanced material", *Adv. Polym. Technol.*, vol. 20, núm. 4, pp. 289–295, 2001, doi: 10.1002/adv.10003.
- [122] W. P. Limited, *Handbook of natural fibres Volume 1: Types, properties and factors affecting breeding and cultivation*. Philadelphia: Woodhead Publishing Limited, 2012.

- [123] S. Palamae, P. Dechatiwongse, W. Choorit, Y. Chisti, y P. Prasertsan, *Cellulose and hemicellulose recovery from oil palm empty fruit bunch (EFB) fibers and production of sugars from the fibers*, vol. 155. Elsevier Ltd., 2017. doi: 10.1016/j.carbpol.2016.09.004.
- [124] P. Ninduangdee, V. I. Kuprianov, E. Y. Cha, R. Kaewrath, P. Youngyuen, y W. Atthawethworawuth, *Thermogravimetric Studies of Oil Palm Empty Fruit Bunch and Palm Kernel Shell: TG/DTG Analysis and Modeling*, vol. 79. Elsevier B.V., 2015. doi: 10.1016/j.egypro.2015.11.518.
- [125] P. Khalili, K. Y. Tshai, y I. Kong, "Comparative Thermal and Physical Investigation of Chemically Treated and Untreated Oil Palm EFB Fiber", *Mater. Today Proc.*, vol. 5, núm. 1, pp. 3185–3192, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2018.01.127.
- [126] G. Brunner, *Processing of Biomass with Hydrothermal and Supercritical Water*, vol. 5. 2014. doi: 10.1016/B978-0-444-59413-6.00008-X.
- [127] A. Khodayari, W. Thielemans, U. Hirn, A. W. Van Vuure, y D. Seveno, "Cellulose-hemicellulose interactions - A nanoscale view", *Carbohydr. Polym.*, vol. 270, núm. April, p. 118364, 2021, doi: 10.1016/j.carbpol.2021.118364.
- [128] N. S. Hassan y K. H. Badri, "Thermal behaviors of oil palm empty fruit bunch fiber upon exposure to acid-base aqueous solutions", *Malaysian J. Anal. Sci.*, vol. 20, núm. 5, pp. 1095–1103, 2016, doi: 10.17576/mjas-2016-2005-15.
- [129] M. Terada, A. Yamanaka, Y. Kimoto, D. Shimamoto, Y. Hotta, y T. Ishikawa, "Evaluation of measurement method for carbon fiber length using an optical image scanner", *Adv. Compos. Mater.*, vol. 3046, pp. 1–10, 2018, doi: 10.1080/09243046.2018.1438838.
- [130] B. H. Stuart, *INFRARED SPECTROSCOPY: FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS*. John Wiley & Sons Ltd, 2004.
- [131] V. Valle, P. Baquero, y P. Rico, "Mechanical characteristics of composites based on oil palm empty fruit bunch, modified oca starch and polyvinyl alcohol", *J. Compos. Mater.*, 2021, doi: 10.1177/0021998321990735.
- [132] Y. W. Leong, S. Thitithanasarn, K. Yamada, y H. Hamada, *Compression and injection molding techniques for natural fiber composites*. Woodhead Publishing Limited, 2014. doi: 10.1533/9780857099228.2.216.
- [133] S. Y. Fu, B. Lauke, y Y. W. Mai, Eds., *Science and Engineering of Short Fibre-Reinforced Polymer Composites*, Second. Duxford: Elsevier, 2019. doi: 10.1016/C2017-0-02431-X.
- [134] R. Rahman y S. Z. F. S. Putra, *Tensile properties of natural and synthetic fiber-reinforced polymer composites*. Elsevier Ltd, 2018. doi: 10.1016/B978-0-08-102292-4.00005-9.
- [135] N. B. Alias, N. Ibrahim, y M. K. A. Hamid, "Pyrolysis of empty fruit bunch by thermogravimetric analysis", *Energy Procedia*, vol. 61, pp. 2532–2536, 2014, doi: 10.1016/j.egypro.2014.12.039.
- [136] A. Massoud y S. A. Waly, "Preparation and characterization of poly (acrylic acid-

- dimethylaminoethylmethacrylate) as amphoteric exchange resin and its adsorption properties”, *Colloid Polym. Sci.*, vol. 292, núm. 12, pp. 3077–3083, 2014, doi: 10.1007/s00396-014-3335-4.
- [137] Banco Central del Ecuador, “Estadísticas de Comercio Exterior”. Consultado: el 20 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://sintesis.bce.fin.ec/BOE/OpenDocument/2303281959/OpenDocument/oc/openDocument.jsp?logonSuccessful=true&shareId=0>
- [138] J. Alcalá, L. M. Llanes, A. M. Mateo, y M. N. Salán, *Fractura de materiales*, First. Barcelona: Edicions UPC, 2002.
- [139] R. Ramli, R. Yunus, M. Beg, y D. Prasad, “Oil palm fiber reinforced polypropylene composites: effects of fiber loading and coupling agents on mechanical, thermal, and interfacial properties”, *J. Compos. Mater.*, vol. 11, núm. 46, pp. 1275–1284, 2012, doi: 10.1177/0021998311417647.
- [140] C. A. Kakou, F. Z. Arrakhiz, A. Trokourey, R. Bouhfid, A. Qaiss, y D. Rodrigue, “Influence of coupling agent content on the properties of high density polyethylene composites reinforced with oil palm fibers”, *Mater. Des.*, vol. 63, pp. 641–649, 2014, doi: 10.1016/j.matdes.2014.06.044.
- [141] J. Flood, “A review of fusarium wilt of oil palm caused by *Fusarium oxysporum* f. sp. *elaeidis*”, *Phytopathology*, vol. 96, núm. 6, pp. 660–662, 2006, doi: 10.1094/PHYTO-96-0660.
- [142] H. Zhang, T. Huang, y S. Chen, “Ignored sediment fungal populations in water supply reservoirs are revealed by quantitative PCR and 454 pyrosequencing”, *BMC Microbiol.*, vol. 15, núm. 1, pp. 1–11, 2015, doi: 10.1186/s12866-015-0379-7.
- [143] C. L. A. Pires-Zottarelli y A. L. Gomes, “Contribuição para o conhecimento de Chytridiomycota da ‘Reserva Biológica de Paranapiacaba’, Santo André, SP, Brasil”, *Biota Neotrop.*, vol. 7, núm. 3, pp. 309–329, 2007, doi: 10.1590/s1676-06032007000300032.
- [144] P. M. Tahir *et al.*, “Diversity and characterization of lignocellulolytic fungi isolated from oil palm empty fruit bunch, and identification of influencing factors of natural composting process”, *Waste Manag.*, vol. 100, pp. 128–137, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.09.002>.
- [145] H. Culleton, V. Mckie, y R. P. De Vries, “Physiological and molecular aspects of degradation of plant polysaccharides by fungi : What have we learned from *Aspergillus* ?”, *Biotechnology*, pp. 1–11, 2013, doi: 10.1002/biot.201200382.
- [146] R. P. Vries y J. Visser, “*Aspergillus* Enzymes Involved in Degradation of Plant Cell Wall Polysaccharides”, *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, vol. 65, núm. 4, 2001, doi: 10.1128/MMBR.65.4.497.
- [147] C. Ottenheim, C. Verdejo, W. Zimmermann, y J. C. Wu, “Hemicellulase production by *Aspergillus niger* DSM 26641 in hydrothermal palm oil empty fruit bunch hydrolysate and transcriptome analysis”, *J. Biosci. Bioeng.*, vol. 118, núm. 6, pp. 696–701, 2014, doi: 10.1016/j.jbiosc.2014.05.014.

- [148] X. Zhai *et al.*, “Microbial corrosion resistance and antibacterial property of electrodeposited Zn-Ni-chitosan coatings”, *Molecules*, vol. 24, núm. 10, pp. 1–12, 2019, doi: 10.3390/molecules24101974.
- [149] G. Cifuentes, C. Vargas, J. Simpson, y C. Henríquez, “Ensayo de corrosión acelerada en cámara de niebla salina”, *Remetallica*, vol. 11, pp. 11–16, 2004.
- [150] N. S. Lani, N. Ngadi, A. Johari, y M. Jusoh, “Isolation, characterization, and application of nanocellulose from oil palm empty fruit bunch fiber as nanocomposites”, *J. Nanomater.*, vol. 2014, p. 9, 2014, doi: 10.1155/2014/702538.
- [151] R. S. Ayu *et al.*, “Characterization Study of Empty Fruit Bunch (EFB) Fibers Reinforcement in Poly(Butylene) Succinate (PBS)/Starch/Glycerol Composite Sheet”, *Polymers (Basel)*, vol. 12, núm. 7, pp. 1–13, 2020, doi: 10.3390/polym12071571.
- [152] M. L. Abarca, “Taxonomy and identification of the species involved in nosocomial aspergillosis Although”, *Rev Iberoam Micol 2000*, pp. 79–84, 2000.
- [153] A. Sáez Vega, L. Flórez Valdés, y A. Cadavid Rendón, “Caracterización de una cepa nativa de *Aspergillus niger* y evaluación de la producción de ácido cítrico”, *Rev. Univ. EAFIT*, núm. 128, pp. 33–42, 2002.
- [154] B. W. Nyongesa, S. Okoth, y V. Ayugi, “Identification Key for *Aspergillus* Species Isolated from Maize and Soil of Nandi County, Kenya”, *Adv. Microbiol.*, vol. 05, núm. 04, pp. 205–229, 2015, doi: 10.4236/aim.2015.54020.
- [155] R. Singh, “The foot cell morphology of genus *aspergillus*”, *Mycopathol. Mycol. Appl.*, vol. 49, pp. 209–215, 1973.
- [156] A. Pringle, “Asthma and the Diversity of Fungal Spores in Air”, *PLoS Pathog.*, vol. 9, núm. 6, pp. 1–4, 2013, doi: 10.1371/journal.ppat.1003371.
- [157] C. I. Ortega Rosas, M. D. C. Calderón-Ezquerro, y O. G. Gutiérrez-Ruacho, “Fungal spores and pollen are correlated with meteorological variables: effects in human health at Hermosillo, Sonora, Mexico”, *Int. J. Environ. Health Res.*, vol. 30, núm. 6, pp. 677–695, 2020, doi: 10.1080/09603123.2019.1625031.
- [158] A. C. Gange, E. G. Gange, T. H. Sparks, y L. Boddy, “Rapid and recent changes in fungal fruiting patterns”, *Science (80-.)*, vol. 316, núm. 5821, p. 71, 2007, doi: 10.1126/science.1137489.
- [159] N. A. Zulkifli y L. Zakaria, “Morphological and Molecular Diversity of *Aspergillus* From Corn Grain Used as Livestock Feed”, *HAYATI J. Biosci. J.*, núm. May, pp. 1–9, 2017, doi: 10.1016/j.hjb.2017.05.002.
- [160] H. Afzal, S. Shazad, y S. Q. U. Nisa, “Morphological identification of *aspergillus* species from the soil of larkana district (Sindh, Pakistan)”, *Asian J. Agric. Biol.*, vol. 1, núm. 3, pp. 105–117, 2013.
- [161] D. Boniek, C. S. de Abreu, A. F. B. dos Santos, y M. A. de Resende Stoianoff, “Evaluation of microbiological air parameters and the fungal community involved in the potential risks of biodeterioration in a cultural heritage of humanity, Ouro Preto,

- Brazil”, *Folia Microbiol. (Praha)*., vol. 66, núm. 5, pp. 797–807, 2021, doi: 10.1007/s12223-021-00880-2.
- [162] M. Gilbert, “Chapter 5 - Relation of Structure to Chemical Properties”, M. B. T.-B. P. M. (Eighth E. Gilbert, Ed., Butterworth-Heinemann, 2017, pp. 75–102. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00005-0>.
- [163] V. Fiore, C. Sanfilippo, y L. Calabrese, “Dynamic Mechanical Behavior Analysis of Flax/Jute Fiber-Reinforced Composites under Salt-Fog Spray Environment”, *Polymers (Basel)*., 2020.
- [164] Z. Zhang, T. Liang, C. Li, X. Jiang, J. Wu, y B. Wu, “Electrical Strength and Physicochemical Performances of HTV Silicone Rubber under Salt-Fog Environment with DC Energized”, *Polymers (Basel)*., 2020, doi: 10.3390/polym12020324.
- [165] M. Brebu, “Environmental degradation of plastic composites with natural fillers-a review”, *Polymers (Basel)*., vol. 12, núm. 1, 2020, doi: 10.3390/polym12010165.
- [166] C. Nguyen-Duy, A. Makke, y G. Montay, “A pull-out test to characterize the fiber/matrix interfaces aging of hemp fiber reinforced polypropylene composites”, *Lect. Notes Mech. Eng.*, vol. PartF3, pp. 477–484, 2018, doi: 10.1007/978-981-10-7149-2_32.
- [167] H. Tsuji, *Degradation of poly (lactide)--based biodegradable materials*, Ilustrada. Nova Science Publishers, 2008.
- [168] S. Cheng, A. Huang, S. Wang, y Q. Zhang, “Effect of different heat treatment temperatures on the chemical composition and structure of chinese fir wood”, *BioResources*, vol. 11, núm. 2, pp. 4006–4016, 2016, doi: 10.15376/biores.11.2.4006-4016.
- [169] Y. Yin, L. Berglund, y L. Salmén, “Effect of steam treatment on the properties of wood cell walls”, *Biomacromolecules*, vol. 12, núm. 1, pp. 194–202, 2011, doi: 10.1021/bm101144m.
- [170] A.-M. Paná *et al.*, “Biodegradation Pattern of Glycopolymer Based on D-Mannose Oligomer and Hydroxypropyl Acrylate”, *Polymers (Basel)*., vol. 12, p. 704, 2020, doi: 10.3390/polym12030704.
- [171] Z. Yang *et al.*, “Simultaneous immobilization of cadmium and lead in contaminated soils by hybrid bio-nanocomposites of fungal hyphae and nano-hydroxyapatites”, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2018.
- [172] P. Mondragón Cortez, *Espectroscopia de infrarrojo para todos*. 2015.
- [173] Merck KGaA, “IR Spectrum Table & Chart”, IR spectrum table by frequency range.
- [174] O. P. Balogun, A. A. Adediran, J. A. Omotyinbo, K. K. Alaneme, y I. O. Oladele, “Evaluation of Water Diffusion Mechanism on Mechanical Properties of Polypropylene Composites”, *Int. J. Polym. Sci.*, vol. 2020, p. 8865748, 2020, doi: 10.1155/2020/8865748.
- [175] T. Tan, J. Zhou, X. Gao, X. Tang, y H. Zhang, “Synthesis, characterization and water-

- absorption behavior of tartaric acid-modified cellulose gel from corn stalk pith”, *Ind. Crops Prod.*, vol. 169, p. 113641, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113641>.
- [176] L. Solymar, D. Walsh, y R. R. A. Syms, *Electrical Properties of Materials*. Oxford University Press, 2018. doi: 10.1093/oso/9780198829942.001.0001.
- [177] W. D. Callister y J. Wiley, *Materials Science and Engineering*. John Wiley and Sons Inc., 2007.
- [178] Y. Çengel y A. Ghajar, *Transferencia de Calor y Masa Fundamentos y Aplicaciones*, Décima. McGrawHill, 2018.
- [179] Arquitectura-Sostenible/CUPA GROUP, “Certificados y Legislación”. Consultado: el 4 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://arquitectura-sostenible.es/certificados/>
- [180] A. de I. T. de las I. de La y Madera, “PRODUCTOS BÁSICOS Y CARPINTERÍA - Tableros CONTRACHAPADOS”. [En línea]. Disponible en: <https://infomadera.net/modulos/index.php>
- [181] T. Ahmed *et al.*, “Biodegradation of plastics: current scenario and future prospects for environmental safety”, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, núm. 8, pp. 7287–7298, 2018, doi: 10.1007/s11356-018-1234-9.
- [182] United Nations Environment program, *Exploring the potential for adopting alternative materials to reduce marine plastic litter*. 2018. [En línea]. Disponible en: http://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/25485/plastic_alternative.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- [183] H. K. Webb, J. Arnott, R. J. Crawford, y E. P. Ivanova, “Plastic degradation and its environmental implications with special reference to poly(ethylene terephthalate)”, *Polymers (Basel)*, vol. 5, núm. 1, pp. 1–18, 2013, doi: 10.3390/polym5010001.
- [184] S. Do Yoon, M. H. Park, y H. S. Byun, “Mechanical and water barrier properties of starch/PVA composite films by adding nano-sized poly(methyl methacrylate-co-acrylamide) particles”, *Carbohydr. Polym.*, vol. 87, núm. 1, pp. 676–686, 2012, doi: 10.1016/j.carbpol.2011.08.046.
- [185] W. L. Chai, J. D. Chow, C. C. Chen, F. S. Chuang, y W. C. Lu, “Evaluation of the biodegradability of polyvinyl alcohol/starch blends: A methodological comparison of environmentally friendly materials”, *J. Polym. Environ.*, vol. 17, núm. 2, pp. 71–82, 2009, doi: 10.1007/s10924-009-0123-1.
- [186] N. Rescignano *et al.*, “PVA bio-nanocomposites: A new take-off using cellulose nanocrystals and PLGA nanoparticles”, *Carbohydr. Polym.*, vol. 99, pp. 47–58, 2014, doi: 10.1016/j.carbpol.2013.08.061.
- [187] R. Jayasekara, I. Harding, I. Bowater, G. B. Y. Christie, y G. T. Lonergan, “Preparation, surface modification and characterisation of solution cast starch PVA blended films”, *Polym. Test.*, vol. 23, núm. 1, pp. 17–27, 2004, doi: 10.1016/S0142-9418(03)00049-7.
- [188] R. V. Gadhave, P. A. Mahanwar, y P. T. Gadekar, “Starch-Based Adhesives for

- Wood/Wood Composite Bonding: Review”, *Open J. Polym. Chem.*, vol. 07, núm. 02, pp. 19–32, 2017, doi: 10.4236/ojchem.2017.72002.
- [189] K. Neelam, S. Vijay, y S. Lalit, “VARIOUS TECHNIQUES FOR THE MODIFICATION OF STARCH AND THE APPLICATIONS OF ITS DERIVATIVES”, *Int. Res. J. Pharm.*, vol. 3, núm. 5, pp. 25–31, 2012.
- [190] F. Ferdosian, Z. Pan, G. Gao, y B. Zhao, “Bio-based adhesives and evaluation for wood composites application”, *Polymers (Basel)*, vol. 9, núm. 2, 2017, doi: 10.3390/polym9020070.
- [191] C. Menzel, G. Seisenbaeva, P. Agback, M. Gällstedt, A. Boldizar, y K. Koch, “Wheat starch carbamate: Production, molecular characterization, and film forming properties”, *Carbohydr. Polym.*, vol. 172, núm. September, pp. 365–373, 2017, doi: 10.1016/j.carbpol.2017.05.053.
- [192] S. Espín, E. Villacrés, y B. Brito, “Caracterización Físico-Química, Nutricional y Funcional de Raíces y Tubérculos Andinos”, en *Raíces y Tubérculos Andinos: Alternativas para la conservación y uso sostenible en el Ecuador*, Fisrt., V. Barrera, C. Tapia, y A. Monteros, Eds., Quito: INIAP/CIP/COSUDE, 2004, p. 30. [En línea]. Disponible en: <http://181.112.143.123/bitstream/41000/2827/1/iniapsc322est.pdf>
- [193] M. I. Khalil, S. Farag, A. A. Aly, y A. Hebeish, “Some studies on starch-urea-acid reaction mechanism”, *Carbohydr. Polym.*, vol. 48, núm. 3, pp. 255–261, 2002, doi: 10.1016/S0144-8617(01)00256-9.
- [194] P. L. Kirk, “Kjeldahl Method for Total Nitrogen”, *Anal. Chem.*, vol. 22, núm. 2, pp. 354–358, feb. 1950, doi: 10.1021/ac60038a038.
- [195] C. Menzel, G. Seisenbaeva, P. Agback, M. Gällstedt, A. Boldizar, y K. Koch, “Wheat starch carbamate: Production, molecular characterization, and film forming properties”, *Carbohydr. Polym.*, vol. 172, pp. 365–373, 2017, doi: 10.1016/j.carbpol.2017.05.053.
- [196] Y. Sun, S. Yang, G. Li, y M. Li, “Preparation of starch phosphate carbamides and its application for improvement of noodle quality”, *Czech J. Food Sci.*, vol. 37, núm. 6, pp. 456–462, 2019, doi: 10.17221/159/2019-CJFS.
- [197] L. Passauer y H. Bender, “Functional group analysis of starches reacted with urea-phosphoric acid—Correlation of wet chemical measures with FT Raman spectroscopy”, *Carbohydr. Polym.*, vol. 168, pp. 356–364, 2017, doi: 10.1016/j.carbpol.2017.03.094.

Anexos

Anexo 1: Registro fotográfico de la generación de residuos de raquis y recolección de muestras

<p>Racimos de raquis de palma africana y su procesamiento</p>	 Two photographs side-by-side. The left one shows a large pile of brown, fibrous palm fronds (raquis) on a concrete surface. The right one shows a close-up of a blue industrial machine with rollers and a conveyor belt, likely used for processing the fronds.
<p>Generación de residuos de raquis de palma africana</p>	 Two photographs side-by-side. The left one shows an industrial facility with a large pile of brown waste material on the ground. The right one shows a close-up of a large, conical pile of brown waste material being discharged from a conveyor system.
<p>Acumulación de residuos de raquis de palma africana</p>	 Two photographs side-by-side. Both show large, dark brown piles of waste material. The left one is a wide shot of a large pile in an open area. The right one shows a pile next to a building, with a conveyor belt structure visible above it.
<p>Recolección de muestras para investigación</p>	 Two photographs side-by-side. The left one shows a person in a yellow safety vest and blue shirt using a white bag to collect a sample from a large pile of waste. The right one shows an industrial structure with a red pickup truck parked nearby, and a pile of waste in the foreground.

Anexo 2: Registro fotográfico de procesos de acondicionamiento de residuos de raquis de palma africana

Secado al ambiente	
Reducción de tamaño en molino de cuchillas	
Secado a condiciones controladas (60 °C por 24 horas)	
Clasificación por medio de tamices normalizados	
Almacenamiento	

Anexo 3: Registro fotográfico de ensayos de envejecimiento acelerado y caracterización complementaria

<p>Atmósfera salina (Ensayos ASP, ASC y ASC + UVC)</p>	
	
<p>Radiación UV (Ensayos UVC y ASC + UVC)</p>	
	

Abosrción de agua



Conductividad eléctrica



Conductividad
térmica



Anexo 4: Pruebas de hipótesis para la caracterización física, química y mecánica de fibras de raquis de palma africana

Consideraciones:

- El número de muestras ensayadas para: longitud, diámetro y comportamiento mecánico fueron mayores a treinta (cien). Las muestras fueron seleccionadas aleatoriamente de manera independiente. A partir de los datos observados se comprobó la distribución normal por medio de la prueba estadística de normalidad de Shapiro–Wilk’s. Se asumió que las varianzas de las muestras (s_1^2, s_2^2) facilitan buenas aproximaciones de las varianzas de las poblaciones (σ_1^2, σ_2^2).
- El número de muestras ensayadas para: área superficial, densidad, humedad, absorción de agua, celulosa, hemicelulosa, lignina, resinas y cenizas fueron menores a treinta (cinco). Las muestras fueron seleccionadas aleatoriamente de manera independiente. A partir de los datos observados se comprobó la distribución normal por medio de la prueba estadística de normalidad de Shapiro–Wilk’s. Se asumió que las varianzas de las poblaciones son aproximadamente iguales, es decir: $\sigma_1^2 \approx \sigma_2^2$.

Resultados:

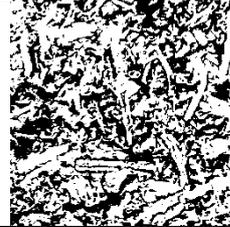
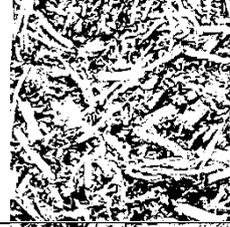
Tabla A.4.1. Niveles observados de significancia en prueba de hipótesis con $\alpha=0,05$ para la caracterización fisicoquímica y mecánica de las fibras de palma africana, variedad INIAP-Tenera.

Parámetro		p-valor
Físicos	Longitud	0,0045
	Diámetro mayor	0,4456
	Diámetro menor	0,1327
	Área superficial, BET multipunto	0,1116
	Densidad aparente	0,8469
	Humedad inicial	0,9923
	Absorción de agua ambiental	0,4671
	Absorción de agua bajo inmersión	0,7453
Químicos	Celulosa	0,7834
	Hemicelulosa	0,1345
	Lignina	0,8764
	Resinas, ceras y grasas	0,5467
	Cenizas	0,9834
Mecánicos	Módulo elástico (MPa)	0,8765
	Resistencia a la tensión (MPa)	0,9238
	Elongación a la rotura (%)	0,6723
	Tenacidad (N/tex)	0,7493

Anexo 5: Registro fotográfico de materiales compuestos de matriz de acrílica y vinil-acrílica: Aumento a 10X y ajuste de color a blanco y negro

Matriz acrílica

Formulación	Imagen ampliada	Ajuste blanco y negro	Formulación	Imagen ampliada	Ajuste blanco y negro
A1			A11		
A2			A12		
A3			A13		
A4			A14		
A5			A15		
A6			A16		
A7			A17		

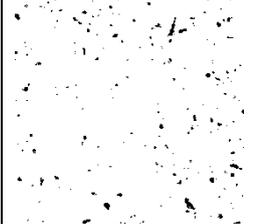
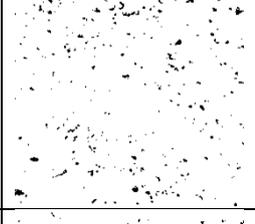
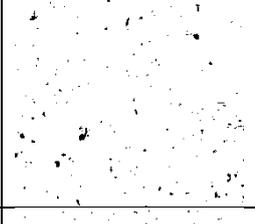
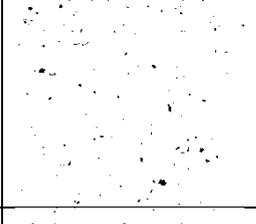
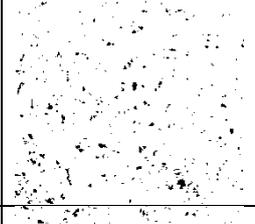
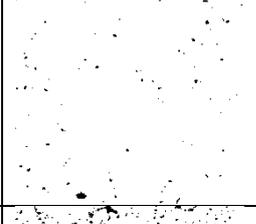
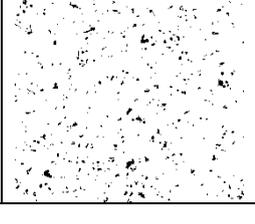
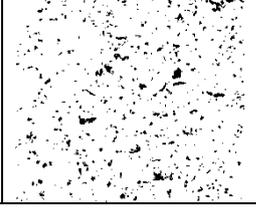
A8			A18		
A9			A19		
A10			A20		

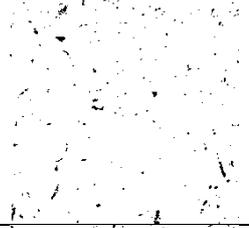
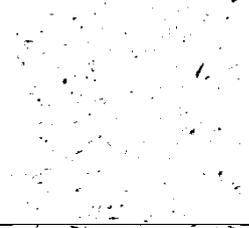
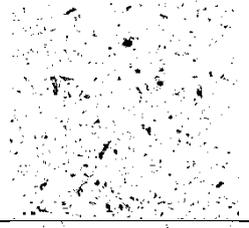
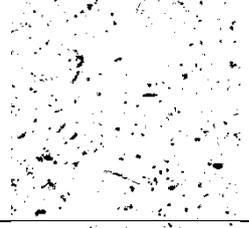
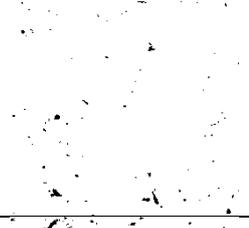
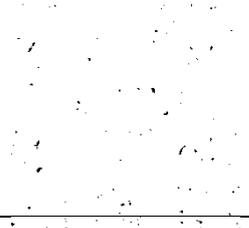
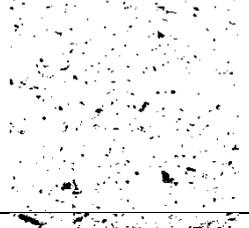
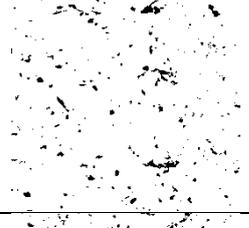
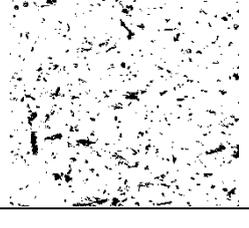
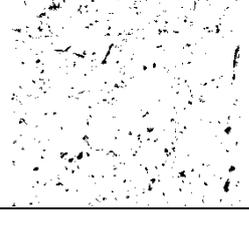
Matriz vinil-acrítica

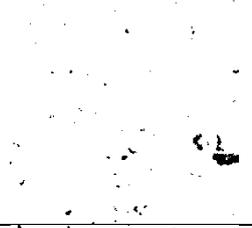
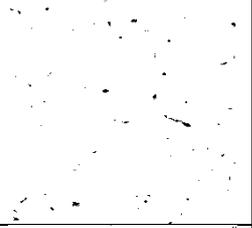
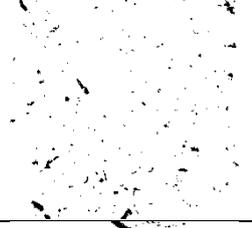
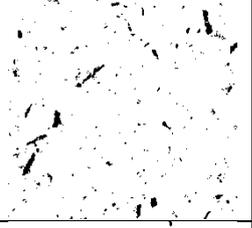
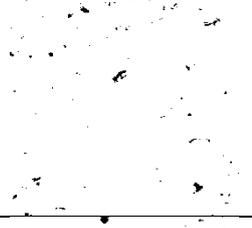
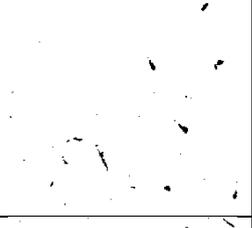
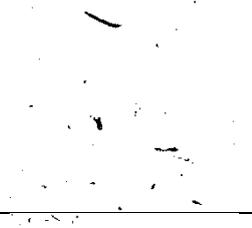
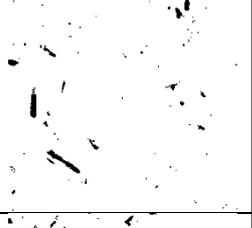
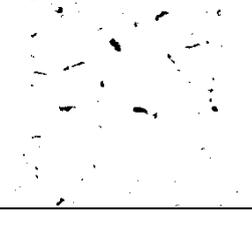
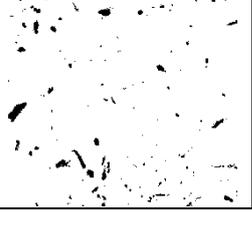
Formulación	Imagen ampliada	Ajuste blanco y negro	Formulación	Imagen ampliada	Ajuste blanco y negro
V1			V11		
V2			V12		
V3			V13		
V4			V14		

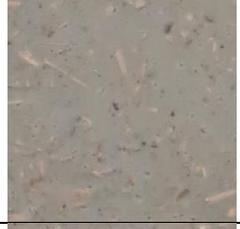
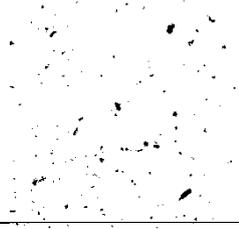
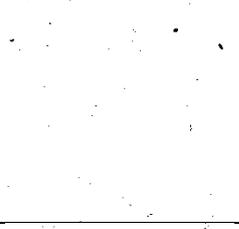
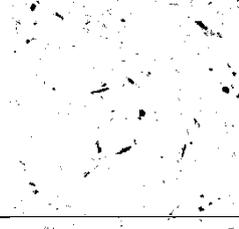
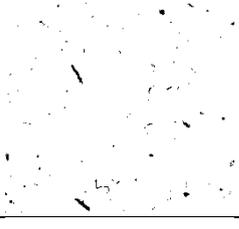
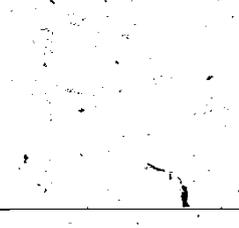
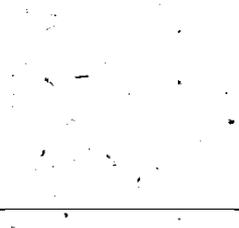
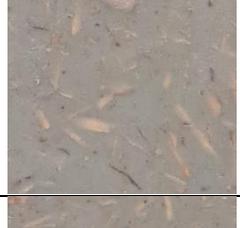
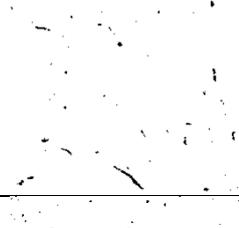
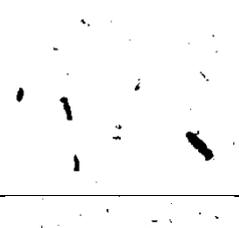
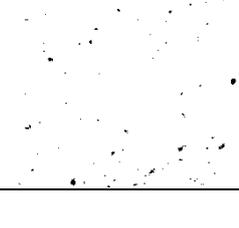
V5			V15		
V6			V16		
V7			V17		
V8			V18		
V9			V19		
V10			V20		

Anexo 6: Registro fotográfico de materiales compuestos de matriz de PEADr: Aumento a 10X y ajuste de color a blanco y negro

Formulación	Imagen ampliada	Ajuste blanco y negro	Formulación	Imagen ampliada	Ajuste blanco y negro
P1			P7		
P2			P8		
P3			P9		
P4			P10		
P5			P11		
P6			P12		

Formulación	Imagen ampliada	Ajuste blanco y negro	Formulación	Imagen ampliada	Ajuste blanco y negro
P13			P19		
P14			P20		
P15			P21		
P16			P22		
P17			P23		
P18			P24		

Formulación	Imagen ampliada	Ajuste blanco y negro	Formulación	Imagen ampliada	Ajuste blanco y negro
P25			P31		
P26			P32		
P27			P33		
P28			P34		
P29			P35		
P30			P36		

Formulación	Imagen ampliada	Ajuste blanco y negro	Formulación	Imagen ampliada	Ajuste blanco y negro
P37			P43		
P38			P44		
P39			P45		
P40			P46		
P41			P47		
P42			P48		