



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS QUÍMICAS Y AMBIENTALES

“Síntesis y Caracterización de Biocompuestos reforzados con fibra de Bambú Ecuatoriano”.

TESIS DE GRADO

Previa la obtención del Título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presentado por:

RICARDO FABIÁN RODRÍGUEZ AVILÉS
MARÍA VERÓNICA ORDÓÑEZ PAZMIÑO

GUAYAQUIL - ECUADOR

2014

AGRADECIMIENTO

Agradezco a Dios quien ha guiado mis pasos durante toda mi vida, en cada momento, en cada meta, en cada sueño y en especial ahora que estoy terminando de cumplir uno más. A mis padres Dannys y María Eugenia, que han sido mi apoyo incondicional y quienes han formado con ejemplo a la persona que soy hoy en día. A mis hermanos y demás familiares. A nuestros tutores Dr. Haci Baykara, Dra. Cecilia Paredes, Dr. Mauricio Cornejo, Ing. Rodrigo Perugachi, Ing. Andrés Rigail e Ing. Jenny Venegas por su apoyo en desarrollo de este estudio. A todas las personas que integran el Laboratorio de Ensayos Metrológicos y Materiales (LEMAT), el Laboratorio de Espectrometría, Laboratorio de Química Orgánica y

LOPU pertenecientes al Departamento de Ciencias Químicas y Ambientales, el Laboratorio de Procesamiento de Plásticos, el Laboratorio de Mineralurgia de la FICT, el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Universidad de Guayaquil porque gracias a su ayuda se pudo elaborar este trabajo. A la ESPOL, profesores, amigos y compañeros que han sido parte de esta meta.

Ricardo Fabián Rodríguez Avilés.

AGRADECIMIENTO

Me gustaría agradecer a varias personas por su contribución a este proyecto; Dr. Hacı Baykara, Dra. Cecilia Paredes y Dr. Mauricio Cornejo por su orientación y apoyo en el desarrollo de este trabajo, Ing. Rodrigo Perugachi por su valioso apoyo técnico en este proyecto, Ing. Andrés Rigail por sus recomendaciones útiles y constructivas y todos los técnicos del Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales (LEMAT) que nos han ayudado en el manejo de los instrumentos.

También agradezco a la Ing. Myriam Santos del Laboratorio de Química Orgánica y al Laboratorio de Operaciones Unitarias del

Departamento de Ciencias Químicas
y Ambientales por su ayuda en
ofrecernos los recursos para la
ejecución del estudio.

Por último, estoy profundamente
agradecida con mis padres y amigos
ceranos por su apoyo y aliento a
través de este proceso.

María Verónica Ordóñez Pazmiño

DEDICATORIA

Dedico este trabajo con todo mi corazón a mis queridos padres Dannys y María Eugenia y a mis hermanos Danny y Aldo.

“Los sueños y metas alcanzadas, sean grandes o pequeños, son sinónimo de felicidad, crecimiento y compromiso”.

Ricardo Fabián Rodríguez Avilés.

DEDICATORIA

Es mi deseo dedicar este trabajo a Dios, su amor y fe en mí siempre me alientan; a mi hermana, mi madre y mi padre, por su incondicional apoyo en cada nuevo reto en mi vida y a mis tías, mujeres esforzadas y valientes. Los amo.

María Verónica Ordóñez Pazmiño

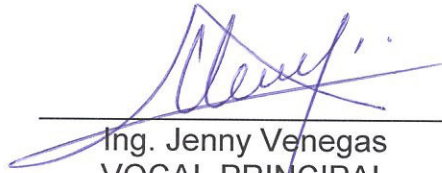
TRIBUNAL DE GRADUACIÓN



Ing. Oswaldo Valle
PRESIDENTE



Dr. Haci Baykara (PhD.)
DIRECTOR DE TESIS

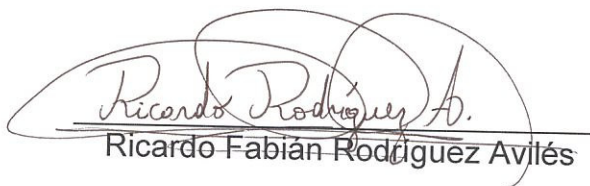


Ing. Jenny Venegas
VOCAL PRINCIPAL

DECLARACIÓN EXPRESA

“La responsabilidad del contenido de esta Tesis de Grado, nos corresponde exclusivamente; y el patrimonio intelectual de la misma a la ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL”

(Reglamento de Graduación de la ESPOL)


Ricardo Fabián Rodríguez Avilés


María Verónica Ordóñez Pazmiño

RESUMEN

El desarrollo de materiales compuestos con fibras naturales cada año va ganando más interés. En un mundo donde la lucha es constante por reducir la contaminación, sintetizar productos con mejores propiedades, que sean biodegradables y más económicos es primordial.

Comparando las fibras naturales con las fibras sintéticas, que provienen de fuentes naturales, con buena gestión de estos recursos se puede hacer uso de dicha fuente es renovable.

Un material compuesto es el resultado de la mezcla de dos componentes de distinta naturaleza. En el campo de aplicación de los plásticos dicha mezcla se la puede obtener mediante la extrusión del polietileno fundido con las fibras naturales y además, incorporando a la mezcla agente acoplante. En el mejor de los casos, estos compuestos superan las propiedades comparadas con las del material sintético puro.

El objetivo de este estudio es preparar un nuevo material analizando las posibilidades de usar las fibras de caña *Guadúa Angustifolia* previamente tratadas física y químicamente como refuerzo en la matriz polimérica del Polietileno de Baja Densidad usando Anhídrido Maléico (AM) como agente de acople y así, poder mejorar las propiedades mecánicas y térmicas de materiales tradicionales.

Este estudio se ha regido bajo la siguiente metodología:

En primer lugar se realizó una revisión preliminar de diversas fuentes bibliográficas para poder llevar a cabo lo siguiente: La obtención de la caña Guadúa y conocer todas sus especificaciones. Elaboración de un diseño para la reducción de tamaño de las fibras alrededor de 150 micras, un diseño para el tratamiento físico y otro para el tratamiento químico. Asimismo conocer los equipos y materiales necesarios para la síntesis y caracterización de los biocompuestos.

La fase de ejecución fue donde se llevaron a cabo los tratamientos para la fibra. Se realizaron las mezclas que van desde el 1% hasta el 5% mediante extrusión de los componentes a la temperatura de fusión del Polietileno de Baja Densidad y posteriormente se sintetizaron los biocompuestos en forma de láminas con un espesor de 200 micras aproximadamente.

La obtención de resultados consistió en la caracterización de la caña Guadúa, del PEBD y los Biocompuestos determinando sus propiedades de acuerdo a los objetivos planteados. El análisis de los resultados comenzó por la caña Guadúa, luego el PEBD y los Biocompuestos y finalmente la determinación del Biocompuesto Óptimo. Aquí, se determinó que el mejor biocompuesto fue aquel con 1% en peso de fibra de caña Guadúa y en base a los resultados obtenidos este material contribuye como una alternativa ecológica en la elaboración de productos plásticos.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	I
ÍNDICE GENERAL	III
ABREVIATURAS	V
SIMBOLOGÍA	VII
ÍNDICE DE TABLAS	IX
ÍNDICE DE FIGURAS	XI
ÍNDICE DE ECUACIONES	XV
INTRODUCCIÓN	1
 CAPÍTULO 1	
1. GENERALIDADES	
1.1 Declaración del problema	6
1.2 Justificación	12
1.3 Objetivos	14
1.4 Metodología	15
 CAPÍTULO 2	
2. MARCO TEÓRICO	
2.1 Polímeros	18
2.1.1 Historia	41
2.1.2 Desarrollo	43
2.1.3 Síntesis	61
2.1.4 Producción Industrial	68
2.1.5 Impacto Económico	73
2.1.6 Impacto Ambiental	74
2.1.7 Impacto Social	76
2.2 Industria Ecuatoriana del Plástico	77
2.2.1 Mercado del Producto Plástico Ecuatoriano	79
2.2.2 Importación de Polímeros Sintéticos	81
2.2.3 Aplicaciones de los Polímeros sintéticos	82
2.3 Bambú Ecuatoriano: Guadúa Angustifolia	83
2.3.1 Orígenes	84
2.3.2 Características Morfológicas	85
2.3.3 Taxonomía	95

2.3.4	Factores climáticos	97
2.3.5	Siembra, Cosecha y Propagación	98
2.3.6	Aplicación	102
2.4	Fibra de bambú	104
2.4.1	Composición Química	107
2.4.2	Características Físicas	111
2.4.3	Métodos de Extracción	113
2.4.4	Producción en el Ecuador	118
2.4.5	Mercado del Bambú	120

CAPÍTULO 3

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1	Descripción del Diseño Experimental	124
3.1.1	Materiales y Reactivos	126
3.2	Procedimiento Experimental	145
3.2.1	Tratamiento de la fibra de bambú	145
3.2.2	Preparación de Biocompuestos	150
3.3	Determinación de las propiedades	152

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1	Caracterización de la Caña Guadúa Angustifolia	168
4.2	Caracterización del PEBD y los Biocompuestos	193
4.3	Determinación del Biocompuesto Óptimo	216

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1	Conclusiones	220
5.2	Recomendaciones	223

ANEXOS

BIBLIOGRAFÍA

ABREVIATURAS

ESPOL	Agencia Internacional de la Investigación en Cáncer
LEMAT	Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales
CIDNA	Centro Ecuatoriano de Investigación y Desarrollo de Nanotecnología
LOPU	Laboratorio de Operaciones Unitarias
ASEPLAS	Asociación Ecuatoriana de Plásticos
INEC	Instituto de Normalización Ecuatoriano
SENPLADES	Secretaría Nacional de Planificación y Desarrollo
DCQA	Departamento de Ciencias Químicas y Ambientales
CORPEI	Corporación de Promoción de Exportaciones e Inversiones
FOB	Free on Board (Libre a bordo)
m.s.n.m.	Metros sobre el nivel del mar
PP	Polipropileno
PE	Polietileno
PVC	Policloruro de vinilo
PS	Poliestireno
PET	Polietiléntereftalato
PEBD	Polietileno de Baja Densidad
PEAD	Polietileno de Alta Densidad
PTFE	Politetrafluoroetileno
CGA	Caña Guadúa Angustifolia
ASTM	American Society for Testing and Materials
TGA-DSC	Analizador Termogravimétrico-Calorimetría de Barrido Diferencial
G.R.	Grado Reactivo

AM	Anhídrido Maleico
UV	Ultravioleta
FTIR	Espectroscopía de la Transformada de Fourier
CCC	Cemento Carbón Conductor
SEM	Microscopio Electrónico de Barrido
TAPPI	Technical Association of the Pulp and Paper Industry
TG	Termo-gravimetría
DTG	Derivada Termo-gravimetría
M _i	Masa inicial
M _f	Masa final
KBr	Bromuro de Potasio
N.D.	No Detectado
C	Celulosa
H	Hemicelulosa
L	Lignina
AG&R	Aceite, grasas y resinas
C.H.	Componentes Hidrosolubles
C.E.T.	Componentes Extraíbles por Termo-tratamiento
C.E.T.Q.	Componentes Extraíbles por Tratamiento Químico
IF	Índice de Fluidez
IF	Índice de Fluidez promedio

SIMBOLOGÍA

%	Porcentaje
°C	Grados Centígrados
$\bar{M}$	Peso molecular promedio
W	Peso
N	Número de moles
T	Temperatura
T_g	Temperatura de transición vítrea
T_f	Temperatura de fusión
T_{id}	Temperatura inicial de degradación
T_d	Temperatura de degradación
nm	Nanómetro
μm	Micra
mm	Milímetro
mm^2	Milímetro cuadrado
cm	Centímetro
cm^2	Centímetro cuadrado
cm^3	Centímetro cúbico
m	Metro
g	Gramo
mg	Miligramo
N	Newton
kN	KiloNewton
V	Volumen específico
K	Kelvin
min	Minutos
pH	Potencial de Hidrógeno
Na	Sodio
O	Oxígeno

C	Carbono
H	Hidrógeno
OH	Grupo Hidroxilo
\$	Dólares americanos
mL	Mililitros
MPa	Mega Pascal
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
NaOH	Hidróxido de sodio
Pt	Platino
mA	Miliamperio
H ₂ O	Agua
ν	Número de Onda
σ	Desviación Estándar
J	Jules
ΔH_{ev}	Entalpía de Evaporación
ΔH_f	Entalpía de Fusión
ΔH_d	Entalpía de degradación
ρ	Densidad
$\bar{\rho}$	Densidad promedio

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1	Polímeros naturales.	17
Tabla 2.2	Polimerización	19
Tabla 2.3	Temperatura de transición de termoplásticos típicos	31
Tabla 2.4	Reacción Ziegler-Natta 1.	47
Tabla 2.5	Producción Nacional de Productos Plásticos.	59
Tabla 2.6	Principales líneas de producción de productos plásticos.	61
Tabla 2.7	Plantaciones de bambú en el Ecuador.	64
Tabla 2.8	Dimensiones del culmo de caña Guadúa.	67
Tabla 2.9	Clasificación Taxonómica de la Guadúa Angustifolia Kunth	70
Tabla 3.1	Proporciones de las mezclas poliméricas.	95
Tabla 3.2	Datos generales y específicos del bambú empleado en el estudio.	97
Tabla 3.3	Proporciones de polvo de PEBD, CGA y AM.	119
Tabla 3.4	Normas Tappi empleadas en la caracterización química de las fibras de CGA.	121
Tabla 4.1	Composición Química de la Caña Guadúa Angustifolia Ecuatoriana.	133
Tabla 4.2	Porcentaje de Pérdida de masa de las fibras de CGA durante las etapas de tratamiento	135
Tabla 4.3	Interpretación Cualitativa de los Espectros Infrarrojos de la CGA en sus diferentes fases de tratamiento.	140
Tabla 4.4	Contenido de agua y cenizas de las fibras de CGA para cada tratamiento.	147
Tabla 4.5	Rango de temperatura y Temperatura máxima de cada proceso de pérdida de masa de las fibras de CGA para cada tratamiento.	148
Tabla 4.6	Entalpía de evaporación de agua contenida en las fibras de CGA en sus diferentes tratamientos.	153
Tabla 4.7	Densidad del PEBD y los Biocompuestos.	158
Tabla 4.8	Interpretación Cualitativa de los Espectros Infrarrojos del PEBD y los Biocompuestos.	162
Tabla 4.9	Resultados de DSC del PEBD y los biocompuestos.	168
Tabla 4.10	Máxima carga de láminas de PEBD y	174

	Biocompuestos.	
Tabla 4.11	Máximo Esfuerzo de láminas de PEBD y Biocompuestos.	176
Tabla 4.12	Máxima Elongación de láminas de PEBD y biocompuestos.	178
Tabla 4.13	Determinación del Biocompuesto con mejores propiedades mecánicas.	181
Tabla 4.14	Determinación del Biocompuesto con mejores propiedades térmicas.	181
Tabla 4.15	Determinación del mejor Biocompuesto con respecto a otras propiedades.	182

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Importaciones de polímeros sintéticos en Ecuador 2005-2011.	4
Figura 1.2	Disposición y cantidad de desechos sólidos a diciembre del 2008.	6
Figura 1.3	Mapa de Redes Hídricas, Bosques naturales, Paramos y Manglares del Ecuador.	9
Figura 1.4	Metodología de la tesis.	13
Figura 2.1	Clasificación de los polímeros.	17
Figura 2.2	Polimerización del radical libre del cloruro de vinilo.	18
Figura 2.3	Polimerización por adición del eteno hacia la forma del polietileno. Un homopolímero.	21
Figura 2.4	Efecto del peso molecular en las propiedades.	23
Figura 2.5	Distribución del peso molecular de un típico termoplástico.	24
Figura 2.6	Tacticidad de polímeros vinílicos.	25
Figura 2.7	Esquema de la estructura molecular de diferentes polietilenos.	26
Figura 2.8	Esquema del comportamiento de las propiedades de los polímeros en función de la temperatura.	30
Figura 2.9	a) Reactivos para la preparación de los biocompuestos. b) posible producto de reacción de los reactivos.	37
Figura 2.10	Curva Estrés vs Tensión.	40
Figura 2.11	Curva típica de DSC de flujo de calor para un polímero semi-cristalino.	43
Figura 2.12	Análisis de la Curva TGA del PVC.	44
Figura 2.13	Polimerización del eteno.	48
Figura 2.14	Extrusor de tornillo simple.	50
Figura 2.15	Secciones del Extrusor de tornillo simple.	51
Figura 2.16	Evolución Exportaciones Sector Plástico y sus Manufacturas.	59
Figura 2.17	Importaciones de polietileno de baja densidad.	60
Figura 2.18	Principales destinos de las exportaciones.	60
Figura 2.19	Características generales de la morfología del bambú.	65
Figura 2.20	Culmo y brote de la Caña Guadúa Angustifolia.	65

Figura 2.21	Rizoma de Guadúa Angustifolia.	66
Figura 2.22	Corte transversal del culmo de la caña Guadúa Angustifolia	68
Figura 2.23	Haz vascular de Guadúa Angustifolia.	69
Figura 2.24	Imagen normal y tridimensional de SEM del culmo de la caña Guadúa Angustifolia.	69
Figura 2.25	Estructura de la fibra natural.	77
Figura 2.26	Organización estructural de los tres constituyentes principales en la pared celular de la fibra.	77
Figura 2.27	Estructura química de a) celulosa, b) hemicelulosa y c) lignina.	80
Figura 2.28	Estructura típica de fibra de celulosa i) pura y ii) alcalinizada.	87
Figura 3.1	Caña Guadúa Angustifolia.	98
Figura 3.2	Trituradora de rodillos.	99
Figura 3.3	Tolva de alimentación de la trituradora de rodillos.	99
Figura 3.4	Molino de martillo.	100
Figura 3.5	Secador de Bandejas.	101
Figura 3.6	Sección interna del secador.	101
Figura 3.7	Agitador de tamices.	102
Figura 3.8	Balanza Analítica Mettler Toledo XP2004S.	102
Figura 3.9	Balanza analítica OHAUS EM-027.	103
Figura 3.10	Estufa.	104
Figura 3.11	Sistema Extractor Soxhlet.	105
Figura 3.12	Sistema de Destilación simple.	106
Figura 3.13	Sistema de Calentamiento con reflujo de condensado.	106
Figura 3.14	Sistema de filtración al vacío.	107
Figura 3.15	Extrusora de tornillo simple – peletizadora.	108
Figura 3.16	Extrusora de soplado.	109
Figura 3.17	Máquina de Ensayos Universales 10KN.	110
Figura 3.18	Troqueladora manual RAY-RAN.	110
Figura 3.19	Microscopio Electrónico de Barrido.	111
Figura 3.20	Revestidor de bombardeo iónico.	111
Figura 3.21	Analizador Térmico SDT.	112
Figura 3.22	Espectrómetro Infrarrojo de la Transformada de Fourier.	113
Figura 3.23	Equipo medidor de espesores.	113
Figura 3.24	Balanza para determinación de densidad.	114
Figura 3.25	Microscopio Óptico Industrial	115
Figura 3.26	Tiras de CGA después de haber pasado por la trituradora de rodillos.	116

Figura 3.27	Tiras de CGA después de haber pasado por el molino de martillo.	117
Figura 3.28	Biocompuestos y PEBD preparados en forma de láminas plásticas	120
Figura 4.1	a) Posibles productos de la reacción entre el NaOH y la celulosa. b) Posibles productos de la reacción entre el NaOH y los componentes de la hemicelulosa. c) Posibles productos de la reacción entre el NaOH y los componentes de lignina.	138
Figura 4.2	Gráfico Comparativo entre los valores de Densidad del PEBD y los Biocompuestos.	160
Figura 4.3	Gráficos comparativos Máxima Carga: a) Paralelo al Flujo, b) Perpendicular al Flujo.	175
Figura 4.4	Gráficos comparativos Máximo Esfuerzo: a) Paralelo al Flujo, b) Perpendicular al Flujo.	177
Figura 4.5	Gráficos comparativos Máxima Elongación: a) Paralelo al Flujo, b) Perpendicular al Flujo.	179
Figura A.1	Interpretación Cualitativa del Espectro Infrarrojo de la Fibra Pura.	
Figura A.2	Interpretación Cualitativa del Espectro Infrarrojo de la Fibra Hervida H ₂ O.	
Figura A.3	Interpretación Cualitativa del Espectro Infrarrojo de la Fibra Tratada NaOH 2%.	
Figura A.4	Espectros Infrarrojos de comparación entre las Fibras de CGA.	
Figura A.5	Interpretación Cualitativa del Espectro Infrarrojo del PEBD.	
Figura A.6	Interpretación Cualitativa del Espectro Infrarrojo del COMP1%.	
Figura A.7	Interpretación Cualitativa del Espectro Infrarrojo del COMP2%.	
Figura A.8	Interpretación Cualitativa del Espectro Infrarrojo del COMP3%.	
Figura A.9	Espectros Infrarrojos de comparación entre el PEBD y los biocompuestos.	
Figura A.10	Análisis de Correlación entre el espectro experimental del PEBD vs el espectro de "Aldrich Condensated Phase Sample Library"	
Figura A.11	Análisis TGA-DSC de la Fibra Pura.	
Figura A.12	Análisis TGA-DSC de la Fibra Hervida H ₂ O.	
Figura A.13	Análisis TGA-DSC de la Fibra Tratada NaOH 2%.	
Figura A.14	Curva TG de las Fibras de CGA – Porcentaje	

- de pérdida de peso con respecto a la temperatura.
- Figura A.15 Curva DTG de las Fibras de CGA – Porcentaje de pérdida de peso con respecto a la temperatura.
- Figura A.16 Análisis TGA-DSC del PEBD.
- Figura A.17 Análisis TGA-DSC de COMP1%.
- Figura A.18 Análisis TGA-DSC de COMP2%.
- Figura A.19 Análisis TGA-DSC de COMP3%.
- Figura A.20 Análisis Termo-gravimétrico del PEBD.
- Figura A.21 TGA comparativo entre el PEBD y los biocompuestos.
- Figura A.22 SEM Microfotografía Fibra Pura magnificada a 500X.
- Figura A.23 SEM Microfotografía Fibra Pura magnificada a 2000X.
- Figura A.24 SEM Microfotografía Fibra Hervida magnificada a 500X.
- Figura A.25 SEM Microfotografía Fibra Pura magnificada a 2000X.
- Figura A.26 SEM Microfotografía Fibra Tratada NaOH 2% magnificada a 500X.
- Figura A.27 SEM Microfotografía Fibra Tratada NaOH 2% magnificada a 2000X.
- Figura A.28 Microfotografía Óptica Morfología externa del PEBD.
- Figura A.29 Microfotografía Óptica Morfología externa del COMP1%.
- Figura A.30 Microfotografía Óptica Morfología externa del COMP2%.
- Figura A.31 Microfotografía Óptica Morfología externa del COMP3%.

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 2.1	Peso molecular promedio	25
Ecuación 3.1	Porcentaje de Componentes Hidrosolubles.	163
Ecuación 3.2	Porcentaje de Componentes Extraídos por Termo-tratamiento.	164
Ecuación 3.3	Porcentaje de Componentes Extraíbles por Tratamiento Químico.	165

INTRODUCCIÓN

Los niveles de contaminación ambiental se hacen cada vez más evidentes en nuestro diario vivir. La contaminación ambiental rompe las barreras entre países desarrollados, culturas y tecnología. Los mares, los océanos y casi todas las partes de aguas se ven contaminadas por desechos sólidos y líquidos que han sido enviados por años sin tratamiento previo a estas disposiciones finales [1].

Año a año, la búsqueda de materiales livianos y resistentes que permitan satisfacer las demandas del cliente, han permitido que la producción de industrial de productos químicos se incremente aceleradamente. Con ello, también se han incrementado las toneladas de desechos resultantes de estos productos.

El desarrollo y la investigación por nuevas fuentes de materiales como estos, son muy incentivados. Sin embargo, no se realizan suficientes esfuerzos por remediar o prevenir los efectos dañinos que sus desechos ocasionan al ambiente.

Como parte de la alternativa ecológica para caminar hacia un planeta sustentable, los países han decidido apostar por sus recursos naturales[2]. Este apoyo para los estudios de materia prima propia de cada país ha dado excelentes resultados. Publicaciones anteriores han demostrado que existen fuentes renovables de polímeros naturales y

biodegradables que pueden ser materia prima para producir los productos plásticos comunes y ser la contribución verde que nuestro planeta necesita [3].

Existen diversos tipos de fibras naturales que han sido estudiadas a lo largo de Latinoamérica. Ecuador, con sus tiempos de reforma a todo nivel, no se ha quedado atrás. En base a estudios realizados en otros países ha desarrollado el crecimiento de empresas que producen productos de este tipo de polímeros. Se utiliza fibra de caña guadúa para producir bloques.

Por otro lado, el gobierno del Ecuador, en su búsqueda de nuevos recursos estratégicos para el desarrollo del país, desconoce aún del potencial de este tipo de fuentes renovables de polímeros.

Es por esto, que el presente trabajo apunta al estudio profundo de la fibra de caña guadúa ecuatoriana como recurso estratégico del país y busca proponer para dicha materia prima, aplicaciones prácticas en la producción de productos plásticos para contribuir no solamente con materia prima al alcance del mercado ecuatoriano, sino que reducir el efecto contaminante de sus desechos y facilitar su tratamiento.

CAPITULO 1

GENERALIDADES

1. Generalidades

1.1. Declaración del Problema.

En Ecuador, el creciente consumo de productos plásticos promueve la expansión de líneas de transformación de polímeros sintéticos importados. Las importaciones de estos polímeros como el polietileno y polipropileno incrementan anualmente, y con esto los costos de producción también (Ver figura 1.1) [4].

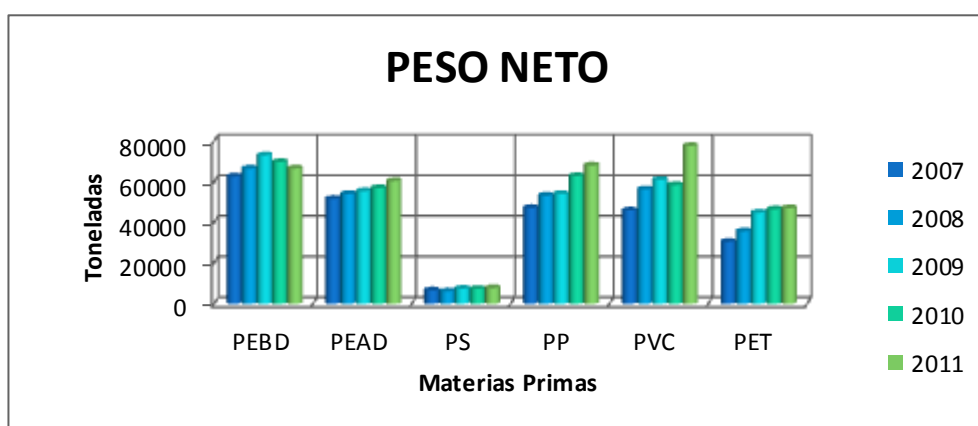


Figura 1.1 Importaciones de polímeros sintéticos en Ecuador 2005-2011.

FUENTE: ASEPLAS [4].

La gran mayoría de los desechos de productos plásticos no se reciclan o se tratan adecuadamente, sino que se depositan en el relleno sanitario “Las Iguanas” de Guayaquil donde esperan largos años en degradarse. Gran variedad de desechos de materiales plásticos en la forma de bolsas, films de embalaje, contenedores, etc. causan contaminación ambiental. El reciclaje es uno de los procesos para reducir la contaminación. Los materiales de desecho plástico consisten en su mayoría de **polietileno (PE)**, polipropileno (PP) policloruro de vinilo (PVC), poliestireno (PS), polietilentereftalato (PET) [4 , 5].

Además, en un estudio realizado por el instituto de Estadística y Censos (INEC) sobre hábitos ambientales de los ecuatorianos, el 84% de los hogares ecuatorianos no clasifica la basura de los desechos orgánicos, el 82,5% no clasifica los plásticos y el 80,4% no clasifica el papel [6].

En adición a este problema, el vertedero principal de Guayaquil, Las Iguanas, no cuenta con un tratamiento de residuos sólidos eficaz. En su lugar, sólo funciona como un contenedor sobrecargado de basura desclasificada y sin tratar. El relleno Las Iguanas se encuentra en el kilómetro 14,5 Vía a Daule. Con sus 200 hectáreas y el 60% de su capacidad ocupada, este relleno satisface la demanda de la creciente

ciudad de Guayaquil desde 1994, y será capaz de hacer esto hasta el año 2017 [7]. De las 3300 toneladas de basura en promedio entran todos los días al relleno sanitario, el 9% de esta cantidad que es alrededor de 300 toneladas, corresponde a productos plásticos [7 , 8]. En la figura 1.2 se puede apreciar la disposición y cantidad de los desechos sólidos en el Ecuador [9].

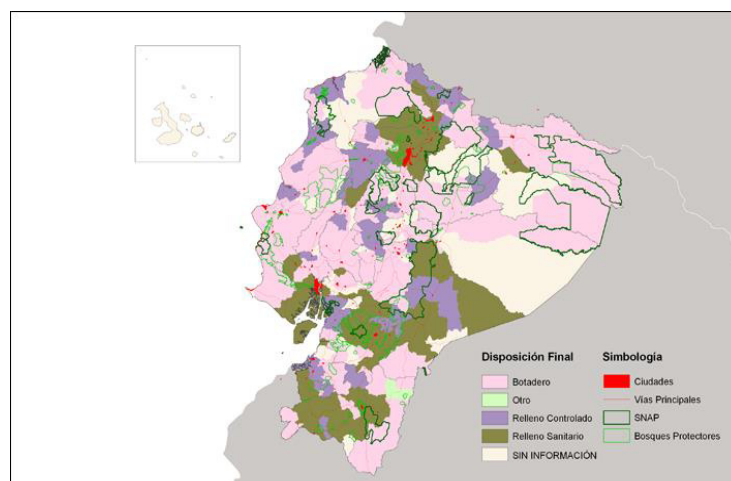


Figura 1.2 Disposición y cantidad de desechos sólidos a diciembre del 2008.
FUENTE: SENPLADES [9].

La concentración de pequeños residuos plásticos flotando en la superficie del Océano Pacífico Norte se ha incrementado en los últimos 40 años. Las muestras de agua presentaban trazas insignificantes de estos residuos sintéticos hasta los años entre 1990 y 2010, y desde entonces dicha concentración de residuo se ha multiplicado por cien de acuerdo con una publicación de Biology Letters de la Royal Society Journal [1].

En respuesta a la contaminación mundial, los países de todo el mundo están promoviendo el desarrollo de estudios y aplicaciones de los recursos naturales. El año pasado, las Naciones Unidas invitaron a los países a asumir compromisos para trabajar por el desarrollo sostenible en Rio +20. Como parte de estos compromisos, los países se centran en el fortalecimiento de su desarrollo de una economía verde en el contexto del desarrollo sostenible y la erradicación de la pobreza [2]. La Unión Europea aprobó leyes para la reducción del uso de materiales dañinos al medio ambiente, lo que ha provocado un mayor esfuerzo por encontrar materiales basados en los recursos naturales en vista de sus atributos ecológicos [10].

Alrededor del mundo, los científicos están desarrollando numerosos estudios de **fibras naturales** combinados con polímeros artificiales para reducir el impacto ambiental generado por los plásticos sintéticos [8]. La idea es darle la mejor aplicación, considerando, la abundancia de materias primas **sostenible con el medio ambiente** y contribuir con la reducción de la contaminación generada por los residuos de plástico, considerando que el 61,46% de los ecuatorianos no tienen el conocimiento de las buenas prácticas ambientales [3 , 11].

Entre los estudios promovidos están los que buscan la aplicación de materias primas nacionales a partir de fuentes renovables, como las fibras naturales. Estos estudios muestran que la extracción de diferentes biopolímeros presentes en la flora y fauna nativa, se pueden aplicar como refuerzo de polímeros sintéticos. De esta manera **se propone otra alternativa más amplia para la producción de productos de plástico**, dando excelentes propiedades mecánicas y mejorando su degradabilidad lo que, por ende, facilita el tratamiento después de convertirse en residuos.

Así que la fibra de la **Caña Guadúa Angustifolia**, especie nativa del **Ecuador**, de rápida y fácil propagación, se presenta como una excelente oportunidad de estudio para aplicaciones de ingeniería, tales como la producción de **biocompuestos** y materiales que pueden satisfacer los requisitos de las propiedades de los diferentes productos.

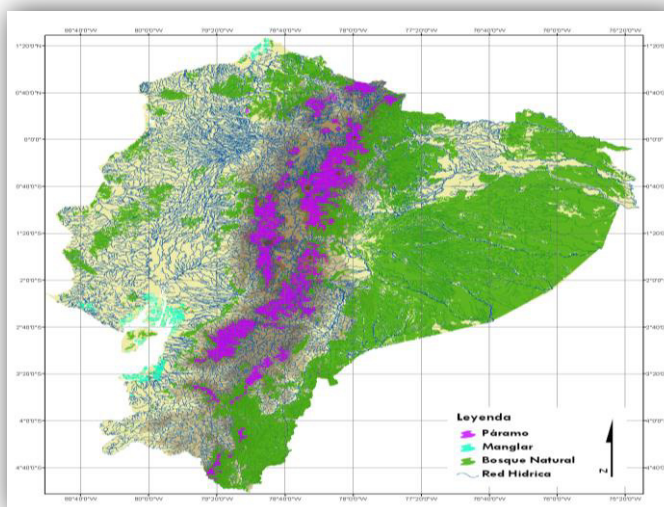


Figura 1.3 Mapa de Redes Hídricas, Bosques naturales, Páramos y Manglares del Ecuador.

FUENTE: Acción Ecológica [12].

El Ecuador cuenta con una amplia red hídrica lo cual es favorable para el crecimiento del bambú. En la figura 1.3 se muestran más detalles.

Para articular este conocimiento a las matrices de la transformación productiva, la energía, el conocimiento y el servicio al buen vivir, la fibra de bambú ecuatoriano se puede proponer como alternativa para el reforzamiento de productos [9].

¿Es posible que los biocompuestos elaborados a partir del bambú ecuatoriano puedan contribuir como una alternativa ecológica en la producción de productos plásticos?

1.2. Justificación

Cientos de productos derivados del petróleo se producen diariamente. Los polímeros sintetizados, basado en el petróleo, se han empleado para la producción de miles de objetos. Debido a su naturaleza, el tiempo para degradarse es de cientos de años. En consecuencia, los productos de plástico de un sólo uso son enviados principalmente a la basura. Una parte es reciclado, otro va al vertedero y el resto forma parte de los residuos por la mala gestión son arrojados a los ríos, el suelo, etc. [3].

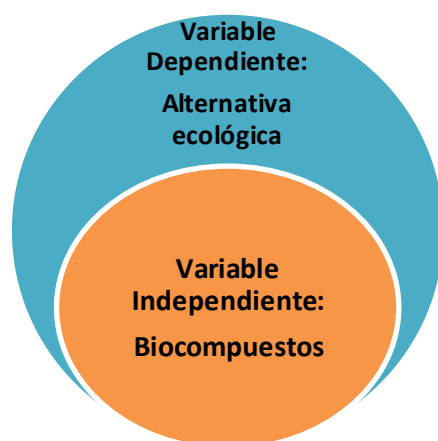
Este estudio tiene como objetivo contribuir con el medio ambiente y proponer el uso de fibras naturales del bambú ecuatoriano. Estudios similares se han realizado en otros países. Este trabajo será uno de los primeros estudios realizados sobre la síntesis y caracterización de biocompuestos partir de la caña guadúa ecuatoriana. Constituirá una investigación sin precedentes que podría denominarse como el primer paso en la investigación de nuevos materiales poliméricos del bambú ecuatoriano [3 , 13].

Las fibras de bambú se caracterizan por ser fuertes y resistentes; compuesto principalmente de celulosa, relativamente barato y

disponible en muchas regiones del Ecuador. Su combinación con polímeros sintéticos podría ser una gran alternativa para reducir el consumo de polímeros comunes. Esto ofrece a nuestro planeta distintas alternativas de productos más ecológicos que responden al problema de contaminación [14].

Esperamos que este trabajo sirva de inspiración a futuros investigadores que deseen contribuir a la sociedad y el planeta, proponiendo mejores aplicaciones de las fibras de bambú para reforzar los compuestos poliméricos y descubriendo así, un potencial recurso estratégico para el desarrollo productivo del país.

Identificación de las variables:



La alternativa ecológica que se proponga depende del desarrollo del biocompuesto, sus propiedades y los resultados de su estudio.

HIPÓTESIS.

“Los biocompuestos elaborados a partir del bambú ecuatoriano contribuirán como una alternativa ecológica para la fabricación de productos plásticos.”

1.3. Objetivos

Objetivo General.

- Sintetizar y caracterizar biocompuestos (láminas plásticas) hechos a partir de polietileno de baja densidad, reforzados con fibra de caña de bambú ecuatoriana.

Objetivos Específicos.

- Caracterizar bambú ecuatoriano: Guadúa Angustifolia.
- Producir biocompuestos usando la fibra de bambú como refuerzo en la matriz polimérica de polietileno de baja densidad, aplicada en láminas.
- Determinar las propiedades mecánicas y térmicas de los biocompuestos y compararlas con las propiedades del polímero sintético puro: polietileno de baja densidad.
- Establecer la composición óptima de fibra de bambú presente en el biocompuesto de acuerdo a las propiedades del mismo.

- Proponer al nuevo material, biocompuesto, como una alternativa ecológica para la producción de productos plásticos.

1.4. Metodología

La metodología de la tesis consiste en una secuencia de cinco pasos bien definidos como se detalla en la siguiente figura:

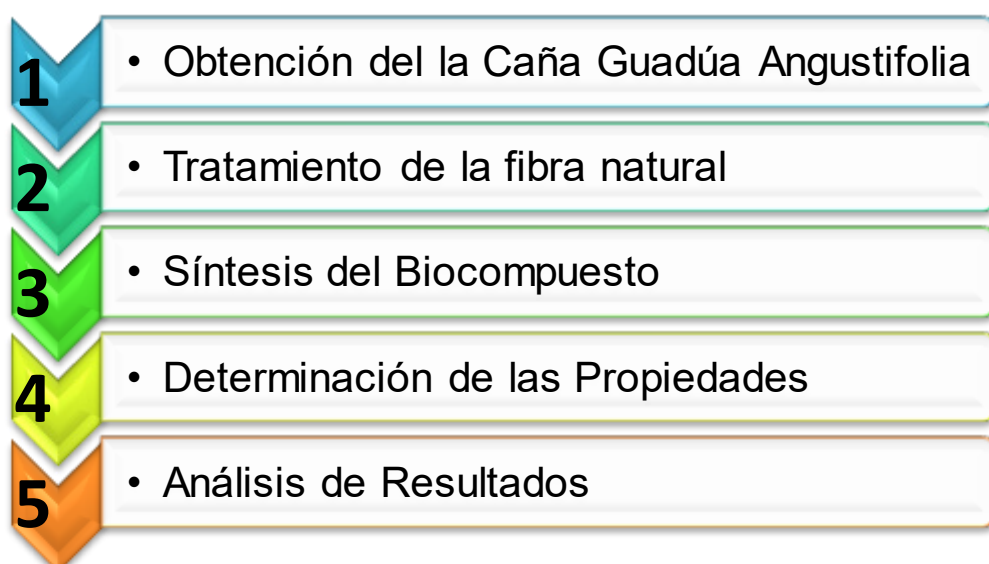


Figura 1.4 Metodología de la tesis.

En el primer paso se va a describir el método de obtención de la caña Guadúa Angustifolia además se conocerá información respecto a la zona de origen, edad y apariencia del bambú.

El segundo paso consiste en el tratamiento de las fibras en donde se desarrollará un procedimiento experimental en base a un tratamiento mecánico para reducción de tamaño de las fibras y también un tratamiento físico-químico para la purificación y modificación de la celulosa.

Para el tercer paso se tiene previsto la síntesis de los biocompuestos a partir del desarrollo de un procedimiento que contemple variables de control adecuadas para el proceso de extrusión.

En el cuarto paso se realizará la caracterización de la caña Guadúa Ecuatoriana y de los biocompuestos sintetizados. Se llevarán a cabo los procedimientos para determinar las propiedades que se desean evaluar.

En el quinto paso se realizará el análisis de los resultados en función de los objetivos planteados y así poder sacar valiosas conclusiones del estudio.

CAPITULO 2

MARCO TEÓRICO

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Polímeros.

Los polímeros son cadenas de moléculas de alto peso molecular. Los polímeros son sustancias que tienen macromoléculas compuestas de repetitivas unidades llamadas monómeros. Pueden desarrollarse naturalmente en plantas y otros seres vivos, como también pueden ser sintetizados industrialmente. Existe un gran número de sustancias poliméricas que incluyen el caucho y sustancias basadas en la glucosa, como los polisacáridos, celulosa, el almidón y el glicógeno [15 , 16].

En la figura 2.1 se resume la clasificación de los polímeros.

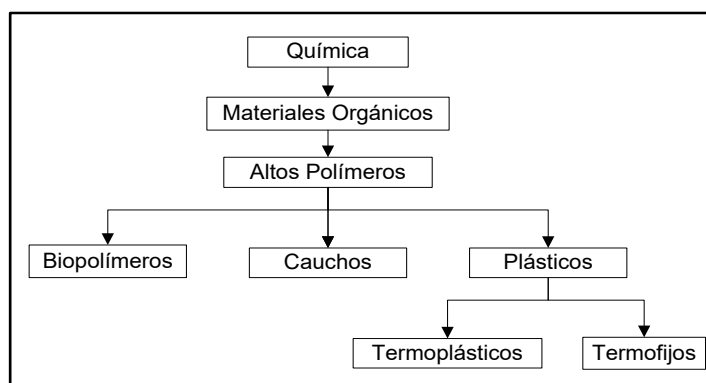


Figura 2.1 Clasificación de los polímeros.

FUENTE: Goodman S. H. [17].

El comportamiento material de los polímeros es controlado totalmente por su estructura molecular. Los polímeros naturales son, generalmente, de una estructura molecular más compleja que los sintéticos. Éstos son principalmente celulosa, lignina y proteínas como seda o lana [18]. En la tabla 2.1 se pueden observar varios polímeros naturales, su tipo de arreglo y usos comunes [19].

Tabla 2.1 Polímeros naturales.

Polímero Natural	Tipo de arreglo	Usos
Celulosa	Cristalino	Marco esencial de la vida vegetal, es el componente estructural de las paredes celulares.
Lignina	Amorfo	Otro componente principal de las paredes celulares de la vida vegetal.
Proteína	Parcialmente cristalino	Gelatina, seda, lana.

FUENTE: ASBHY [19].

Los polímeros sintéticos son formados por las reacciones químicas que juntan moléculas individuales para formar cadenas largas a través de un proceso llamado polimerización [16 , 20]. En la figura 2.2 se puede observar un ejemplo de polimerización del cloruro de vinilo el mismo que al cabo de la reacción se denomina policloruro de vinilo (PVC).

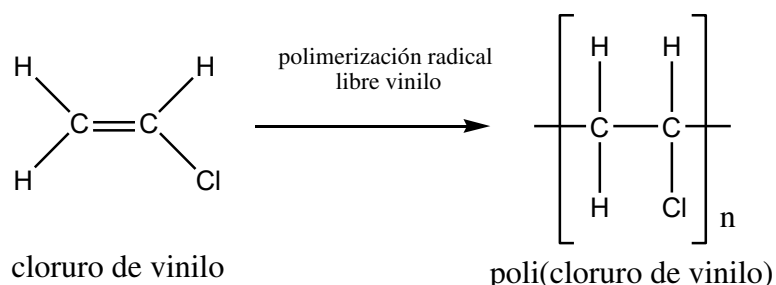


Figura 2.2 Polimerización del radical libre del cloruro de vinilo.

FUENTE: Goodman S. H. [17].

TIPOS DE POLIMEROS.

Existen cuatro clases de polímeros sintéticos: los termoplásticos, termoestables, plásticos reforzados y elastómeros. Los termoplásticos se suavizan cuando son calentados y se endurecen cuando se enfrían en procesos que son totalmente reversibles y que pueden ser repetidos. Esta clase de polímeros son calentados hasta suavizarse y licuarse, son vertidos sobre un molde y son enfriados, tomando la forma del molde. Si se recalientan, pueden ser remodelados. Los

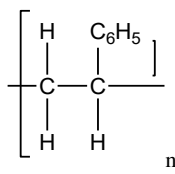
termofijos o termoestables son curados y endurecidos por calentamiento en una forma permanente. Porque tienen arreglos moleculares reticulados, este tipo de plásticos no pueden ser refundidos. Los plásticos reforzados son compuestos de fibras y de polímeros termoplásticos o termofijos. Sus propiedades son competitivas con los polímeros puros. Los elastómeros son polímeros quasi-lineares con entrecruzamiento ocasional a temperatura ambiente [21].

La tabla 2.2 muestra los termoplásticos comunes.

Tabla 2.2 Termoplásticos genéricos.

Termoplástico	Composición	Usos
Polietileno, PE	$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$ Parcialmente cristalina	Tuberías, botellas, vasos, láminas, aislante eléctrico, empaquetamiento.
Polipropileno, PP	$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{CH}_3 \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$ Parcialmente cristalina	Sus usos son similares al PE pero es más rígido, claro y resistente al sol
Politetrafluoroetileno PTFE	$\left[\begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{F} & \text{F} \end{array} \right]_n$ Parcialmente cristalina	Teflón. Resistente a altas temperaturas con muy baja fricción y adhesión. Cacerolas y sellos antiadherentes.

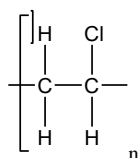
Poliestireno, PS



Amorfo

Objetos de moldeo baratos. Se lo endurece con Butadieno para obtener Poliestireno de alto impacto. Espumado con CO₂ para hacer empaquetamientos comunes.

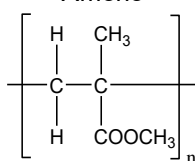
Cloruro de Polivinilo, PVC



Amorfo

Usos arquitectónicos. Plastificado para hacer cuero artificial, tuberías, mangueras, ropa.

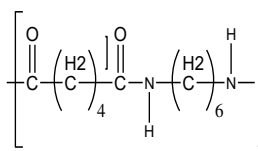
Polimetilmetacrilato, PMMA



Amorfo

Lucita, plexiglás. Láminas y molduras transparentes. Ventanas de aeronaves, parabrisas laminados.

Nylon 66



Parcialmente cristalina

Textiles, ropa, molduras.

FUENTE: ASBHY [19].

POLIETILENO

También es conocido como polieteno. Es un termoplástico flexible y traslúcido que se presenta en diferentes formas, produciendo un polímero con distintas características [16]. El polietileno de baja densidad tiene un peso molecular entre 50000 a 300000. Se ablanda cerca de los 110°C, mientras que el polietileno de alta densidad tiene un peso molecular de hasta 3 000 000 y se ablanda alrededor de los 130°C. El polietileno de baja densidad es menos cristalino y es más

átactico [16]. Su proceso de polimerización se lo puede observar en la figura 2.3.

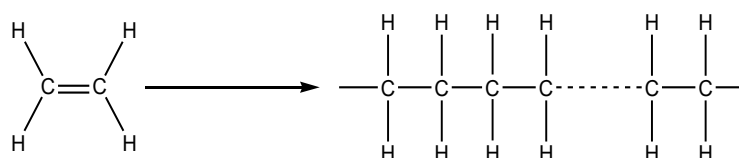


Figura 2.3 Polimerización por adición del eteno hacia la forma del polietileno. Un homopolímero.

FUENTE: Daintith [16]

Distribución de Pesos Moleculares.

El material polimérico consiste en cadenas poliméricas de varias longitudes y unidades de repetición. Por esto es que el peso molecular es determinado por el peso molecular promedio o la media del peso molecular y se define como se muestra en la ecuación 2.1:

$$\bar{M} = \frac{W}{N}$$

Ecuación 2.1 Peso molecular promedio.

Siendo W el peso de la muestra y N el número de moles en la muestra [20].

Un alto peso molecular (tener una larga cadena) permite que los polímeros logren las propiedades mecánicas deseadas. Para que un polímero sea un material resistente su cadena debe poseer por lo menos entre 800 a 1000 átomos de carbonos. La mayoría de los polímeros comerciales cuenta con cadenas de 5000 a 20000 átomos de carbono de largo [15].

En la figura 2.4 se muestra la relación entre el peso molecular, la temperatura y las propiedades de un material polimérico típico. Las propiedades de rigidez alcanzan un máximo asintótico, mientras que el índice de fluidez incrementa junto al peso molecular. Por otro lado, la temperatura de degradación disminuye uniformemente con el incremento del peso molecular. Es por esto que es necesario determinar el peso molecular que brinde las propiedades ideales al polímero final y adicionalmente, obtener propiedades de fluidez que faciliten el moldeo de del material durante la manufactura [20].

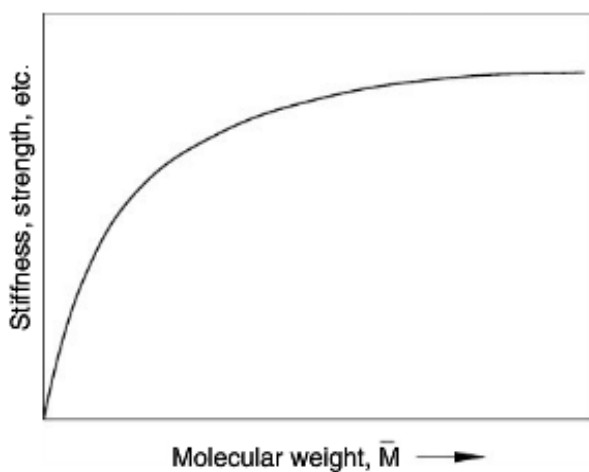


Figura 2.4 Efecto del peso molecular en las propiedades mecánicas.

Fuente Osswald, Tim [20].

En la figura 2.5 Se muestra la distribución del peso molecular de la mayoría de los polímeros termoplásticos, a excepción de algunos polímeros naturales. Como se puede apreciar, es posible definir un número promedio, un peso promedio y una viscosidad promedio en función a la distribución del peso molecular. La viscosidad también se relaciona con la distribución de pesos moleculares. En el polietileno existe una relación lineal entre la viscosidad y su peso molecular promedio. Un bajo índice de polidispersión de materiales le brinda al polímero más alta resistencia a la flexión y mayor índice de fluidez que un material con un alto índice de polidispersión [20].

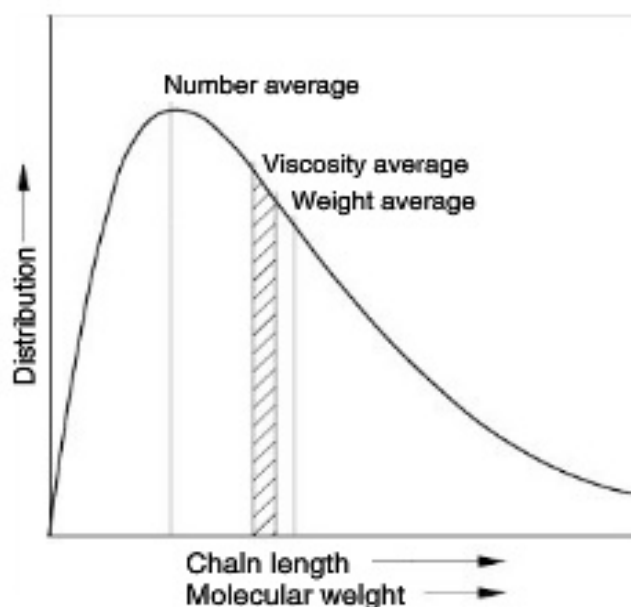


Figura 2.5 Distribución del peso molecular de un típico termoplástico.

FUENTE: Osswald, Tim [20].

CONFORMACIÓN Y CONFIGURACIÓN MOLECULAR

La conformación y configuración molecular de los polímeros tiene gran influencia en las propiedades del componente. La conformación describe la posición espacial de átomos en una molécula. Es descrita por la flexibilidad de la polaridad y la regularidad de la macromolécula; brinda información sobre la distribución y organización espacial de la molécula [20].

Durante la polimerización, los grupos alquilo se colocan en diferentes direcciones en la cadena carbono-carbono. El orden en el que se

El arreglo también afecta las propiedades del material así como la presencia de ramificaciones de las cadenas poliméricas influirá en la estructura y cristalinidad. En la figura 2.7 se muestran diferentes estructuras de polietilenos, causadas por su diferente arreglo geométrico. Como se puede apreciar, el polietileno de alta densidad y el de baja densidad tienen el mismo número de ramificaciones. La diferencia entre ambas radica en la longitud de estas nuevas ramificaciones y en que las ramificaciones de polietileno de baja densidad son ramificadas. Por otro lado, se presenta un alto número de cortas ramificaciones en la molécula de polietileno lineal de baja densidad (Ver figura 2.7). Estos arreglos geométricos resultan en una más alta facilidad de cristalinización del polietileno de alta densidad y por ende, una más alta densidad [20].

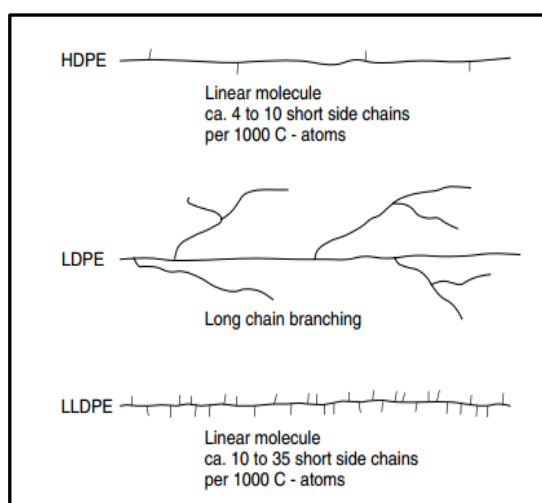


Figura 2.7 Esquema de la estructura molecular de diferentes polietilenos.

FUENTE: Osswald, Tim [20].

Hay diversas fuerzas intermoleculares, llamadas fuerzas de Van der Waals, que se presentan entre macromoléculas y son de importancia en la determinación del tamaño molecular. El grado de polaridad de un polímero determina la intensidad con la que es atraído por otras moléculas. Si los átomos que conforman las moléculas de un polímero tienen significativas diferencias en sus electronegatividades su grado de polaridad será alto y la molécula se denominará como polar. Si las electronegatividades son similares o iguales, como en el caso de los átomos de carbono e hidrógeno del polietileno, se denominará molécula no polar. La polaridad incrementa con la presencia de elementos como el cloro, flúor, oxígeno o nitrógeno en la macromolécula. Las fuerzas intramoleculares afectan todas las propiedades que rigen el procesamiento del polímero. Esto incluye el efecto de aditivos de bajo peso molecular y la miscibilidad de varios polímeros al momento de hacer mezclas [20].

ESTRUCTURA MORFOLÓGICA.

La morfología es el orden o arreglo de la estructura polimérica. El posible orden entre una molécula o un segmento de molécula y sus vecinos puede variar desde una forma muy ordenada y altamente cristalina hasta una estructura amorfa. El polietileno de baja densidad

es amorfo. El grado de cristalinidad en un típico termoplástico variará de grado en grado. El grado de cristalinidad del polietileno, por ejemplo, dependerá de las ramificaciones y la velocidad de enfriamiento [20].

TRANSICIONES TÉRMICAS.

El comportamiento reológico y térmico de los polímeros es muy importante [15]. Un cambio de fase o una transición térmica ocurre cuando los polímeros experimentan un cambio significativo en su comportamiento material. El cambio de fase ocurre como resultado de la reducción en la temperatura del material o durante una reacción química de curado. Un polímero termoplástico se endurece conforme la temperatura del material disminuya hasta debajo: del punto de fusión para un polímero semi cristalinos; de la temperatura de transición vítrea para termoplásticos amorfos o cristalinos y de las temperaturas de transición vítrea para líquidos poliméricos cristalinos. Un termoplástico tiene la habilidad de suavizarse de nuevo conforme la temperatura del material es elevada sobre la temperatura de solidificación. Cuando se refiere a termoplásticos, la solidificación no describe el endurecimiento de la estructura amorfa. Debido a la existencia de regiones cristalinas y amorfas, un polímero semicristalino

tiene dos temperaturas de transición: la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión (T_f). El arreglo cristalino empieza a desarrollarse conforme la temperatura disminuye por debajo de la temperatura de fusión. Entre la temperatura de fusión y la de transición vítrea, el material se comporta como un sólido correoso. Cuando la temperatura decrece por debajo de la temperatura de transición vítrea, las regiones amorfas dentro de la estructura semicristalina se solidifican, formando un polímero vítreo, tieso y, en algunos casos, quebradizo [20].

La figura 2.8 muestra, en resumen, las propiedades del comportamiento de materiales amorfos, cristalino y semicristalinos en función de la temperatura.

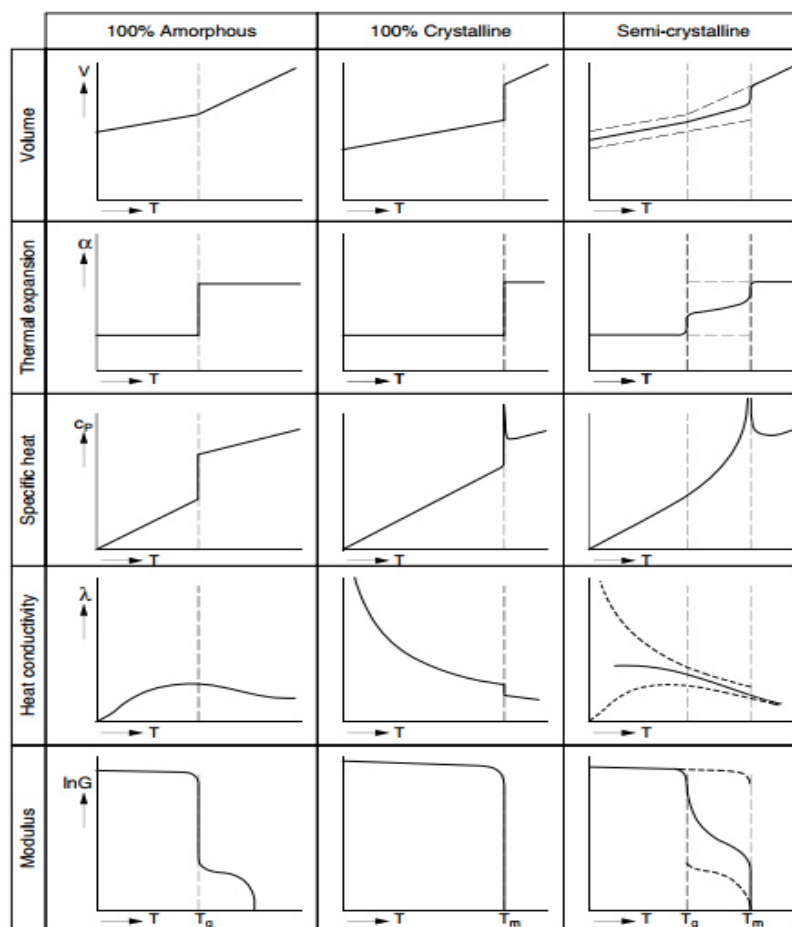


Figura 2.8 Esquema del comportamiento de las propiedades de los polímeros en función de la temperatura.

FUENTE: Osswald, Tim [20].

En la tabla 2.3 se muestran las temperaturas de transición vítrea y los puntos de fusión de algunos termoplásticos según su grado de complejidad. El polímero más simple es el polietileno. Éste tiene una temperatura de fusión a 135°C y su temperatura de transición vítrea es por encima de los -100°C [15].

Tabla 2.3 Temperatura de transición de termoplásticos típicos

Polímero	$T_g(^{\circ}C)$	$T_m(^{\circ}C)$
Polietileno		
*Baja densidad		105-120
*Alta densidad	-100	125-135
Polipropileno isotáctico	-15	165-170
Polipropileno sindiotáctico	-15	125
Polibuteno-1	-24	125-140
Poli (4-metil penteno-1)	-20	245-250
isotáctico		
Poliestireno isotáctico	100	240
Poliestireno atáctico	100	-
Poliestireno sindiotáctico	100	270
Poli vinil cloruro	65	>200

FUENTE: White [15].

2.1.1. Historia.

El descubrimiento de la vulcanización del caucho natural por Goodyear y Hancock en Inglaterra en 1839 puede constituirse como el primer intento comercial de producción de polímeros. La industria del plástico data el inicio de los polímeros termoplásticos al desarrollo que Leo Baekeland realizó en compuestos fenólicos. Baekeland no sólo produjo el primer polímero sintético reticulado, sino que descubrió el proceso de moldeo que le permitió producir artículos homogéneos de utilidad comercial. La línea de productos de Bakelita dominó la tecnología de los plásticos por años hasta el advenimiento de las sustancias alquídicas en 1926 y aminas en 1928. En 1928,

Carothers desarrolló el poliéster lineal y luego las poliamidas, conocidas como nylon [17 , 22].

El progreso de los plásticos se fue desarrollando como resultado de la comercialización económica de los polímeros como material precursor y no como resultado de la habilidad de químicos para polimerizar productos con propiedades y características específicas [17].

Cabe recalcar que no fue hasta 1920 que se aceptó el concepto herético de las macromoléculas por Staudinger que luego clasificó los polímeros. El entendimiento de los mecanismos de síntesis de polímeros no fue sino hasta 1930 por el trabajo de Carothers et al. [23]. En 1950, el trabajo de Ziegler y Natta en catalizadores de coordinación aniónica desencadenó en el desarrollo del polipropileno, el polietileno de alta densidad, polietileno lineal y otros polímeros estereoespecíficos [24].

2.1.2. Desarrollo.

MATERIALES COMPUESTOS.

Los polímeros puros son muy poco empleados en la industria, pues casi nunca son enteramente adecuados para su uso. Muchas veces se debe a que tienen insuficiente resistencia química al oxígeno, al ozono y al calor o su dureza no es la adecuada. Con el fin de que estos polímeros cumplan con las especificaciones del producto final, se añaden diferentes tipos de ingredientes. Existe una gran variedad de ingredientes adicionales que incluyen antidegradantes, antioxidantes, aceites plastificantes, curativos, aceleradores, agentes acoplantes y fillers. La cantidad y la naturaleza de estos ingredientes dependerán mayoritariamente de la aplicación deseada [15].

REFUERZOS-FILLERS.

Existen diversos fillers de origen orgánico e inorgánico. Los fillers orgánicos son de origen natural y de disponibilidad abundante a bajo costo. La mayoría de ellos tienen estructura fibrosa y están compuestos mayoritariamente de celulosa, con

menores cantidades de lignina y otros compuestos. Los fillers orgánicos también pueden ser usados junto con otros aditivos para reducir los costos del compuesto y mejorar su procesabilidad. Algunos tipos comunes de fibras naturales son las fibras de algodón, de madera y de bambú [15].

Muchos de los fillers empleados en la industria son de carácter anisotrópico. Dependiendo de la forma del filler, estos se subdividen en partículas, flecos y fibras. Ya sea en flujo o en el procesamiento, la orientación de partículas influye desde las propiedades reológicas hasta la procesabilidad de los compuestos en los equipos de procesamiento, sus características eléctricas y su desempeño mecánico [15].

Las propiedades de los compuestos reforzados pueden cambiar de acuerdo a las propiedades físicas y el tamaño de los fillers. Algunas de las propiedades que se ven afectadas son: la densidad, la forma y la interacción. La densidad del compuesto final se compondrá por la densidad del filler y la de la matriz polimérica. Esta puede variar localmente debido a la no uniforme distribución del filler. El tamaño de partícula del compuesto afectará su comportamiento reológico. La forma de

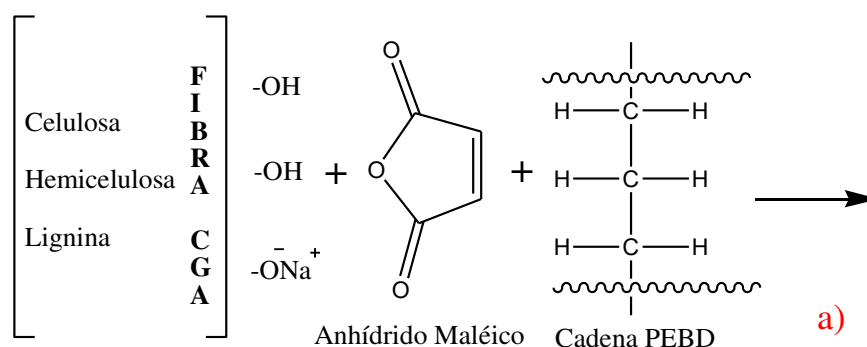
las partículas también afecta mucho. Las partículas en forma de fibras tienen la capacidad de orientarse y formar compuestos anisotrópicos [15].

ADHESIÓN.

La medida con la que las fuerzas de valencia y la acción de entrelazamiento se desarrollan entre polímeros adhesivos y adherentes lignocelulósicos es incierta, pero ambas son esenciales para una unión más efectiva. El entrelazamiento mecánico es el mecanismo por el cual los adhesivos se adhieren a estructuras porosas, como el bambú. El entrelazamiento mecánico efectivo se lleva a cabo cuando el adhesivo penetra más allá de los escombros de la superficie y las fibras dañadas. Una penetración más profunda dentro de la micro estructura incrementa la superficie de área de contacto entre el adhesivo y el adherente. Los enlaces más durables son los que se desarrollan cuando hay contacto molecular con la hemicelulosa y celulosa del bambú [25].

Las fuerzas físicas de atracción se componen de tres fuerzas intermoleculares de atracción que permiten los enlaces entre

adhesivos de polímeros y estructuras moleculares del bambú. Los enlaces de hidrógeno son importantes en la atracción interfacial de los adhesivos polares de polímeros debido a que la hemicelulosa y celulosa son ricas en grupos hidroxilos polares. Estas fuerzas físicas de atracción, a veces referidas como adhesión específica, son particularmente importante en la humectación de la estructura de bambú y en su absorción de adhesivos de polímeros [25]. En la figura 2.9 a) se muestra un esquema representativo de los reactivos para la preparación de los biocompuestos: Fibra natural tratada (CGA), anhídrido Maleico (agente de acople) y matriz polimérica (PEBD). En la figura 2.9 b) se muestra el posible producto de reacción de los reactivos [26], .



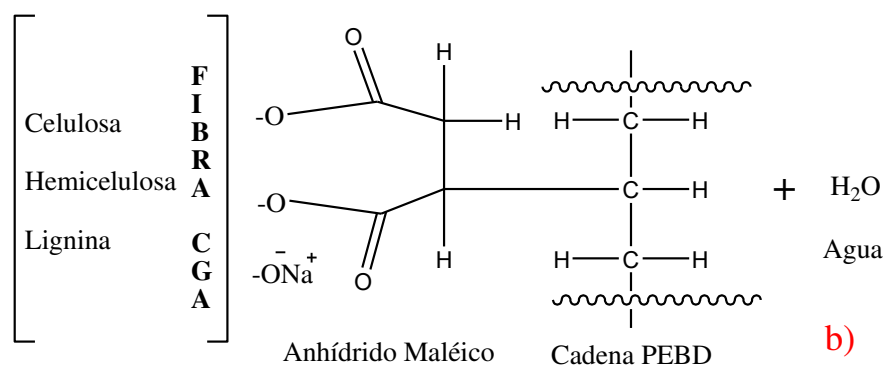


Figura 2.9 a) Reactivos para la preparación de los biocompuestos. b) Posible producto de reacción de los reactivos.

FUENTE: Kabir [26]

PROPIEDADES DE ADHESIÓN DE LOS BAMBÚ-TERMOPLÁSTICOS.

Debido a que los adhesivos se acoplan superficialmente, las condiciones físicas y químicas del adherente son muy importantes. Secar y calentar en exceso deteriora las condiciones físicas de la fibra debido a que los extraíbles son forzados a difundirse hasta la superficie, las moléculas superficiales son reorientadas y los microporos de las paredes celulares de la fibra se cierran. El deterioro físico de las condiciones superficiales de la fibra es difícil de detectar. Este interfiere con la humectación y penetración del adhesivo, además del curado y en la fuerza cohesiva resultante del adhesivo [25].

Tradicionalmente, el adhesivo de bambú es polar e hidrofílico, por lo que no logra adherirse bien al plástico. La adhesión a las superficies plásticas ocurre principalmente por la atracción de fuerzas intermoleculares, y, en algunos casos, puentes de hidrógeno. La abrasión y ataque químico a las superficies plásticas proveen enclavamiento mecánico, incrementando la adhesión. Los agentes acoplantes son particularmente útiles para enlazar químicamente materiales distintos. Tiene moléculas diferentes cuyas funcionalidades son capaces de reaccionar con el adhesivo y la superficie adherente [25].

El tratamiento de superficies plásticas con un gas inerte, incluyendo plasma de oxígeno activado por energía de radio frecuencia, limpia y activa las superficies para una mejorada adhesión. Los monómeros injertados en superficies plásticas limpias por mecanismos de polimerización de plasma, crean una superficie polar que es más compatible con adhesivos. El tratamiento previo de la fibra de bambú también puede optimizar los enlaces [25].

Los plásticos son polímeros orgánicos que pueden ser termoplásticos o termofijos. Los termoplásticos generalmente no

son fuertes y rígidos como la madera. Cuando los plásticos contienen materiales fibrosos de refuerzo, como fibra de vidrio, la fuerza y la rigidez del material compuesto pueden exceder a las propiedades mecánicas de la madera. Esto quiere decir, que los plásticos reforzados que han sido efectivamente adheridos con bambú o derivados de madera ofrecen compuestos estructurales más fuertes y más efectivos en términos de costos [25].

PROPIEDADES DE LOS POLÍMEROS COMPUESTOS.

A continuación se describirán las propiedades que se evalúan de un nuevo material compuesto. Existen dos grupos de propiedades: las mecánicas y las de procesamiento.

PROPIEDADES DE MECÁNICAS.

Módulo de elasticidad.

Cuando dos materiales, linealmente elásticos, son mezclados, la mezcla también es elástica. El compuesto presenta deformación similar cuando la carga es a lo largo de la dirección

de la fibra y la matriz polimérica. Cuando la carga es cruzando la dirección de la fibra, las fibras y la matriz polimérica presentan aproximadamente la misma tensión [19].

Resistencia a la tracción.

Muchos compuestos de fibra están hechos de fibras fuertes y rígidas dentro de una matriz polimérica más dúctil. En la figura 2.10 se ve la curva tensión-deformación y sus cambios con respecto a sus componentes individuales. Como se puede ver la curva es lineal con una pendiente hasta que la matriz cede. A partir de ese punto en adelante, la mayoría de la carga extra es soportada por la fibra hasta que se fractura. Cuando se fractura, la tensión declina hasta la resistencia a la fluencia. Cuando la matriz se fractura, el compuesto falla completamente [19].

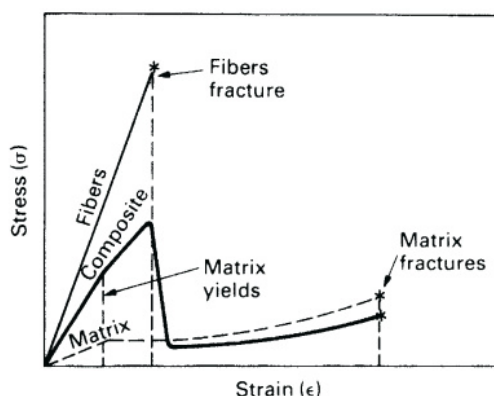


Figura 2.10 Curva Estrés vs Tensión.

FUENTE: Ashby, Michael [19].

Rigidez.

La rigidez describe la resistencia a la deformación elástica y la fuerza describe la resistencia al colapso por plastificación o fractura. Al momento de diseñar un nuevo material, se busca siempre mantenerse en deflexiones elásticas por debajo de los límites críticos. La propiedad del material más importante es el módulo de Young, E . La rigidez depende del tiempo y de la temperatura. El módulo de Young de un polímero puede cambiar enormemente cuando la temperatura cambia [19].

La temperatura de transición vítrea es la temperatura a la que los enlaces secundarios empiezan a derretirse. Por debajo de la temperatura de transición vítrea las moléculas de los polímeros están apretujadas. La tracción estira los enlaces secundarios, dándoles una deformación elástica la cual es recuperada cuando se deja ejercer carga. Existen dos tipos de enlaces; los enlaces tensos, musculares y covalentes que forman la estructura de la cadena principal, y los enlaces flácidos, suaves y secundarios entre las cadenas. El módulo de los polímeros es el promedio de la rigidez de sus enlaces [19].

PROPIEDADES DE PROCESAMIENTO.

Propiedades térmicas.

El DSC permite determinar las transiciones térmicas de los polímeros dentro de un rango de temperatura entre -180°C a 600°C . Requiere muestras muy pequeñas en miligramos. En la figura 2.11 el comportamiento térmico para un polímero semicristalino, es visible. La temperatura de transición vítrea es determinada por el punto de inflexión en la curva. Durante el escaneo a temperatura, el portamuestra es mantenido a la misma temperatura que un portamuestra de referencia. Se puede determinar la pureza de una muestra de polímero cuando se detectan picos adicionales o cambios de curva. La degradación térmica está generalmente acompañada por una reacción exotérmica que resulta de una oxidación [20].

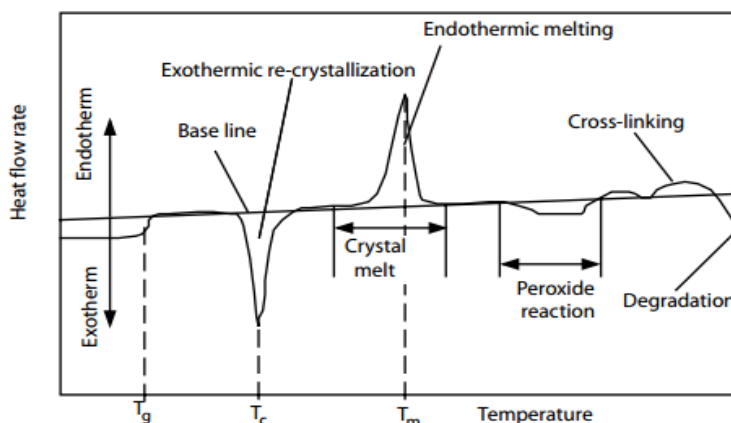


Figura 2.11 Curva típica de DSC de flujo de calor para un polímero semi-cristalino.

FUENTE: Oswald, Tim [20].

El analizador termogravimétrico (TGA) puede medir los cambios de peso menores a 10 microgramos como una función de temperatura y tiempo. Esta técnica de medición, se emplea principalmente para determinar estabilidad térmica y se basa en la barra de equilibrio. La cámara de prueba es calentada y bombardeada de gases. Las mediciones se desarrollan en reacciones isotérmicas o a temperatura de barrido menor a 100 K/min. La termogravimetría es frecuentemente usada para identificar componentes en una mezcla o un compuesto basado en la esta estabilidad térmica de cada componente. El porcentaje del peso de la muestra original es controlado a lo largo con el cambio de peso con respecto al de temperatura. En la figura 2.12 se muestran 5 transiciones [20].

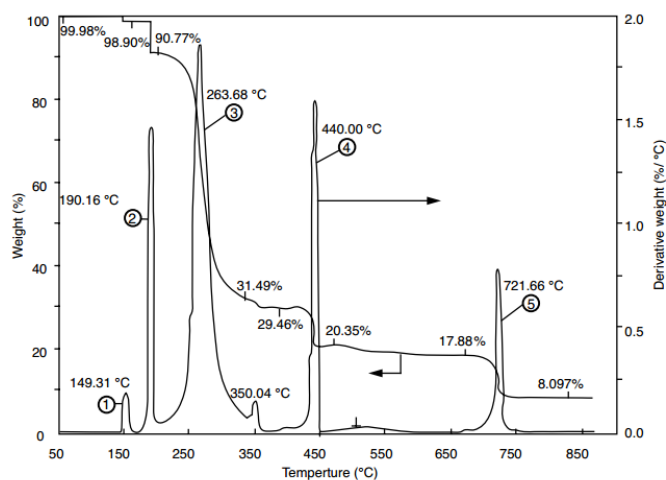


Figura 2.12 Análisis de la Curva TGA del PVC.
FUENTE: Osswald, Tim [20].

Propiedades reológicas.

La reología estudia el comportamiento de un fluido durante una deformación inducida. Los polímeros tienen propiedades reológicas complejas: cuando están fundidos son viscoelásticos y sus propiedades de fluidez dependen de la temperatura. La viscosidad es el parámetro más utilizado para determinar el comportamiento de polímeros durante su procesamiento.

La viscosidad del fundido es comúnmente medida usando equipos de medición de la deformación de cizallamiento [20].

Reometría.

La reometría busca cualificar y cuantificar las propiedades de un polímero fundido. El índice de fluidez es usado frecuentemente en la industria para caracterizar un polímero fundido y sirve como un método simple y rápido de control de calidad. Esto se logra utilizando un plastómetro de extrusión. Durante el análisis, la muestra es calentada en un recipiente y es extruída de un troquel cilíndrico usando un pistón ejercido por un peso. El peso del polímero extruido en gramos durante un análisis de 10 min es el índice de fluidez del polímero [20].

2.1.3. Síntesis.

POLÍMEROS SINTÉTICOS.

Históricamente, siempre se ha dicho que los polímeros sintéticos son generados a través de reacciones de polimerización y de condensación (polimerización por iniciación radical). En la polimerización por adición, la molécula final es una secuencia repetitiva de monómeros. La polimerización por condensación ocurre cuando los polímeros resultantes tienen

menos átomos que aquellos presentes en los monómeros de los cuales se generaron. Sin embargo, como muchas reacciones de polimerización por adición resultan en condensados y varios procesos de polimerización por condensación se dan como polimerizaciones de adición [20].

Actualmente, los procesos de polimerización se clasifican en polimerización por pasos y polimerización en cadena. En las polimerizaciones por pasos, lineales y no lineales, la polimerización se lleva a cabo con más de una especie molecular. Por otro lado, la polimerización en cadena, incluye polimerizaciones como: de radical libre, iónica, catiónica, de anillo abierto, de catálisis metallocénica y la Ziegler-Natta [20].

Existen varias reacciones de polimerización Ziegler-Natta a través de las cuales se sintetiza el polietileno a nivel industrial. Todas las reacciones son polimerizaciones por solución. En la tabla 2.4 un tipo de reacción de polimerización controlada por algunas condiciones como la temperatura, presión, y la concentración del monómero. Además, participan aditivos que controlan la estructura como catalizadores, activadores, aceleradores e inhibidores [20 , 28].

Tabla 2.4 Reacción Ziegler-Natta.

Solvente	Hexano
Catalizador	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
Temperatura	25-50°C
Presión del Etileno	25-95 mm Hg
Energía de Activación	13 kcal/mol $[\text{AlEt}_3]=0.213 \text{ mol/L}$ $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]=0.07 \text{ mol/L}$ Presión del $\text{C}_2\text{H}_4= 56 \text{ mm Hg}$ y 90 mm Hg

FUENTE: Mezaki Reiji [28].

Existen dos principales formas en las que los monómeros pueden arreglarse durante la polimerización: el arreglo reticulado y no reticulado. Los polímeros con arreglos no reticulados se subdividen en polímeros lineales y ramificados. El polietileno es el ejemplo más común de un polímero no reticulado que se presenta en diferentes grados de ramificación [20].

Los copolímeros son otra importante familia de los polímeros no reticulados. Los copolímeros son material polimérico con dos o más tipos de monómeros en una misma cadena. Uno de los arreglos más comunes es el homopolímero [16 , 20].

Homopolímeros

La estructura más simple de un polímero es la de los homopolímeros lineares. La repetitiva estructura se representa de la siguiente manera:

AAAAAAAA

Este tipo de polímeros, incluye a los termoplásticos más importantes como el polietileno, polipropileno isotáctico, poliestireno, policarbonato y más. Un ejemplo de esto (Ver figura 2.13) es el polietileno, que está hecho por polimerización del eteno ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$) [15 , 16].

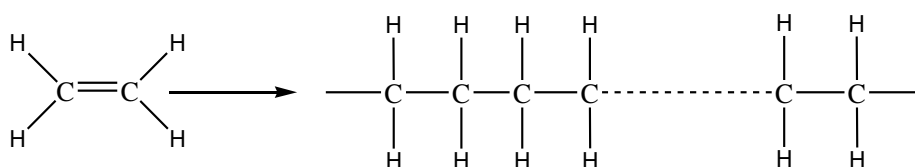


Figura 2.13 Polimerización del eteno.

FUENTE: Daintith, John [16].

2.1.4. Producción Industrial.

La manufactura de plásticos incluye diferentes pasos. Entre ellos se consideran las operaciones de formado, transformar

pellets o polvos de polímeros y resinas en un producto final por extrusión o procesos de moldeo; operaciones secundarias de formado, producción de producto final a través de termoformado o moldeo por soplado; remoción de material usando laser, perforaciones, etc.; y, operaciones de unión, donde dos o más partes son ensambladas físicamente. Existen dos tipos de consideraciones que se deben tener en la producción industrial de productos plásticos a partir de polímeros: los métodos de mezcla y los diferentes mecanismos de procesamiento de polímeros.

PROCESAMIENTO.

Operaciones de Formación.

La mayoría de los productos plásticos son manufacturados por operaciones de formación. En estos procesos, el material es deformado a altas temperaturas con la ayuda de troqueles, moldes, etc. Una de las ventajas de los procesos de moldeo es la precisión de las características a una escala micrométrica. Los termoplásticos, por ejemplo, son formados por el calentamiento de los mismos por encima de las temperaturas de fusión o de la de transición vítrea y luego, son enfriados

hasta tomar su forma final. En este punto, la cristalización, la orientación molecular o de las fibras y la distribución de la tensión residual dominan las propiedades del material y el desempeño del producto final [20].

Durante la extrusión, el polímero es fundido y es bombeado a través de un troquel de formado y es formado en un perfil. El perfil puede ser un plato, una lámina, una tubería, etc. En la industria de los polímeros, el extrusor más común es el de tornillo simple (Ver figura 2.14). El extrusor de tornillo simple con una superficie lisa en el interior del barril se conoce como extrusor de un solo tornillo convencional [20].

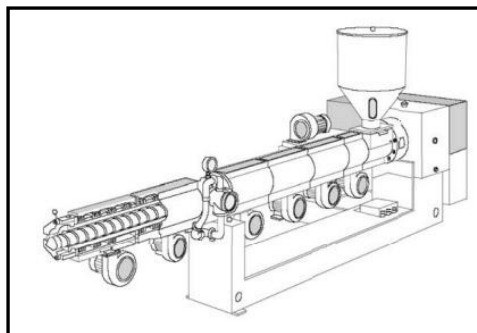


Figura 2.14 Extrusor de tornillo simple.

FUENTE: Osswald, Tim [20].

Un extrusor plastificante se divide en 3 zonas principales. La zona de transporte de sólidos, la zona de transición y la zona de bombeo (Ver figura 2.15).

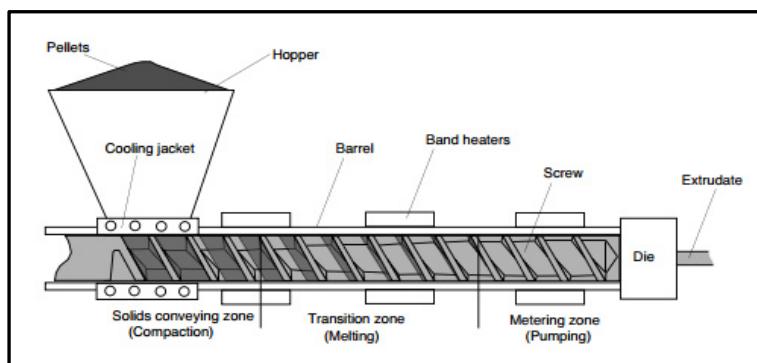


Figura 2.15 Secciones del Extrusor de tornillo simple.
FUENTE: Osswald, Tim [20].

En la primera zona de un extrusor plastificante se transportan pellets sólidos o polvos desde la tolva hasta el canal del tornillo, se compactan los pellets y se desplazan. El movimiento se puede lograr si la fricción en la superficie del barril excede la fricción en la superficie del tornillo. Para mantener un coeficiente alto de fricción entre el barril y el polímero, la sección de alimentación en el barril debe ser enfriada por líneas de agua fría. Las fuerzas de fricción resultan en un incremento de presión que comprime a los sólidos hasta la zona de transición. En la zona de transición el material es fundido a lo largo del tornillo. En la zona de extrusión, el troquel de extrusión forma el polímero fundido a su perfil final. Es la sección final del extrusor y puede formar, láminas, films, tuberías, filamentos, etc [20].

MEZCLA

La calidad de los compuestos depende no sólo de su composición sino también de cuan uniforme es su mezcla. Existen diferentes tipos de máquinas comerciales que realizan este trabajo. Al momento de analizar la calidad de la mezcla, es importante distinguir entre la mezcla distributiva y la mezcla dispersiva. La mezcla distributiva apunta a la uniformidad de la composición a lo largo de la mezcla. La mezcla dispersiva se preocupa por la reducción del tamaño de los aglomerados de los componentes de las mezclas tales como partículas de refuerzo o fillers [15].

Hay máquinas de mezclado de tipo batch o continuo. Esto depende de que si el mezclado se lleva a cabo por lotes individuales de material o los ingredientes son alimentados y salen continuamente de la máquina. Los equipos con ciclos internos de mezcla son los más adecuados para adición de fillers sólidos. Con estos ciclos, la temperatura de los ingredientes es elevada y su viscosidad disminuye. Ambos ingredientes son alimentados a diferentes tiempos. En los mezcladores de mezcla continua, la mezcla se lleva a cabo en

extrusores de tornillo simple. El polímero y el filler son alimentados al mismo tiempo [15].

Inyección por moldeo.

La inyección por moldeo es el proceso más importante para la manufactura de productos plásticos. Más de un tercio de todos los materiales termoplásticos son inyectados por moldeo. El proceso de inyección o moldeo es ideal para la manufactura de partes de producción masiva [20].

Termoformado.

El termoformado es un importante método secundario de formación para hacer láminas plásticas y hojas. El proceso comienza por calentar hojas de plástico por encima de la temperatura de transición vítrea para polímeros amorfos y un poco por debajo de la temperatura de fusión para materiales semicristalinos [20].

2.1.5. Impacto Económico.

Desde la aparición de los polímeros sintéticos en el año 1950, se han producido todo tipo de productos plásticos. El plástico incluso ha ido reemplazado materiales convencionales como el vidrio, la cerámica y los metales en distintos campos de aplicación. Su peso liviano, su gran durabilidad y maleabilidad lo hacen perfecto para ser la materia prima de todo tipo de contenedores y hasta de estructuras [29].

Otra de sus grandes ventajas es la facilidad para ser reciclado. El plástico es tan versátil que existen empresas a nivel mundial que se dedican al reciclado y reprocesamiento de productos desechados para la producción de nuevos [29].

El desarrollo de la tecnología de los plásticos ha avanzado en gran manera. Se dispone de todo tipo de aditivos para mejorar sus propiedades, modificar algunas y hasta para controlar su degradabilidad. Se pueden producir plásticos a nivel industrial con base en polímeros naturales, mezclas de materiales y con mayor durabilidad [29 , 30].

2.1.6. Impacto Ambiental.

La alta durabilidad que caracteriza a los productos plásticos hace cada vez más difícil su degradación por medios naturales. Esto representa una creciente problemática al momento de decidir entre las alternativas correctas para la disposición final de sus desechos. La retardada degradación de los productos plásticos provoca grandes daños ambientales. Su disposición en los rellenos sanitarios, cuerpos de agua y demás, permite la difusión de gran cantidad de micro-partículas que generan la intoxicación de especies y su muerte por asfixia o atrapamiento [1]. Entre las opciones está la reducción en la fuente, y diversos tipos de reciclado [29 , 30].

2.1.7. Impacto Social.

La industria plástica es muy influyente alrededor del mundo. Según la Confederación Española de Empresarios del Plástico, en España, cerca del 36% de los productos plásticos tiene aplicaciones para envases, luego para el sector de la construcción, el mobiliario, la agricultura, eléctrico, textil, del calzado, y de adhesivos [31].

El campo de aplicación de los productos plásticos es muy amplio. En el sector médico, los marcapasos, guantes, filtros, y muchos otros dispositivos son de plástico. En el sector alimenticio, el agitado ritmo de vida crea la demanda por todo tipo de envases para alimentos. Es más, en el Ecuador, la vajilla típica hasta en restaurantes es de este material. En el sector agrícola, los plásticos son empleados como capas protectoras de cultivos y participan en el proceso de maduración de los mismos. Incluso en el sector de la construcción, las tuberías, ventanas, tejados, suelos y hasta los muebles contienen materiales plásticos. Como se puede ver, los plásticos han sido un factor preponderante en el desarrollo de la humanidad [30].

2.2. Industria Ecuatoriana del Plástico.

La industria plástica ecuatoriana es un sector económico que ha ido creciendo con el paso de los años. Es parte importante de otras cadenas productivas que son contempladas en el Código Orgánico de la Producción del Ecuador. Cuenta con aproximadamente 600 empresas productoras que generan alrededor de 15000 empleos directos y 60000 empleos indirectos [32].

La industria plástica ecuatoriana se basa en empresas transformadoras de polímeros para la producción de productos plásticos. Los procesos principales que se desarrollan en esta industria son: extrusión, soplado, termoformado, inyección y rotomoldeo. Los productos plásticos ofrecidos al mercado local son muy variados. Estos van desde láminas, placas, fundas, envases, artículos para el hogar, artículos de uso industrial, tubos rígidos y materiales de construcción, útiles escolares, desechos y recortes, resinas en formas primarias, pellets, reciclados, etc. [33].

Los productos plásticos ecuatorianos son exportados a Colombia, Perú y Venezuela, que representan más del 60% del mercado, seguido por Estados Unidos y otros países [34].

El 60% de la industria plástica está en Guayaquil. ASEPLAS, la Asociación Ecuatoriana de Plásticos, agrupa 110 industrias que concentran el 95% de la producción. Tan sólo en el año 2011, el 50% de las compras fue absorbido por la industria guayaquileña [34].

En Guayaquil, el mercado se divide en segmentos. Empresas como Plapasa y Plásticos Industriales C.A. (PICA) proveen para la línea hogar, Plásticos Ecuatorianos S.A. provee para el campo industrial y

de consumo masivo. Otras empresas como Mexichem (Plastigama), Plásticos Rival, Plasticaucho, y BOPP, suplen la demanda de otras divisiones [33].

En el año 2011, el gobierno del Ecuador, determinó la imposición del impuesto verde a fundas y botellas de plástico. Esto ha generado gran incertidumbre en las empresas productoras de estos productos y además a las que se encargan de reciclarlos. El Ecuador recicla entre 30 y 40 000 toneladas de polietileno al año de 70 000 toneladas totales de material plástico [32].

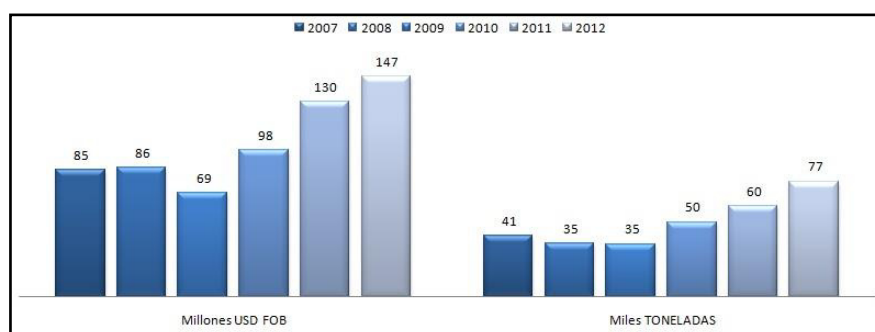
2.2.1. Mercado del Producto Plástico Ecuatoriano.

En el Ecuador, la producción de productos plásticos representan el un bajo porcentaje de la participación del PIB. A pesar de esto, las nuevas líneas de producción son habilitadas año a año para satisfacer la demanda de un mercado creciente de productos plásticos. El Ecuador cuenta con fuentes naturales de petróleo pero carece de industria petroquímica. La gran participación en la industria plástica corresponde a financiamiento privado. En la tabla 2.5 y en la figura 2.16 se observa lo que fue ya descrito [33].

Tabla 2.5 Producción Nacional de Productos Plásticos.

Industria	Producción (miles de dólares)	Participación de la industria en el PIB (%)
Fabricación de productos de plástico	731 411	0.36
Fabricación de productos de caucho	118236	0.06
TOTAL	\$ 849647	0.42%

FUENTE: Banco Central del Ecuador [35].

**Figura 2.16 Evolución Exportaciones Sector Plástico y sus Manufacturas.**

FUENTE: Banco Central del Ecuador, ProEcuador [36].

2.2.2. Importación de polímeros sintéticos.

La materia prima del sector productiva de industria plástica se basa en polímeros sintéticos importados, pues el mercado local carece de una industria petroquímica. El Ecuador es principalmente un importador de la materia prima sintética, figura 2.17. El país no sólo supe una demanda local sino que también una externa, figura 2.18. Esto lo ubica como uno de los

tantos países que necesita fuentes alternativas de materia prima para satisfacer la demanda del mercado de plásticos [33].

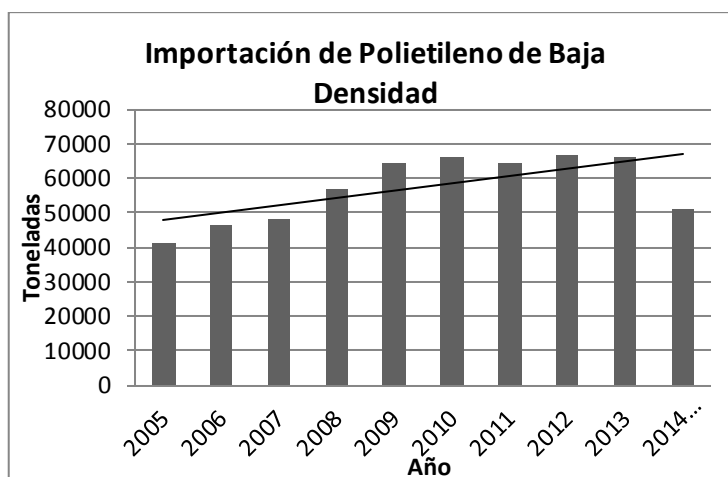


Figura 2.17 Importaciones de polietileno de baja densidad.
FUENTE: Banco Central del Ecuador [37].

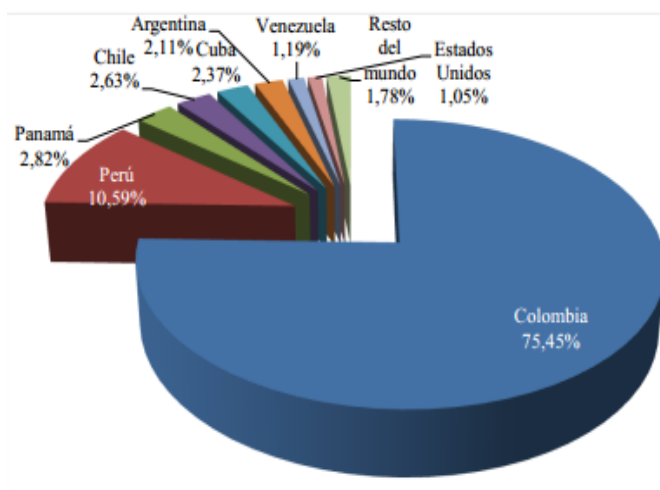


Figura 2.18 Principales destinos de las exportaciones.
FUENTE: Banco Central del Ecuador [33].

2.2.3. Aplicaciones de los polímeros sintéticos.

En el Ecuador, los productos de procesos de extrusión son los que generan los rubros más destacados. Polímeros comunes como el polietileno de baja densidad son empleados para la producción de variados productos con aplicación en la horticultura, flores y camarones. Termofijos como el PVC son la materia prima para la producción de plásticos en la construcción como tuberías. El PET es especializado para la botella de bebidas azucaradas en particular [35].

La principal línea de producción de plásticos en la de artículos del hogar. En la tabla 2.6, se puede observar cómo otras líneas son muy poco enfatizadas en el mercado local.

Tabla 2.6 Principales líneas de producción de productos plásticos.

Detalle de Actividad Principal	Cantidad Producida	Valor de la Producción (\$)
Artículos de uso doméstico, higiene, vajilla	16 240 554	7 682 556
Artículos para decoración	25 195 700	1 775 859
TOTAL	41 436 254	9 458 415

FUENTE: Banco Central del Ecuador [35].

2.3. Bambú Ecuatoriano: Guadúa Angustifolia.

El bambú es una planta de interés global debido a su importancia ecológica y su amplio rango de usos y valores para el ser humano. Es un cultivo multipropósito, cuenta con más de 1500 usos documentados. Sus usos más importantes tradicionalmente son para vivienda, comida y material para artesanías. Mundialmente, más de 2.5 billones de personas comercializan o usan el bambú [38].

La caña guadúa ecuatoriana es una gramínea gigante que pertenece a la gran familia del bambú. El biólogo Humboldt Bonplant la clasificó como *Bambusa guadúa*. La caña guadúa más común en el Ecuador es la caña brava. La resistencia y el ligero peso de su material impulsan su uso en el área de construcción [39].

Es una planta perenne, se regenera naturalmente, rinde en altos volúmenes, es de tiempos cortos y precio económico. Es una especie vegetal que provee protección a los suelos, evitando la erosión en las cuencas y riberas de ríos y quebradas y regulando la cantidad y calidad de agua. Es un gran productor de oxígeno, fijador de dióxido de carbono y alberga gran biodiversidad [39].

2.3.1. Orígenes.

En América Latina existen cerca de 430 especies nativas de bambúes. Tan sólo en el Ecuador crecen 41 tipos de especies nativas [38]. Existen dos especies principales. Ambas pertenecen al tipo de guadúa angustifolia pero se diferencian por la presencia de espinas. El tipo de caña que tiene espinas se conoce vulgarmente como caña brava y la que carece de espinas como caña mansa [40].

La caña guadúa, también conocida como caña de Guayaquil es una especie nativa de América Latina, especialmente en el Ecuador y Colombia. La Guadúa angustifolia pertenece al grupo de bambúes del tipo de gramíneas más grandes del mundo. En el Ecuador, las zonas más óptimas están en áreas marginales del tipo de clima trópico húmedo, esto corresponde a la Costa y región Amazónica. Según Corpei (Ver tabla 2.7), las plantaciones están distribuidas geográficamente en diferentes provincias [39].

Tabla 2.7 Plantaciones de Bambú en Ecuador.

Provincia	Superficie (Has)	Porcentaje (%)
Pichincha	751,50	17,6
Guayas	1464,50	34,3
Manabí	375,00	8,8
Los Ríos	1174,00	27,5
El Oro	100,00	2,3
Esmeraldas	240,00	5,6
Bolívar	80,00	1,9
Cotopaxi	60,00	1,4
Pastaza	13,00	0,3
Zamora	12,00	0,3
Total	4270,00	100

FUENTE: CORPEI, 2005. [20].

2.3.2. Características Morfológicas.

La caña tiene entre sus características generales son cilíndrica hueca, con entrenudos cortos que se va alargando desde la base a medida que van creciendo. Los nudos de la caña guadúa se caracterizan por una doble raya blanca. El tallo de la caña guadúa desde que nace crece con el diámetro que tendrá en su madurez. Sus raíces poseen yemas, que dan origen a nuevos brotes, una vez que la planta haya alcanzado su longitud total (Ver figura 2.19) [40].

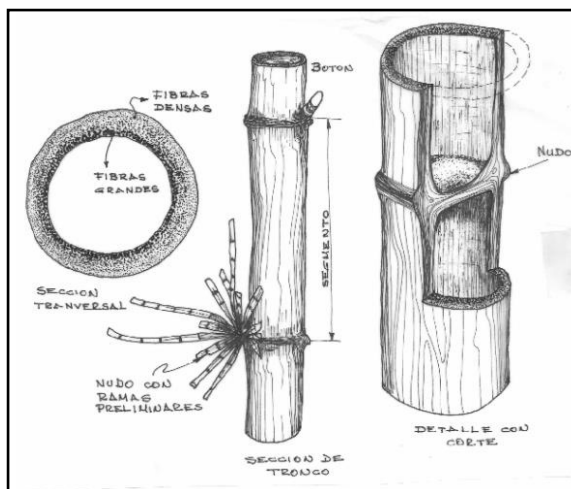


Figura 2.19 Características generales de la morfología del bambú.

FUENTE: INEN, 2000 [41].

La guadúa como un tipo de bambú general, se conforma de rizomas, culmos, ramas, hojas caulinares, follaje, inflorescencia y fruto (Ver figura 2.20).



Figura 2.20 Culmo y brote de la Caña Guadúa Angustifolia.

FUENTE: Guznay [40].

RIZOMA.

El rizoma es un eje segmentado y subterráneo que sirve como la estructura de soporte de la planta y es responsable de la absorción de nutrientes (Ver figura 2.21) [39].



Figura 2.21 Rizoma de Guadúa Angustifolia.
FUENTE: Chiluiza [39].

CULMO.

El culmo es un eje aéreo segmentado, leñoso y ligeramente arqueado que emerge del rizoma. Consiste de nudos y entrenudos. Los nudos son las áreas donde crecen ramas a partir de una yema nodal. Los entrenudos son secciones cilíndricas huecas con textura dura y consistente. El culmo alcanza su máxima longitud total entre los cuatro y seis meses de edad. Pero no es hasta los 5 años de edad que alcanza su

madurez fisiológica. Las dimensiones generales del culmo se describen en la tabla 2.8 [39].

Tabla 2.8 Dimensiones del culmo de caña Guadúa.

Factor	Rango general
Longitud total (m)	15-30
Diámetro del culmo (cm)	10-20
Longitud entrenudo (cm)	20-30
Grosor de pared (cm)	2-5

FUENTE: Chiluiza [39].

De acuerdo con Liese (1998), las propiedades de los culmos de bambú están determinadas por su estructura anatómica y son estas características anatómicas del culmo que determinarán el uso final del material. Las propiedades mecánicas del culmo están influenciadas por la gravedad específica (también la densidad). La gravedad específica depende a su vez, del contenido de celulosa de la fibra, su diámetro y el espesor de las células de la pared de la fibra [42].

La corteza es la parte periférica del culmo y tiene la función de prevenir la pérdida de agua y de proteger el tejido. Está compuesta de la epidermis e hipodermis (Ver figura 2.22). Las células de la epidermis están cubiertas por una cutícula de celulosa y pectina. La alta concentración de silicio en la epidermis contribuye a la dureza de la madera. La hipodermis

se conforma de 2 o 3 capas de células esclerenquimatosas de pared gruesa [42].

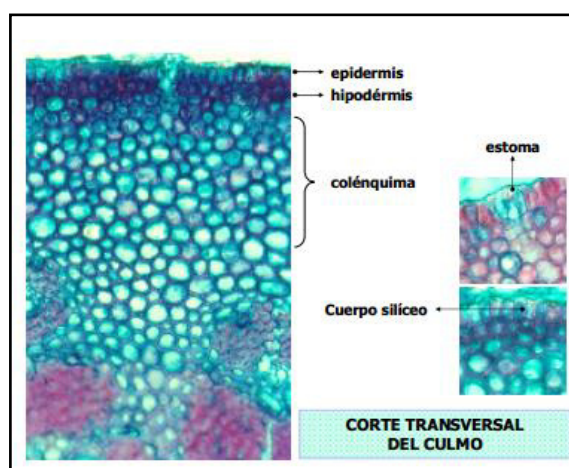


Figura 2.22 Corte transversal del culmo de la caña Guadúa Angustifolia.

FUENTE: Londoño [42].

Los haces vasculares de guadua angustifolia están compuestos por vasos de metaxilema, elementos de protoxilema, por el floema y por vainas de esclerénquima y de fibras (Ver figura 2.23). La metaxilema consiste en vasos separados con espacio intercelular rodeados por células lignificadas. El floema consiste en tubos porosos de paredes delgadas sin lignificar (Ver figura 2.24). El porcentaje de vainas de fibras en un haz vascular está entre un 64 a 97 % por haz vascular. El porcentaje varía de acuerdo a la ubicación en el culmo.

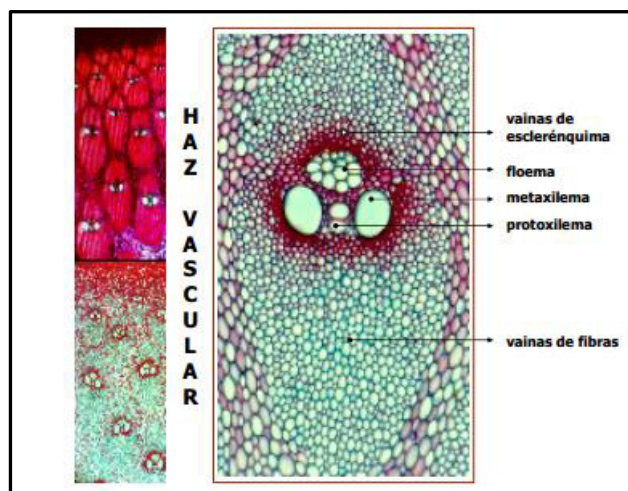


Figura 2.23 Haz vascular de Guadúa Angustifolia.
FUENTE: Londoño [42].

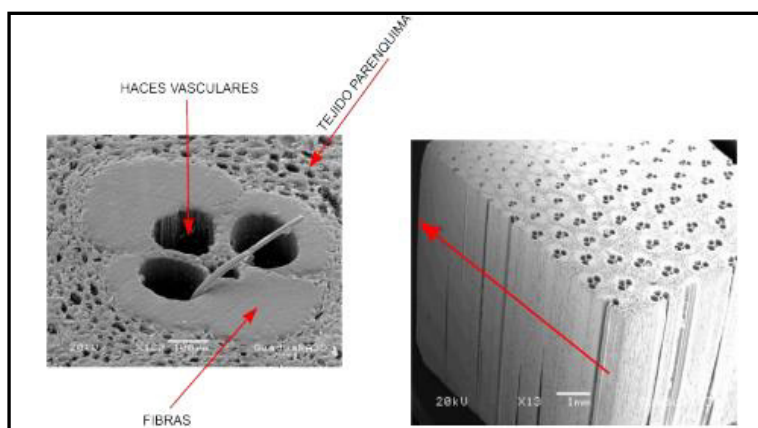


Figura 2.24 Imagen normal y tridimensional de SEM del culmo de la caña Guadúa Angustifolia.
FUENTE: Sánchez [14].

RAMAS.

Tiene origen en las yemas nodales del culmo y se clasifican de acuerdo a su posición. Las ramas basales son espinas

puntiagudas y duras. Las ramas apicales son largas y delgadas y requieren una rama dominante y tres ramas secundarias [39].

2.3.3. Taxonomía.

Grosser y Liese (1971) sostienen en sus investigaciones sobre 52 especies de bambúes asiáticos que pertenecen a 14 géneros, indican que las características anatómicas de los culmos de bambú son importantes para la identificación taxonómica. Las diferencias en los haces vasculares entre géneros y especies son importantes [14].

La caña guadúa ecuatoriana es de la especie Guadúa Angustifolia Kunth. En la tabla 2.9 se describe su clasificación taxonómica.

Tabla 2.9 Clasificación Taxonómica de la Guadúa Angustifolia Kunth.

Reino:	Vegetal
División:	Spematofitas
Subdivisión:	Angioesperma
Orden:	Glumiflorales
Clase:	Monocotiledóneas
Familia:	Poaceae
Subfamilia:	Bambusoideae
Supertribu:	Bambusodae
Tribu:	Bambuseae
Subtribu:	Guadinae

Género:	Guadua
Especie:	Guadua Angustifolia
Variedad:	Kunth
	Bicolor
	Castilla
	Cebolla
Forma:	Macana
	Cotuda
	Rayada
Nombre científico:	Guadua Angustifolia
	Kunth (Bambusa
	guadua H et B)

FUENTE: Chiluiza [39]

Dentro de la especie de Guadúa angustifolia hay dos variedades. La bicolor es conocida como la guadúa rayada. Tiene culmos verdes con rayas amarillas en sus nudos. En cambio la negra es la conocida guadúa negra que cuenta con culmos verdes con leves manchas negras [39].

2.3.4. Factores climáticos.

La caña guadúa crece desde los 0 m.s.n.m. hasta los 2600 m.s.n.m. a temperaturas en el rango de 16°C hasta los 36°C. La altura óptima está entre los 600 a 2000 m.s.n.m. El rango óptimo de temperatura es de 20° a 26 °C. No tolera climas fríos. Le favorecen las altas humedades (75-85%). Los requerimientos de precipitación deben ser superiores a 1200 mm anuales. Los ideales son entre 2000 mm y 2500 mm por

año. Los lugares con vientos leves son adecuados para evitar daños mecánicos en los entrenudos del tallo de caña guadua [39].

2.3.5. Siembra, Cosecha y Propagación.

SIEMBRA.

El crecimiento de la caña se ve favorecido en suelos del tipo francos, fértiles, húmedos y con buen drenaje. Los suelos pueden ser de varias texturas: gruesas, medias, franco-arenosas y franco-limosas. El relieve del suelo puede ser suave, de 0 a 5 %, u ondulado, 5-25%. El relieve óptimo es en suelos escarpados, mayor a 25%. El pH adecuado está entre el 5.5 al 6.5, la profundidad efectiva, entre 1 a 1.5 m, la permeabilidad y fertilidad, entre moderada y alta [39].

PROPAGACIÓN.

La caña guadúa se puede reproducir de dos maneras: asexual y sexualmente. La reproducción sexual es poco común, pues es muy difícil obtener la semilla. La floración de la semilla, que se

asemeja al grano de arroz, se produce recién entre los 30 y 100 años de edad y con 95% de posibilidades de tener una floración infértil. La reproducción asexual, tiene muchos métodos. El método seleccionado depende de la parte de la planta que quiere utilizar: ramas, yemas, tallos y rizomas [39].

DESARROLLO.

La caña guadúa tiene un promedio de vida de once años. Su desarrollo consiste en 4 etapas: brote, juvenil madura y sobremadura. El brote consiste en la aparición del brote hasta que llega a su máxima altura. Dura seis meses y por lo general el culmo se encuentra cubierto de hojas caulinares. Los entrenudos son característicamente verde intenso y en los nudos hay bandas blancas. La etapa juvenil inicia en el desarrollo de las ramas apicales, el crecimiento del follaje, la eliminación de las hojas caulinares y dura de uno a dos años. La fase madura corresponde a un culmo cubierto de manchas blancas (hongos); a la aparición de musgos y líquenes en los nudos; al cambio de color a un tono grisáceo y con una duración de dos a cuatro años. La fase sobremadura, que dura un año, es visible cuando los tallos, cubiertos de hongos y

líquenes, presentan un aspecto gris blancuzco; no hay follaje, está casi seca, pierde resistencia mecánica y muere [39].

COSECHA.

La cosecha de los culmos se realiza cada 18 a 24 meses. Cuando la planta ha cumplido cinco años ha llegado a una etapa productiva, donde es capaz de ofrecer tallos de diferentes estados de madurez. La primera cosecha se realiza los 4 años desde que fue sembrada [39].

2.3.6. Aplicación.

A pesar de la gran variedad de especies en América Latina, el grupo de las guaduas son las más útiles. El cultivo de bambú a escala comercial se limita a algunas especies nativas como la *Guadua angustifolia*, *guadua amplexifolia*, *Bambusa vulgaris*, *Bambusa tuldoidea* y la *Phyllostachys aurea* [38].

El bambú tiene una larga historia de uso en construcción en América Central y del Sur en su arquitectura nativa. La presencia de la *guadua angustifolia* en el sur de Colombia y en

el norte del Ecuador la ha llevado a ser utilizada en la construcción de casas que se han mantenido hasta cien años en sitios inestables como empinadas, áreas pantanosas que son frecuentemente inundadas [38].

La caña guadua latinoamericana comparada con otros bambúes tiene la más alta resistencia contra insectos, moho y putrefacción. La humedad de sus troncos disminuye con la altura y la edad, aumentando su resistencia a la presión. Estas características lo hacen útil para tuberías y diversos tipos de estructuras artesanales elaboradas en el Ecuador, como andamiajes, encofrados, paneles, paredes y pilares. En Brasil, se utiliza la fibra de esta especie para la producción de papel. A andamiajes, encofrados , paneles, paredes y pilares [38 , 41].

Actualmente, la madera de la caña guadúa es muy cotizada como materia prima para la producción de materiales compuestos. Para esto, es importante extraer la fibra de la caña y utilizarla como refuerzo en diferentes matrices. Estas pueden ser poliméricas, cerámicas y metálicas. En una matriz polimérica, la fibra cumple el papel de refuerzo El uso de estos materiales compuestos tiene muchas aplicaciones en aviones

militares, aviones comerciales, autos de alto rendimiento, aspas de turbinas de viento, en mueblería, en pisos [43 , 44].

2.4. Fibra de bambú.

La fibra de caña guadúa angustifolia se presenta como una fuente de polímeros naturales como la celulosa de alta resistencia que le permite ser empleado como refuerzo en la matriz polimérica de un compuesto. Existen algunas ventajas que el uso de este tipo de fibras aportan a los nuevos materiales compuestos. Las fibras lignocelulósicas tienen atributos únicos. Entre ellos están una fractura no frágil frente al impacto, el mismo desempeño a bajo peso, más resistencia por el mismo peso, bajo costo por el uso de menores cantidades de resinas, completa y fácilmente reciclable, apariencia natural, tiempo de moldeo reducido, no abrasivo a los equipos, bajo coeficiente de expansión térmica, fácil de colorear, alto módulo de flexión, de tracción, bajos requerimientos energéticos, y más [10].

Las fibras naturales son lignocelulosa y están compuestas de celulosa, hemicelulosa, lignina, pectina y sustancias cerosas. En la figura 2.25 se puede observar la estructura de la fibra [26].

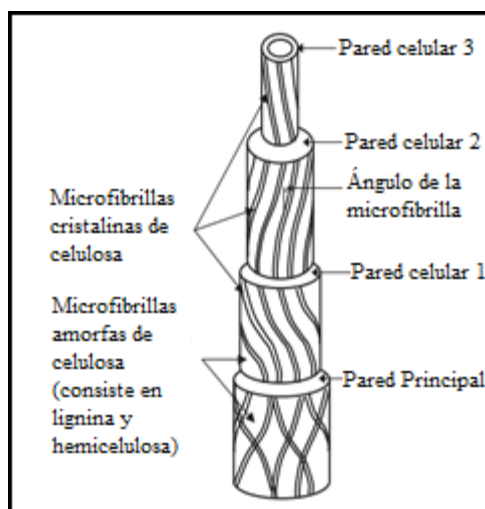


Figura 2.25 Estructura de la fibra natural.
FUENTE: Kabir [26].

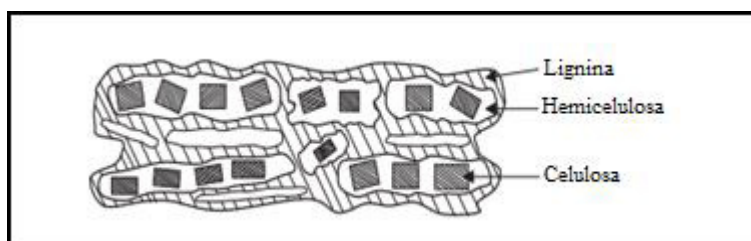


Figura 2.26 Organización estructural de los tres constituyentes principales en la pared celular de la fibra.
FUENTE: Kabir [26].

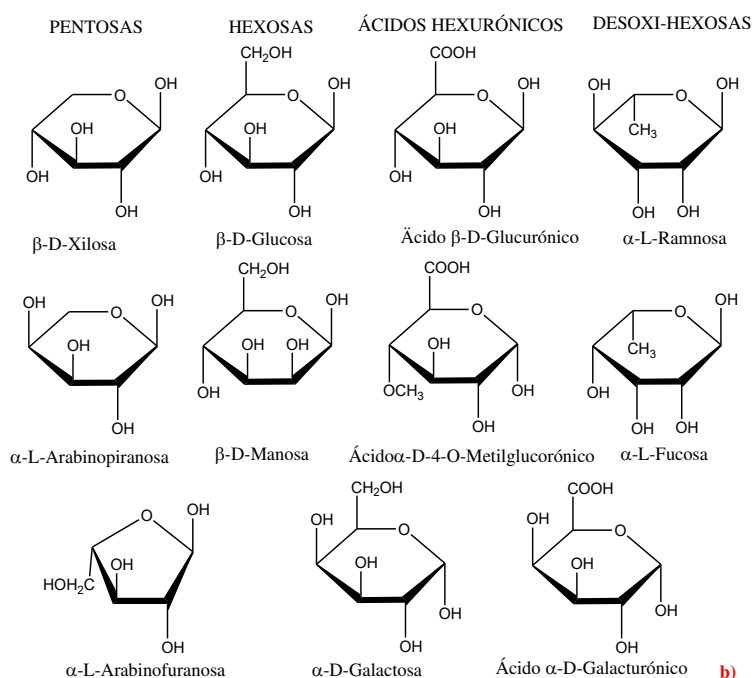
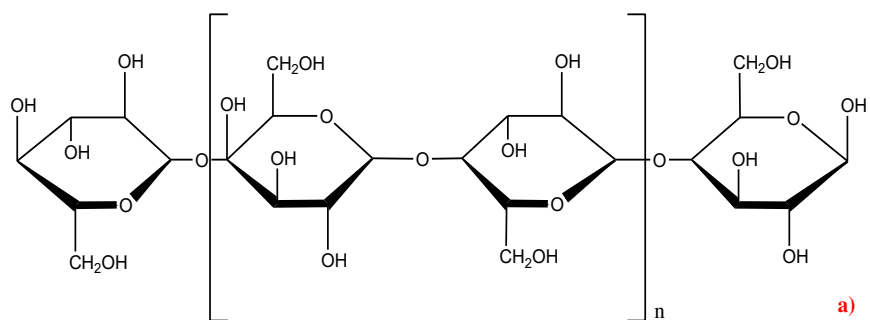
Como se puede ver, la celulosa es el componente mayoritario que brinda el marco de la estructura de la fibra. Las microfibrillas de celulosa tienen su propia geometría celular, factor responsable de las propiedades de la fibra (Ver figura 2.26). Cada pared celular de la fibra consiste en capas primarias y secundarias de microfibrilla de celulosa. La estructura de la fibra se desarrolla en la pared celular primaria y se fortalece durante el crecimiento. La pared celular secundaria consiste de tres capas y cada una es una cadena larga de microfibrillas de

celulosa helicoidales. El contenido de celulosa incrementa constantemente desde la capa primaria a la secundaria y la cantidad de hemicelulosa es similar en cada capa. Sin embargo, el contenido de lignina decrece secuencialmente. La capa gruesa secundaria determina las propiedades mecánicas de la fibra. Generalmente, las fibras con un alto contenido de celulosa y bajo ángulo microfibril (ángulo entre el eje de la fibra y las microfibrillas de celulosa) tienen mejores propiedades de resistencia [26].

2.4.1. Composición Química.

La composición química de la fibra natural depende del tipo de fibra. La fibra natural consiste básicamente de micro-fibrillas de celulosa cristalina reforzada por lignina amorfa y con una matriz de hemicelulosa (Varios de estos constituyentes se muestran en la figura 2.27). También contienen ceras y compuesto hidrosolubles. Sin embargo, la celulosa, hemicelulosa y la lignina son los componentes principales. Las propiedades de los constituyentes contribuyen en las propiedades totales de la fibra.

La hemicelulosa le brinda la característica biodegradable, la microabsorción y la degradación térmica de la fibra. La lignina, por otro lado, es térmicamente estable pero sensible a degradación UV. En caso de que las fibras se carbonicen, el carbón formado alrededor de la fibra, la protegerá de una futura degradación térmica [45].



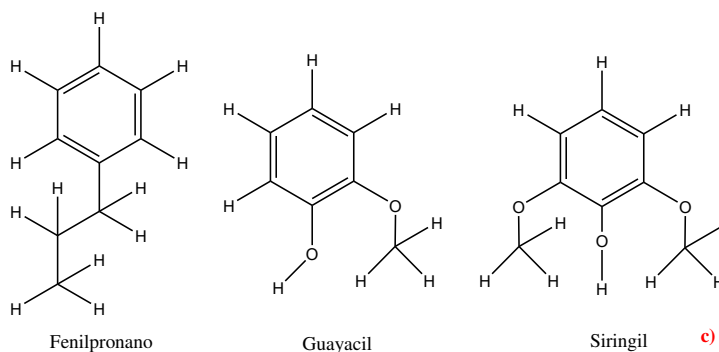


Figura 2.27 Estructura química de a) celulosa, b) hemicelulosa y c) lignina.

FUENTE: Kabir [26].

La estructura química de la celulosa consiste en tres grupos hidroxilos (OH). Dos de ellos forman puentes de hidrógeno intramoleculares con las macromoléculas de la celulosa mientras que el resto del grupo forma puentes de hidrógeno con otras moléculas de celulosa. La hemicelulosa está presente en la pared celular primaria. La hemicelulosa se compone de polisacáridos ramificados (contienen cinco y seis carbonos de azúcares) asociados con lignina y celulosa en las paredes celulares de una planta. Las moléculas de hemicelulosa forman puentes de hidrógeno con fibrillas de celulosa y forman material cementante para la estructura de la fibra. La lignina y la pectina son acopladas con la red de hemicelulosa-celulosa y provee la calidad adhesiva para mantener las moléculas juntas. La calidad adhesiva da origen a las propiedades de resistencia y rigidez de la fibra [26 , 46].

La lignina es amorfa y tiene una estructura aromática. La pectina se compone de polisacáridos complejos. Sus cadenas laterales están reticuladas con iones de calcio y azúcares arabinosas. Además, pequeñas cantidades de extractivos orgánicos e inorgánicos (cenizas) son componentes estructurales de la fibra. Los extractivos orgánicos con los responsables por el color, olor y la resistencia al decaimiento. Los constituyentes inorgánicos aportan propiedades abrasivas naturales a la fibra [26].

La estructura celulósica de la fibra se distingue por regiones cristalinas y amorfas. Gran número de puentes de hidrógenos se forman en las regiones cristalinas. Esto crea bloques de celulosa y dificulta la penetración de otros químicos. Las resinas y colorantes son absorbidos por las regiones amorfas. Los grupos hidroxilos hidrofílicos presentes en la región son combinados con moléculas de agua de la atmósfera. Cuando la humedad de la atmósfera entra en contacto los puentes de hidrógeno se rompen y los grupos $-OH$ forman enlaces con las moléculas de agua. La hemicelulosa, la lignina, la pectina y las sustancias cerosas retienen moléculas de agua. Esto hace de la

fibra hidrofílica y no polar, es decir, no compatible con la matriz polimérica [26].

2.4.2. Características Físicas.

Las propiedades mecánicas y físicas de las fibras varían dependiendo de la composición química y estructural, el tipo de fibra y la condiciones de crecimiento [45].

La fibra natural empieza a degradarse cerca de los 240°C. Los constituyentes principales (celulosa, hemicelulosa, lignina, etc) son sensibles a diferentes rangos de temperaturas. La lignina empieza a degradarse a los 200°C y la hemicelulosa y celulosa a más altas temperaturas. La estabilidad térmica de la fibra varía con la remoción parcial de hemicelulosa y lignina por métodos químicos. La estabilidad térmica de la fibra influye en el desarrollo del nuevo material compuesto [26].

Las propiedades mecánicas de los compuestos donde las fibras son refuerzos dependen de la longitud de la fibra, la carga y su orientación en la matriz. Cuando una carga es aplicada a una matriz, el estrés es transferido por el cizallamiento en la

interfase a lo largo de la longitud de la fibra y en sus extremidades. El alcance de transferencia de carga es una función de la longitud crítica de la fibra (relación de aspecto), la dirección y orientación de la fibra y su compatibilidad entre interfaces. Dependiendo de la orientación de la fibra en la matriz, se obtienen tres tipos de compuestos: el primero, con fibras longitudinalmente alineadas generalmente tiene una alta resistencia a la tracción pero baja resistencia a la compresión debido al pandeo de las fibras. El segundo tipo es con las fibras dirigidas transversalmente presentan muy baja resistencia a la tracción, mucho menos que la que presenta la matriz polimérica pura. Finalmente, los compuestos con fibras orientadas al azar presentan diferentes propiedades mecánicas. Esto se debe a la complejidad en la distribución de la carga a lo largo de la interfase [26].

Durante la inserción de la fibra en la matriz, el aire y otras sustancias volátiles pueden quedar atrapados dentro de los compuestos. Los microporos que se forman a lo largo de las fibras individuales y las regiones ricas de matriz polimérica causando una falla en los compuestos y pobres propiedades mecánicas [26].

2.4.3. Métodos de Extracción.

Para el uso de la fibra como refuerzo en la matriz polimérica de termoplásticos comunes como el polietileno, es necesario proveer las condiciones necesarias. Al final, las propiedades mecánicas generales de material compuesto reforzado por fibra dependerán significativamente de la morfología, la relación e aspecto, la tendencia hidrofílica y la estabilidad dimensional de las fibras y su adhesión con la matriz polimérica [10 , 46].

La fibra puede ser aislada de los culmos de bambú a través de procesos mecánicos y físicos. Para el caso de la caña, es necesario que el culmo sea lavado, molido, cocido y secado. El lavado de la fibra permitirá la disolución de los componentes hidrosolubles. La molienda reducirá el tamaño de partícula y la cristalinidad de la fibra lignocelulosa para incrementar el área de contacto con las micro-fibrillas [47]. La cocción solubiliza parcialmente lignina y se deshacen de otros componentes recubriendo la micro-fibrilla. Durante el pretratamiento hidrotérmico, agua es liberada junto con ácidos orgánicos de la cadena de hemicelulosa [46]. Cuando la fibra hidrofílica y la matriz hidrofóbica interactúan, la fibra se hincha dentro de la

matriz. Esto resulta en enlaces débiles en la interfase por inestabilidad dimensional y craqueos en la matriz. El secado contribuye con este problema [26].

Las microfibrillas en fibras de lignocelulosa están dispuestas en una malla dentro de las paredes celulares de las fibras. Para aprovechar las propiedades mecánicas de las microfibrillas es importante tratar a la fibra previamente para eliminar las capas de lignina y hemicelulosa que las rodean. La adhesión entre la fibra y la matriz polimérica es un reto debido a diversos factores. La composición estructural de la fibra constituye la presencia de celulosa, hemicelulosa, lignina, pectina y sustancias cerosas que permiten la absorción de agua del ambiente y resultan en pobres enlaces con la matriz polimérica. Adicionalmente, la naturaleza hidrofílica de las fibras es diferente a la naturaleza hidrofóbica de la matriz así que se requieren de agentes acoplantes entre ambas fases [26].

La interfase fibra-matriz es la zona de difusión o de reacción, donde las dos fases son combinadas química y/o físicamente. La adhesión interfacial desempeña un papel predominante en la caracterización de las propiedades mecánicas del compuesto.

Si ésta es pobre en la fase limitante, entonces se van a dispersar débilmente las fuerzas. La modificación de la superficie de la fibra es útil para mejorar algunos aspectos como la adhesión y reducir la sensibilidad a la humedad. El objetivo principal del tratamiento superficial de la fibra natural es maximizar la fuerza del enlazamiento así como transferir el estrés del compuesto [10 , 26].

Existen cuatro métodos de modificación superficial de las fibras. Los métodos típicos incluyen al químico, físico, físico-químico y mecánico. Los métodos mecánicos consisten en la molienda y tamizado de la fibra [48].

Los métodos químicos incluyen tratamientos con silanos y otras sustancias que reaccionan con la fibra o una lixiviación con álcali. Un ejemplo es la acetilación-esterificación de la celulosa-OH por reacciones con el anhídrido acético. Esta reacción reduce la hidrofiliidad y la hinchazón de las fibras lignocelulósicas [48].

El hidróxido de sodio a bajas concentraciones y a temperatura ambiente empleado distiende la región cristalina, elimina los

grupos hidroxilos hidrofílicos, remueven impurezas de sustancias cerosas, delignifica la fibra, incrementando la superficie interna de la celulosa y disminuyendo su cristalinidad y grado de polimerización; resulta en el incremento de la adhesión de enlaces y de la resistencia a la tracción [26 , 45 , 47 , 48].

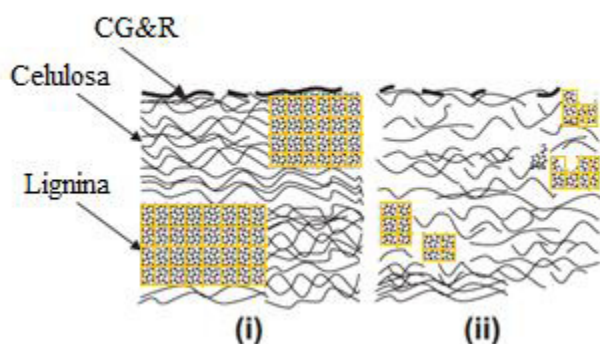


Figura 2.28 Estructura típica de fibra de celulosa i) pura y ii) alcalinizada.

FUENTE: Kabir [26].

Como se observa en la figura 2.28 el tratamiento de la fibra natural con hidróxido de sodio modifica la estructura molecular de la celulosa. El proceso cambia la orientación de la celulosa cristalina empacada en orden y forma una región amorfa. La región amorfa, permite que las micromoléculas de celulosa estén separadas a largas distancia y los espacios se llenan con agua. Los grupos $-\text{OH}$ en las moléculas se hidrolizan para reacciones con moléculas de agua y salen de la fibra

estructural. Las moléculas reactivas restantes forman grupos fibra-célula-O-Na entre las cadenas moleculares de celulosa. Por esto, los grupos -OH hidrofílicos son reducidos y la resistencia a la humedad de la fibra se incrementa. Además, se eliminan porciones de hemicelulosa, lignina, pectina y ceras. Una fibra más pura evita la creación de microporos en la interfase [26].

Los métodos físicos requieren el uso de plasma, corona, vapor, láser o rayos gamma. Los tratamientos de plasma y laser para fibras lignocelulósicas tienen excelentes resultados en la modificación de la fibra. Los métodos con vapor mejoran las propiedades del material como una superficie más suave, reducida rigidez, propiedades de flexión. El tratamiento térmico de la fibra mejora la fineza de su distribución en la matriz polimérica y su adhesión. Los métodos físico químicos envuelven extracción por solventes de gomas en la superficies y componentes de la fibra que sean solubles [10].

Además de la modificación superficial de la fibra, se emplean agentes acoplantes para la fabricación del material compuesto. En el tratamiento químico se puede emplear anhídrido maleico,

organosilanos, isocianatos, hidróxido de sodio, permanganatos y peróxidos. El anhídrido maleico, es un agente acoplante, que puede esterificar la fibra con sus grupos $-OH$. El anhídrido maleico hidrolizado con agua a temperatura ambiente es otro pretratamiento químico que atacará a la hemicelulosa y la lignina. La desventaja de esto es que la absorción de agua se incrementa [45 , 47].

2.4.4. Producción en el Ecuador.

La Red Internacional del Bamboo y Rattan (INBAR) sostiene que en el Ecuador hay poca conciencia sobre las potenciales aplicaciones y los usos del bambú. De acuerdo al CORPEI, el Ecuador provee cuatro millones de culmos por año a países como Chile. Pero sólo un pequeño número de haciendas privadas manejan la cadena de valor. Actualmente, existen cerca de 30000 hectáreas de plantaciones de bambú productivo. Más de 6000 hectáreas pertenecen a entidades privadas [49].

Los principales productores de bambú del Ecuador pertenecen a la zona costera. En la provincia de Esmeraldas están: Vivero y

plantaciones de bambú y guadúa, Bosques de bambú; en la provincia de Pichincha: Rancho Santiago y Vivero Caña Brava y en la Ruta del Sol: Vivero Olonche [50].

La producción de caña guadúa es cada vez mayor en el Ecuador, pues se elaboran nuevos productos con este material. Sin embargo, existen muy pocos productores de productos finales con la fibra del bambú. Esto limita el uso de la caña guadúa angustifolia ecuatoriana a simplemente el uso como materia prima para otros países que la importan [49].

2.4.5. Mercado del Bambú.

Globalmente, la comercialización doméstica y el uso subsistente del bambú están valorados en \$4,5 billones por año [38]. En Ecuador, la realidad es diferente. Un estudio realizado por el Journal de Bamboo and Rattan determinó que el sector del bambú ecuatoriano aún está en sus inicios. Debido a la falta de conocimiento sobre el producto y sobre las técnicas para desarrollar su mercado, el Ecuador aún no está listo para exportar productos de bambú con valor agregado. Pues carece de conocimientos de métodos de preservación, de técnicas de

procesamiento, desarrollo de productos innovadores y que cumplan los parámetros de calidad extranjeros. A pesar de estos ya existen convenios de desarrollo de este sector productivo con organizaciones internacionales como INBAR, GTZ, SNV y CBI [51].

Según el Banco Central del Ecuador, las exportaciones ecuatorianas de bambú han ido incrementándose en un promedio del 73% hasta el año 2004. El país importador del bambú ecuatoriano es Perú (aprox. 4000 toneladas anuales), le sigue Estados Unidos y otros. Aun así, las exportaciones del bambú tienen una mínima participación en exportaciones no petroleras ecuatorianas del 0.0054%. Las empresas exportadoras ecuatorianas de bambú no añaden valor agregado al producto. La tonelada de bambú fluctúa entre los 400 y 700 US FOB [50].

A nivel internacional, el principal proveedor del 50% del bambú es China. Le sigue Indonesia, Taiwán, Bélgica, España y otros. El principal importador es Estados Unidos, Japón, Italia, Holanda y Reino Unido. El Ecuador ocupa el puesto 45 entre los

70 países en el parámetro de países importadores de bambú [50].

Desde el año 2010, luego de diversos estudios de materiales compuestos reforzados por fibra de caña guadúa, la transnacional TRANSMARE COMPOUNDING ofrece los productos de fibra de bambú, compuestos de polietileno, polipropileno y biopolímeros reforzados con fibra de caña en diferentes presentaciones, ya sea como copolímero y otras más [52].

CAPITULO 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Descripción del diseño experimental.

El presente trabajo se ha enfocado en el desarrollo de un nuevo producto plástico, un material biocompuesto cuya matriz polimérica es PEBD, como refuerzo se emplearon micro-fibras naturales de la Caña Guadúa Angustifolia y Anhídrido Maléico como agente acoplante, el mismo que ayuda a la adhesión interfacial entre dichos componentes. Para ello es necesario realizar una caracterización de esta especie de bambú [53].

La variable a tomar en cuenta es:

- Proporción resina/fibra

Como parámetros fijos:

- Tipo de fibra natural
- Tipo de agente acoplante

- Porcentaje de agente acoplante
- Granulometría de las fibras naturales
- Condiciones ambientales fijas: temperatura, presión y humedad relativa
- Humedad de las fibras naturales

Las propiedades mecánicas contempladas son:

- Ensayo de tracción

Las propiedades térmicas contempladas son:

- Análisis termo-gravimétrico
- Calorimetría diferencial de barrido

Adicionalmente se ha contemplado un análisis infrarrojo (FT-IR) de las muestras y una caracterización morfológica de las fibras naturales durante sus diferentes etapas de preparación previo a la inserción en la respectiva matriz polimérica.

Una vez definidas las condiciones fijas y las variables, se realizó el siguiente diseño experimental, el mismo que se detallará en la tabla 3.1:

Tabla 3.1. Proporciones de las mezclas poliméricas.

Código	Tipo de resina	Proporción en peso fibra/resina
COMP1%	PEBD	1/98
COMP2%		2/97
COMP3%		3/96
COMP4%		4/95
COMP5%		5/94

El 1% (peso) restante para cada mezcla corresponde al contenido de AM.

3.1.1. Materiales y reactivos.

3.1.1.1. Materiales.

- Materiales de vidrio (Matraces, pipetas graduadas u volumétricas, vasos de precipitación, probetas, extractor Soxhlet, refrigerante de bola, agitadores, vidrio reloj).
- Agitador magnético.
- Calentador eléctrico.
- Mechero Bunsen.
- Mangueras de agua para sistemas refrigerantes.
- Kitasatos de 500 mL y 1000 mL.
- Temporizador.
- Papel Filtro de 0.45 μm .
- Pesetas.
- Tamices.
- Mechero de alcohol.

3.1.1.2. Reactivos.

- Agua destilada.

- Anhídrido Maléico $C_4H_2O_3$ G.R. (agente de acople).
- Hidróxido de sodio NaOH G.R. (solución al 2%).
- Ácido sulfúrico H_2SO_3 G.R. (solución al 72%).
- Hipoclorito de sodio NaClO (solución al 10%).
- Sulfito de sodio Na_2SO_3 al 2%.
- Dióxido de azufre SO_2 G.R.
- Acetona C_3H_6O G.R.

La caña guadúa (Ver figura 3.1) empleada para este estudio es de origen ecuatoriano, de la parroquia rural Noboa, ciudad de Jipijapa, provincia de Manabí. Ver tabla 3.2.

Tabla 3.2. Datos generales y específicos del bambú empleado en el estudio.

DATOS GENERALES		
Especie de bambú	Guadúa Angustifolia	Nombres comunes: caña brava, caña guadúa
Zona de origen	Noboa – parroquia rural	Jipijapa – Manabí – Ecuador
DATOS ESPECÍFICOS		
Altura [m]	6 – 7	
Diámetro externo [cm]	20 – 25	
Espesor [cm]	1.5 – 2.5	
Edad [años]	10	
Color	Antes de ser cortada: verde Después de ser cortada: amarillo	
Textura	Lisa con poca presencia de espinas diminutas	



Figura 3.1 Caña Guadúa Angustifolia.

FUENTE: Rodríguez R., Ordóñez V.

Respecto a la resina virgen (sin procesar) que se ha considerado en este estudio es el Polietileno de baja densidad (PEBD). Los detalles se detallarán en la tabla del Anexo B.1.

3.1.1.3. Equipos.

En este apartado se hace mención de los equipos más importantes utilizados durante todo el estudio. Aquellos equipos se encuentran en varios laboratorios de la ESPOL. Entre ellos podemos citar a LEMAT, CIDNA, LOPU, Laboratorio de Procesamiento de Plásticos, Laboratorio de Espectrometría, Laboratorio de Química Orgánica.

Trituradora de rodillos.

Este triturador cumplió con la función de aplastar tiras de caña guadúa de dimensiones aproximadas $2 \times 10 \text{ cm}^2$ y permitir de esta manera que se divida en fibras individuales gracias a la fuerza de compresión a la que son sometidas cuando pasan entre los rodillos. Este equipo está constituido por dos rodillos de acero ubicados en sentido paralelo y cuyo giro es concéntrico. El equipo pertenece al laboratorio de mineralurgia de la FICT (ver figura 3.2 - 3.3).



Figura 3.2 Trituradora de rodillos.

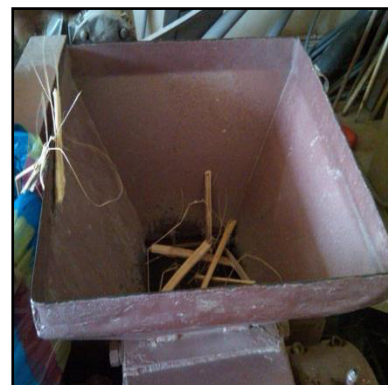


Figura 3.3 Tolva de alimentación de la trituradora de rodillos.

Molino de martillos.

Este equipo se lo empleó para reducir el tamaño de las fibras que fueron anteriormente tratadas con el molino de rodillos y previamente secadas. El mecanismo consiste en golpear las fibras a altas revoluciones dentro de una cámara cilíndrica cubierta con una plancha perforada de acero en cuyo interior se encuentra un rotor con múltiples vástagos pegados a su eje (martillos). Los tamaños variaban desde polvo hasta fibras de 5 cm de longitud aproximadamente. El equipo pertenece a Laboratorio de Operaciones Unitarias de la carrera de Ingeniería Química de la Universidad Estatal de Guayaquil (ver figura 3.4).



Figura 3.4 Molino de martillo.

Secador de bandejas.

Este mecanismo de secado fue usado como alternativa para secar las fibras después de los diferentes tratamientos a la cual fueron sometidas. El procedimiento de operación consiste en colocar las muestras en bandejas durante un determinado tiempo y temperatura (Ver figura 3.5–3.6).



Figura 3.5 Secador de Bandejas.



Figura 3.6 Sección interna del secador.

Agitador de tamices.

Este equipo (ver figura 3.7) marca Tyler y cuyo modelo es: RX-818, sirvió para la separación de los diferentes tamaños de grano del polvo de caña mediante una serie de tamices colocados uno sobre otro. Su mecanismo de funcionamiento es un movimiento vibratorio constante que facilita el proceso de tamizado.



Figura 3.7 Agitador de tamices.

Balanza analítica [Máx. 2300 g].

Esta balanza analítica digital de marca Mettler Toledo y cuyo modelo es XP2004S permitió medir en unidades de masa con una precisión de 0,1 mg. Se la empleó para la fase de caracterización de la CGA y para la determinación de la pérdida de peso de las fibras durante las diferentes fases de tratamiento previo a la síntesis de los biocompuestos. (Ver figura 3.8).



Figura 3.8 Balanza Analítica Mettler Toledo XP2004S.

Balanza analítica [Máx. 32000 g].

Este equipo cuya marca es: OHAUS y modelo: EM-027 (ver figura 3.9), fue empleado para pesar las proporciones exactas de cada componente de los biocompuestos con una precisión de 0.1 g.



Figura 3.9 Balanza analítica OHAUS EM-027.

Estufa.

Este equipo de marca Mermmet, sirvió para secar muestras a una temperatura controlada con una precisión de 0.1 °C y con control de tiempo gracias a un reloj digital incorporado. (Ver figura 3.10).



Figura 3.10 Estufa.

Sistema Extractor Soxhlet.

Este sistema se lo empleó para la determinación cuantitativa de AG&R (ver figura 3.11) como parte de la caracterización de la caña *Guadúa Angustifolia*. Consiste en hacer pasar un solvente varias veces (de acuerdo a la norma en uso) cuya función es extraer múltiples componentes orgánicos a una determinada temperatura y tiempo.

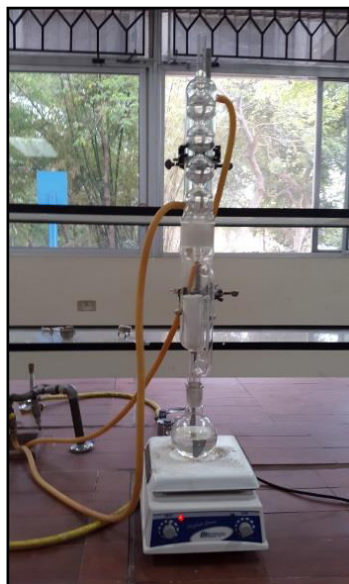


Figura 3.11 Sistema Extractor Soxhlet.

Sistema de Destilación simple.

Este sistema fue utilizado para remover el solvente empleado para la extracción del AG&R. la solución se pone a calentar hasta el punto de ebullición del solvente. (Ver figura 3.12)



Figura 3.12 Sistema de Destilación simple.

Sistema de calentamiento con reflujo de condensado.

Tal como se puede observar en la figura 3.13 este sistema se usó para la determinación de la cantidad de lignina de la caña *Guadúa Angustifolia*.



Figura 3.13 Sistema de Calentamiento con reflujo de condensado.

Sistema de filtración al vacío.

Con la finalidad de ahorrar tiempo en el proceso de filtración, se hizo uso de este sistema que consta de una bomba de vacío, un kitasatos y un embudo Büchner (ver figura 3.14).

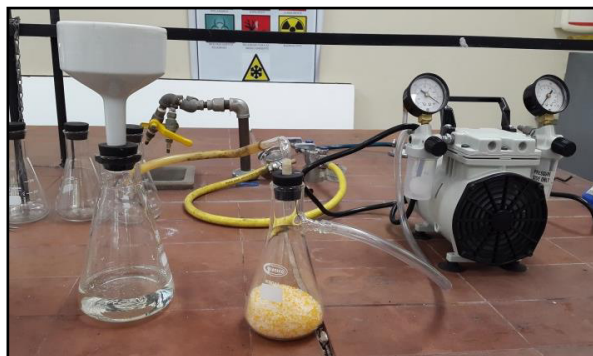


Figura 3.14 Sistema de filtración al vacío.

Extrusora de tornillo simple – peletizadora.

Se hizo uso de este equipo con el propósito de mezclar apropiadamente las diferentes proporciones fibra/resina y agente de acople con una presentación final en forma de pellets (ver figura 3.15).

El proceso consiste en extruir las mezclas a temperaturas mayores de fusión de la respectiva resina para garantizar una buena dispersión y homogenización gracias a las características del tornillo.



Figura 3.15 Extrusora de tornillo simple – peletizadora.

Extrusora de soplado.

Este equipo fue de gran utilidad. Se lo utilizó para elaborar las láminas plásticas (biocompuestos). Como se muestra en la figura 3.16 el equipo consta de una zona de alimentación continua en donde el material pasa a través de un tornillo simple, además tiene un panel de control completo para controlar el flujo de aire, velocidad de extrusión, temperaturas de las fases de extrusión del tornillo además de otros controladores que ayudan a modificar las dimensiones de la láminas.



Figura 3.16 Extrusora de soplado.

Máquina de Ensayos Universales 10kN.

Para estudiar las propiedades mecánicas como el comportamiento de la resistencia a la tracción de todos las láminas sintetizadas se hizo uso de este equipo de marca Shimadzu, modelo AG-IS 10kN (Ver figura 3.17).

Para esto se obtuvo una serie de probetas con dimensiones específicas de acuerdo a la norma ASTM D- 882 y para ello se empleó una troqueladora manual marca RAY RAN (Ver figura 3.18).



Figura 3.17 Máquina de Ensayos Universales 10kN.



Figura 3.18 Troqueladora manual RAY-RAN.

Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).

Este microscopio de marca FEI y modelo INSPECT, nos permitió visualizar la morfología externa de las fibras en las diferentes fases de tratamiento (Ver figura 3.19). Se utilizó el detector que ayuda a revelar la superficie de las muestras con alta resolución y contraste. Los parámetros como alto o bajo vacío, voltaje y spot dependen mucho del tipo de muestra, es decir, si es conductora o no conductora de electrones.

Para muestras no conductoras es necesario realizar un recubrimiento que puede ser de oro o platino. Para

esto fue necesario usar el Revestidor de bombardeo iónico (Ver figura 3.20).



Figura 3.19.
Microscopio
Electrónico de Barrido.



Figura 3.20.
Revestidor de
bombardeo iónico.

Analizador Térmico SDT.

Este equipo de marca: TA y modelo: Q600 (Ver figura 3.21), nos permitió determinar el comportamiento de las diferentes muestras que fueron sometidas al calor contemplando condiciones similares como la temperatura máxima de calentamiento, el flujo de calor, el peso de la muestra, condición de la muestra y flujo de nitrógeno. También permite conocer el porcentaje de pérdida de peso vs la temperatura, las reacciones exotérmicas o endotérmicas y el contenido de agua y cenizas. Este analizador térmico es simultáneo, es decir, realiza TGA y DSC al mismo tiempo.

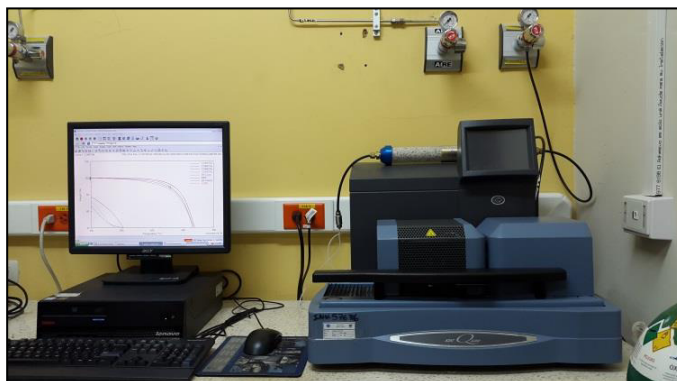


Figura 3.21 Analizador Térmico SDT.

Espectrómetro Infrarrojo de la Transformada de Fourier (FT-IR).

Como puede observarse en la figura 3.22 este equipo de marca: Thermo Scientific y modelo: Nicolet iS10, fue de mucha ayuda para la caracterización infrarroja de la caña *Guadúa Angustifolia* y de los biocompuestos sintetizados. En resumen el equipo genera un espectro cuyos picos de variadas intensidades son el reflejo de las interacciones de los enlaces entre átomos cuando la muestra es sometida a diversas frecuencias del espectro infrarrojo. Esto ayuda a determinar grupos funcionales de compuestos orgánicos.



Figura 3.22 Espectrómetro Infrarrojo de la Transformada de Fourier.

Equipo medidor de espesores.

El medidor de espesores marca: Qualitest, modelo: CHYC2 (Ver figura 3.23) se lo utilizó para determinar el espesor d los biocompuestos sintetizados (láminas). El software incorporado es sencillo de programar.



Figura 3.23 Equipo medidor de espesores.

Balanza para determinación de densidad.

Para la determinación de la densidad de los biocompuestos sintetizados (pellets), fue utilizada la balanza marca Mettler Toledo, modelo XP205. El equipo cuenta con un software incorporado y se lo puede configurar a través de una pantalla táctil (Ver figura 3.24). Las condiciones ambientales, el tipo de muestra, tipo de accesorio y el fluido de referencia son parámetros a tomar en cuenta.



Figura 3.24 Balanza para determinación de densidad.

Este microscopio de marca INDUS (Ver figura 3.25) sirvió para observar con detalle la distribución de CGA en la matriz polimérica y las diferentes características morfológicas de los biocompuestos.



Figura 3.25. Microscopio Óptico Industrial.

3.2. Procedimiento Experimental.

3.2.1. Tratamiento de las fibras de bambú.

Por motivos de la investigación la caña debe ser sometida a varios tratamientos para garantizar tener un biocompuesto de mejor calidad. Varios estudios sugieren metodologías específicas, pero son acorde a los objetivos del estudio. Asimismo se deben considerar los alcances y las limitaciones con las que se dispone.

3.2.1.1. Tratamiento mecánico.

Este tipo de tratamiento emplea máquinas y equipos que son manipulados por una persona. El objetivo en esta etapa es reducir el tamaño a la caña hasta

obtener un polvo. Este polvo a su vez contiene fibras muy pequeñas y de diferentes tamaños.

A continuación se describe el método empleado para obtener el polvo de CGA:

1. Reducción de tamaño en tablillas con dimensiones de $2 \times 10 \times 60 \text{ cm}^3$ aproximadamente.
2. Remoción de la piel o capa externa superficial de cada una de las tablillas.
3. Reducción de tamaño en tablillas con dimensiones de $2 \times 2 \times 10 \text{ cm}^3$ aproximadamente.
4. Pasar individualmente las tiras de CGA por la trituradora de rodillo para conseguir aplastarlas (Ver figura 3.26).



Figura 3.26 Tiras de CGA después de haber pasado por la trituradora de rodillos.

5. Secar las tiras al sol por 6 horas.

6. Pasar las fibras por el molino de martillo para conseguir disminuir el tamaño en polvo y fibras de $2 \times 2 \times 30 \text{ mm}^3$ en promedio (Ver figura 3.27).



Figura 3.27 Tiras de CGA después de haber pasado por el molino de martillo.

7. Tamizar la muestra a través de una malla de $150 \mu\text{m}$.

3.2.1.2. Tratamiento físico.

1. Remojar el polvo de CGA en agua y poner a hervir durante 30 minutos.
2. Poner el contenido en las bandejas del secador (Ver figura 3.4).
3. Poner en marcha el equipo por 6 horas a 45°C .

3.2.1.3. Tratamiento químico con Hidróxido de sodio.

1. Poner a reaccionar el polvo de CGA en una solución acuosa de hidróxido de sodio al 2% en peso considerando una proporción de 1:12 respectivamente, en el interior de un tanque bajo condiciones normales de presión y temperatura por 18 horas; una hora con agitación y las restantes sin agitación.
2. Neutralizar el pH del polvo de caña con agua destilada.
3. Poner a secar el contenido durante 6 horas a 45°C.

3.2.1.4. Homogenización y tamizado de las fibras.

Debido a que durante el proceso de secado se forman grumos de polvo de caña, éstos deben ser homogenizados y tamizados nuevamente para llegar a tener un tamaño uniforme el cual se ha contemplado de 150 micras.

3.2.2. Preparación de los biocompuestos.

En este paso se realiza la mezcla del polvo de CGA con la resina sintética PEBD empleando la balanza analítica (Ver figura 3.10). Los componentes deben ser almacenados en recipientes herméticos para no alterar su composición. Adicionalmente se debe considerar para cada una de las mezclas el 1% en peso del Anhídrido Maléico en la preparación de los biocompuestos como un agente de acople (Ver tabla 3.3).

Tabla 3.3. Proporciones de PEBD, CGA y AM.			
Código	PEBD [%]	CGA [%]	AM [%]
COMP1%	98	1	1
COMP2%	97	2	1
COMP3%	96	3	1
COMP4%	95	4	1
COMP5%	94	5	1

El proceso se lleva a cabo a través de la extrusión para formar finalmente pellets de la mezcla. Para esto se empleó la extrusora-peletizadora y las condiciones referenciales de procesamiento se tomaron de la ficha técnica del PEBD (Ver anexo B.1). Esta etapa se la puede considerar como una primera homogenización.

Una vez obtenidos los pellets se puso en marcha el siguiente proceso de extrusión (preparación de láminas plásticas) utilizando la extrusora de soplado. De igual manera se consideraron las referencias técnicas de la tabla del anexo B.1 para calibrar el equipo. En la figura 3.28 se muestran los biocompuestos producidos y el PEBD en forma de lámina.

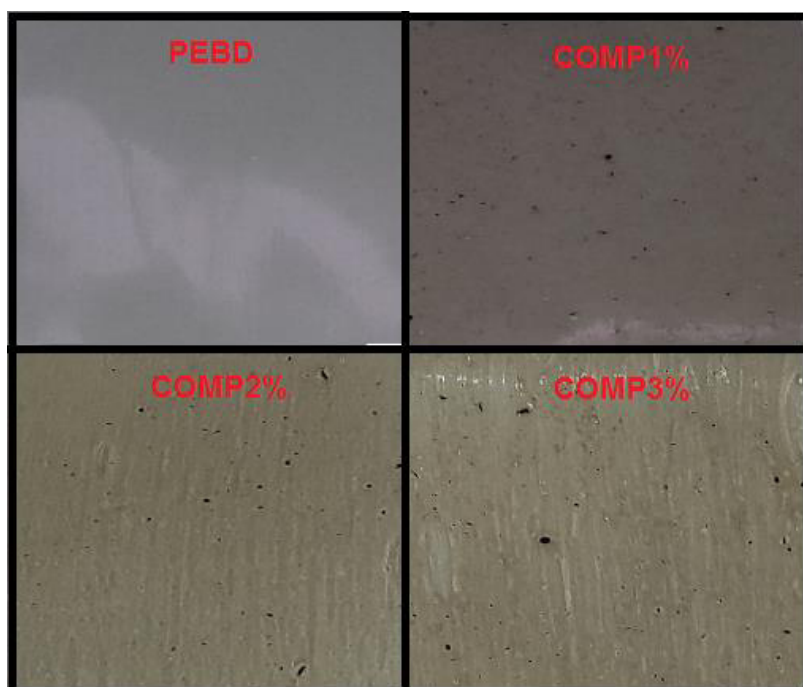


Figura 3.28 Biocompuestos Y PEBD preparados en forma de láminas plásticas

3.3. Determinación de las propiedades.

3.3.1. Caracterización Química de la CGA.

La caracterización química para determinar la composición de los componentes importantes de las fibras de Caña Guadúa se la realizó en base a las normas “Technical Association of the Pulp and Paper Industry” (TAPPI por sus siglas en inglés) tal como se muestra en la tabla 3.4:

Tabla 3.4. Normas Tappi empleadas en la caracterización química de las fibras de CGA.

Norma TAPPI	Parámetro
T412 om-11	Humedad
T17 m-55	Celulosa
T222 om-02	Lignina
T204 cm-97	AG&R

Los procedimientos para la determinación de humedad, AG&R, celulosa y lignina se los puede revisar en los anexos B.2; B.3: B4 y B.5 respectivamente. Los valores obtenidos para el contenido de hemicelulosa de las fibras se lo obtuvo por diferencia con respecto a los demás resultados.

3.3.2. Caracterización Espectroscópica (FTIR).

3.3.2.1. Caracterización Infrarroja de CGA.

La caña guadúa fue analizada en estado sólido (polvo) usando como vehículo al bromuro de potasio. Para esto se realizó una mezcla muestra-KBr usando una proporción de 2-5% en peso de la muestra con respecto al KBr. Dicha mezcla tuvo que ser homogenizada con la ayuda de un mortero y luego fue colocada en un accesorio para sintetizar una pastilla la misma que fue sometida a 7.5 toneladas de presión durante dos minutos. Una vez que la pastilla estuvo lista se procedió a su medición en el FT-IR (se mantuvo una atmósfera de nitrógeno (N_2) con un grado de pureza del 99,999% para evitar errores en el espectro).

Para eliminar las interferencias del KBr se debe hacer una pastilla de este material (KBr puro) y realizar posteriormente un background en el FTIR.

3.3.2.2. Caracterización Infrarroja de los Biocompuestos.

Las muestras para el análisis infrarrojo de los biocompuestos fueron realizados en su forma original (lámina). En primer lugar se cortaron segmentos iguales de 5x6 cm² para cada composición incluyendo al PEBD para hacer el posterior análisis comparativo.

El FTIR posee un accesorio especial para este tipo de muestras el cual consiste en una cámara donde se coloca el segmento recortado (una muestra a la vez) y luego se cierra dicha cámara. Se debe esperar al menos un minuto (por cada muestra) para que la humedad sea removida gracias a una corriente de aire seco que fluye por el interior de la cámara.

3.3.3. Caracterización Morfológica.

Se hizo uso del SEM (Ver figura 3.19) para estudiar en detalle la morfología externa de las fibras de Caña Guadúa en las diferentes fases del tratamiento químico al que fueron sometidas. Entre los parámetros de control tenemos HV (high voltage) de 15.00 kV; spot 2.0 a diferentes valores de

magnificación (100X – 2000X) y alto vacío. Se siguió el siguiente procedimiento para la preparación de las muestras:

1. Secar las muestras de CGA (de las diferentes etapas del tratamiento al que fueron sometidas) por 3 horas a 105 °C.
2. Preparar los porta-muestras usando como CCC para fijar las muestras. Poner las muestras en un desecador por 24 horas.
3. Realizar un recubrimiento de Pt a las muestras con el Revestidor de bombardeo iónico (Ver figura 3.20). Inicialmente se configuró el tiempo de recubrimiento de 120 segundos, se cierran las válvulas “leak” y “vent”. Se genera una presión de vacío y se deja fluir argón. Mover la válvula leak y modificar la presión de vacío a un valor cercano a 0.08 bar. Al mismo tiempo se debe controlar la emisión de corriente (presionando el botón “sputter”) el cual debe ser de 18 mA e inmediatamente se acciona el comando “start process” para iniciar el proceso de recubrimiento.
4. Colocar las muestras en el SEM y programar el equipo con los parámetros deseados.

Para visualizar la superficie de los biocompuestos y la distribución de las fibras se utilizó el microscopio óptico industrial tomando en cuenta lo siguiente:

- Realizar cortes de $5 \times 5 \text{ cm}^2$ de los biocompuestos.
- Colocar las muestras en el portaobjetos del microscopio y proceder a tomar fotografías de la morfología externa.

3.3.4. Determinación de las Propiedades Térmicas.

Se utilizó el Analizador Térmico SDT Q600 (Ver figura 3.21) para estudiar el comportamiento de las fibras de Caña Guadúa, del PEDB y de los biocompuestos cuando fueron sometidos a calentamiento en un rango de temperatura desde 40°C hasta 1000°C contemplando una tasa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en una atmósfera de nitrógeno con un flujo constante de $50\text{mL}/\text{min}$.

En la preparación de las muestras se debe realizar el siguiente procedimiento:

1. Limpiar los dos crisoles de alúmina (referencial y porta-muestra) con acetona y luego calentarlos usando el mechero de alcohol.
2. Ponerlos a enfriar dentro de un desecador y luego ponerlos en el equipo para tarar los pesos en las respectivas balanzas.

3. Colocar 10 mg de muestra en el crisol porta-muestra y programar el equipo con los parámetros deseados.

El análisis es simultáneo TGA-DSC y permite conocer una variedad de propiedades térmicas de las muestras.

3.3.5. Determinación de las Propiedades Mecánicas.

Para determinar las propiedades mecánicas de los biocompuestos y del PEBD (láminas) se siguió la Norma ASTM D-882. Las probetas fueron obtenidas usando un a troqueladora manual (Ver figura 3.18) y sus dimensiones fueron registradas usando una regla calibrada para determinar el ancho y el largo, y el equipo medidor de espesores para determinar el espesor de las láminas.

Para los ensayos de tracción se utilizó la Máquina de ensayos universales (Ver figura 3.17) y se programó el software del equipo contemplando los parámetros medidos y registrados. Se hicieron 5 probetas tanto en sentido paralelo al flujo como en sentido perpendicular al flujo para cada uno de los biocompuestos y el PEBD.

3.3.6. Determinación de la Densidad.

Tal como se muestra en la figura 3.24 se empleó esta balanza cuyo diseño determina la densidad de una muestra el cual depende de una serie de parámetros y de su naturaleza.

Primero se identificó a la muestra para conocer si era sólida o porosa porque de esto depende la precisión de los resultados (se eligió el método sólido). En segundo lugar se eligió al agua destilada como fluido de referencia. Se realizaron 3 mediciones de densidad por cada muestra analizada.

3.3.7. Determinación de Pérdida de Peso de las fibras de CGA por etapas de tratamiento.

La caña Guadúa posee componentes hidrofóbicos e hidrofílicos. El objetivo de este experimento es determinar cuanta cantidad de masa se pierde por cada proceso al que la caña guadúa fue sometida. Cabe recalcar que los dos principales procesos son: Termo-tratamiento (hervido H_2O) y Tratamiento Químico con NaOH al 2%. La meta es remover los compuestos hidrosolubles, impurezas, lignina y

hemicelulosa para mejorar la calidad de la morfología externa de las fibras y consecuentemente mejorar la probabilidad de adhesión interfacial entre las fibras y la matriz polimérica.

A continuación se exponen los procedimientos para cada etapa de tratamiento al cual se sometieron las fibras naturales después del proceso de reducción de tamaño (pulverización):

Lavado con agua.

Es el primer paso del tratamiento físico. Sirve para remover impurezas de las fibras. Además en esta etapa se extraen los componentes hidrosolubles de la caña.

- Pesar en una balanza analítica una cantidad específica de fibras de CGA pura y seca (M_i).
- Añadir el contenido en un matraz con agua destilada y agitar vigorosamente por 10 minutos.
- Filtrar la muestra y poner a secar en una estufa a 105°C por 3 horas.
- Determinar la masa final (M_f).

$$\text{Porcentaje de C. H.} = \frac{M_f}{M_i} \times 100$$

Ecuación 3.1 Porcentaje de Componentes Hidrosolubles.

Termo-tratamiento (Fibras hervidas H₂O).

Consiste en el segundo paso del tratamiento físico. Las fibras son sometidas a calentamiento en agua esperando extraer componentes a la temperatura de ebullición del agua.

- Medir una masa (M_i) de fibra seca a partir del proceso anterior.
- Usar la relación entre la fibra y agua de 1:20 peso/volumen y poner a hervir las fibras a 100°C por 30 minutos.
- Enjuagar las fibras con agua destilada, filtrar y secar por 3 horas a 105°C.
- Determinar la masa final (M_f).

$$\text{Porcentaje de C.E.T.} = \frac{M_f}{M_i} \times 100$$

Ecuación 3.2 Porcentaje de Componentes Extraídos por Termo-tratamiento.

Tratamiento Químico con NaOH al 2%.

Es la parte del tratamiento químico al cual las fibras se sometieron para modificar la superficie de las fibras. Aquí también se requiere muestra del proceso anterior.

- Tomar una muestra seca del paso anterior (M_i).
- Agregar el contenido en un matraz Erlenmeyer y añadir la solución de Hidróxido de sodio al 2% considerando una proporción 1:12 respectivamente.
- Poner a reaccionar las fibras en agitación continua a temperatura ambiente por 1 hora y dejar en remojo por 17 horas.
- Neutralizar el pH de las fibras enjuagando con agua destilada.
- Secar en una estufa a 105°C por 3 horas.

Determinar la masa final (M_f).

$$\text{Porcentaje de C.E.T.Q.} = \frac{M_f}{M_i} \times 100$$

Ecuación 3.3 Porcentaje de Componentes Extraíbles por Tratamiento Químico.

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIONES

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. Caracterización de la Caña Guadúa Angustifolia.

4.1.1. Caracterización Química y Porcentaje de Pérdida de masa por etapas de tratamiento.

La caracterización química de la CGA pura y después de los tratamientos se la realizó en base a las Normas TAPPI (Ver tabla 3.5).

Los resultados de la caracterización están resumidos en la siguiente tabla:

Tabla 4.1 Composición Química de la Caña Guadúa Angustifolia Ecuatoriana.

Parámetro	Concentración (%)	
	Fibra Pura	Fibra Tratada
Humedad	1,80	10,89
Composición en Base Seca		
Celulosa	33,51	67,11
Hemicelulosa	40,38	0,93
Lignina	22,92	28,88
AG&R	3,19	3,08

Cabe recalcar que los valores obtenidos de celulosa, hemicelulosa, lignina y AG&R están en base seca.

La humedad de la fibra pura de CGA es de 1,80% y al final del tratamiento es mucho mayor con 10,89%. Esto indica que una variable importante a controlar para la preparación de los biocompuestos es la humedad mediante el secado de las fibras antes de hacer las mezclas con PEBD y AM. Los grupos hidroxilos presentes en la fibra tienden a formar puentes de hidrógeno que provocarán mayor hinchamiento en la matriz polimérica de los biocompuestos. Esto puede resultar en pobres propiedades mecánicas.

El contenido de celulosa de la caña Guadúa es relativamente bajo con un 33,51% el cual es cercano al rango de 40-48% de la masa total del bambú según la investigación llevada a cabo

por Scurlock et al., pero después del tratamiento el contenido fue del 67,11% de celulosa que concuerda con los resultados de Abdul Khalil et al. [3 , 54].

En el mismo estudio de Scurlock et al., se determinó que el contenido aproximado de lignina en la fibra pura está en el rango de 25-30% [54]. Acorde al resultado obtenido en la tabla 4.1, para la fibra tratada es evidente que el 28,88% de lignina también está en el rango de referencia.

En otro estudio, la composición del bambú en base seca está alrededor del 73,83% de celulosa, 10,15% de lignina, 12,49% de hemicelulosa y la diferencia la conforman la pectina y los compuestos solubles en agua. Las variaciones de composiciones del bambú dependen de la edad del bambú, el origen y hasta de los factores climáticos de origen. Generalmente, el contenido de celulosa tiende a disminuir a menudo que la edad del bambú incrementa [3].

La cantidad de AG&R presente en la fibra pura es del 3,19% y después de ser tratada, el contenido corresponde al 3,08%. Esta cantidad de AG&R es importante porque estos

constituyentes cumplen un papel importante en la actividad fisiológica del bambú y además suelen encontrarse en las cavidades celulares o en orgánulos especiales [3]. La presencia de extractivos orgánicos es responsable del color, olor y la resistencia al decaimiento [26].

Respecto al Porcentaje de pérdida de masa de las fibras de CGA por cada fase de tratamiento se obtuvieron los siguientes resultados (Ver tabla 4.2):

Tabla 4.2 Porcentaje de Pérdida de masa de las fibras de CGA durante las etapas de tratamiento

Porcentaje de Pérdida de masa		
Tratamiento		Pérdida de Masa (%)
Tratamiento Físico	Lavado con agua.	6,91
	Termo-tratamiento	2,36
Tratamiento Químico	Reacción con NaOH al 2%.	29,93
TOTAL		39,20

Es sorprendente la cantidad determinada de compuestos solubles en agua. Se realizaron tres lavados a lo largo del proceso de purificación de la fibra de CGA en polvo (micro-fibras de 150 μm). Debido a la gran área superficial de contacto entre la fibra y el agua, se alcanzó un 6,91% de remoción de compuestos hidrosolubles. Este resultado es

mayor al 3,16% de compuestos solubles en agua de las fibras de bambú según los resultados de Abdul Khalil et al. [3].

Luego del termo-tratamiento se alcanzó a remover un 2,36%. Al igual que en el paso anterior, se usó agua destilada para lavar. Al final del tratamiento físico, se alcanzó un total de 9,27% de masa removida de la fibra pura. Entre los componentes parcialmente extraídos se pueden incluir componentes de la hemicelulosa, de compuestos inorgánicos y de la lignina. La disolución de la hemicelulosa es visible: la coraza conformada por enlaces cruzados de la misma dentro de la pared celular ya no aparecen en la capa más externa de la fibra [23]. En las figuras A.22 y A.26 se puede observar la superficie de la fibra pura antes y después del tratamiento, respectivamente. La presencia de compuestos inorgánicos mejoran la naturaleza abrasiva de la fibra [26].

El tercer componente removido es la lignina. Su característica de polímero más débil en comparación con la celulosa proponen su remoción con el fin de obtener una buena efectividad en la preparación de biocompuestos reforzados [55].

El proceso más efectivo para purificar y modificar la superficie de las fibras de CGA fue el tratamiento químico con NaOH al 2% en donde se alcanzó el 29,93% de remoción de las sustancias orgánicas atribuyéndose de manera parcial a la lignina y AG&R y de manera casi total a la hemicelulosa (Ver tabla 4.1).

Al cabo de la primera etapa de tratamiento, se determinó cuantitativamente el contenido de residuos de las fibras. Sin embargo, dicha cantidad fue posiblemente restituída al cabo de la etapa de tratamiento químico con NaOH 2% (Estos valores se pueden observar más adelante en la tabla 4.4). Es decir, que la zona externa de las fibras de CGA pudo haber reaccionado exitosamente con la solución alcalina y el sodio de dicha solución se adhirió a su estructura. En el caso de la celulosa esta zona podría lucir tal como se muestra en la figura 4.1 a). Cabe recalcar que el total de moléculas de celulosa no reaccionan con el NaOH. Por lo que la naturaleza hidrofílica de la fibra no se ve significativamente modificada. Con respecto a la hemicelulosa, las zonas externas de sus componentes posiblemente quedarían como en la figura 4.1 b) (por mencionar varios de sus componentes orgánicos) [26].

También, se presume que ciertos componentes inorgánicos del agua destilada que se usó en el tratamiento de las fibras pudieron haber sido absorbidos o adsorbidos por éstas.

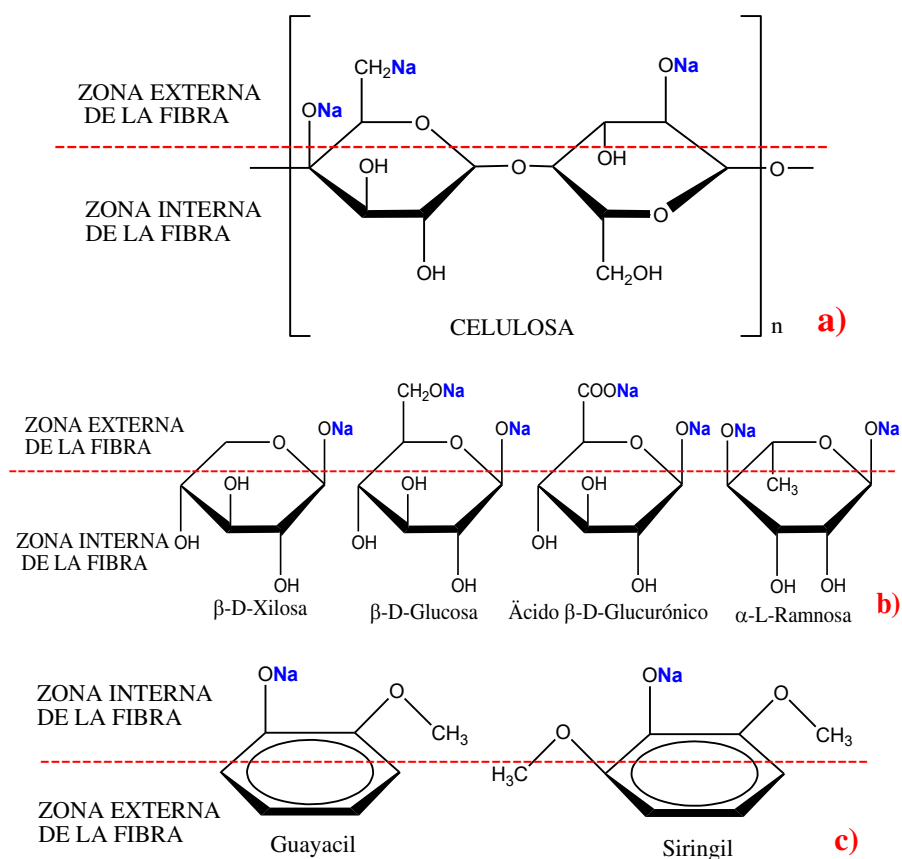


Figura 4.1 a) Posibles productos de la reacción entre el NaOH y la Celulosa. b) Posibles productos de la reacción entre el NaOH y los componentes de la hemicelulosa c) Posibles productos de la reacción entre el NaOH y los componentes de lignina

La lignina carece parcialmente de puentes de hidrógeno. Se la suele considerar hidrofóbica por su poca interacción con la

humedad del ambiente. Su posible reacción con la solución de NaOH podría quedar como en la figura 4.1 c).

En total se obtuvo un 39,20% de pérdida de peso al cabo de ambos procesos de tratamiento de las fibras. Este parámetro es importante conocer para estimar las cantidades requeridas de fibra de bambú para la preparación de los biocompuestos. Tal y como se refleja en los resultados de la tabla 4.1, la hemicelulosa fue removida casi en su totalidad (0.93% contenido final) y la lignina fue parcialmente removida (28.88% contenido final) a través del tratamiento químico.

4.1.2. Caracterización Espectroscópica (FT-IR).

En la tabla 4.3, se presenta la interpretación cualitativa de los espectros infrarrojos de la CGA en cada una de sus etapas de tratamiento. Las vibraciones detectadas de acuerdo al número de onda muestran similitudes excepto por un pico no detectado (N.D.) en el COMP3% alrededor de 1730 cm^{-1} . En el Anexo A se encuentran adjuntos los respectivos espectros infrarrojo (Ver Figuras A.1 – A.3).

En un estudio similar como el de Morán et al., se logró identificar los grupos funcionales de los compuestos químicos que constituyen a la celulosa, hemicelulosa y lignina de las fibras de sisal [56].

Tabla 4.3 Interpretación Cualitativa de los Espectros Infrarrojos de la CGA en sus diferentes fases de tratamiento.

Fibra pura	Fibra hervida H₂O	Fibra tratada NaOH 2%	Grupo Funcional/ vibración	Componentes de la fibra
Número de Onda (cm⁻¹) (ν)				
3369,06	3364,24	3361,24	O-H Estiramiento	C,H,L / Ácido, metanol
2918,66	2913,82	2907,93	H-C-H Estiramiento	C,H,L / Alquil, alifático
1731,46	1730,50	N.D.	C=O Estiramiento	L
			Fibra-OH Estiramiento	C,H / Agua absorbida
1635,62	1636,30	1639,25	C=C Estiramiento	L
			Anillo Bencénico	
1604,09	1603,92	1598,04	C=C Estiramiento esqueleto aromático	L
			C=C	
1511,62	1509,73	1503,84	Estiramiento Esqueleto aromático	L
			O-CH ₃	
1424,67	1424,37	1427,31	Estiramiento grupo metoxilo	L
1250,70	1247,75	1250,70	C-O-C Estiramiento	C,L / Aril-alkil éter
1206,54	1209,48	1207,35	C-O	L / Fenol

			Estiramiento C-OH C-O-C C-C	H
1161,94	1159,44	1162,39	Vibraciones de anillo. Estiramiento antisimétrico Enlace -alquil éter.	L
1106,97	1109,40	1107,04	OH C-O C-C	C,H,L / C-OH
1036,52	1038,76	1035,85	C-O-C Vibración de estiramiento	H / xilanos
898,52	897,47	894,52	C-O-C Estiramiento	H / Enlace α - glicosídico
836,72	834,24	832,71	C-O-C Estiramiento	H / Enlace β - glicosídico
711,92	709,08	709,08	C-H Estiramiento hidrógeno aromático	L

C: celulosa; H: hemicelulosa; L: lignina (Componentes de la CGA).

En los análisis infrarrojos que se realizaron se observaron dos principales regiones de absorción: la primera, en bajas longitudes de onda desde 600 cm^{-1} hasta 1800 cm^{-1} y la segunda, en altas longitudes de onda en el rango de 2700 cm^{-1} hasta 3800 cm^{-1} aproximadamente.

Se detectó una banda amplia de estiramiento del grupo -OH alrededor de 3400 cm^{-1} (pico amplio y de gran intensidad) para los tres componentes principales (C, H y L). Además,

alrededor de 2920 cm^{-1} se produjo un estiramiento alquilo alifático C-H [57], .

Alrededor de 1730 cm^{-1} , se observó algo interesante (Ver Figura A.4). El pico presente en los espectros de la fibra pura y fibra hervida, que se debe al estiramiento de anillo bencénico de los componentes de la lignina, no se presenta en el espectro de la fibra tratada con NaOH [56]. Esto demuestra que el tratamiento químico es efectivo para la purificación de la fibra.

En otra referencia se asume que un pico de baja intensidad, alrededor de 1735 cm^{-1} , se produce por la interacción de grupos acetilos de los componentes de la hemicelulosa. Y por efecto de una solución alcalina (NaOH), varios de estos grupos acetilos fueron parcialmente removidos [58].

Entre 1635 cm^{-1} y 1640 cm^{-1} de los tres espectros, se detecta la flexión del grupo OH del agua absorbida por componentes de hemicelulosa y celulosa. Adicionalmente, un pico dentro del rango mencionado refleja la vibración por estiramiento del

enlace doble C=C correspondiente al anillo bencénico de la lignina [56 , 58].

Asimismo, el pico alrededor de 1632 cm^{-1} generalmente se lo asigna como flexión del enlace C-OH para componentes de la hemicelulosa de acuerdo a Morán et al. [56]. Por otro lado, esta vibración puede atribuirse a un estiramiento de grupos carbonilos de los componentes de la lignina [57].

Un aspecto importante que se observó fue la disminución de la intensidad de los picos alrededor de 1600 cm^{-1} y 1511 cm^{-1} en los espectros de fibra pura y tratada (Ver figuras A1 y A3). El pico corresponde a la vibración del esqueleto aromático (C=C) de un decreciente contenido de lignina [58 , 59].

En la longitud de onda de 1430 cm^{-1} aproximadamente, se asoció el pico con la presencia del grupo metoxilo (O-CH₃) cuya estructura forma parte de componentes de lignina [56].

El grupo arilo-alquilo-éter (C-O-C) interactúa en el rango de $1,270\text{--}1,232\text{ cm}^{-1}$ según Morán et al. En los espectros de fibra pura y hervida, se obtuvo una vibración alrededor de 1250 cm^{-1}

¹ con un pico de mediana intensidad (Ver figuras A1 y A2). En el espectro de la fibra tratada, se detectó un pico de baja intensidad (Ver figura A3) que se atribuye a la interacción de los grupos funcionales ya mencionados que componen a la hemicelulosa [56].

Los compuestos fenólicos que forman parte de la lignina dieron una señal en el número de onda 1210 cm^{-1} aproximadamente. Esta señal se asocia al estiramiento C-O entre el anillo bencénico y el grupo OH [56].

En 1160 cm^{-1} se observó un pico pequeño y dicha interacción se la puede asociar a las vibraciones de los anillos arabinoglucoroxilanos (C-O-C; C-C) en la hemicelulosa o también, al estiramiento asimétrico del enlace alquilo éter presente en la lignina [57 , 58].

Se detectó una vibración de baja intensidad alrededor de 1107 cm^{-1} cuya atribución se debe al enlace C-OH en los tres componentes de las fibras (C,H,L) [56].

El pico en el número de onda característico entre los 1034 cm^{-1} – 1039 cm^{-1} (1043 cm^{-1} en el estudio de Wen et al.) está asignado a la vibración de estiramiento de los enlaces C-O, C-C y de enlaces glucosídicos de los xilanos en la hemicelulosa [58].

Se detectaron dos bandas de absorción de α -enlaces y β -enlaces (C-O-C) aproximadamente en 898 cm^{-1} y 834 cm^{-1} respectivamente. Estos enlaces glucosídicos están asociados a la hemicelulosa [58].

El estiramiento del hidrógeno del anillo aromático presente en la lignina se produjo alrededor del número de onda 711 cm^{-1} [56].

Finalmente, los picos detectados alrededor de 1456 cm^{-1} , 1383 cm^{-1} y 1329 cm^{-1} en todos los espectros (no registrados en la tabla 4.3) están asociados a la presencia de hemicelulosa [58].

4.1.3. Caracterización Térmica.

Los métodos termo-analíticos empleados en este estudio fueron (TGA) Análisis Termo-gravimétrico y (DSC) Calorimetría de Barrido Diferencial, técnicas de caracterización térmicas validadas y utilizadas ampliamente por científicos [60]. El TGA fue útil para determinarle a las fibras, en sus diferentes etapas de tratamiento, su comportamiento en cuanto a la estabilidad térmica y la degradación. Las técnicas comunes son TG (Termo-gravimetría) y su derivada DTG (Derivada Termo-gravimetría). Por otro lado, el DSC se lo utilizó para determinar la temperatura de degradación, asimismo conocer la energía requerida para llevar a cabo tal proceso térmico [61].

Las pérdidas de masa de las fibras varían significativamente y esto se puede apreciar gracias al análisis de la curva de TG (Ver Figura A.14) y posteriormente se empleó la técnica de DTG como una función complementaria en el análisis. Este análisis se realizó para cada fibra de CGA, en estado puro y cuando fueron sometidas a diferentes tratamientos: Termo-tratamiento (Hervida en agua) y tratamiento químico con

Hidróxido de sodio al 2%. Los resultados obtenidos de los análisis TGA-DSC de cada fibra de CGA se pueden ver en el Anexo A (Ver Figura A.11 – A.13).

Con la técnica DTG pudimos conocer las temperaturas de degradación de las fibras y determinar los rangos de temperatura donde empieza este fenómeno. Dichos rangos se los utilizó para conocer el porcentaje de pérdida de masa (Ver figura A.15). Los resultados se los puede observar en la tabla 4.4 - 4.5.

En la tabla 4.4 se puede ver el resumen del contenido de agua y residuos de las fibras de CGA considerando los rangos de temperaturas 43-105 °C y 43-1000 °C, respectivamente.

Tabla 4.4 Contenido de agua y residuos de las fibras de CGA para cada tratamiento.

FIBRAS DE CAÑA GUADÚA		
CÓDIGO	Contenido de Agua (%)	Contenido de Residuos (%)
	43-105 °C	43-1000 °C
Fibra Pura	6,337	24,280
Fibra Hervida H₂O	10,470	15,230
Fibra Tratada NaOH (2%)	7,853	22,980

Tabla 4.5 Rango de temperatura degradación y Temperatura máxima de cada proceso de pérdida de masa de las fibras de CGA para cada tratamiento.

FIBRAS DE CAÑA GUADÚA				
CÓDIGO	1^{er} proceso de pérdida de masa		2^{do} proceso de pérdida de masa	
	Rg-1 (°C)	Tmáx-1 (°C)	Rg-2 (°C)	Tmáx-2 (°C)
Fibra Pura	50,82- 126,50	74,95	202,02- 372,30	315,49
Fibra Hervida H₂O	50,68- 131,30	75,66	204,94- 383,80	349,43
Fibra Tratada NaOH (2%)	53,82- 143,70	77,46	186,7- 359,90	310,36

Se considera que por debajo de los 200 °C la pérdida de masa se debe principalmente al contenido de agua presente en la superficie de las fibras (hidrofilicas por naturaleza) y esto usualmente se lo asocia con un pico pequeño DTG (Ver figura A.15.) [60].

Se ha demostrado que el pico por la absorción de agua en la curva DTG tiende a crecer debido a los tratamientos que reciben las fibras tales como alcalinización y blanqueamiento, estos métodos, consecuentemente, extraen parcialmente la hemicelulosa que es por naturaleza altamente hidrofílica [60]. En otro estudio se afirma que la absorción de humedad puede ser reducida no solo por el proceso de alcalinización sino también por el efecto de la adhesión del agente de acople que

en nuestro caso fue el Anhídrido Maléico [55]. Esto se lo puede evidenciar en la gráfica de la figura A.15 y en los resultados de la tabla 4.4.

Primer proceso de Pérdida de masa.

Son evidentes las diferentes alturas de los picos de DTG para cada tratamiento de las fibras de CGA en los dos procesos de Pérdida de masa. El primer pico se lo relaciona con el agua superficial. En la curva de fibra pura, el contenido de agua corresponde al 6,43% y en el caso de las fibras hervidas, es de 10,47%. Esto se debe a que en el proceso de hervido (termo-tratamiento) la celulosa queda más expuesta a la intemperie (menor contenido de lignina y celulosa), lo cual, a causa de los radicales OH presentes en su estructura, absorbe más humedad del ambiente en comparación a la fibra pura. En el caso de la fibra tratada, su contenido de agua es 7,85%.

También se observa (Ver figura A.14) que el contenido de residuos (componentes inorgánicos) de la fibra hervida es menor con respecto a la fibra pura: 15,23% y 24,28%. Esto se puede atribuir a la pérdida de compuestos hidrosolubles que

pueden incluir hemicelulosa, lignina y constituyentes inorgánicos.

Luego de que las fibras fueron sometidas al tratamiento con la solución de NaOH al 2% en peso, el contenido de residuos incrementó en comparación con el perteneciente a la fibra hervida: 22,98% y 15,23%. (Ver tabla 4.4 y figura A.14) Este resultado se puede deber a que dentro del procedimiento de lavado se empleo para ciertas partes agua potable y luego agua destilada. Las sales inorgánicas en el agua potable empleada se pudieron añadir a la fibra. Estos iones, junto con los iones de Na, aportados por el tratamiento químico alcalino, incrementaron el contenido de residuos.

En base al estudio de Azwa et al., se dice que el proceso de alcalinización con NaOH para modificación de las fibras puede reducir la absorción de humedad [55].

Segundo proceso de Pérdida de masa.

En la segunda etapa de pérdida de peso ocurre la degradación térmica de las fibras de CGA y los valores de las temperaturas

máximas de degradación (Ver tabla 4.5) son 315,49°C; 310,36°C y 349,43°C para la Fibra Pura, Fibra hervida y Fibra tratada 2% NaOH respectivamente (Ver figura A.15).

Es indudable que la mejor estabilidad térmica en esta fase corresponde a la Fibra hervida. Sin embargo, ésta tiende a retener más humedad y esto representa una desventaja en la preparación de los biocompuestos, ya que esto incrementará la posibilidad de rompimiento de la matriz polimérica del biocompuesto [55].

Las fibras después del tratamiento con NaOH demuestran una estabilidad térmica menor (cercana) en comparación a la Fibra pura (Ver Figura A.15). La razón se la puede atribuir a la presencia de lignina (que se degrada desde los 280 y 520°C) en la fibra pura. El tratamiento alcalino elimina el contenido de lignina y hemicelulosa (Ver Tabla 4.1). El contenido de hemicelulosa (que se degrada entre 200°C-290°C) en la fibra pura es mayor que en la fibra tratada. Según Azwa et. al., un mayor contenido de hemicelulosa es responsable por una degradación térmica a menores temperaturas. Además, la disminución de la lignina en la fibra tratada expone a la

celulosa en la fibra. La creciente participación de la celulosa en la estructura de la fibra afecta la estabilidad térmica de misma. Es así que la estabilidad térmica de la fibra tratada disminuye. [55 , 60 , 62].

La Fibra de CGA al final del tratamiento (2% NaOH), de acuerdo a los resultados de la tabla 4.5 empieza a degradarse en 186,70°C bajo una atmósfera de nitrógeno. Esta temperatura es menor en comparación a los resultados de la Fibra Pura y Hervida H₂O, 202,02°C y 204,94°C respectivamente.

La importancia de conocer la temperatura donde la fibra comienza a degradarse sirvió como dato referencial para establecer las condiciones de procesamiento para la síntesis de los biocompuestos, es decir, con este dato se programó la extrusora – peletizadora y la extrusora sopladora. Según Sergio Neves Monteiro et. al., la celulosa pura empieza a descomponerse en el rango de 210 °C hasta 260 °C en atmósfera inerte y desde 160 °C hasta 250 °C en atmósfera oxidativa [63].

Respecto al análisis de DSC se pudo determinar la entalpía específica de evaporación del agua superficial de las fibras, así como el agua contenida en el interior de los haces vasculares.

La fibra pura y la fibra tratada muestran valores cercanos en cuanto a la cantidad de energía necesaria para evaporar el agua que éstas contienen, 125,4 J/g y 131,4 J/g respectivamente (Ver tabla 4.6), tal como en la figura A.14 donde se puede apreciar el porcentaje de agua que existe. La fibra hervida en cambio tiene mayor capacidad para absorber agua y por ende es lógico que se necesite mayor energía para evaporarla: 215,4 J/g.

Tabla 4.6. Entalpía de evaporación de agua contenida en las fibras de CGA en sus diferentes tratamientos.

FIBRAS DE CAÑA GUADÚA	
CÓDIGO	ΔH_{ev} (J/g)
Fibra Pura	125,4
Fibra Hervida H₂O	215,4
Fibra Tratada 2% NaOH	131,4

4.1.4. Caracterización Morfológica.

Se estudió la superficie de las fibras de CGA en las diferentes etapas de tratamiento para observar los cambios estructurales y además caracterizar su morfología con más detalle. Este estudio fue posible gracias al Microscopio electrónico de Barrido (SEM).

Morfología de la Fibra pura.

La fibra pura tiene todos sus componentes principales intactos (celulosa, hemicelulosa y lignina). En las figuras A.22 y A.23 se puede apreciar con detalle la superficie de las fibras de CGA con una magnificación de 500x y 2000x respectivamente. Las fibras elementales no son visibles porque están cubiertas por una coraza porosa natural que constituye la matriz de hemicelulosa y lignina que rodea a la celulosa. Esta estructura está expuesta a la intemperie y debido a su naturaleza habrán regiones con mayor o menor capacidad de absorción de agua [26]. Esta coraza tiene la función de proteger a la celulosa de la intemperie. También se puede apreciar en la imagen A.23 la presencia de un adhesivo natural cuya apariencia es de

ramificaciones muy finas. Esto se lo puede atribuir a la pectina y otros compuestos cementeros, pues cubren los grupos funcionales reactivos de las fibras actuando como barrera alrededor de la matriz. Además, la lignina protege a la fibra de la humedad ya que es amorfa e hidrofóbica [26].

Morfología de la Fibra hervida.

Es evidente que en el proceso de hervido de las fibras se remueve la coraza natural que éstas poseen. En las figuras A.24 y A.25 se puede observar claramente a las fibras juntas unas con otras. Aún en su superficie hay evidencia de un recubrimiento natural que protege a las fibras y que las mantiene pegadas. Este recubrimiento les da un aspecto rugoso, pero no se pueden determinar más detalles (por ejemplo las dimensiones de las fibras). Sin embargo se podría decir que dichos componentes de ese recubrimiento lo constituye principalmente la hemicelulosa y lignina [23].

En estas fibras se observa claramente una gran región longitudinal definida y simétrica [64]. Se puede decir que las fibras de CGA poseen grandes regiones con arreglos

cristalinos. Esta es la razón de que sea un material natural con excelentes propiedades mecánicas [26].

A pesar de esta aseveración se observa en los extremos un daño aparente, es decir, una deformación y ruptura de las fibras debido al esfuerzo mecánico de pulverización al que fueron sometidas.

Morfología de la Fibra tratada NaOH 2%.

La superficie de las fibras que pasaron por este proceso se pudo apreciar de mejor manera. Poseen una apariencia más lisa en comparación con las fibras del proceso anterior, es decir, que el efecto del hidróxido de sodio removi6 gran parte de los compuestos que cubren la celulosa estos son en su mayoría hemicelulosa (constituida por xitanos y hexosan6s) [65].

La superficie modificada de la fibra en la figura A.26 y A. 27, es evidencia de que el tratamiento qu6mico empleado es eficiente. La eliminaci6n de la capa externa de pectina y de compuestos cerosos y grasos, quienes actúan como

barreras aislantes de los grupos funcionales reactivos de la fibra, promueve mejores condiciones para la obtención de una adhesión interfacial más eficiente entre la matriz polimérica y la fibra, elemento preponderante en la preparación del biocompuesto. La purificación de la celulosa le brinda al agente acoplante una mayor área de contacto con la cual interactuar para unirla al polímero termoplástico, PEBD [26].

Existen parámetros que influyen mucho en la estructura de las fibras y su composición química como la edad de la planta, las condiciones climáticas, calidad del suelo y las técnicas de procesamiento de las fibras [64].

Las figuras A.26 y A.27 muestran en detalle las imágenes de SEM obtenidas (Ver Anexo A). Las fibras lucen bien alienadas, incluso se observan relieves transversales que dan aspecto de celdas unidas longitudinalmente.

4.2. Caracterización del PEBD y los Biocompuestos.

Como parte inicial de la caracterización del PEBD y los Biocompuestos fue conocer datos reales de la densidad. La idea

principal fue conocer la variación de este parámetro proporcional al incremento de fibra de CGA en la matriz polimérica. Puesto que se conoce que la caña Guadúa posee una densidad muy baja se presume que la tendencia de los biocompuestos es tener una densidad menor en relación a la cantidad de fibra incorporada.

4.2.1. Determinación de Densidad

Se determinó experimentalmente la densidad para cada una de las láminas sintetizadas. En la tabla 4.7 se puede apreciar los resultados obtenidos con el respectivo análisis estadístico.

Tabla 4.7 Densidad del PEBD y los Biocompuestos.

CÓDIGO	ρ (g/cm ³)	$\bar{\rho}$ (g/cm ³)	DESVIACIÓN ESTÁNDAR
PEBD	0,920	0,920	----
COMP1%	0,8094 0,7235 0,8196	0,7842	0,0528
COMP2%	0,7879 0,6954 0,7390	0,7408	0,0463
COMP3%	0,6673 0,6392 0,6552	0,6539	0,0141
COMP4%	0,7876 0,7689 0,7560	0,7708	0,0159
COMP5%	0,5933 0,6674 0,7139	0,6582	0,0608

Es notable la tendencia decreciente del valor de la densidad conforme se incrementa la cantidad de fibra de CGA en la matriz del PEBD. En la figura 4.2 se puede observar claramente este fenómeno. El COMP1% tiene una densidad (g/cm³) del 0,8696, el COMP2% tiene 0,7842 y el COMP3% tiene 0,6539. Peculiarmente, el COMP4% mostró un incremento en su densidad: 0,7708.

Este comportamiento se lo puede asociar a varios factores. La muestra de los biocompuestos analizados estaba en forma de pellets. A pesar de que en el proceso de preparación de los biocompuestos se consideraron todos los elementos para asegurar la homegeneidad de la distribución y dispersión de la fibra a lo largo de la matriz polimérica, la presencia de burbujas de aire, vapor y sustancias volátiles en el producto afectó la densidad del mismo.

La densidad baja de los biocompuestos es un aspecto positivo ya que constituyen productos más ligeros. Sin embargo este parámetro debe complementarse con otras propiedades para concluir con mejor criterio sobre sus posibles aplicaciones como potencial producto en la industria plástica.

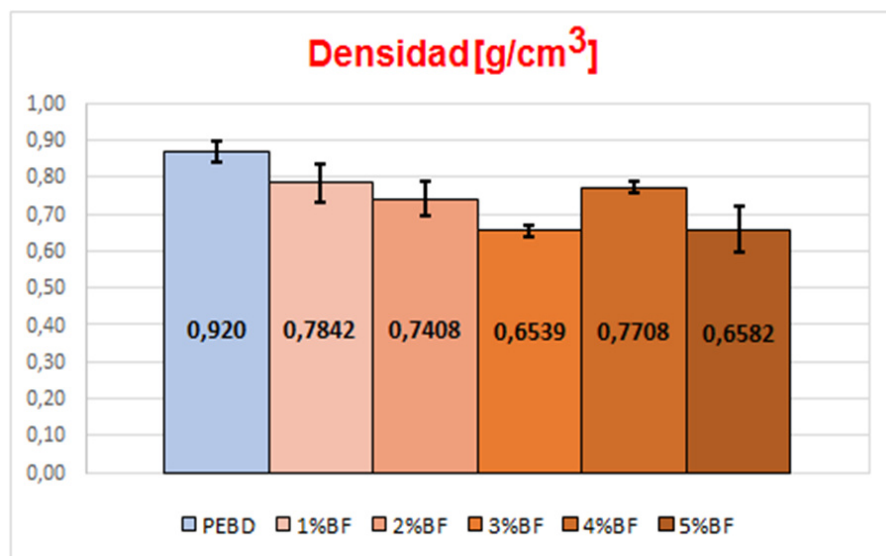


Figura 4.2 Gráfico Comparativo entre los valores de Densidad del PEBD y los Biocompuestos.

Las tres composiciones presentaron características diferentes, por ejemplo, los biocompuestos (láminas) mostraron una tonalidad color café, pero era más intensa conforme aumentaba la concentración de polvo de CGA. Asimismo la superficie de las láminas evidenciaban cambios notorios como presencia de grumos y estrías en la dirección del flujo a causa de la adhesión interfacial PEBD/CGA.

La preparación de los biocompuestos al 4% y 5% de fibra de caña no se pudo llevar a cabo porque por las características del producto no permitieron ajustarse a las condiciones de procesamiento. Se observó que durante el proceso el producto no llegaba a su forma final (forma de lámina), la dispersión y

homogeneidad de las fibras no era tan buena y esto generaba pobre adherencia entre las cadenas del PEBD. Este comportamiento podría estar relacionado con la proporción de AM que se empleó en cada mezcla el cual fue de 1% en peso (Ver tabla 3.4). En la figura 3.30 se muestran las láminas preparadas mediante la técnica de extrusión por soplado: PEBD, COMP1%, COMP2% y COMP3%.

El resultado del espesor de las láminas que se prepararon dio un promedio de 201,8 μm . El estudio de la morfología de los biocompuestos permitió conocer más detalles.

4.2.2. Caracterización Espectroscópica (FT-IR).

A diferencia de las fibras de caña guadúa, la composición del PEBD se basa en cadenas largas y ramificadas formadas por átomos de carbono-hidrógeno. Los monómeros de etileno juntos unos con otros forman parte de estas estructuras. Las vibraciones típicas deben ser por interacciones de los enlaces carbono-hidrógeno.

En la figura A.5 se pueden ver los picos característicos del PEBD como resultado del análisis cualitativo. Estas intensidades se repiten en el espectro infrarrojo de los biocompuestos sintetizados (Ver figuras A.6 – A.8), aunque en el COMP3% se detectaron otras interacciones adicionales.

En la tabla 4.8 se muestran las vibraciones detectadas para números de onda específicos del PEBD y los biocompuestos sintetizados.

Tabla 4.8 Interpretación Cualitativa de los Espectros Infrarrojos del PEBD y los Biocompuestos.

Número de Onda (cm^{-1}) (ν)				
PEBD	COMP1%	COMP2%	COMP3%	Vibración
3394,50	3395,42	3395,06	3394,30	Estiramiento O-H
2915,20	2915,39	2915,27	2915,15	Estiramiento C-H
2847,85	2847,68	2847,79	2847,84	
1645,44	1645,67	1645,79	1645,69	
N.D.	N.D.	N.D.	1507,25	Tensión C=C Estiramiento C=C aromático
1471,79	1471,98	1471,90	1471,58	Enlace C-H -CH ₃
1462,89	1462,61	1462,75	1462,95	Enlace C-H -CH ₂ -
1377,14	1376,98	1376,95	1376,92	Flexión -CH ₃ y -CH ₂
N.D.	N.D.	N.D.	1118,83	Estiramiento C-OH
718,73	718,96	718,88	718,62	Flexión -CH ₃ y -CH ₂

La mayoría de picos detectados en el espectro infrarrojo corresponden al PEBD. Solamente en el biocompuesto sintetizado al 3% de fibra de caña reflejó dos picos adicionales que se les atribuyó a interacciones por la presencia de las fibras naturales. En la figura A.9 se puede observar una comparación entre los espectros obtenidos del PEBD y los biocompuestos.

Vibraciones atribuidas a componentes del PEBD.

Empezando por el pico alrededor de 3395 cm^{-1} el cual es de muy baja intensidad se lo atribuye al estiramiento O-H por presencia de agua adherida a la superficie del PEBD a pesar que posee muy bajo porcentaje de humedad. Para el caso de los biocompuestos esto se podría asociar con los componentes de las fibras de CGA presente en la matriz sintética.

Gracias a un análisis de correlación entre el espectro experimental del PEBD y un espectro PEBD de una Biblioteca “Aldrich Condensed Phase Sample Library” (Ver Figura A.10)

con un valor del 89,18% de afinidad, se pudo establecer el siguiente análisis:

Los picos de alta intensidad de 2915 cm^{-1} y 2847 cm^{-1} aproximadamente se deben al estiramiento del enlace C-H de las moléculas del PEBD [66].

Alrededor de 1645 cm^{-1} se produjo una tensión de enlaces múltiples C-C en forma de alqueno mono-sustituido (vinilo). Los enlaces dobles aislados absorben en el rango de 1640 cm^{-1} a 1680 cm^{-1} [66].

En el número de onda 1472 cm^{-1} hay una vibración de tijera debido al enlace C-H del grupo alcano $-\text{CH}_3$. Esto corresponde a un pico de mediana intensidad que está sumamente ligado a otro pico (casi de la misma intensidad pero mayor) alrededor de 1463 cm^{-1} y el cual también se lo asocia con el enlace C-H del grupo alcano pero di-sustituido $-\text{CH}_2-$.

Las absorciones que se detectaron en los picos 1377 cm^{-1} y 719 cm^{-1} aproximadamente, son el resultado de las

vibraciones de flexión (oscilación) de los grupos CH_3 y CH_2 respectivamente [66].

Vibraciones atribuidas a componentes de la CGA.

Solo dos vibraciones fueron detectadas en el COMP3% (Ver tabla 4.9). Para el análisis de estos picos se tomó de referencia la interpretación cualitativa de la Caña Guadúa (Ver tabla 4.8.).

Alrededor de 1507 cm^{-1} se determinó que hay una interacción de estiramiento del doble enlace $\text{C}=\text{C}$ debido al esqueleto aromático de la lignina.

Finalmente la interacción del enlace $\text{C}-\text{OH}$ que fue detectado alrededor de 1118 cm^{-1} se lo asoció con la celulosa, hemicelulosa y lignina.

4.2.3. Caracterización Térmica.

Los métodos termo-analíticos empleados fueron los mismos que se utilizaron para la caracterización de las fibras de CGA.

El TGA fue útil para determinar tanto para la muestra polimérica virgen (PEBD) como las muestras compuestas (biocompuestos), su comportamiento en cuanto a la estabilidad térmica y la degradación. Por el otro lado, el DSC se utilizó para la determinación de la temperatura de fusión y la temperatura de degradación de un polímero, asimismo para conocer la energía requerida para llevar a cabo tal proceso térmico [61].

Los análisis TGA-DSC del PEBD y de los biocompuestos se pueden observar en las figuras A.16 – A.19.

Se detectó en la figura A.20 un único pico en el TG del PEBD con una temperatura máxima de degradación de 469,56 °C en ambiente inerte (N₂). Este pico es característico de polímeros semi-cristalinos [67].

Asimismo se puede ver en la curva TG que al final del proceso se degrada el 99,67% del peso original. La diferencia restante se la puede atribuir a ceniza remanente a causa de la degradación térmica del PEBD.

Por el lado de los biocompuestos se puede decir que debido al bajo contenido de fibra en la matriz del PEBD, la tendencia de las curvas TG y DTG se asemejan al comportamiento de la resina sintética mas no al de las fibras de CGA a pesar que hay un pico pequeño cerca del pico principal de la curva DTG del COMP3% y se lo puede asociar al contenido de CGA presente en la matriz. Los otros biocompuestos no reflejan claramente en sus gráficas este pico pequeño. Esto se lo puede observar en la figura A.21.

Es evidente que los biocompuestos se comportan más como el PEBD. Por esta razón los análisis estarán más enfocados entre biocompuestos vs PEBD.

De acuerdo a un estudio previo se cree que aparentemente la temperatura inicial de degradación de los compuestos de fibras naturales es un proceso complejo el mismo que depende de las condiciones de calentamiento y la estabilidad térmica comparativa de las fibras vs matriz [60]. Sin embargo, las matrices sintéticas por ser materiales de ingeniería derivados de petróleo tienen un alto grado de resistencia a la biodegradación, es decir, bajo condiciones inertes la

temperatura de degradación para los termoplásticos es más alta en comparación a la temperatura de degradación en un ambiente oxidante [60].

Con esta información se podría afirmar que la adición de fibras de CGA en la matriz sintética del PEBD reduce la temperatura de degradación de los biocompuestos. Es decir, a mayor cantidad de fibras, menor temperatura de degradación. Los resultados de Calorimetría de Barrido Diferencial para cada biocompuestos y el PEBD están en la tabla 4.9:

Tabla 4.9 Resultados de DSC del PEBD y los biocompuestos.

BIOCOMPUESTOS & PEBD					
CÓDIGO	1^{er} Proceso		2^{do} Proceso		
	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_{id} (°C)	T_d (°C)	ΔH_d (J/g)
PEBD	130,37	55,64	434,11	469,56	434,80
COMP1%	130,01	53,94	433,56	469,28	590,10
COMP2%	130,34	51,07	435,54	470,10	399,90
COMP3%	129,92	45,04	436,26	468,71	516,40

El pico de las curvas DTG de los biocompuestos se parece al del PEBD (por su naturaleza sintética) y la temperatura correspondiente a dicho pico es la temperatura de fusión (T_f) del material [67].

Las temperaturas de fusión obtenidas no muestran diferencias significativas. La temperatura de fusión del PEBD usado en el estudio de A.C.-Y. Wong y F. Lam et. al., fue de 112,4 °C [67] Para este primer proceso los biocompuestos muestran estabilidad térmica en relación al PEBD. Lo mismo sucede para las temperaturas de degradación (segundo proceso) tanto para la temperatura inicial (T_{id}) y la temperatura máxima de degradación (T_d). Pero si observamos los valores de calor de fusión (ΔH_f) podemos ver que si hay variación significativa entre ellos siendo el COMP2% el más estable. Sin embargo, el 2^{do} proceso es más crítico y la cantidad de energía requerida (ΔH_d) para degradar la muestra es muy variable en donde el COMP1% muestra el valor más alto 590,10 J/g entre los biocompuestos en comparación al PEBD que tiene un valor de 434,80 J/g.

4.2.4. Caracterización Morfológica.

En esta parte del estudio se empleó el microscopio óptico industrial para observar cualitativamente la dispersión de las fibras de CGA en la matriz del PEBD en forma de lámina.

Caracterización del PEBD.

En la figura A.28 se puede ver la superficie del PEBD laminado y muestra uniformidad en la mayoría de su área superficial. Se pudo ver ligeras irregularidades pero puede ser debido a la extrusora de soplado.

Caracterización COMP1%.

Se pudo observar una buena dispersión de las fibras de CGA en la matriz del PEBD. La orientación de las fibras es aleatoria, las dimensiones varían un poco en longitud y anchura. Se observan mínimas irregularidades en el material. Al parecer no hay presencia de micro-burbujas. Se evidencian ciertos grumos de CGA más grandes (en comparación a las fibras naturales) con formas circulares y ovaladas (Ver figura A.29). Estas formaciones pueden ser debido a las condiciones del procesamiento de la extrusora.

Caracterización COMP2%.

En este biocompuesto la dispersión de las fibras ha sido levemente homogénea y las características mencionadas en el producto anterior (COMP1%) se repiten. A pesar de aquello se observaron otros detalles interesantes como la aparición de grumos de PEBD y estrías superficiales más notables con aspecto ovalado que apuntan en la dirección del flujo de extrusión (Ver figura A.30). Esto se lo podría atribuir a una mala solubilidad del PEBD y pobre mezcla en los procesos de extrusión.

Caracterización COMP3%.

Tal como se muestra en la figura A.31, se detectó la aparición de numerosas estrías en la superficie del material, mucho más grandes y definidas en comparación a las otras láminas. La forma predominante de estas irregularidades es elíptica. Los tamaños son variables e incluso se observan superpuestos unos con otros. Al parecer en el interior de la matriz hay zonas huecas que pueden contener aire encapsulado y esto puede generar a la vez una disminución en la densidad de los

biocompuestos. Este efecto se puede atribuir a una mala mezcla en el proceso de extrusión o a una deficiencia de agente acoplante (AM) puesto que solo se usó 1% en peso.

(Ver figura 4.1).

Otro estudio reveló que la morfología de las fibras que fueron previamente modificadas por agentes acoplantes tuvo mejor compatibilidad con la matriz del polímero en comparación con las fibras no tratadas [3].

De acuerdo a estos resultados se puede decir que el incremento de la concentración de fibras de CGA en la matriz del PEBD genera cambios superficiales en las láminas lo cual de acuerdo a los resultados de propiedades mecánicas genera una disminución en los valores obtenidos. Uno de los motivos podría atribuirse a una pobre adhesión inter-facial entre la CGA y el PEBD. El contenido de AM empleado fue del 1% para todas las mezclas. Este valor puede haber resultado insuficiente para contenidos de fibras mayores al 2%. Esto es evidente en las características del COMP3% frente a los COMP1% y COMP2%.

Otra posible explicación es la dependencia de las propiedades mecánicas del material compuesto en varios factores como la longitud de la fibra, la carga y su orientación en la matriz. Compuestos con fibras cortas orientadas aleatoriamente presentan inconsistencias en sus propiedades mecánicas [26].

4.2.5. Determinación de las Propiedades Mecánicas.

Se lograron determinar varios parámetros gracias a los ensayos de tracción de las muestras en base a la norma ASTM D-882. Se tomaron probetas en sentido paralelo al flujo de extrusión de las láminas, asimismo como en sentido perpendicular. El espesor determinado de las diferentes láminas estaba por debajo de las 250 μm lo cual está en concordancia con la Norma Técnica Ecuatoriana INEN 2636:2012 [68].

Los resultados obtenidos se los puede ver en las tablas 4.10 para Máxima Carga; tabla 4.11 para máximo Esfuerzo y tabla 4.12 para Máxima Elongación.

El respectivo análisis estadístico de cada parámetro para el PEBD y los biocompuestos se los puede observar en las figuras 4.3; 4.4 y 4.5 para Máxima Carga, Máximo esfuerzo y Máxima Elongación respectivamente.

Tabla 4.10 Máxima carga de láminas de PEBD y Biocompuestos.

MÁXIMA CARGA				
CÓDIGO	Paralelo al flujo (kN)	σ	Perpendicular al Flujo (kN)	σ
PEBD	0,02921	0,00245	0,023426	0,00582
COMP1%	0,02692	0,00208	0,025690	0,00399
COMP2%	0,02016	0,00218	0,020874	0,00562
COMP3%	0,01772	0,00223	0,015284	0,00195

Los resultados de máxima carga con mejor proyección se obtuvieron en sentido perpendicular al flujo (Ver figura 4.3 a). Aquí hay una tendencia creciente en el COMP1% y a partir de ahí comienza a disminuir. El PEBD y COMP2% tienen valores cercanos en este parámetro. Pero, los resultados de carga máxima en sentido paralelo al flujo son mayores y muestran mejor precisión. El efecto de AM y el tratamiento de las fibras han logrado mejorar levemente el valor de máxima carga para el COMP1% en sentido perpendicular al flujo [69].

Con respecto a los resultados evaluados en el sentido paralelo al flujo la tendencia es decreciente, también mostraron valores

más altos al inicio y poseen una desviación estándar menor. Esto se puede atribuir a las características anisotrópicas del producto (Ver figura 4.3 b).

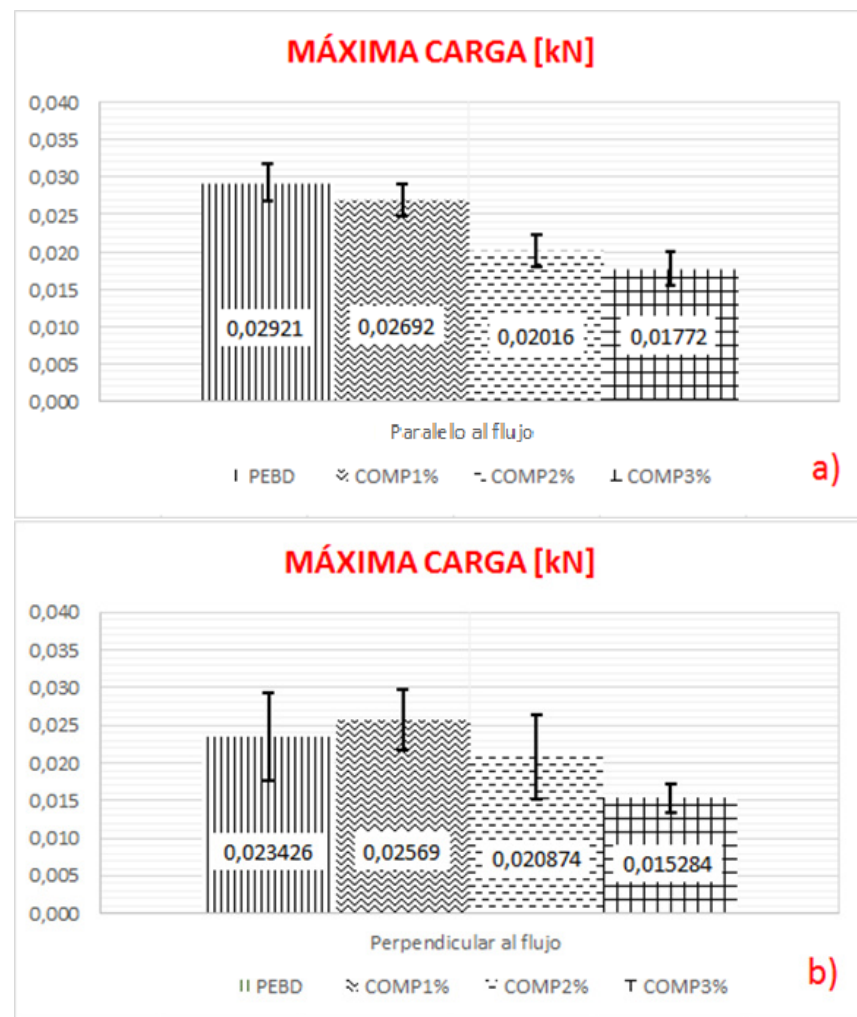


Figura 4.3 Gráficos comparativos Máxima Carga:
a) Paralelo al Flujo, b) Perpendicular al Flujo.

El máximo esfuerzo fue determinado para todas las muestras donde se encontró resultados más precisos en las probetas ensayadas en sentido paralelo al flujo tal como se muestra en

la figura 4.4 a). En cambio en la figura 4.4 b) se observan resultados con una desviación estándar muy grande para aquellas probetas tomadas en sentido perpendicular al flujo. Ver los resultados en la tabla 4.11.

Tabla 4.11 Máximo Esfuerzo de láminas de PEBD y Biocompuestos.

CÓDIGO	MÁXIMO ESFUERZO			
	Paralelo al flujo (N/mm ²)	σ	Perpendicular al Flujo (N/mm ²)	σ
PEBD	11,17838	1,14682	10,15196	2,42180
COMP1%	6,97718	0,32112	6,69238	0,86226
COMP2%	5,30261	0,61161	5,33601	1,38748
COMP3%	4,81553	0,46517	4,04194	0,41699

Nitayaphat et al., sintetizó láminas con polvo del bambú charcoal puro y tratado químicamente (oxidado con ácido nítrico). Estas láminas se analizaron bajo la norma ASTM D-882 y determinó que el producto con mejores propiedades mecánicas fue el compuesto (fibra modificada) al 1% en peso [59].

A pesar que los resultados muestran similitudes y la misma tendencia decreciente, ambos difieren en cuanto a la precisión de los resultados. En cuanto a este parámetro, entre los tres biocompuestos el mejor es aquel que posee 1% de fibras de CGA.

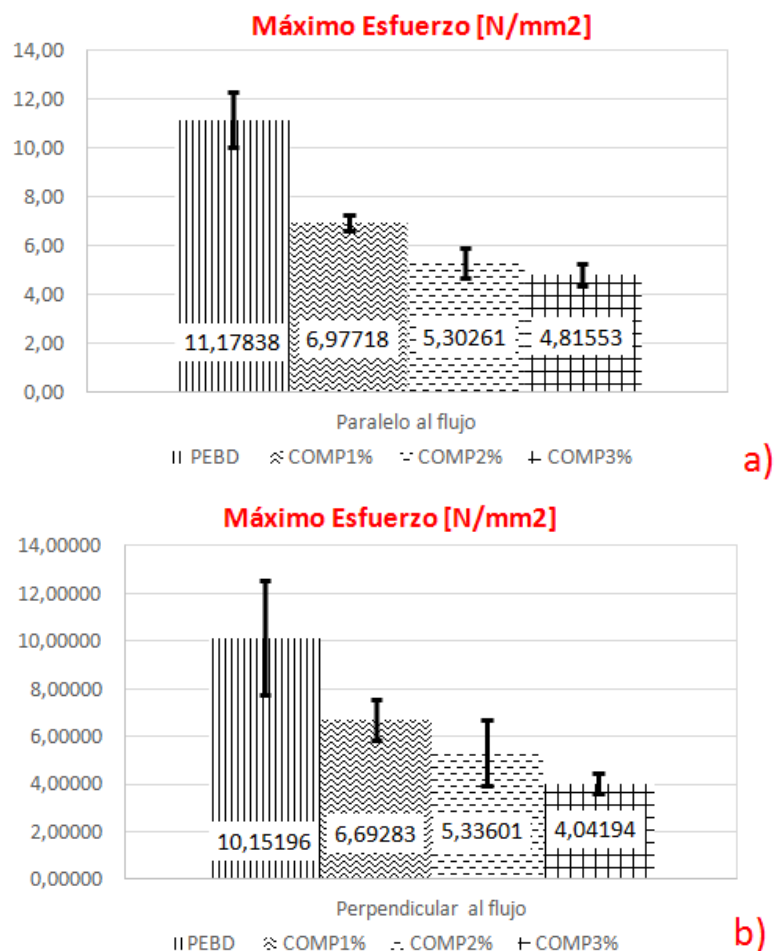


Figura 4.4 Gráficos comparativos Máximo Esfuerzo:
a) Paralelo al Flujo, b) Perpendicular al Flujo.

Evidentemente el porcentaje de elongación entre el PEBD y los Biocompuestos no fue tan bueno y esto se le puede atribuir a una pobre adhesión interfacial CGA/PEBD. Tal parece que las cadenas poliméricas cada vez eran más cortas y perdían su forma lineal conforme se incrementaba el contenido de caña guadúa. Esto se lo puede asociar al aumento en la formación de grumos e irregularidades en la superficie de las

láminas (Ver figura A.28 – A.31) lo que reduce la distribución de la fuerza ejercida en los biocompuestos [59].

En la tabla 4.12 se pueden ver los resultados obtenidos tanto para las probetas tomadas en sentido paralelo al flujo y las probetas tomadas en sentido perpendicular al flujo. El PEBD en ambos casos obtuvo valores altos: 1731% paralelo y 1210% perpendicular.

Tabla 4.12 Máxima Elongación de láminas de PEBD y biocompuestos.

MÁXIMA ELONGACIÓN				
CÓDIGO	Paralelo al flujo (%)	σ	Perpendicular al Flujo (%)	σ
PEBD	1731	110	1210	850
COMP1%	60	11	45	4
COMP2%	56	3	44	9
COMP3%	60	6	51	23

Nuevamente se pudo observar que los resultados en sentido paralelo al flujo muestran un mejor comportamiento en cuanto a la precisión de los resultados.

La figura 4.5 a) y b) expone gráficos comparativos entre los biocompuestos en donde los resultados más favorables

apuntan a los de la serie paralelo al flujo con valores que rodean el 60% de elongación.

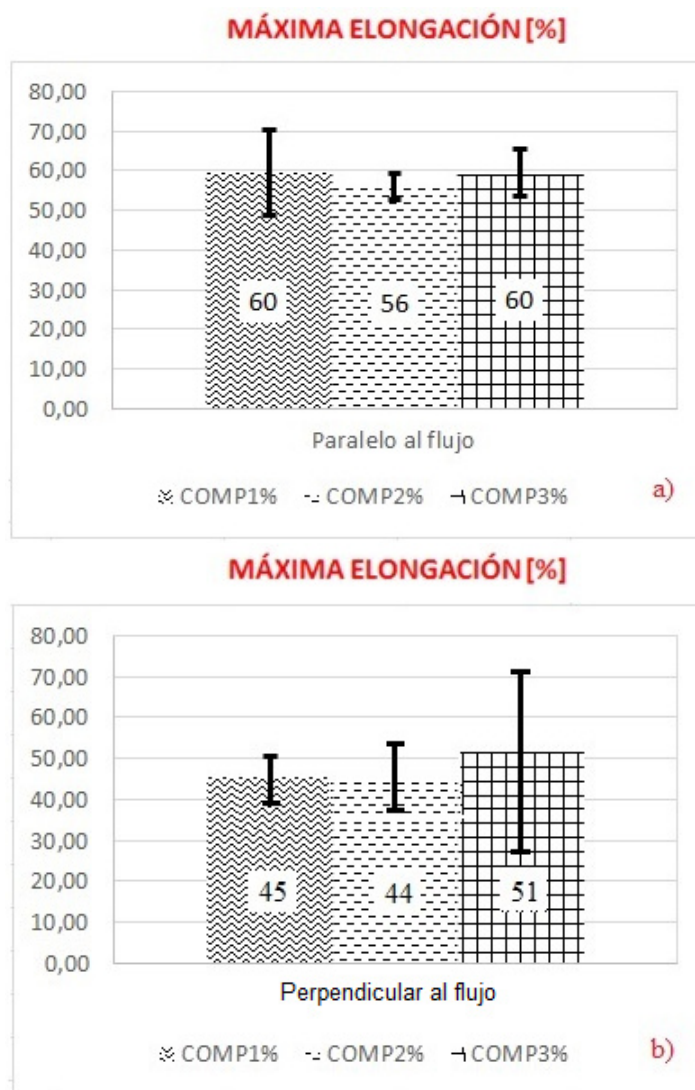


Figura 4.5 Gráficos comparativos Máxima Elongación:
a) Paralelo al Flujo, b) Perpendicular al Flujo.

Los diferentes valores de la desviación estándar de cada uno de los resultados revelan la dificultad de obtener propiedades mecánicas consistentes de los biocompuestos.

4.3 Determinación del Biocompuesto Óptimo.

El biocompuesto óptimo se lo eligió en base a los mejores resultados de las propiedades que se determinaron. Entre las propiedades de mayor relevancia son las térmicas y mecánicas. Además se tomaron en cuenta otros parámetros para este análisis.

En las tablas 4.13; 4.14 y 4.15 se resumen los análisis de todas las propiedades. Dicho análisis se basa en una calificación colorimétrica en donde los resultados finales definen al mejor biocompuesto. El color verde corresponde al valor más alto obtenido; el color amarillo se lo atribuye a un valor medio y finalmente el color rojo que se lo asocia con el valor más bajo.

En la tabla 4.13 se pueden observar los resultados de las propiedades mecánicas pero contemplando aquellos en sentido Paralelo al flujo ya que mostraron mejor precisión en los valores obtenidos.

Tabla 4.13 Determinación del Biocompuesto con mejores propiedades mecánicas.

PROPIEDADES MECÁNICAS			
	COMP1%	COMP2%	COMP3%
Máxima Carga (kN)	0,025690	0,020874	0,015284
Máximo Esfuerzo (N/mm²)	6,97718	5,30261	4,81553
Máxima Elongación (%)	60	56	60

El mejor biocompuesto respecto a las propiedades mecánicas se lo atribuye al COMP1% mostrando excelentes valores en comparación al COMP2% y COMP3%.

Tabla 4.14 Determinación del Biocompuesto con mejores propiedades térmicas.

PROPIEDADES TÉRMICAS			
	COMP1%	COMP2%	COMP3%
T_f (°C)	130,01	130,34	129,92
ΔH_f [(J/g) (N/mm²)	53,94	51,07	45,04
T_{id} (°C)	433,56	435,54	436,26
T_d (°C)	469,28	470,10	468,71
ΔH_d (J/g)	590,10	399,90	516,40

El biocompuesto que presenta mayor estabilidad térmica corresponde al COMP1% (Ver tabla 4.14). Además presentó el valor más bajo de en la temperatura inicial de degradación (T_{id}) pero la diferencia respecto a los biocompuestos no tiene mucha variación. Lo mismo se puede decir de la temperatura máxima de degradación, que entre los tres resultados no hay mucha variabilidad.

Tabla 4.15 Determinación del mejor Biocompuesto con respecto a otras propiedades.

OTRAS PROPIEDADES			
	COMP1%	COMP2%	COMP3%
Morfología			
Distribución de las fibras	Buena	Media	Media
Irregularidades superficiales	Baja	Media	Alta
Formación de grumos	Baja	Baja	Media
Apariencia	Normal	Normal	Mala
Densidad			
$\bar{\rho}$ (g/cm ³)	0,7842	0,7408	0,6539

Respecto a la distribución de las fibras de CGA en la matriz polimérica del PEBD los biocompuestos mostraron un nivel: bueno, para el COMP1%; medio, para el COMP2% y COMP3%. Estos resultados se los puede apreciar en las figuras A.29; A.30 y A.31 respectivamente. Pero entre los tres biocompuestos sintetizados el COMP1% mostró mejor aspecto en cuanto a la morfología (pocas irregularidades superficiales, baja formación de grumos y apariencia normal), asimismo llegó a tener una mayor densidad (Ver tabla 4.15).

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

- Se prepararon exitosamente los biocompuestos biodegradables de PEBD con fibras de caña Guadúa ($150\ \mu m$) empleadas como refuerzo en la matriz polimérica empleando las técnicas de extrusión.
- A cada biocompuesto se le analizó el efecto del contenido de fibra de caña guadua en sus propiedades. Con base a estos resultados se seleccionó que la composición óptima de fibra, en función de las propiedades térmicas, propiedades mecánicas, densidad y morfología del biocompuesto, corresponde al 1% (COMP1%).
- La Caña Guadúa Angustifolia Kunth Ecuatoriana es una planta gramínea que tiene buen potencial para ser usada en la preparación de compuestos como refuerzo en matrices poliméricas ya que su producción es sencilla, rápida. Sus estructuras contienen

un alto porcentaje de varios elementos en la fibra natural: la celulosa, 33,51%; hemicelulosa, 40,38%; lignina, 22,92% y AG&R, 3,19%.

- Los métodos de purificación (Tratamiento Físico y Tratamiento Químico, 2% NaOH, proporción 1:12 en peso fibra-solución, 18 horas) fueron efectivos. Las fibras de caña Guadúa alcanzaron un porcentaje total de pérdida de peso del 39,2% donde tal contenido está constituido principalmente por lignina y hemicelulosa tal como se lo corroboró en los análisis infrarrojos, TGA-DSC.
- Las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido muestran que el tratamiento de las fibras con hidróxido de sodio al 2% ayudó en la modificación de sus superficies reduciendo su polaridad y sin producir lesiones en las cadenas de celulosa.
- Se determinó que las fibras de CGA presentaron una menor estabilidad térmica en cuanto a su temperatura inicial de degradación al cabo del tratamiento químico en comparación con la fibra pura: 186,70°C y 202,02°C respectivamente.
- Se prepararon láminas de biocompuestos de PEBD con contenido de fibras de Caña Guadúa de 1%, 2% y 3% a través de la extrusión por soplado. Se comprobó que el tamaño de la fibra y su distribución en la matriz polimérica afectaron la morfología de las láminas conforme se aumentaba la cantidad de fibra. Las láminas

de biocompuestos de PEBD al 4% y 5% no pudieron ser preparadas a través de la técnica de extrusión por soplado.

- Todos los biocompuestos presentaron una menor densidad en comparación al PEBD debido al incremento de la cantidad de fibras de caña Guadúa y esto constituye la prueba del desarrollo de un producto nuevo.
- En concordancia a los análisis infrarrojos y de TGA-DSC los biocompuestos mostraron un comportamiento similar al PEBD (Proceso de fusión y Proceso de degradación térmica) siendo el COMP1% el que mostró mejor estabilidad térmica con una temperatura de fusión de 130,01°C y 53,94 J/g de energía requerida para llevar a cabo el primer proceso y una temperatura máxima de degradación de 469,28°C el cual requirió del valor más alto registrado de 590,10 J/g para llevar a cabo el segundo proceso.
- Se determinó mediante los ensayos de tracción realizados bajo la norma ASTM D-882 que los biocompuestos tienen comportamiento anisotrópico y los resultados que mostraron mejor precisión fueron para aquellas probetas tomadas en sentido Paralelo al Flujo de extrusión.
- Se determinó que el COMP1% es mejor entre los biocompuestos preparados en forma de lámina. Tiene buena estabilidad térmica, buena distribución de las fibras y presentó el valor más alto de

máxima carga con respecto a los demás biocompuestos. A pesar que no se evidenció mejoramiento en los resultados obtenidos de Máximo Esfuerzo y Máxima Elongación en comparación al PEBD no se descarta su potencial uso como material compuesto.

- De acuerdo a los resultados obtenidos el biocompuesto con contenido de fibra de CGA ecuatoriana al 1% puede contribuir como una alternativa ecológica para la elaboración de productos plásticos empleando la técnica de extrusión por soplado.

5.2. Recomendaciones

- Uno de los problemas más serios que implica el uso de fibras naturales en matrices sintéticas tiene que ver con su alta polaridad la que crea incompatibilidad. Por ende se sugiere hacer un estudio modificando otras variables como la concentración del NaOH y tipo de agente de acople.
- Se recomienda hacer un estudio usando un tamaño de partícula de la caña Guadúa menor a 150 micras y evaluar sus propiedades.
- Se sugiere realizar un estudio del efecto de la concentración de fibras de caña Guadúa en matrices de polímeros termoplásticos usando agentes de acople a partir de compuestos de silano y cuya aplicación esté orientada a productos de moldeo por inyección.

- Procurar mantener constantes las condiciones de laboratorio y mantener las muestras (fibras naturales tratadas) almacenadas apropiadamente para evitar que las moléculas de agua presentes en el ambiente entren en contacto con ellas lo cual reduce la disponibilidad de grupos OH dando como resultado que el agente de acople pierda efectividad al momento de crear fuerzas intermoleculares entre la matriz sintética y las fibras naturales.
- Se sugiere hacer uso de una extrusora de doble tornillo para la fase de mezclado entre las fibras de caña Guadúa, el PEBD y el Anhídrido Maléico para garantizar una mezcla más uniforme.
- Se recomienda realizar un estudio de TGA-DSC de las fibras en medio inerte y en medio oxidante para establecer con mejor precisión los parámetros de control en cuanto a las temperaturas de extrusión para evitar la degradación térmica de los componentes de las fibras.

ANEXOS

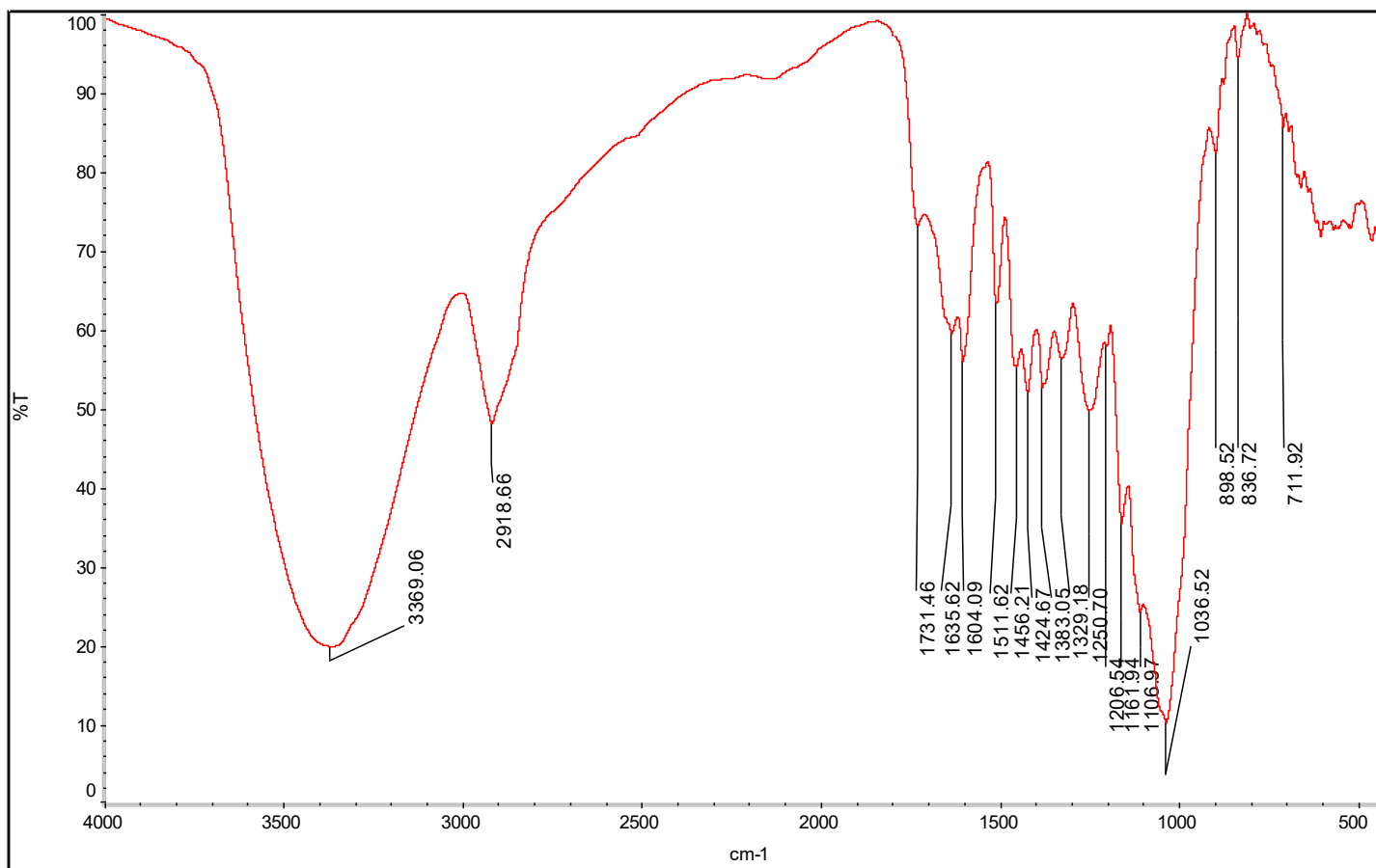


Figura A.1 Interpretación Cualitativa del Espectro Infrarrojo de la Fibra Pura.

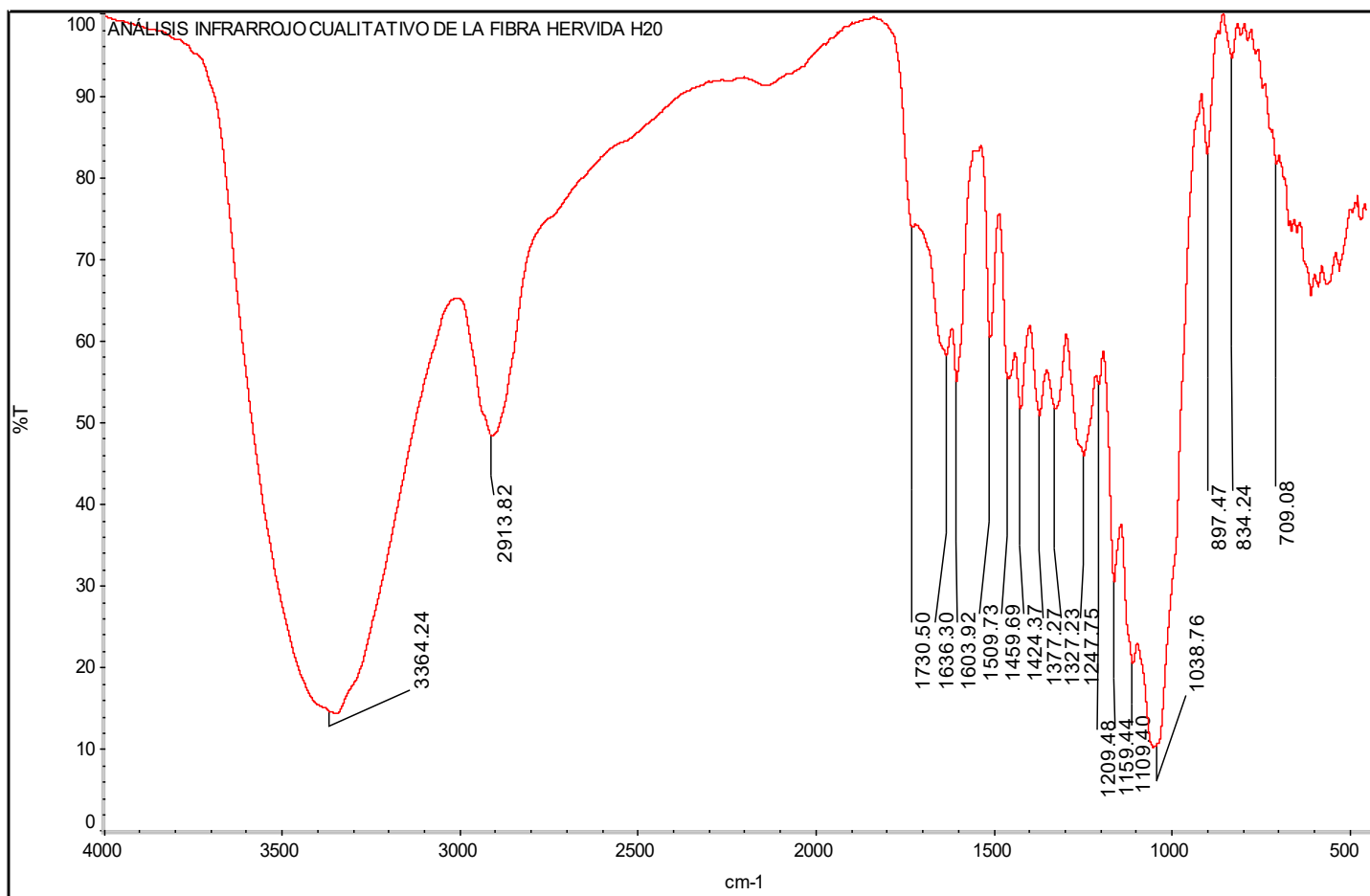


Figura A.2 Interpretación Cualitativa del Espectro Infrarrojo de la Fibra Hervida H₂O.

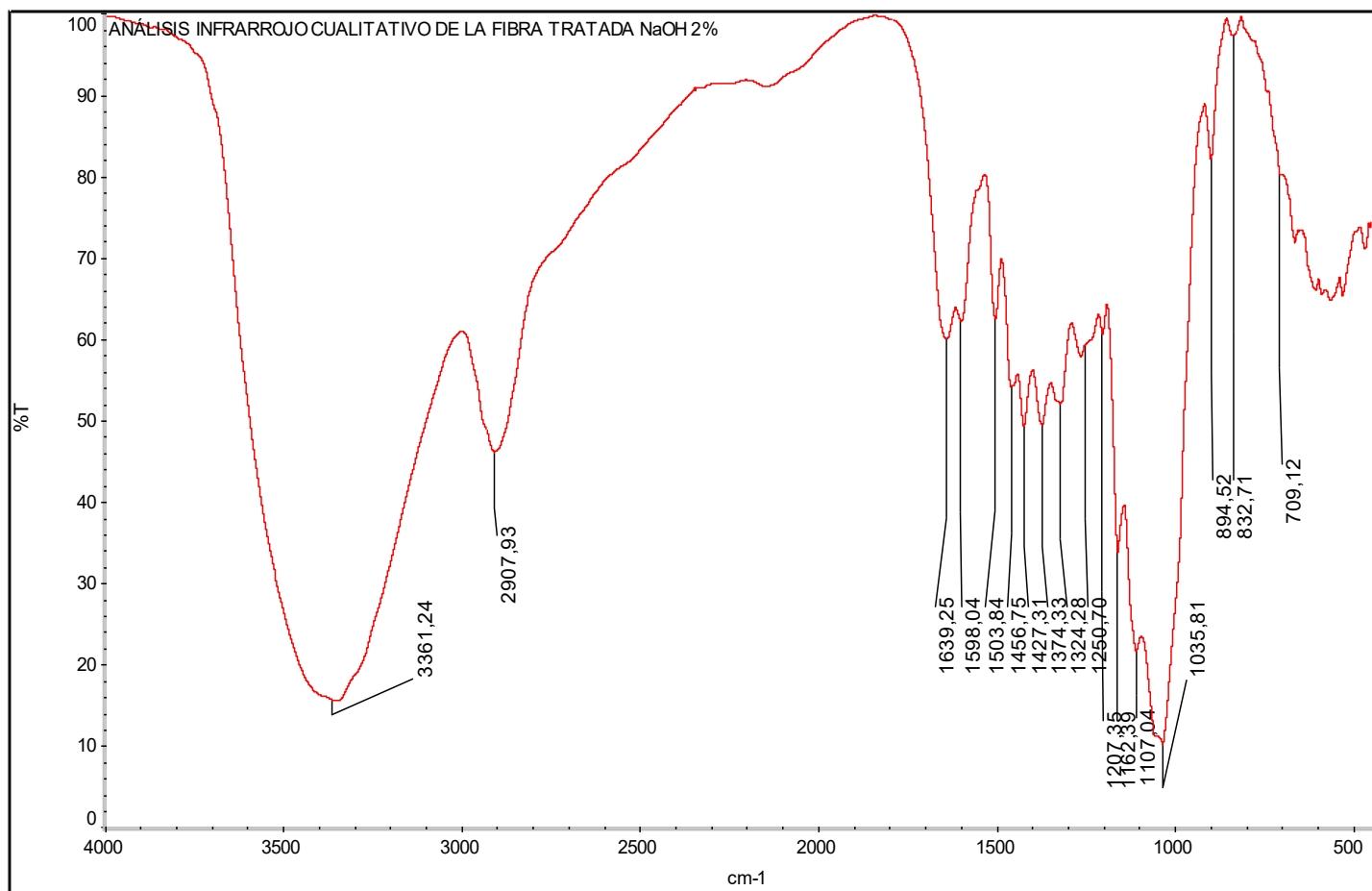


Figura A.3 Interpretación Cualitativa del Espectro Infrarrojo de la Fibra Tratada NaOH 2%.

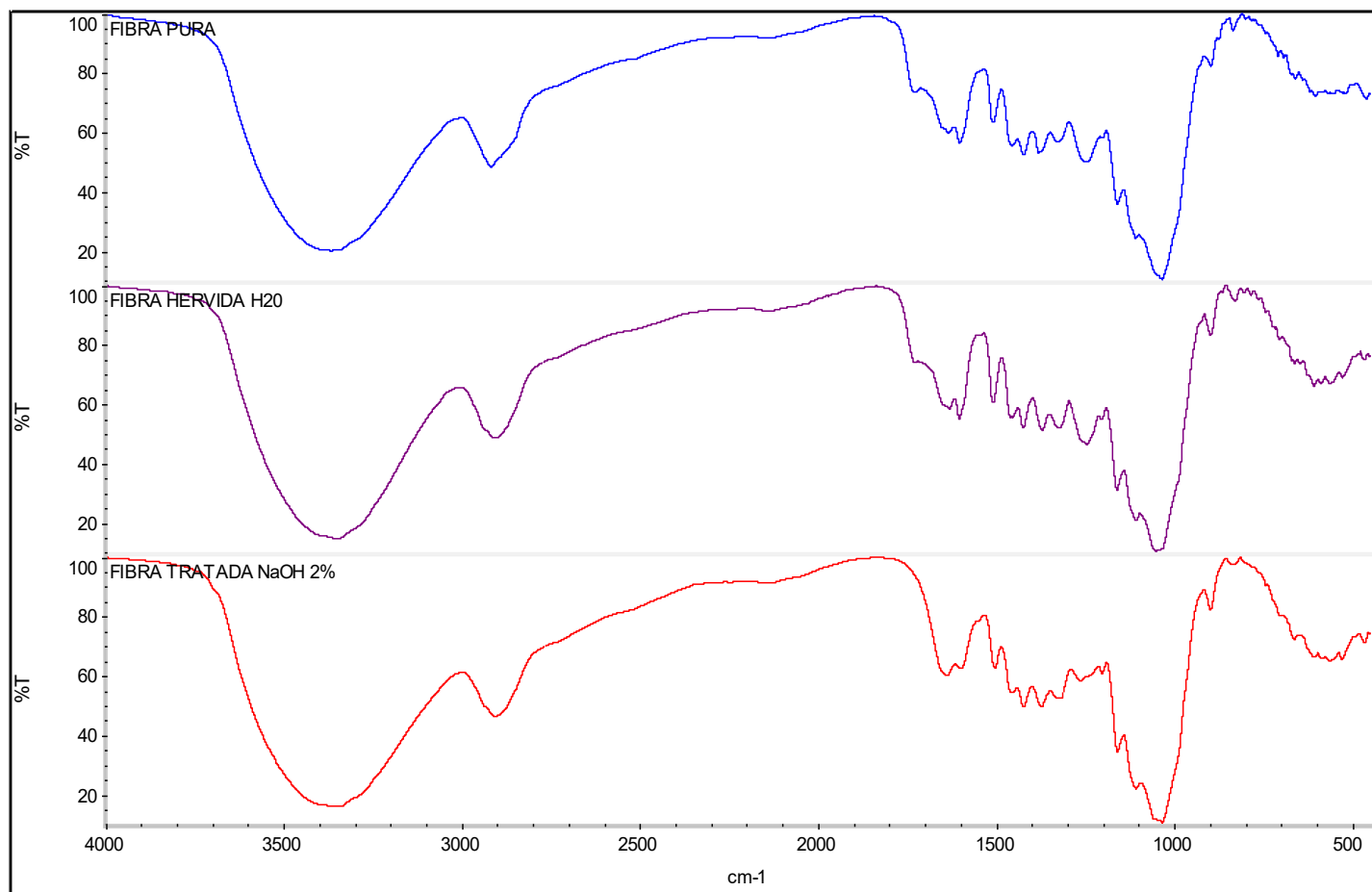


Figura A.4 Espectros Infrarrojos de comparación entre las Fibras de CGA.

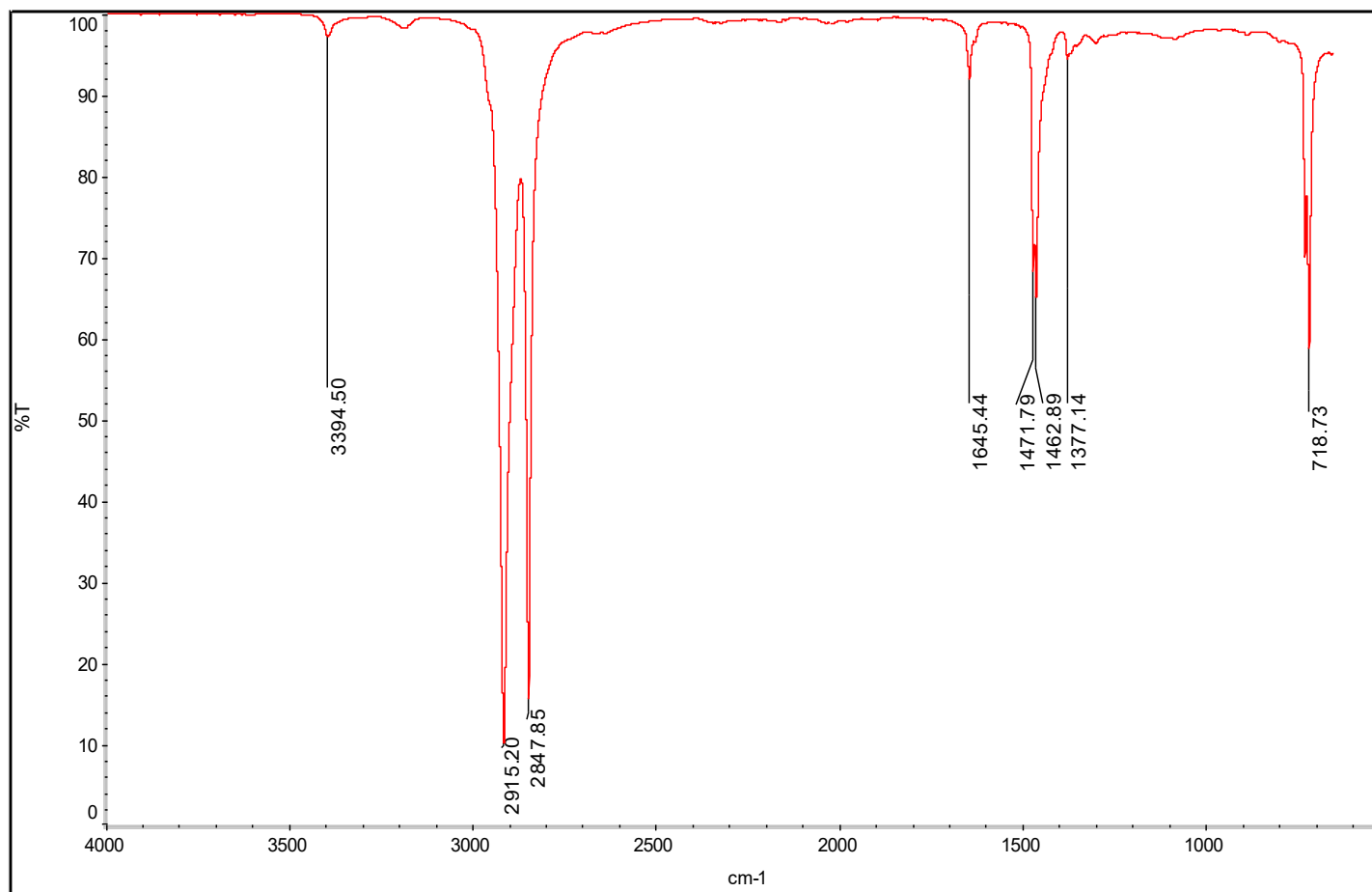


Figura A.5 Interpretación Cualitativa del Espectro Infrarrojo del PEBD.

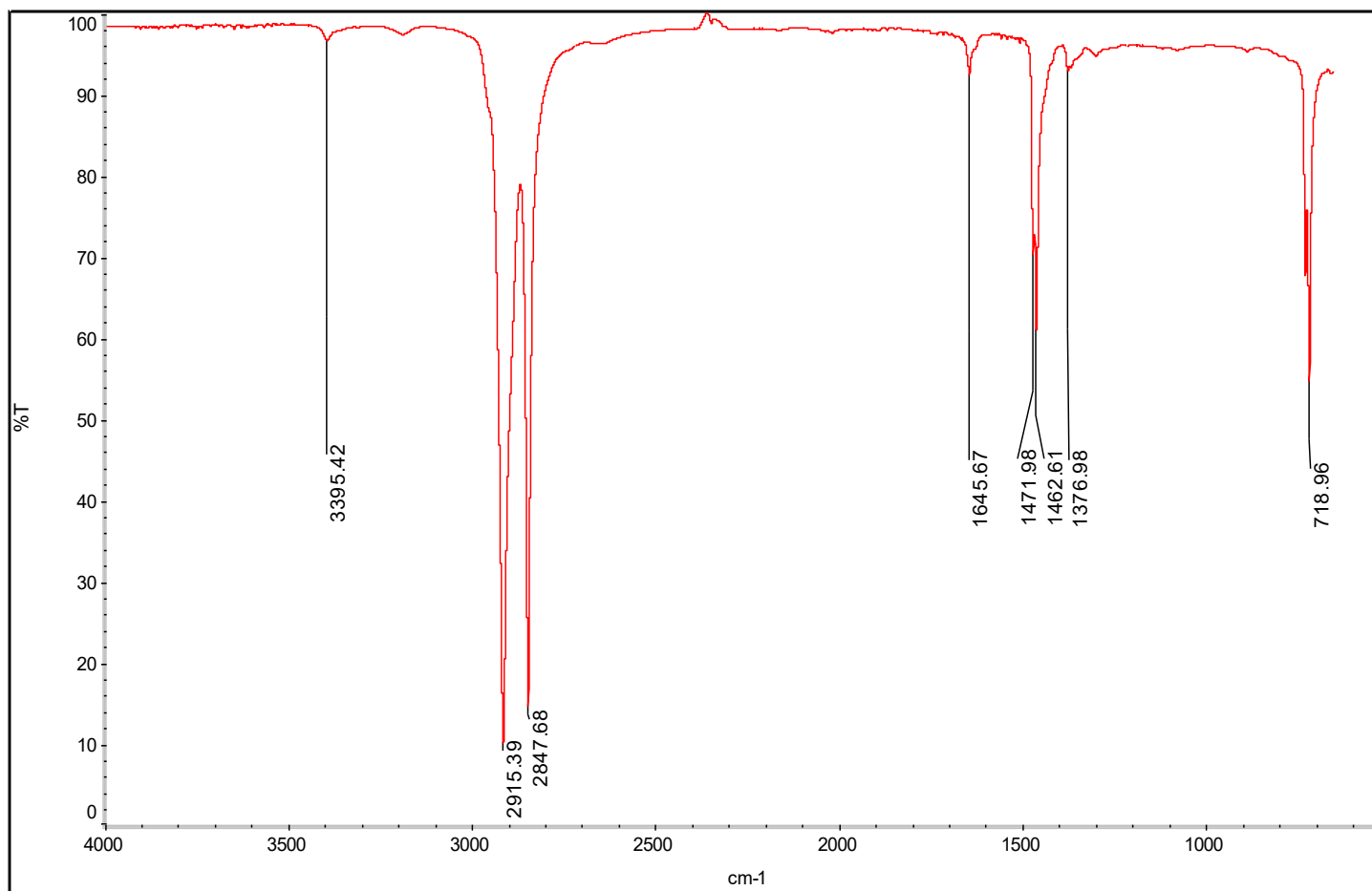


Figura A.6 Interpretación Cualitativa del Espectro Infrarrojo del COMP1%.

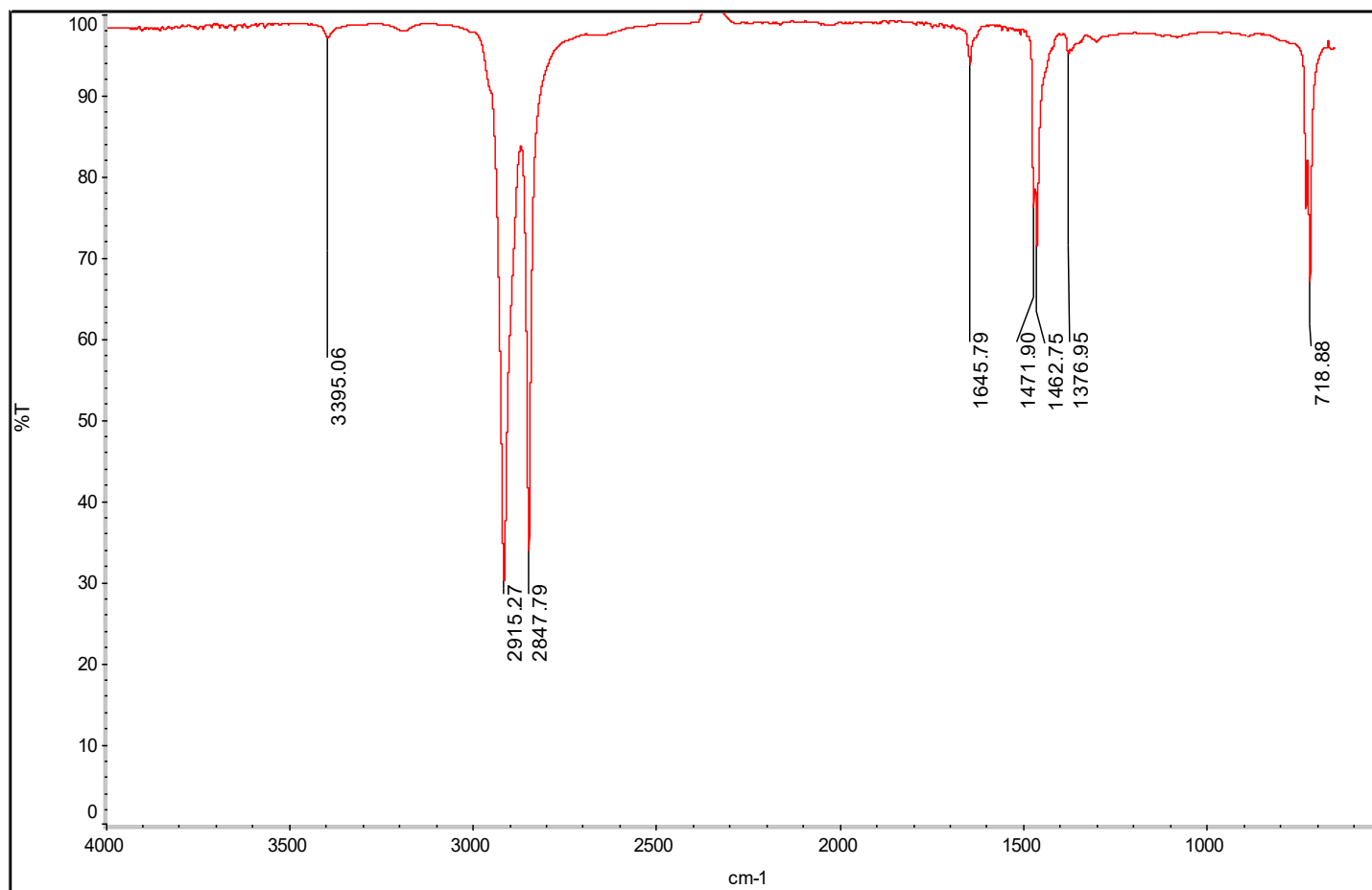


Figura A.7 Interpretación Cualitativa del Espectro Infrarrojo del COMP2%.

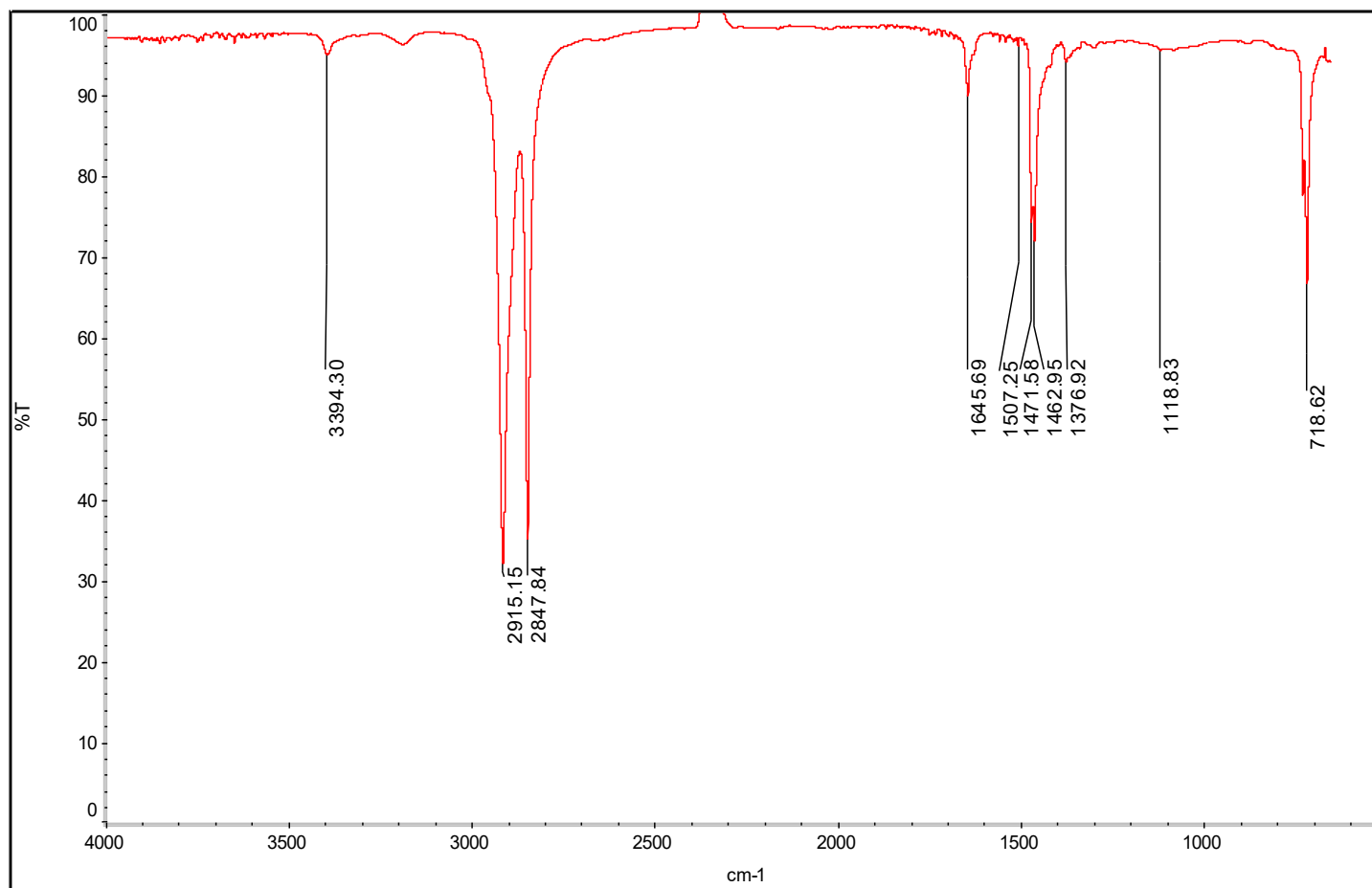


Figura A.8 Interpretación Cualitativa del Espectro Infrarrojo del COMP3%.

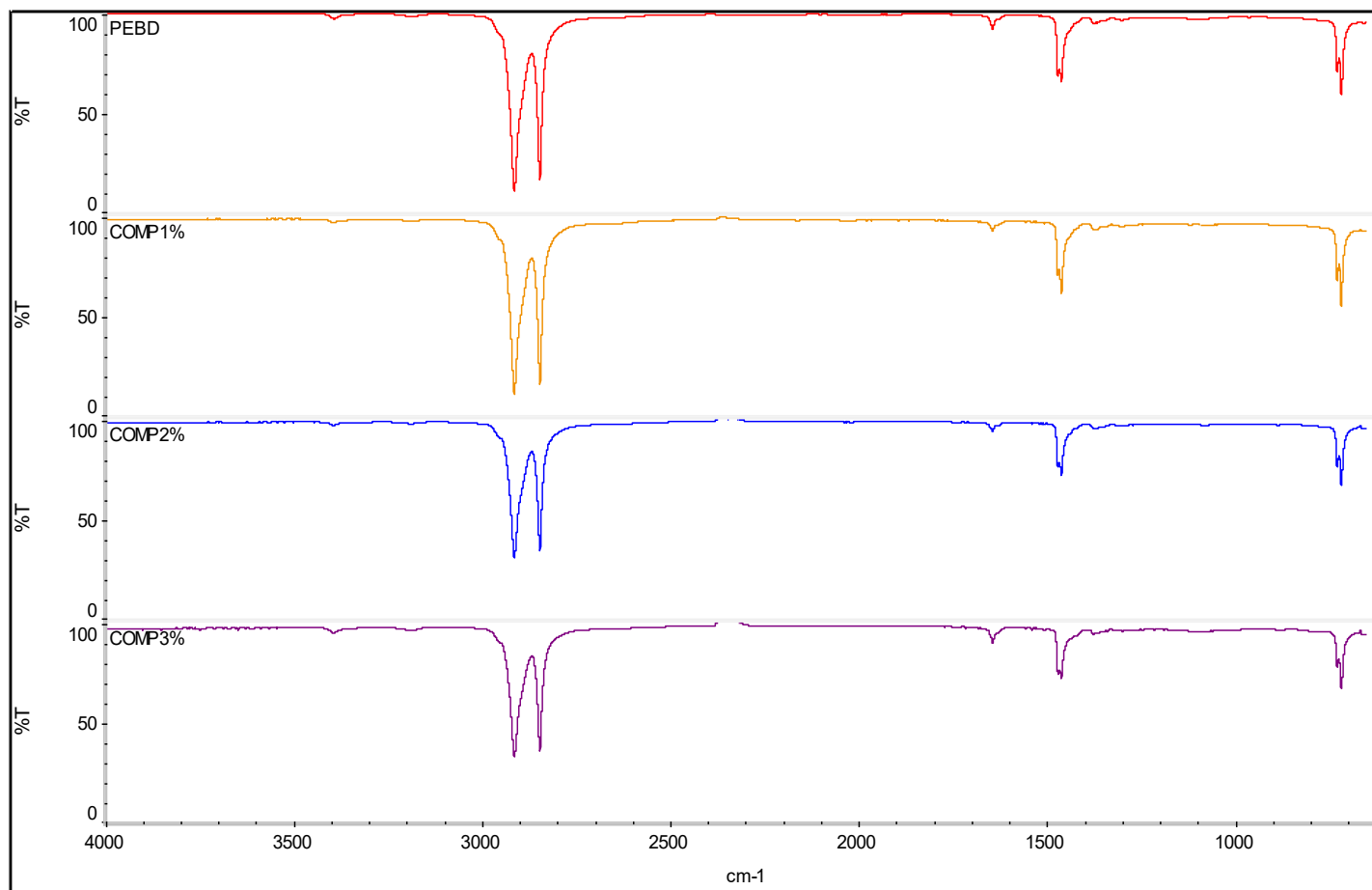
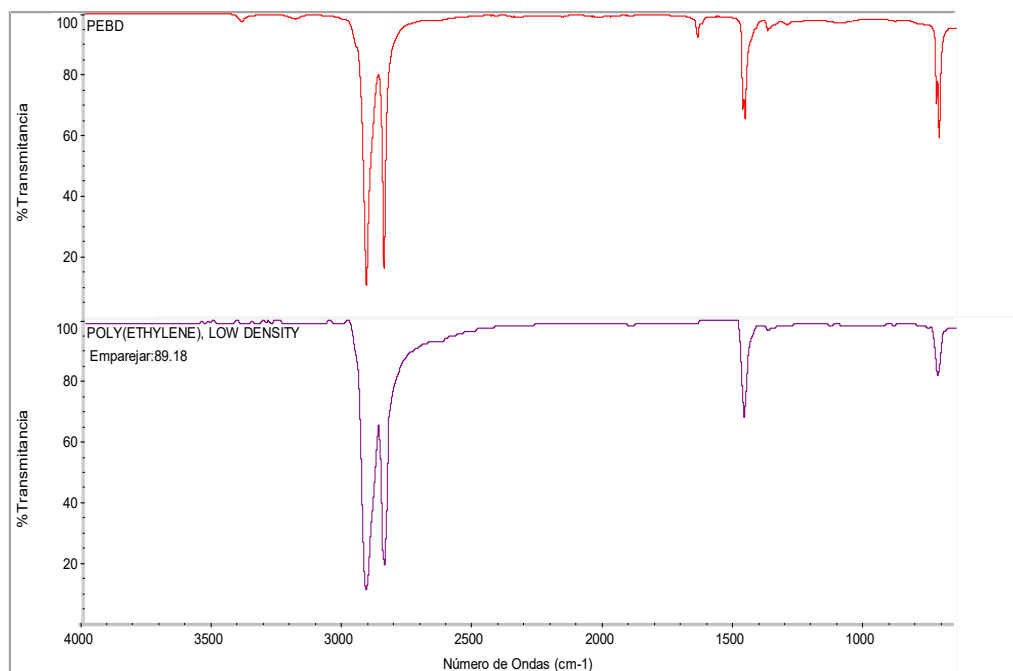


Figura A.9 Espectros Infrarrojos de comparación entre el PEBD y los biocompuestos.



Tiempo de recogida: Jue Oct 02 01:35:13

Número de barridos de la muestra: 16

Número de barridos del fondo: 16

Resolución: 4.000

Ganancia de la muestra: 2.0

Velocidad del espejo: 0.4747

Apertura: 80.00

Detector: DTGS KBr

Divisor de haz: KBr

Fuente: IR

Espectrom: PEBD

Región: 3495.00-455.00

Tipo de búsqueda: Correlación

Hit List:

Índice	Simili	Nombre del compuesto	Biblioteca
95	89.18	POLY(ETHYLENE), LOW DENSITY	Aldrich Condensed Phase Sample Library
1	83.95	TRIACONTANE, 99%	Aldrich Condensed Phase Sample Library
32	77.52	POLY(ETHYLENE:PROPYLENE:DIENE)	Hummel Polymer Sample Library
7	67.26	POLY(ETHYLENE)	Hummel Polymer Sample Library
99	66.61	LEVORPHANOL HCL IN KBR	Georgia State Crime Lab Sample Library
1	58.85	Polyethylene Film	User Example Library
17	52.08	5A-ANDROSTANE	Sigma Biological Sample Library
39	50.81	POLY(ETHYLENE:PROPYLENE)	Hummel Polymer Sample Library
25	45.43	POLY(BUTADIENE) + NAPHTHENIC OIL	Hummel Polymer Sample Library
12	39.26	Nylon II (ATR Corrected)	User Example Library

Figura A.10 Análisis de correlación entre el espectro experimental del PEBD vs el espectro de "Aldrich Condensed Phase Sample Library".

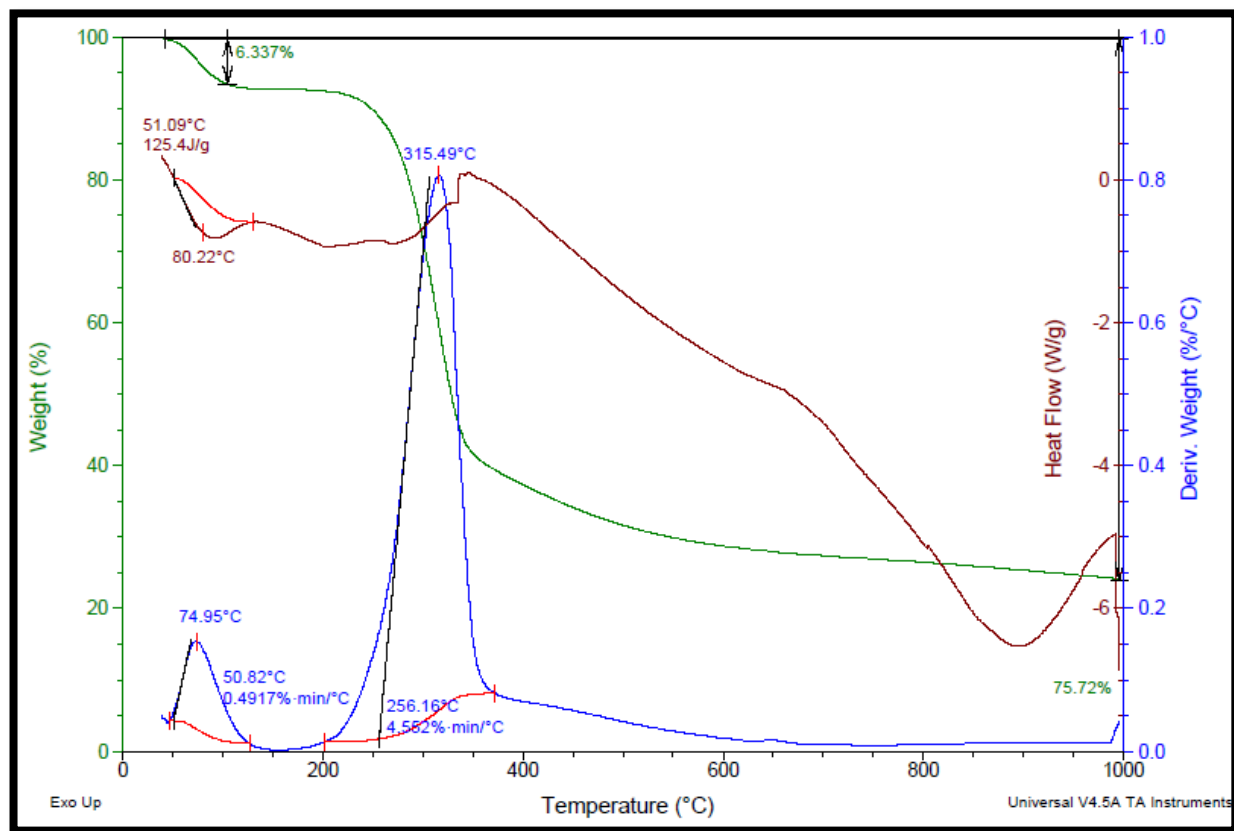


Figura A.11 Análisis TGA-DSC de la Fibra Pura.

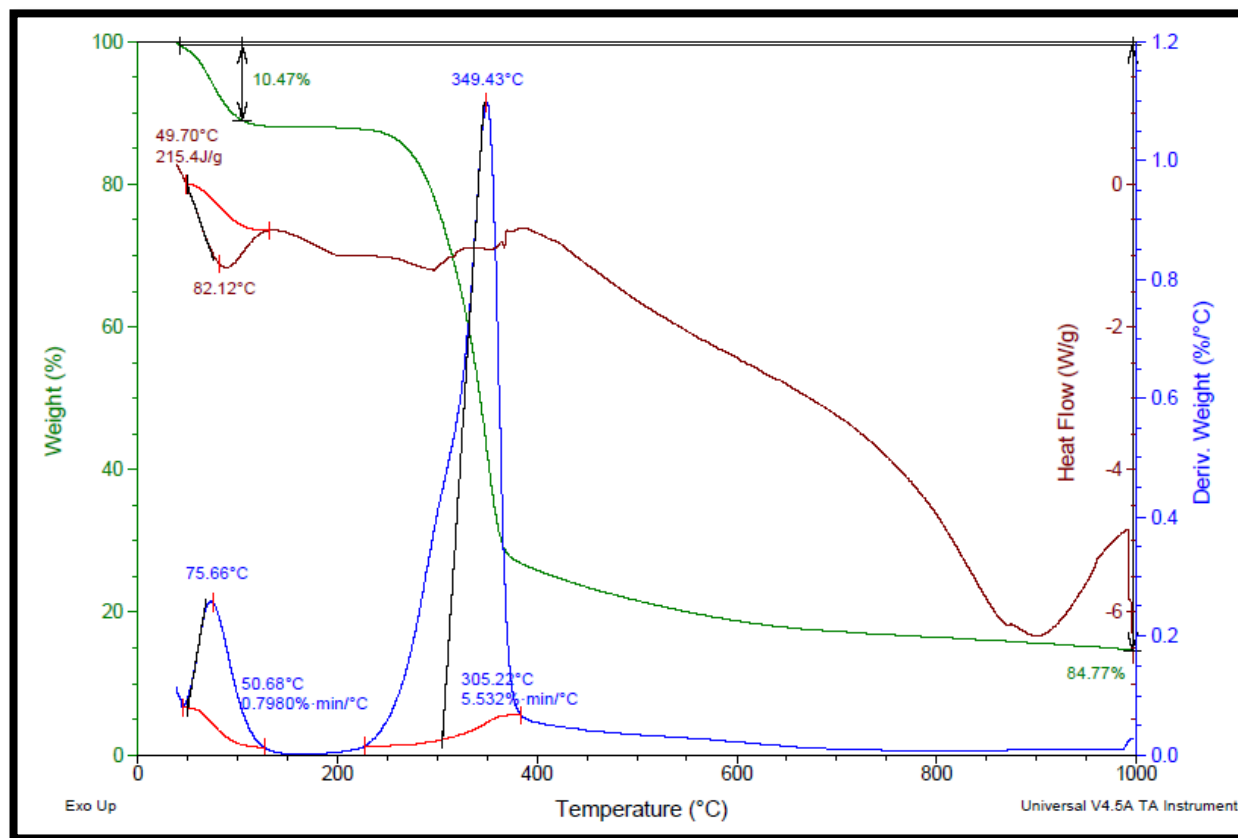


Figura A.12 Análisis TGA-DSC de la Fibra Hervida H₂O.

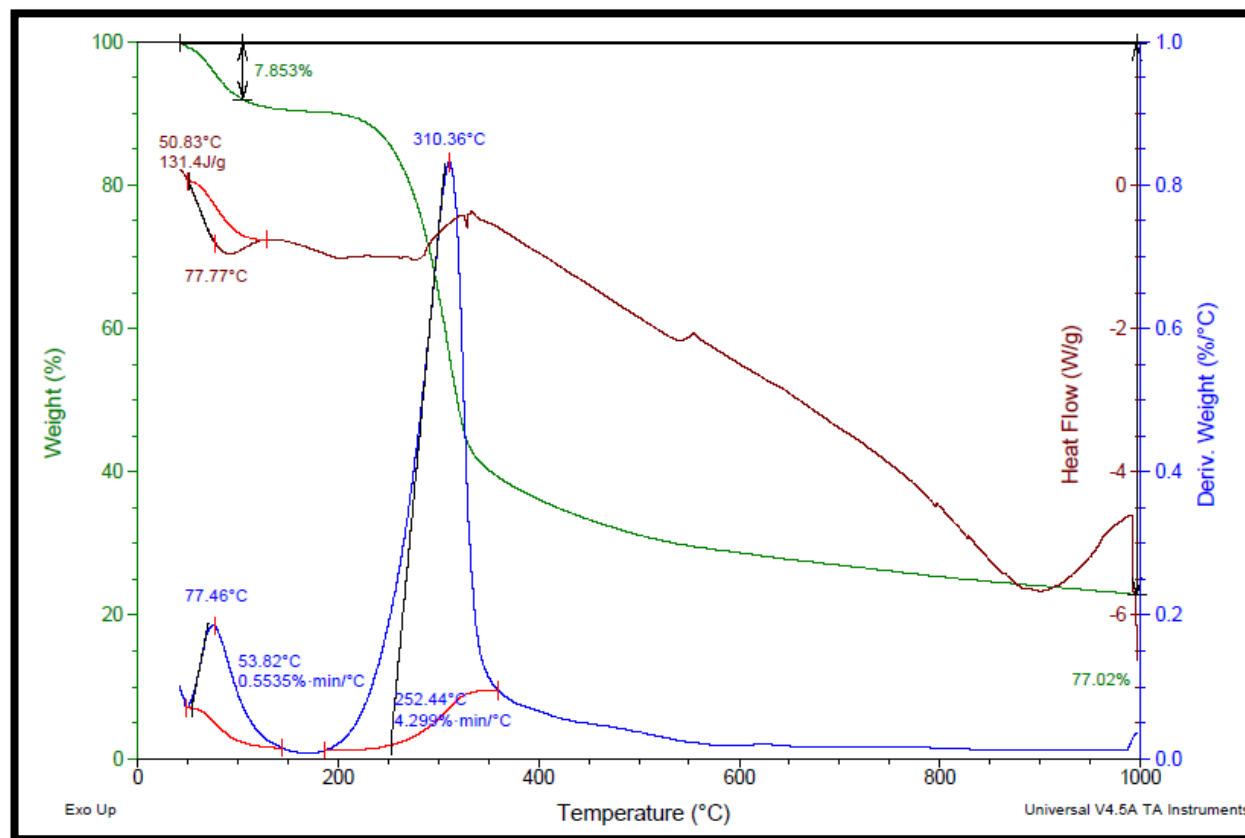


Figura A.13 Análisis TGA-DSC de la Fibra Tratada NaOH 2%.

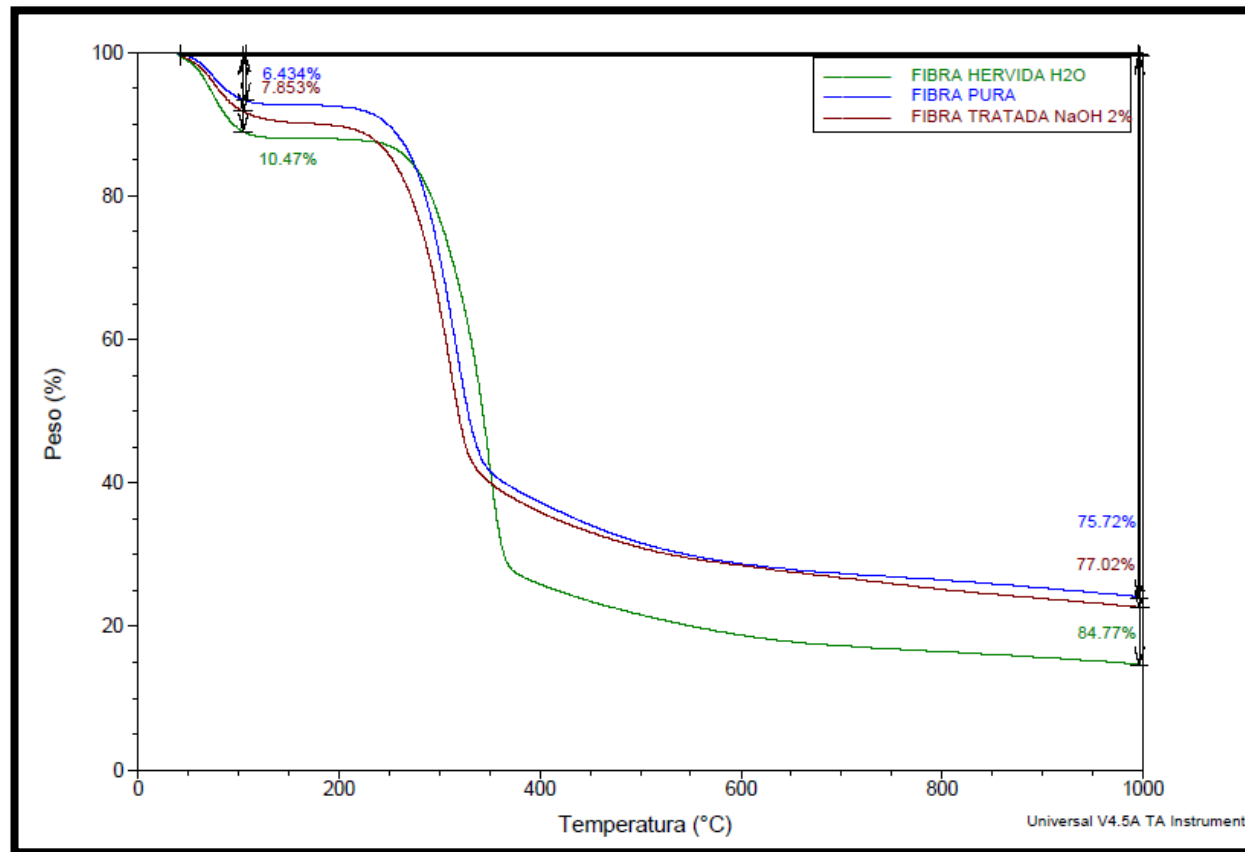


Figura A.14 Curva TG de las Fibras de CGA – Porcentaje de pérdida de peso con respecto a la temperatura.

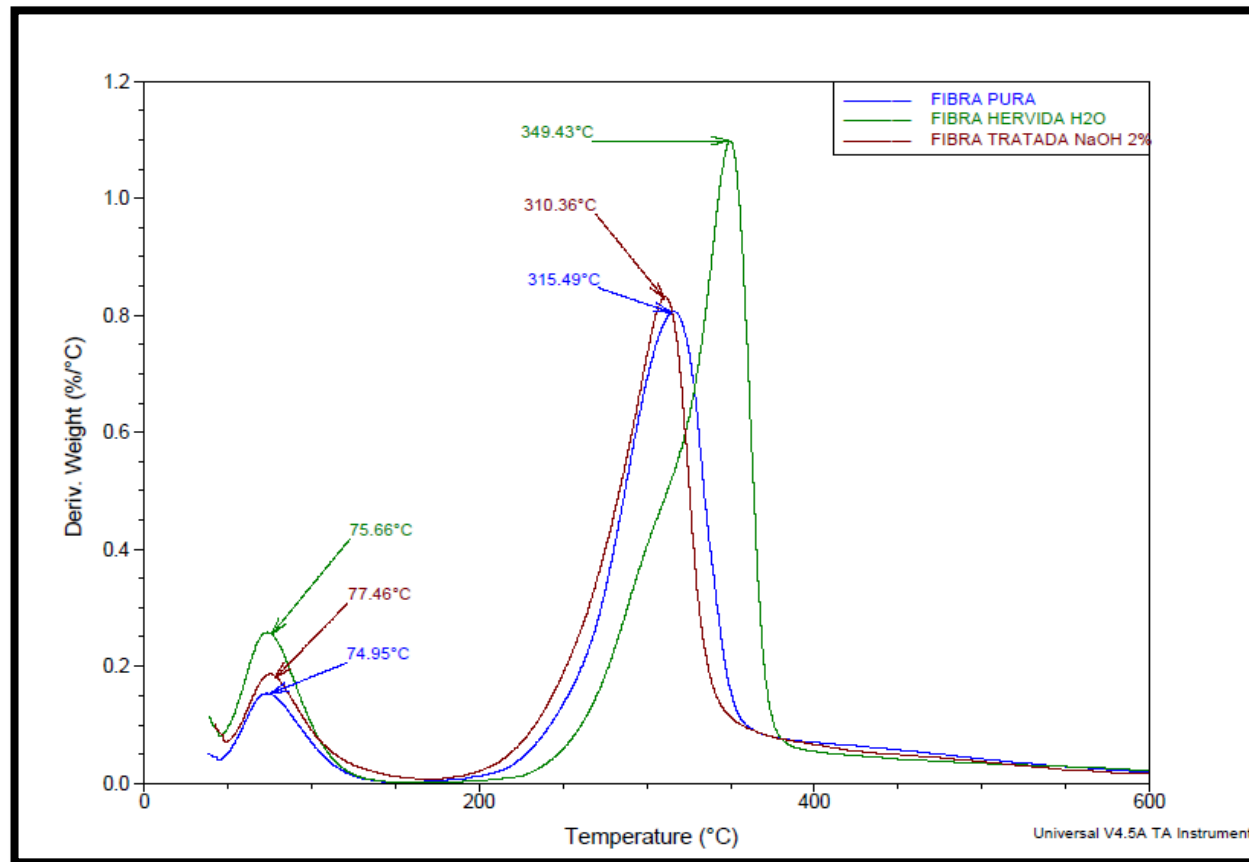


Figura A.15 Curva DTG de las Fibras de CGA – Porcentaje de pérdida de peso con respecto a la temperatura.

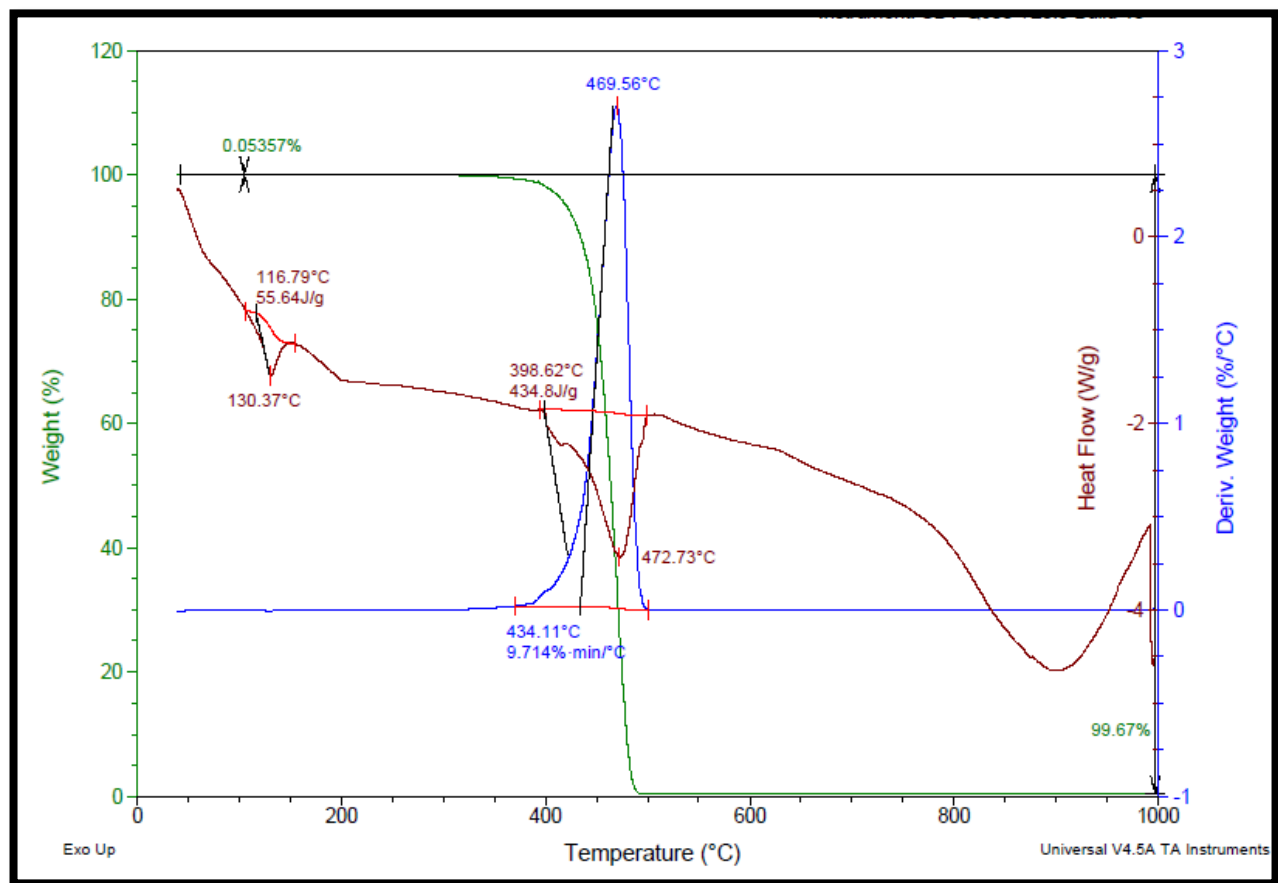


Figura A.16 Análisis TGA-DSC del PEBD.

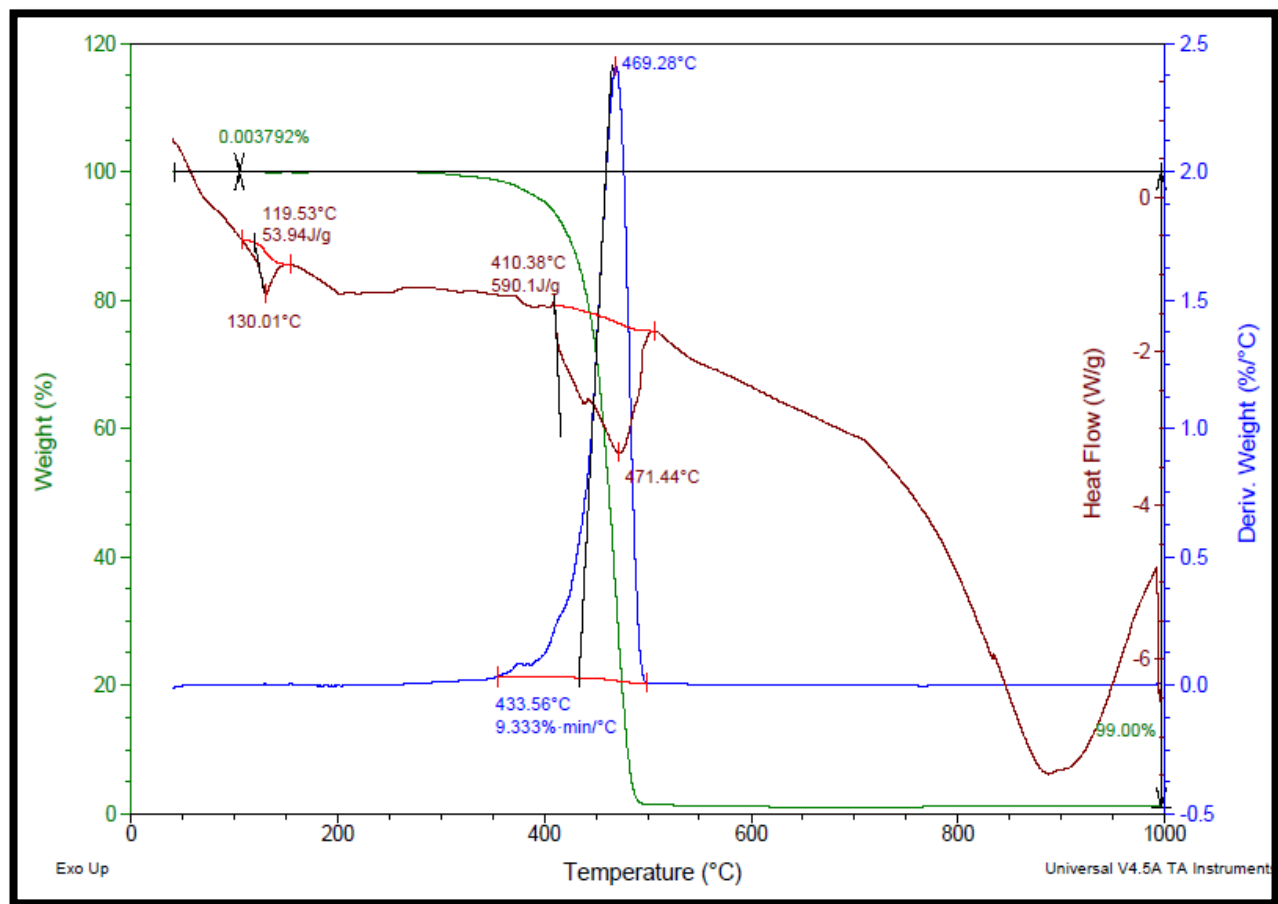


Figura A.17 Análisis TGA-DSC de COMP1%.

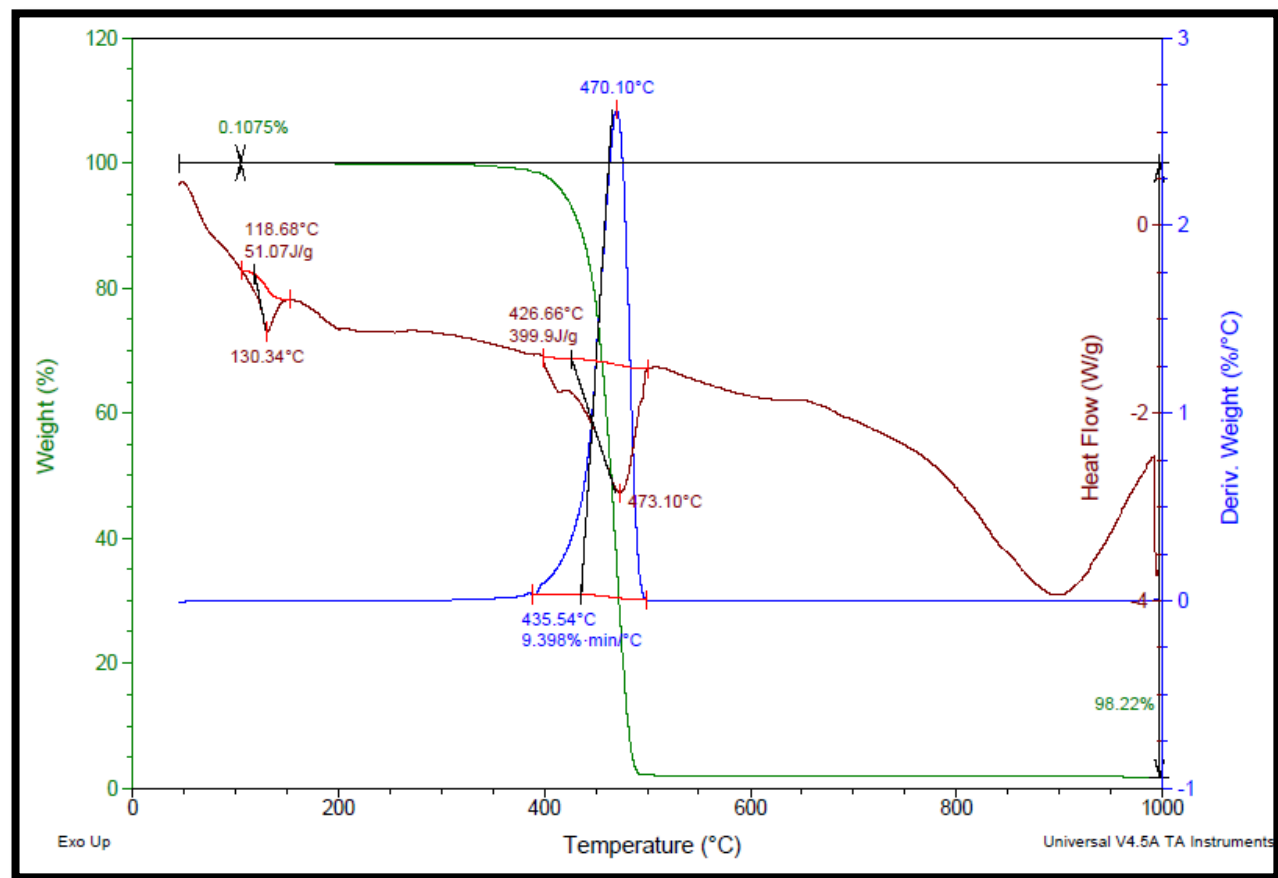


Figura A.18 Análisis TGA-DSC de COMP2%.

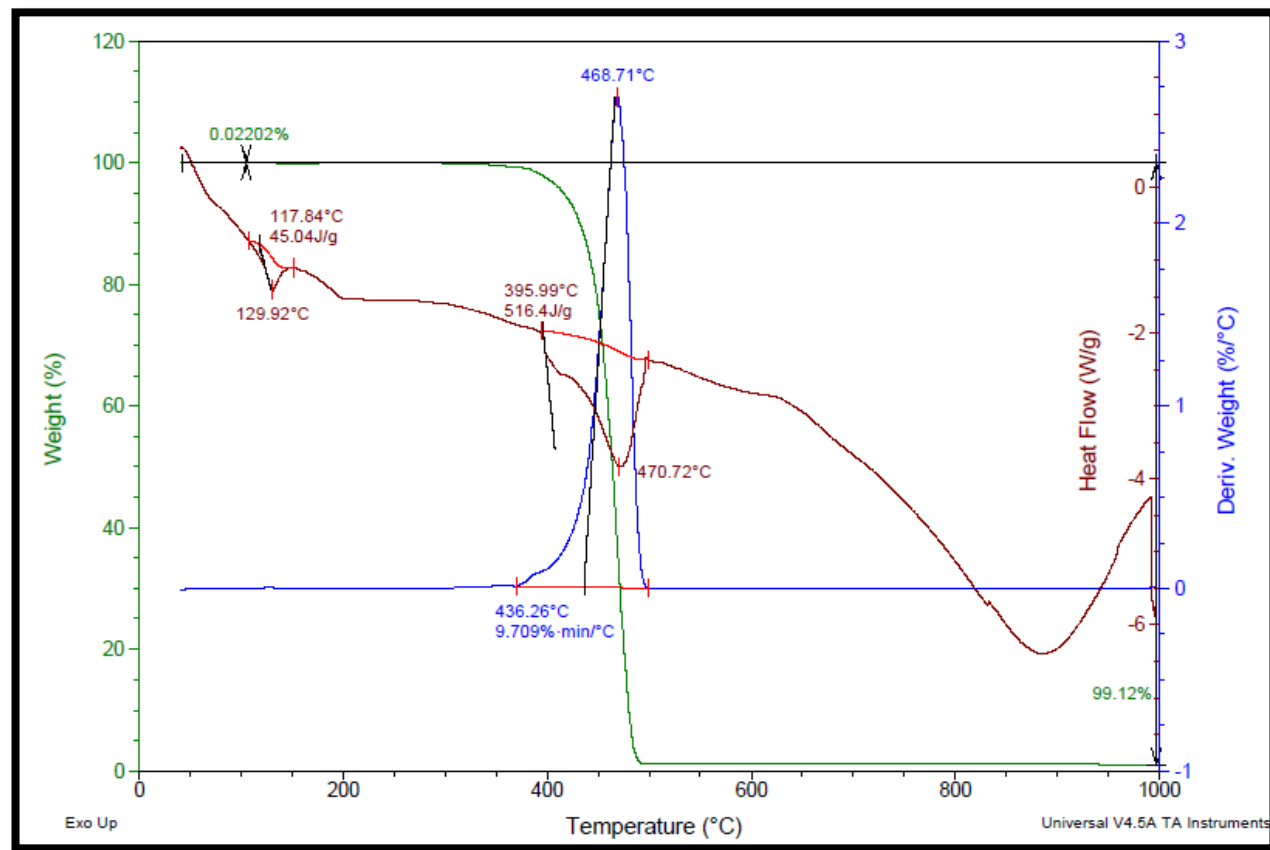


Figura A.19 Análisis TGA-DSC de COMP3%.

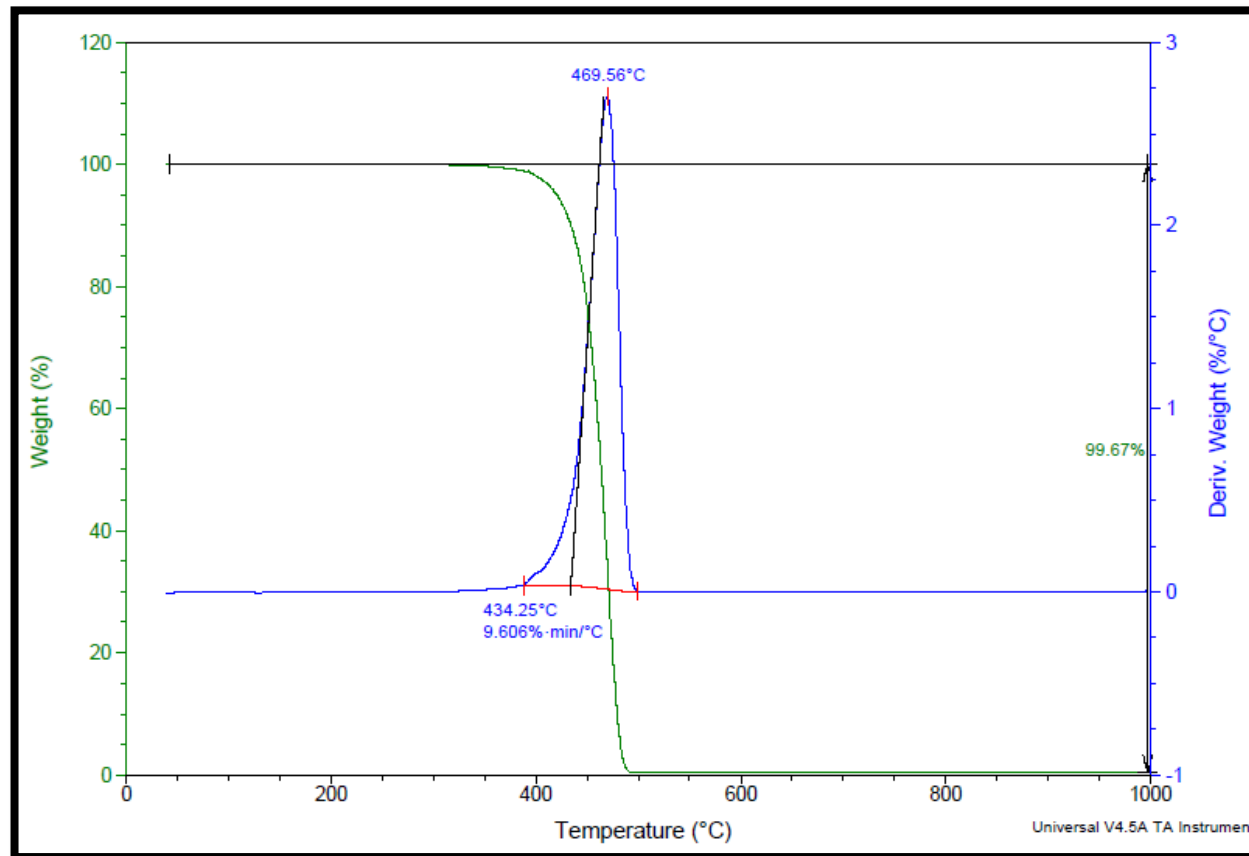


Figura A.20 Análisis Termo-gravimétrico del PEBD.

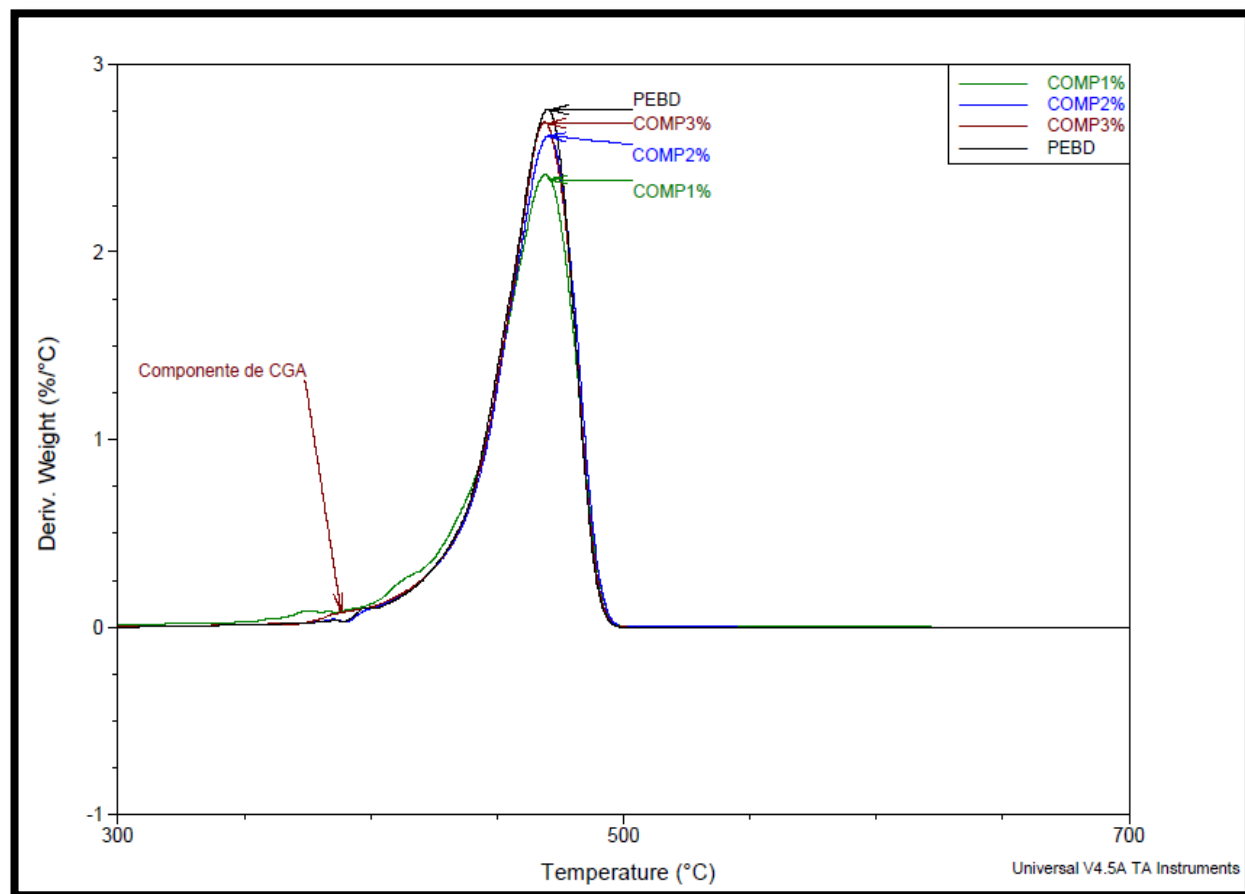


Figura A.21 TGA comparativo entre el PEBD y los biocompuestos.

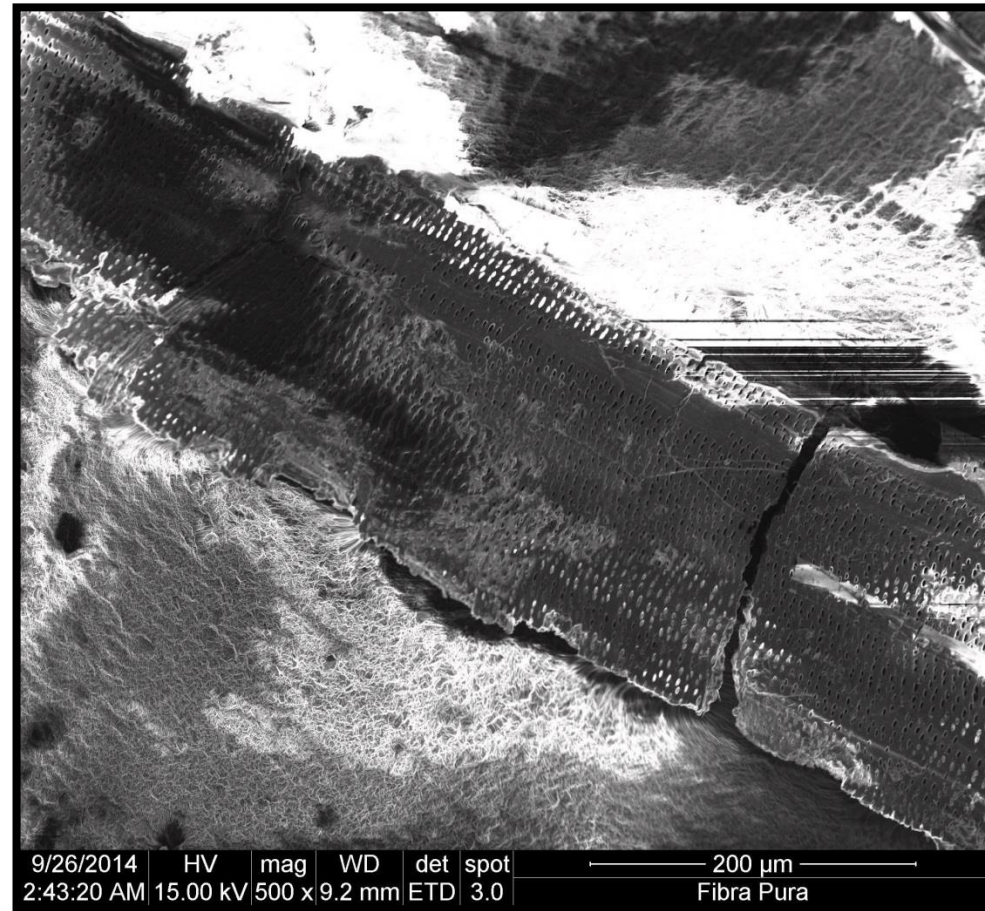


Figura A.22 SEM Fotomicrografía Fibra Pura magnificada a 500X.

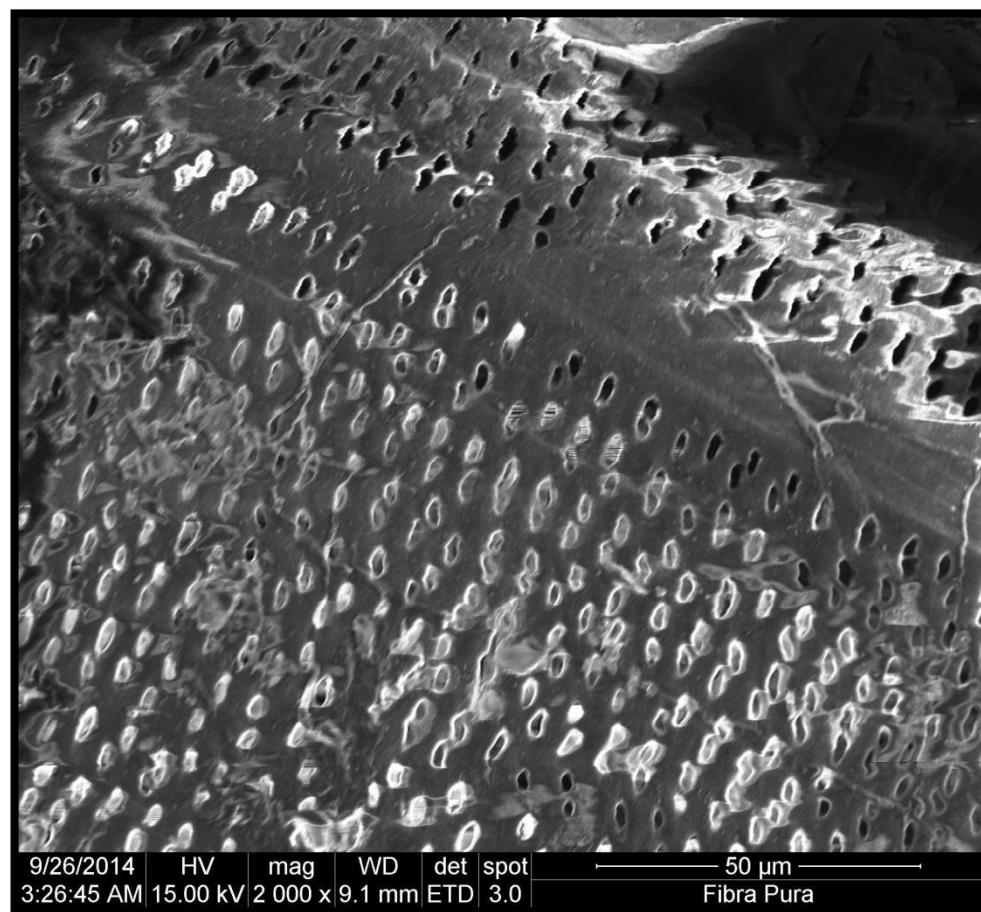


Figura A.23 SEM Fotomicrografia Fibra Pura magnificada a 2000X.

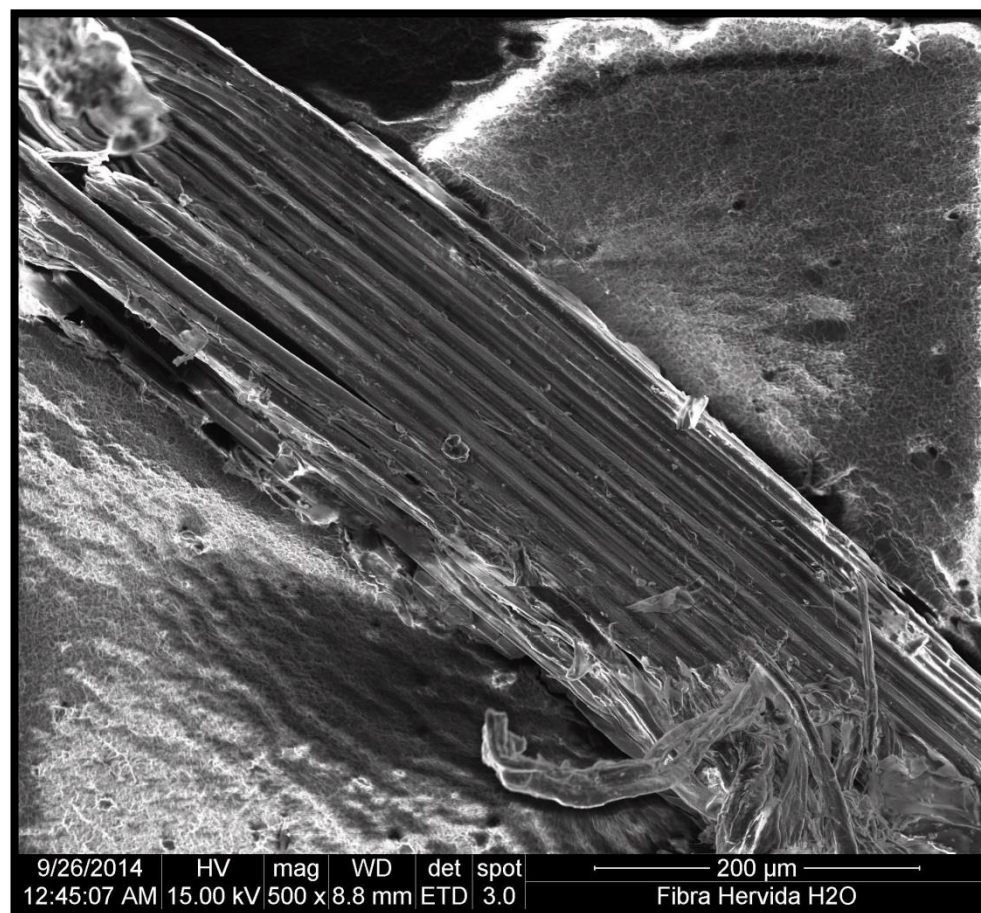


Figura A.24 SEM Fotomicrografía Fibra Hervida magnificada a 500X.

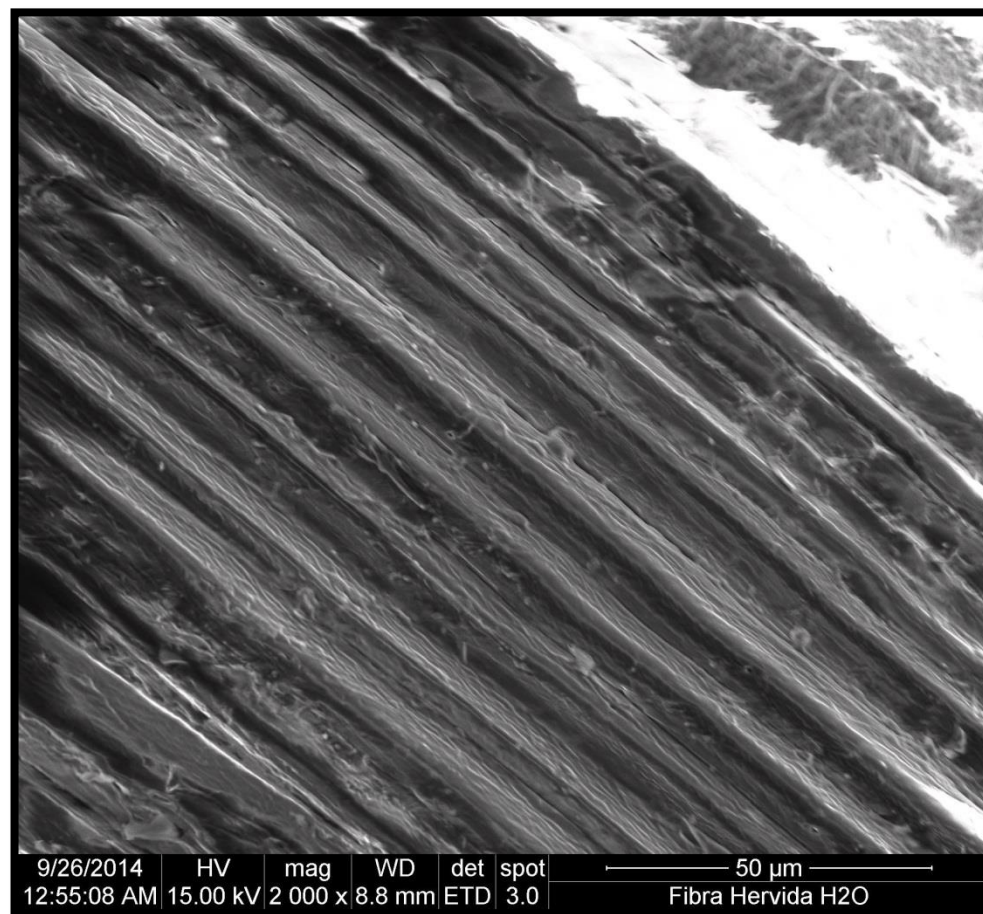


Figura A.25 SEM Fotomicrografía Fibra Pura magnificada a 2000X.

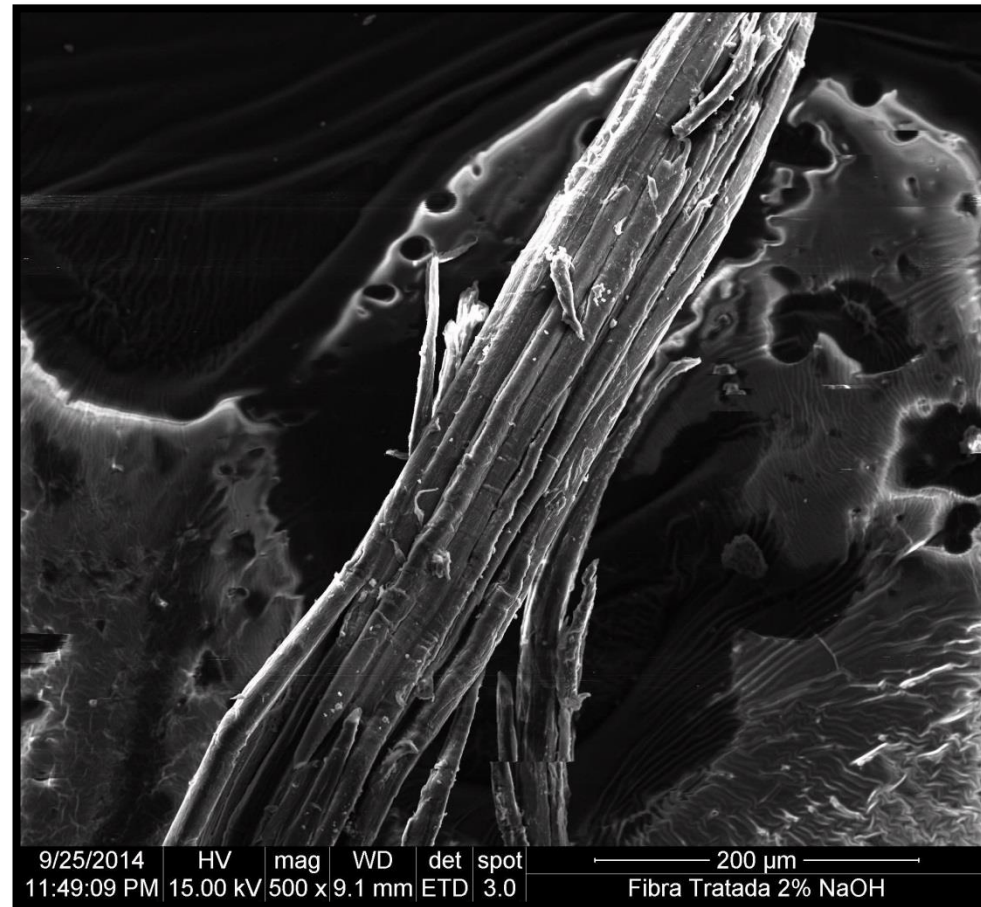


Figura A.26 SEM Fotomicrografia Fibra Tratada NaOH 2% magnificada a 500X.

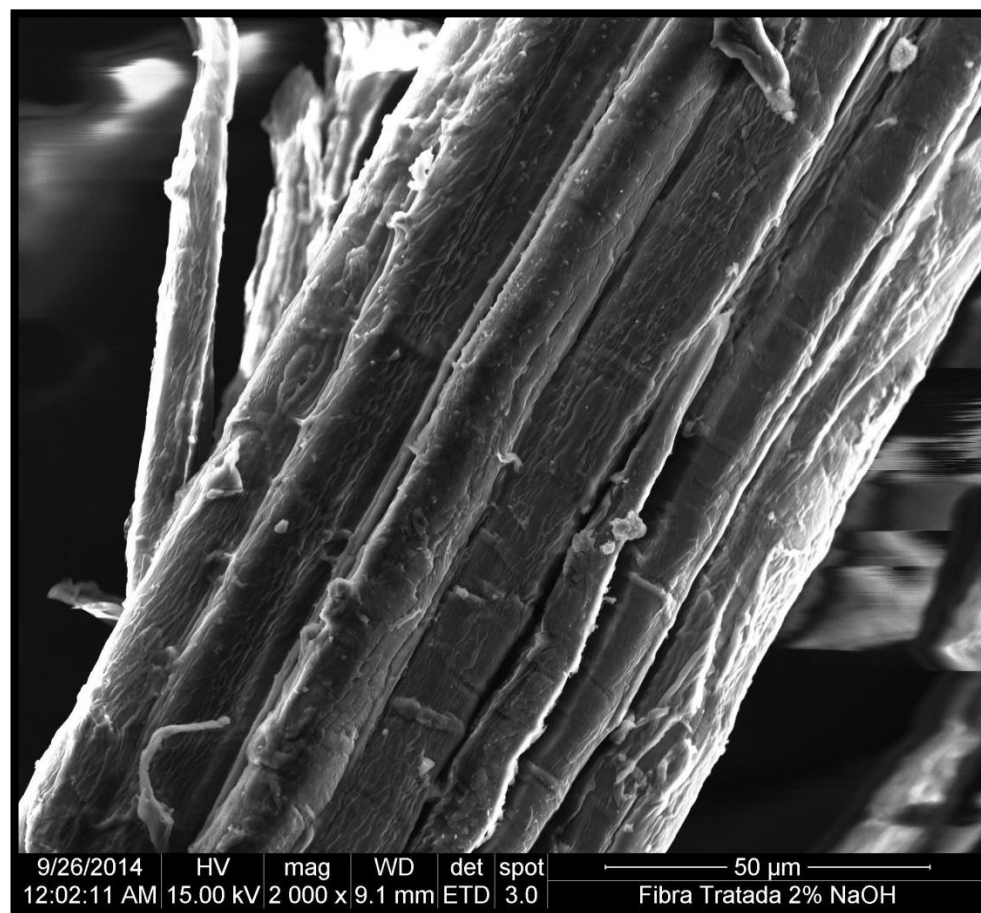


Figura A.27 SEM Fotomicrografía Fibra Tratada NaOH 2% magnificada a 2000X.



Figura A.28 Fotomicrografía Óptica Morfología externa del PEBD.

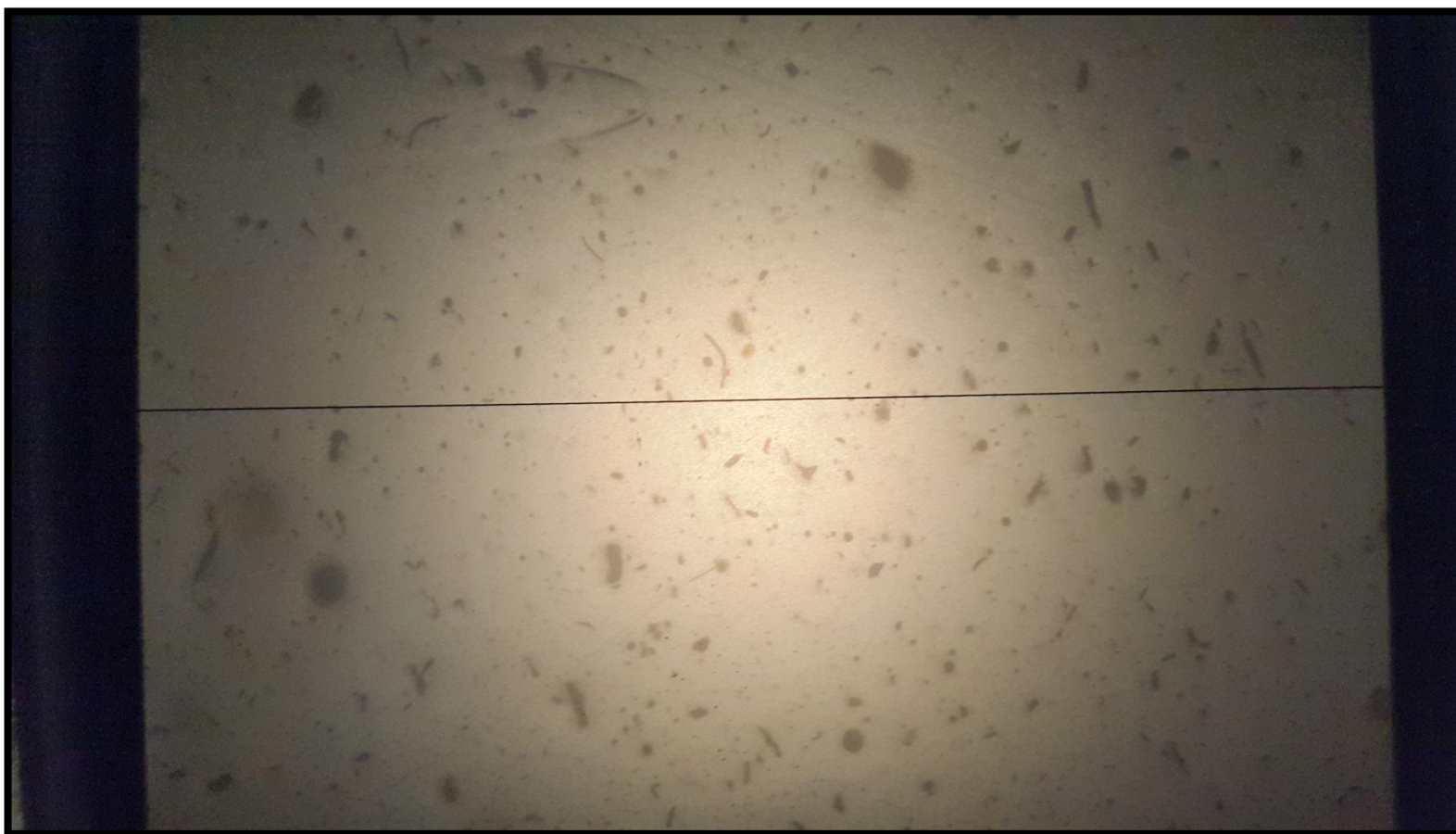


Figura A.29 Fotomicrografía Óptica Morfología externa del COMP1%.

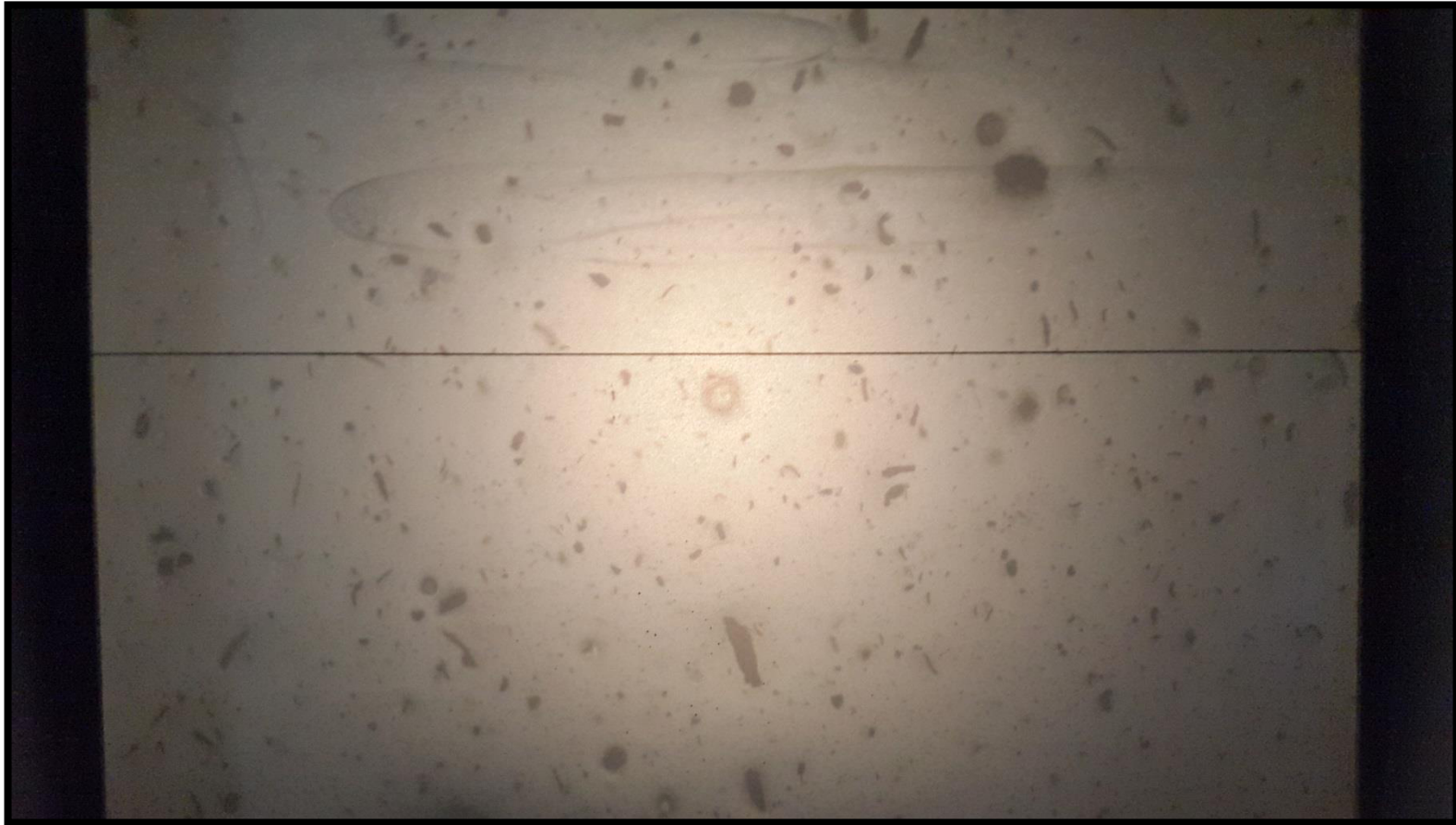


Figura A.30 Fotomicrografía Óptica Morfología externa del COMP2%.



Figura A.31 Fotomicrografía Óptica Morfología externa del COMP3%.

Anexo B.1 Ficha técnica del PEBD empleado en este estudio.

RESINA	CODIGO	COMPANIA	
Polietileno de Baja Densidad (PEBD)	PX 20020 P	PEMEX Petroquímica	
DESCRIPCIÓN			
Homopolímero con aditivos antioxidantes, deslizantes, antiestáticos y antibloqueo. El producto ofrece un magnífico balance en propiedades ópticas y mecánicas, que permiten dar estabilidad a la resina, logrando una combinación de baja nebulosidad y excelente brillo; además de obtener alta resistencia mecánica y estupenda procesabilidad, impermeable al agua y relativamente poco permeable al vapor de agua y gases. Presentación: Saco de 25 kg; pellets			
APLICACIONES			
• Laminación para productos pesados • Película tubular, plana y termo-encogible • Tubería Conduit • Tapas para botella • Recubrimiento para alambre y cable • Bolsas impresas para pañales y toallas sanitarias desechables			
ESPECIFICACIONES			
Parámetro	Unidad	Valor	Método de prueba
Índice de fluidez	g/10 min	2.0	ASTM D – 1238
Densidad	g/cm ³	0.920	ASTM D – 1505
Resistencia máxima a la tensión	MPa	10.9	ASTM D – 638
Elongación máxima	%	635	ASTM D – 638
Resistencia al impacto (cal 50 um)	g	150	ASTM D – 1709
Resistencia al rasgado	Nw/mm	63.7	ASTM D – 1004
Claridad	Unidades	22	Alkathene 57
Nebulosidad	%	4	ASTM D – 1003
Película	-	A	Alkathene 68
Contaminación	-	A	Alkathene 48
Color	-	A	Alkathene 48
Corte	-	A	Alkathene 48
Antioxidante	-	Cualitativo	Contiene
Antibloqueo	-	Cualitativo	Contiene
Deslizante	-	Cualitativo	Contiene
Condiciones			
Temperatura: 160 – 190 °C		Dado: 160 – 190 °C	
Relación de soplado: 1.5 a 3 veces el diámetro del dado			

Anexo B.2 Determinación del contenido de Humedad.

De acuerdo a la norma T412 om-11 se determinó el contenido de humedad de las fibras de CGA (muestra pulverizada). El procedimiento fue el siguiente:

- Medir un peso inicial (M_i) de la muestra.
- Colocar la muestra dentro de una estufa a 105°C por un período de 3 horas.
- Colocar la muestra dentro de un desecador hasta que enfríe.
- Determinar el peso final resultante (M_f)

El contenido de humedad se lo obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Porcentaje de Humedad} = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100$$

M_i : Masa inicial

M_f : Masa final

Anexo B.3 Determinación del contenido de AG&R.

Según la norma TAPPI T204 cm-97, para poder realizar este análisis es importante elegir el solvente y la capacidad para extraer los componentes como grasas, ceras, aceites, resinas, entre otros. En este estudio se eligió a la acetona (GR) como solvente.

Preparación de la muestra:

- Secar la muestra (4 g) en una estufa por 3 horas a 105°C para quitar rastros de humedad.
- Determinar la masa inicial (Mi).

Preparación del Sistema Soxhlet:

- Armar el sistema teniendo en cuenta las medidas de seguridad de laboratorio. Añadir el solvente en el matraz de bola, asimismo agregar la muestra seca dentro del dedal de celulosa.
- Ajustar todos los componentes del sistema para poner en marcha el proceso.
- Mantener en reflujo constante a temperatura de ebullición del solvente hasta completar al menos 24 ciclos de extracción (Para recuperar el solvente se deja en calentamiento y se apaga el sistema antes del completar otro ciclo. Al final debe quedar un contenido remanente de 2 ml aproximadamente).
- Secar las fibras en una estufa a 105°C por 3 horas y luego determinar la masa final (Mf).

Mediante la siguiente ecuación se determinó el contenido de AG&R:

$$\text{Porcentaje de AG\&R} = \frac{(Mi - Mf)}{Mi} \times 100$$

Anexo B.4 Determinación del contenido de Celulosa.

En conformidad con la norma T17 m-55 se determinó el contenido de celulosa. Para esto se siguió el procedimiento que se detalla a continuación:

- Pesar 2 g de muestra seca y libre de AG&R (M_i).
- Colocar la muestra en un matraz Erlenmeyer y agregarle 50 ml de NaClO al 10%. Agitar y dejar en reposo por 8 horas a temperatura ambiente.
- Trasvasar el contenido al embudo Büchner del sistema de filtración al vacío y lavar con 50 ml de agua, 50 ml de dióxido de azufre, 50 ml de agua destilada y 50 ml de sulfito de sodio al 2% (seguir este orden).
- Transferir la muestra filtrada a un vaso de precipitación con 115 ml de sulfito de sodio al 2% para eliminar cualquier sobrante.
- Filtrar la muestra al vacío con 250 ml de agua caliente.
- Secar la muestra en una estufa por 3 horas a 105°C.
- Pesar la masa final (M_f) y reemplazar los datos en la siguiente ecuación para determinar el contenido de celulosa:

$$\text{Porcentaje de Celulosa} = \frac{M_f}{M_i} \times 100$$

Anexo B.5 Determinación del contenido de Lignina.

En base a la norma T222 om-02 se determinó la cantidad de Lignina presente en las fibras de CGA.

Para ello se siguió este procedimiento:

- Pesar 1 g de fibra seca y sin contenido de AG&R (Mi).
- Añadir la muestra en un matraz Erlenmeyer de 125 ml y agregar 15 ml de H₂SO₄ al 72% y mantener agitación continua por 2 horas.
- Colocar la muestra en un matraz balón de 1000 ml y agregar 560 ml de agua destilada. Poner el sistema a reflujo durante un periodo de 4 horas.
- Dejar enfriar y luego filtrar la muestra al vacío. Adicionalmente lavar la muestra con 500 ml de agua caliente y después filtrar nuevamente.
- Secar la muestra en una estufa a una temperatura de 105°C por 3 horas. Determinar la masa final (Mf).

La determinación del contenido de lignina es a través de la siguiente ecuación:

$$\text{Porcentaje de Lignina} = \frac{Mf}{Mi} \times 100$$

BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. C. Goldstein, M. Rosenberg, and L. Cheng, "Increased oceanic microplastic debris enhances oviposition in an endemic pelagic insect," *Biology Letters Royal Society*, 2012. [Online]. Available: <http://rsbl.royalsocietypublishing.org/content/early/2012/04/26/rsbl.2012.0298.full.pdf+html>.
- [2] United Nations, "Green economy in the context of sustainable development and poverty eradicationRio," *20+ United Nations Conference on Sustainable Development*, 2011. [Online]. Available: <http://www.uncsd2012.org/objectiveandthemes.html>.
- [3] H. P. S. Abdul Khalil, I. U. H. Bhat, M. Jawaid, A. Zaidon, D. Hermawan, and Y. S. Hadi, "Bamboo fibre reinforced biocomposites: A review," *Mater. Des.*, vol. 42, pp. 353–368, Dec. 2012.
- [4] ASEPLAS, "Asociación Ecuatoriana de Plásticos," 2012. [Online]. Available: <http://www.plastico.com/boletines/>. [Accessed: 18-Mar-2013].
- [5] B. K. Deka and T. K. Maji, "Effect of coupling agent and nanoclay on properties of HDPE , LDPE , PP , PVC blend and Phargamites karka nanocomposite," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 70, no. 12, pp. 1755–1761, 2010.
- [6] Instituto Nacional De Estadística y Censos, "Más de 8 de cada 10 hogares ecuatorianos no clasifica la basura." [Online]. Available: http://www.inec.gob.ec/inec/index.php?option=com_content&view=article&id=4:mas-de-8-de-cada-10-hogares-ecuatorianos-no-clasifica-la-basura&catid=68:boletines&Itemid=51&lang=es. [Accessed: 07-May-2013].
- [7] F. Von Buchwald, "Relleno sanitario 'Las Iguanas,'" *Consortio I.L.M.*, 1997. [Online]. Available: <http://www.bvsde.paho.org/cursosm/e/fulltext/iguanas.pdf>. [Accessed: 18-Mar-2013].
- [8] C. Puerto Limpio, "Recolección de Basura," 2012. [Online]. Available: <http://www.puertolimpio.com/info/recoleccion>. [Accessed: 15-Jul-2014].

- [9] SENPLADES, "Plan Nacional para el Buen Vivir: Análisis Ambiental del País," 2013. [Online]. Available: <http://plan.senplades.gob.ec/diagnostico4>. [Accessed: 10-Jun-2013].
- [10] K. G. Satyanarayana, G. G. C. Arizaga, and F. Wypych, "Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, no. 9, pp. 982–1021, Sep. 2009.
- [11] I. Instituto de Estadísticas y Censos, "Conocimiento prácticas ambientales." [Online]. Available: <http://www.ecuadorencifras.com/cifras-inec/practAmbientales.html#>. [Accessed: 08-May-2013].
- [12] A. Ecológica, "Mapas Nacionales." [Online]. Available: <http://mapas.accionecologica.org/mapas/NACIONALES/>. [Accessed: 01-Aug-2009].
- [13] H. Liu, Q. Wu, G. Han, F. Yao, Y. Kojima, and S. Suzuki, "Compatibilizing and toughening bamboo flour-filled HDPE composites: Mechanical properties and morphologies," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 39, no. 12, pp. 1891–1900, Dec. 2008.
- [14] L. A. Sánchez, M. E. Rodríguez, and A. Del Real, "Caracterización Morfológica De Culmos De Guadua Angustifolia Kunth Por Medio De Microscopia Electrónica De Barrido," in *X Congreso Nacional de Microscopía*, 2010, p. 4.
- [15] J. L. White and K.-J. Kim, *Thermoplastic and Rubber Compounds - Technology and Physical Chemistry*. Hanser Publishers, 2008.
- [16] J. Daintith, *Dictionary of Chemistry*, 6th Editio. Oxford University Press, 2008.
- [17] S. H. Goodman, "History Page," in *Handbook of Thermoset Plastics (2nd Edition)*, William Andrew Publishing/Noyes, 1998.
- [18] B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, and J. E. Lemons, *Biomaterials Science - An Introduction to Materials in Medicine (2nd Edition)*. Elsevier, 2004.
- [19] M. F. Ashby and D. R. H. Jones, *Engineering Materials 2 - An Introduction to Microstructures and Processing*, 4th Editio. Elsevier, 2013.

- [20] T. Osswald and J. P. Hernández-Ortiz, "Polymer Materials Science," in *Polymer Processing - Modeling and Simulation*, Hanser Publishers, 2006.
- [21] J. R. Davis, "Corrosion - Understanding the Basics," 10-Mar-2000. [Online]. Available: https://app.knovel.com/web/view/swf/show.v/rcid:kpCUB00002/cid:kt00C5UYU1/viewerType:pdf/root_slug:corrosion-understanding?cid=kt00C5UYU1&page=54&q=polymer&b-q=polymer&b-subscription=TRUE&b-off-set=10&b-rows=10&b-facet-selected=item_type_nospace:tsection&b-group-by=true&b-search-type=tech-reference. [Accessed: 30-Sep-2014].
- [22] "History of the Plastics Industry and Future Trends Page," in *ANTEC 2005 Plastics: Annual Technical Conference, Volume 3: Special Areas*, Society of Plastics Engineers, 2005.
- [23] W. H. Carothers, "An Introduction to the General Theory of Condensation Polymers," *J. of Am. Chem. Soc.*, vol. 51, pp. 2548–2559, 1929.
- [24] C. A. Harper, "Thermoplastics," *Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites, Fourth Edition*. McGraw Hill Professional, Access Engineering, 2002.
- [25] F. P. Laboratory, "Wood Handbook - Wood as an Engineering Material," 02-Nov-2001. [Online]. Available: https://app.knovel.com/web/view/swf/show.v/rcid:kpWHWEM00F/cid:kt0052LWB2/viewerType:pdf/root_slug:wood-handbook-wood-an?cid=kt0052LWB2&page=1&b-q=cellulose content&b-subscription=TRUE&b-off-set=10&b-rows=10&b-group-by=true&q=cellulose content. [Accessed: 15-Oct-2014].
- [26] M. M. Kabir, H. Wang, K. T. Lau, and F. Cardona, "Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview," *Compos. Part B Eng.*, vol. 43, no. 7, pp. 2883–2892, Oct. 2012.
- [27] N. Flores, "EFECTOS DEL TRATAMIENTO QUÍMICO EN LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS DE LAS FIBRAS DE LA MUSA PARADISIACA L PARA REFUERZO EN COMPOSITES," Escuela Superior Politécnica del Litoral, 2011.

- [28] R. Mezaki and G.-H. Ma, *Rate Equations of Polymerization Reactions*. ChemTec Publishing, 1997.
- [29] J. Avery, "Plastics Processing: A Changing Environment Page," in *ANTEC 2004 Plastics: Annual Technical Conference, Volume 3: Special Areas*, 2004, pp. 3619–3623.
- [30] F. Pardos, "Plastics in the Twenties Page," in *ANTEC 2004 Plastics: Annual Technical Conference, Volume 3: Special Areas*, 2004, pp. 3638–3641.
- [31] Primera Revista Técnica Uruguay del Mundo del Plástico y del Embalaje, "Mercado de Plásticos," *Costa Nogal Editorial*, 2003.
[Online]. Available:
<http://www.ingenieriaplastica.com/Entrevistas/Archivo/Xavier.html>.
[Accessed: 03-Nov-2014].
- [32] E. Comercio, "600 empresas de la industria del plástico están en vilo por el tributo." [Online]. Available:
<http://www.elcomercio.com/actualidad/negocios/600-empresas-de-industria-del.html>. [Accessed: 01-Nov-2014].
- [33] H. Jácome and M. Sáenz, "Boletín mensual de análisis sectorial de MIPYMES: Elaboración de Artículos Plásticos," *FLACSO ECUADOR*.
[Online]. Available: <https://www.flacso.edu.ec/portal/paginas/boletin-de-analisis-sectorial-y-de-mipymes.41>. [Accessed: 31-Oct-2014].
- [34] Blogalaxia, "EL 60 por ciento de la industria del plástico está en Guayaquil." [Online]. Available: <http://ecuador-agriculturaindustria.blogspot.com/2013/03/el-60-por-ciento-de-la-industria.html>. [Accessed: 03-Nov-2014].
- [35] H. Jácome and K. King, "Estudios industriales de la micro, pequeña y mediana empresa," *MIPRO ECUADOR*, 2013. [Online]. Available:
http://www.industrias.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2013/08/ESTUDIOS_INDUSTRIALES_MIPYMES.pdf. [Accessed: 31-Oct-2014].
- [36] P. ECUADOR, "Sector Plásticos." [Online]. Available:
<http://www.proecuador.gob.ec/exportadores/sectores/plasticos/#>.
[Accessed: 30-Oct-2014].
- [37] B. C. del Ecuador, "Importaciones de Polietileno Baja Densidad-Consulta de Totales x Nandina País." [Online]. Available:

http://www.portal.bce.fin.ec/vto_bueno/comercio/consultaTotXNandinaPaisConGrafico.jsp. [Accessed: 18-Sep-2014].

- [38] N. Bystriakova, V. Kapos, and I. Lysenko, "Bamboo biodiversity
Bamboo biodiversity Africa , Madagascar and the Americas," 2004.
[Online]. Available: http://www.unep-wcmc.org/resources/publications/UNEP_WCMC_bio_series/19.htm.
- [39] C. I. Chiliza and J. P. Hernández, "Elaboración de Papel Artesanal de Caña Guadúa," Escuela Politécnica Nacional, 2009.
- [40] P. Guznay, "Guadua Angustifolia," *Palma Tropic S.A.*, 2004. [Online]. Available: http://www.4shared.com/office/7cBG17R7/guadua_angustifolia_-_por_guzn.htm?locale=es.
- [41] S. Nienhuys, C. Maldonado, and R. Estrada, *Bambú Caña Guadúa*. Quito: NORMA TÉCNICA ECUATORIANA, INEN, 2000, p. 31.
- [42] X. Londoño, G. C. Camayo, N. M. Riaño, and Y. López, "CARACTERIZACION ANATOMICA DEL CULMO DE Guadua angustifolia Kunth (Poaceae: Bambusoideae)," *Bamboo, Sci. Cult.*, vol. 16, no. c, 1994.
- [43] C. P. Association, "Composite wood Products: Green by Nature !," 2004. [Online]. Available: www.pbmdf.com.
- [44] I. J. Davies, "Applications of composite materials," *Curtin University of Technology*, 2005. [Online]. Available: <http://mech-eng.curtin.edu.au/davies/>.
- [45] S. Taj and M. A. Munawar, "NATURAL FIBER-REINFORCED POLYMER COMPOSITES," *Proc. Pakistan Acad. Sci.*, vol. 44, no. 2, pp. 129–144, 2007.
- [46] X. J. Ma, X. F. Yang, X. Zheng, L. Lin, L. H. Chen, L. L. Huang, and S. L. Cao, "Degradation and dissolution of hemicelluloses during bamboo hydrothermal pretreatment.," *Bioresour. Technol.*, vol. 161, pp. 215–20, Jun. 2014.
- [47] P. Alvira, M. Ballesteros, M. J. Negro, and E. Toma, "Pretreatment Technologies for Lignocellulose-to-Bioethanol Conversion," in *Biofuels-Alternative feedstocks and conversion processes*, Madrid, 2011, pp. 149–176.

- [48] Y. Yamashita, M. Shono, C. Sasaki, and Y. Nakamura, "Alkaline peroxide pretreatment for efficient enzymatic saccharification of bamboo," *Carbohydr. Polym.*, vol. 79, no. 4, pp. 914–920, Mar. 2010.
- [49] T. A. Note, I. V. Ramanuja, and S. Mwanundu, "Action research activities for Developing the bamboo value chain in the littoral of Ecuador," *Int. Netw. Bamboo Ratt.*, p. 13, 2008.
- [50] Proyecto Corpei, "Perfil de producto bambú-Exportadores e importadores de bambu," *CORPEI-CBI*, 2005. [Online]. Available: http://www.ecotec.edu.ec/documentacion%5Cinvestigaciones%5Cdoctores_y_directivos%5Carticulos/5506_TRECALDE_00118.pdf.
- [51] H. M. Cleuren and A. B. Henkemans, "Development of the bamboo sector in Ecuador: Harnessing the potential of *Guadua angustifolia*," *J. Bamboo Ratt.*, vol. 2, no. 2, pp. 179–188, 2003.
- [52] TRANSMARE COMPOUNDING, "BAMBOO REINFORCED COMPOUNDS GENERAL INFORMATION & PROCESSING GUIDELINES," *Bamboo Reinforced Compounds*, 2009. [Online]. Available: http://www.kunststoffe-compounds.de/attachments/File/Transmare/Processing_guidelines_for_TRANSMARE_bamboo_reinforced_polymers.pdf.
- [53] J. M. Cevallos García, "Estudio Comparativo De Las Propiedades Mecánicas y Reológicas De Compuestos De Polietileno De Alta Densidad Con Cascarilla De Arroz y Bagazo De Caña," Escuela Superior Politécnica del Litoral, 2008.
- [54] J. M. O. Scurlock, D. C. Dayton, and B. Hames, "Bamboo : an overlooked biomass resource ?," *Biomass and Bioenergy*, vol. 19, no. 2000, pp. 229–244, 2008.
- [55] Z. N. Azwa, B. F. Yousif, A. C. Manalo, and W. Karunasena, "A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres," *Mater. Des.*, vol. 47, pp. 424–442, May 2013.
- [56] J. I. Morán, V. a. Alvarez, V. P. Cyras, and A. Vázquez, "Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers," *Cellulose*, vol. 15, no. 1, pp. 149–159, Aug. 2007.
- [57] J. Cai, P. Fei, Z. Xiong, Y. Shi, K. Yan, and H. Xiong, "Surface acetylation of bamboo cellulose: preparation and rheological properties.," *Carbohydr. Polym.*, vol. 92, no. 1, pp. 11–8, Jan. 2013.

- [58] J.-L. Wen, L.-P. Xiao, Y.-C. Sun, S.-N. Sun, F. Xu, R.-C. Sun, and X.-L. Zhang, "Comparative study of alkali-soluble hemicelluloses isolated from bamboo (*Bambusa rigida*).," *Carbohydr. Res.*, vol. 346, no. 1, pp. 111–20, Jan. 2011.
- [59] W. Nitayaphat, N. Jiratumnukul, S. Charuchinda, and S. Kittinaovarat, "Mechanical properties of chitosan / bamboo charcoal composite films made with normal and surface oxidized charcoal," *Carbohydr. Polym.*, vol. 78, no. 3, pp. 444–448, 2009.
- [60] S. N. Monteiro, V. Calado, R. J. S. Rodriguez, and F. M. Margem, "Thermogravimetric behavior of natural fibers reinforced polymer composites—An overview," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 557, pp. 17–28, Nov. 2012.
- [61] H. Jeske, A. Schirp, and F. Cornelius, "Development of a thermogravimetric analysis (TGA) method for quantitative analysis of wood flour and polypropylene in wood plastic composites (WPC)," *Thermochim. Acta*, vol. 543, pp. 165–171, Sep. 2012.
- [62] S.-H. Lee and S. Wang, "Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 37, no. 1, pp. 80–91, Jan. 2006.
- [63] S. N. Monteiro, V. Calado, F. M. Margem, and R. J. S. Rodriguez, "Thermogravimetric Stability Behavior of Less Common Lignocellulosic Fibers - a Review," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 1, no. 3, pp. 189–199, Oct. 2012.
- [64] M. Ho, H. Wang, J.-H. Lee, C. Ho, K. Lau, J. Leng, and D. Hui, "Critical factors on manufacturing processes of natural fibre composites," *Compos. Part B Eng.*, vol. 43, no. 8, pp. 3549–3562, Dec. 2012.
- [65] A. K. Bledzki and J. Gassan, "Composites reinforced with cellulose based fibres," vol. 24, pp. 221–274, 1999.
- [66] L. Wade, *Química Orgánica.*, Séptima Ed. México: Pearson Education, Inc., publicada como Prentice Hall, Copyright © 2010. Todos los derechos reservados., 2011, p. 744.
- [67] A. C.-Y. Wong and F. Lam, "Study of selected thermal characteristics of polypropylene/polyethylene binary blends using DSC and TGA," *Polym. Test.*, vol. 21, no. 6, pp. 691–696, Jan. 2002.

- [68] Instituto Ecuatoriano de Normalización, *TERMINOLOGÍA RELATIVA A PLÁSTICOS DEGRADABLES*, 1st ed. Quito, Ecuador: NORMA TÉCNICA ECUATORIANA, INEN, 2012.
- [69] L. Boopathi, P. S. Sampath, and K. Mylsamy, "Investigation of physical, chemical and mechanical properties of raw and alkali treated Borassus fruit fiber," *Compos. Part B Eng.*, vol. 43, no. 8, pp. 3044–3052, Dec. 2012.