



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



PREPARACIÓN DE COMPOSITOS A PARTIR DE POLIOLEFINAS RECICLADAS (POLIPROPILENO) Y RAQUIS OBTENIDO A PARTIR DE LA PLUMA DE POLLO

Para obtener el grado de:
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Presenta:
Ing. Edgar Jiménez Cervantes Amieva

Director de Tesis:
Dr. José Luis Rivera Armenta

Co-Director de Tesis:
Dr. Carlos Velasco Santos

**“2010, Año de la Patria. Bicentenario del Inicio de la Independencia
y Centenario del Inicio de la Revolución”**



SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA

SEP

SUBSECRETARÍA DE EDUCACIÓN SUPERIOR
DIRECCIÓN GENERAL DE EDUCACIÓN SUPERIOR TECNOLÓGICA
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

Cd. Madero, Tam., a **3 de Noviembre de 2010.**

OFICIO No.: U1.658/10
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

**C. ING. EDGAR JIMÉNEZ CERVANTES AMIEVA
P R E S E N T E**

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**“PREPARACIÓN DE COMPOSITOS A PARTIR DE POLIOLEFINAS RECICLADAS (POLIPROPILENO)
Y RAQUIS OBTENIDO A PARTIR DE LA PLUMA DE POLLO ”**

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE
“Por mi Patria y por mi Bien”


M. P. MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CINCO
JEFA DE LA DIVISIÓN



c.c.p.- Archivo

MYCHC 'RCAC 'jar

DEDICATORIA

ESTE TRABAJO ESTÁ DEDICADO A MIS PAPÁS, QUIENES HAN SIDO Y SIGUEN SIENDO LOS MEJORES PADRES QUE PUDIERA TENER. SI TUVIERA LA OPCIÓN DE VOLVER A NACER, CON LA OPORTUNIDAD DE ESCOGER A MIS “PADRES”, NO DUDARÍA EN VOLVER A PASAR OTRA VIDA CON LOS MISMOS.

A MI FAMILIA (MÁS CERCANA), ARMANDO, JAVIER, GABY Y MIS SOBRINOS, MI TÍA LUPITA Y MI TÍO PACO, MI “PIMA” GABY, MI TÍO SALVADOR Y MIS PRIMOS HÉCTOR Y MARIÓN, NO PRECISAMENTE POR QUE ME EXPLICARAN LOS “SECRETOS Y MISTERIOS DE LA PLUMA DE POLLO Y SU FANTÁSTICA INTERACCIÓN CON LOS POLÍMEROS”, SINO POR DARME ALGO MUY SENCILLO E IMPOSIBLE DE RECUPERAR LLAMADO T-I-E-M-P-O, POR LAS TARDDES, AL COMER, AL JUGAR “SCRABBLE”, PLATICAR, ETC.

A MIS AMIGOS, TANTO DE LA IGLESIA COMO DE LA MAESTRÍA, CON LOS HE CONVIVIDO Y VIAJADO, NOMBRARLOS AMERITARÍA UN ÍNDICE APARTE, Y AGRADECERLES CONLLEVARÍA UN MARCO HISTÓRICO. QUE MEJOR QUE UN BUEN CAFÉ, CON UN BUEN AMIGO, Y POR SUPUESTO, UNAS GALLETAS “BARRA DE COCO”.

A TI SEÑOR. ESCRIBIR UN LIBRO ACERCA DE LAS OPORTUNIDADES, BENDICIONES, ALEGRÍAS, FORTALEZAS, ETC., QUE ME HAS DADO, ABARCARÍA MÁS DE 1000 TESIS. LA CIENCIA ES UNA GRAN HERRAMIENTA PARA CONOCER TU IMPRESIONANTE GRANDEZA.

Porque las cosas invisibles de Él, su eterno poder y deidad, *se hacen claramente* visibles desde la creación del mundo, siendo entendidas por medio de las *cosas hechas*...

Romanos 1:20

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría, con número 213755.

A la Dirección General de Educación Superior Tecnológica (DGEST) por el apoyo financiero con clave 2203.09-P.

Al Dr. José Luis Rivera Armenta (DEPI – ITCM), por su asesoría, **paciencia** y confianza durante la dirección y realización de este proyecto de investigación.

Al Dr. Carlos Velasco Santos (CFATA – UNAM), por su co-asesoría y apoyo durante la estancia en Querétaro, y la realización de este proyecto.

A la Dra. Ana Laura Martínez Hernández (CFATA – UNAM), que junto con el Dr. Carlos, me brindó asesoría y apoyo durante la realización de esta investigación.

Al Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses por su apoyo y colaboración en parte del desarrollo de este proyecto en las instalaciones del CFATA-UNAM.

A los maestros de la DEPI – ITCM, por su apoyo, amistad y asesorías en las diversas dudas que se presentaron durante el transcurso de la investigación.

A la empresa Pollos Villafranca de Tampico, Tamps., por facilitarnos las plumas de pollo.

A la empresa Omni Manufacturing Services S.A de C.V. de Querétaro, Qro., por proporcionarnos el PP.

A los alumnos de Becas de Integración J. M. Lucas Rodríguez y A. del Ángel Alejandro, por su apoyo técnico en el procesamiento.

A la M. en I. Q. Alicia del Real López, por su asistencia técnica en la realización de las micrografías por SEM.

A la Química Carmen Vázquez Ramos y al Ing. en Materiales Gerardo Antonio Fonseca Hernández, por su asistencia técnica en la realización de las pruebas tensiles.

RESUMEN

La elaboración de nuevos materiales compuestos a partir de fuentes naturales constituye un área de investigación en continuo crecimiento, debido a la existencia de diversas fuentes aún no exploradas a profundidad, y la necesidad de contribuir a la disminución del actual deterioro ecológico. El estudio sobre la mejor combinación entre recursos naturales y sintéticos permite la obtención de nuevos materiales con propiedades mejoradas en comparación a las características de los constituyentes por sí solos. La pluma de pollo es una fuente natural de queratina que posee buenas propiedades mecánicas, térmicas y ligereza, lo cual ha resultado adecuado para combinarlo con polímeros sintéticos en la elaboración de materiales compuestos, además es un desecho mundial sin aplicación relevante alguna.

En el presente proyecto de investigación se elaboraron composites mediante el uso de un extrusor a partir de la reutilización de una poliolefina, en este caso polipropileno (PP), la cual fue reforzada con el raquis (o cañón) de la pluma de pollo, usando diferentes concentraciones. Las propiedades térmicas de los composites fueron determinadas a través de las caracterizaciones de análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), mientras que las mecánicas y mecánico-térmicas fueron evaluadas a través de las pruebas en máquina universal y análisis dinámico mecánico (DMA) respectivamente. También se determinó la densidad de los composites, ya que ésta influye sobre las posibles aplicaciones finales de los mismos. Por último, se determinó por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM), la morfología en la interfase y la distribución del refuerzo.

Los composites formados por 2 materiales de reuso mostraron un incremento en algunas de sus propiedades tales como la estabilidad térmica, módulo de almacenamiento y disminución de la densidad, entre otras, lo cual lo coloca por encima del PP demostrando su utilidad en diversas aplicaciones.

ABSTRACT

The development of new composite materials from natural sources is a research area in continuous growth. Nowadays, there exist different unexplored sources which could contribute to environmental applications. Research focus to find the best combination of synthetic and natural resources allows to obtain new materials with improved properties in comparison to the characteristics of the constituents by themselves. Chicken feather, a world waste without any relevant application, is a natural source of keratin that has good mechanical and thermal properties, taking advantage of this fact, some feathers components have been used as reinforcement of synthetic polymer in the development of new composite materials.

In this research composites were developed using an extruder, Recycled polyolefin, in this case polypropylene (PP), was used as matrix and quill from chicken feather in different concentrations as reinforcement. Thermal properties of the composites were evaluated by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). Mechanical and thermal-mechanical properties were obtained using universal testing machine and dynamic mechanical analysis (DMA). Densities of the composites were also determined, which can influence the possible end uses of them. Finally, morphology at the interface and the reinforcement's distribution were determined by scanning electron microscopy (SEM).

The composites showed an increase in some of their properties such as thermal stability, storage modulus and decreasing density, among others, which puts them above some PP's applications.

ÍNDICE

DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTOS.....	ii
RESUMEN	iii
ABSTRACT	iv
ÍNDICE	v
ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
ÍNDICE DE TABLAS.....	xi
ÍNDICE DE FÓRMULAS.....	xii
INTRODUCCIÓN.....	1
1. ANTECEDENTES.....	4
1.1 LOS POLÍMEROS.....	5
1.1.1 BREVE DESARROLLO HISTÓRICO	5
1.2 POLIPROPILENO (PP)	7
1.2.1 TACTICIDAD.....	7
1.2.2 TIPOS DE POLIPROPILENO	8
1.2.2.1 HOMOPOLÍMERO	9
1.2.2.2 COPOLÍMERO ALEATORIO (CAPP).....	9
1.2.2.3 COPOLÍMERO DE IMPACTO (CIPP).....	10
1.2.3 PROPIEDADES	10
1.2.3.1 PROPIEDADES MECÁNICAS.....	11
1.2.3.2 PROPIEDADES TÉRMICAS	12
1.2.3.3 OTRAS PROPIEDADES.....	13
1.2.4 APLICACIONES.....	14
1.2.4.1 LAMINADO/TERMOFORMADO	14
1.2.4.2 PARTES AUTOMOTRICES.....	14
1.3 COMPOSITOS.....	14
1.3.1 INTRODUCCIÓN Y BREVE DESARROLLO HISTÓRICO	14

1.3.2 COMPOSICIÓN Y CLASIFICACIÓN	17
1.3.2.1 MERCADO DE APLICACIÓN.....	17
1.3.2.2 TIPO DE MATRIZ	18
1.3.2.3 GEOMETRÍA DEL COMPOSITO	18
1.3.2.3.1 COMPOSITOS REFORZADOS CON PARTÍCULAS	19
1.3.2.3.2 COMPOSITOS REFORZADOS CON FIBRAS	21
1.3.2.3.3 COMPOSITOS ESTRUCTURALES	23
1.3.2.4 NANOCOMPOSITOS.....	24
1.4 MATERIALES DE FUENTES RENOVABLES	24
1.4.1 FIBRAS NATURALES	25
1.4.2 APLICACIONES DE FIBRAS VEGETALES.....	25
1.4.2.1 INDUSTRIA AUTOMOTRIZ	26
1.4.2.2 APLICACIONES EN CONSTRUCCIÓN	26
1.4.2.3 MUEBLES Y PÁNELES.....	26
1.4.2.4 APLICACIONES AEROESPACIALES	27
1.4.3 FIBRAS DE ORIGEN ANIMAL	27
1.5 QUERATINA DE PLUMA DE POLLO.....	28
1.5.1 ESTRUCTURA DE LA PLUMA DE POLLO	29
1.5.2 ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LA QUERATINA DE PLUMA.....	30
1.5.3 COMPATIBILIDAD DEL RAQUIS CON EL PP	33
1.6 INVESTIGACIONES RECIENTES EN EL CAMPO DE LOS BIOMATERIALES	34
1.6.1 ANTECEDENTES CON FIBRAS NATURALES VEGETALES	34
1.6.2 ANTECEDENTES CON FIBRAS DE PLUMA DE POLLO	36
2. METODOLOGÍA.....	39
2.1 MATERIALES	39
2.2 DISEÑO DE EXPERIMENTOS	40
2.3 PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES	40
2.4 PREPARACIÓN DE LAS CARGAS.....	42
2.5 CONDICIONES DE PROCESAMIENTO	43
2.6 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPOSITOS	45
2.6.1 ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO (DMA)	45
2.6.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	47

2.6.3 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	48
2.6.4 PROPIEDADES MECÁNICAS – ENSAYO A LA TRACCIÓN.....	48
2.6.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	50
2.6.6 MEDICIÓN DE LA DENSIDAD.....	51
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	52
3.1 APARIENCIA Y PROCESABILIDAD DE LOS COMPOSITOS	52
3.2 ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO (DMA)	54
3.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	63
3.4 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	66
3.5 PROPIEDADES MECÁNICAS – ENSAYO A LA TRACCIÓN.....	69
3.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	74
3.7 MEDICIÓN DE LA DENSIDAD.....	77
CONCLUSIÓN.....	80
RECOMENDACIONES.....	82
ANEXO.....	83
BIBLIOGRAFÍA.....	84

ÍNDICE DE FIGURAS

1. ANTECEDENTES

Figura 1.1 Tacticidad del polipropileno: A) PP isotáctico; B) PP sindiotáctico.....	8
Figura 1.2 La transición vítrea, T_g , y la transición alfa asterisco, T_{α}^* , en una muestra de PP..	13
Figura 1.3 Clasificación de los compositos en base a la geometría del refuerzo.	19
Figura 1.4 Representaciones esquemáticas de compositos reforzados con fibras.....	22
Figura 1.5 Apilamiento de capas reforzadas en sucesivas orientaciones para construir un composito laminar.....	23
Figura 1.6 Estructura de la pluma de pollo.	29
Figura 1.7 Microscopía electrónica de barrido a distintas magnificaciones, de una pluma de pollo.....	30
Figura 1.8 Niveles de organización de las proteínas	32
Figura 1.9 Estructuras secundarias de las proteínas.....	33
Figura 1.10 Estructura química de los principales aminoácidos de la queratina.	33
Figura 1.11 Tipos de enlaces covalentes y no covalentes en la queratina	34

2. METODOLOGÍA

Figura 2.1 Esquema global de la metodología para la elaboración y caracterización de los compositos de raquis-PP.	39
Figura 2.2 Lavado de las plumas con agua y etanol.	41
Figura 2.3 Secado de las plumas.....	41
Figura 2.4 Mezclado de las cargas en bolsas de PE.....	42
Figura 2.5 Extrusor con equipos auxiliares.....	43
Figura 2.6 Dado de 3 hilos a la salida del extrusor.....	44
Figura 2.7 Zonas de calentamiento del extrusor con sus respectivos controladores..	44
Figura 2.8 Oruga para el jalado continuo y constante de los hilos extruidos.	45
Figura 2.9 Enfriado de los hilos a la salida del extrusor.....	45
Figura 2.10 Preparación de probetas para DMA	46

Figura 2.11 A. Probetas con burbujas sin usar papel aluminio como cubierta; B. Probetas sin burbujas al usar papel aluminio como cubierta.	47
Figura 2.12 Elaboración de probetas para pruebas tensiles. A. Fundido y prensado. B. probeta moldeada.	49
Figura 2.13 A. Prueba tensil sobre una probeta de PP. B. Prueba tensil sobre una probeta de raquis-PP.	49
Figura 2.14 Preparación de muestras de PP y compositos para SEM	51
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
Figura 3.1 Acumulación de material a la salida del extrusor (Q-PP 15%).	53
Figura 3.2 Aspecto físico de los compositos después de la extrusión.	53
Figura 3.3 Compositos peletizados con distinto % en peso de raquis	54
Figura 3.4 Curvas del módulo de almacenamiento para el PP y los compositos con raquis de 5, 10 y 15% en peso @ 1 Hz de frecuencia.	55
Figura 3.5 Curvas de $\tan \delta$ para el PP y compositos con raquis de 5, 10 y 15% en peso a 1 Hz de frecuencia.	56
Figura 3.6 Módulo de almacenamiento del PP a distintas frecuencias.	58
Figura 3.7 Módulo de almacenamiento de Q-PP 5% a distintas frecuencias.	58
Figura 3.8 Módulo de almacenamiento de Q-PP 10% a distintas frecuencias.	59
Figura 3.9 Módulo de almacenamiento de Q-PP 15% a distintas frecuencias.	59
Figura 3.10 Curvas de $\tan \delta$ para el PP y compositos con raquis de 5, 10 y 15% en peso a 100 Hz de frecuencia.	60
Figura 3.11 Módulo de pérdida del PP a distintas frecuencias.	61
Figura 3.12 Curvas de $\tan \delta$ para el PP a distintas frecuencias.	61
Figura 3.13 Módulo de pérdida de Q-PP 5% a distintas frecuencias.	62
Figura 3.14 Curvas de $\tan \delta$ para Q-PP 5% a distintas frecuencias.	62
Figura 3.15 Curvas de TGA para el PP y raquis de pluma de pollo.	65
Figura 3.16 Curvas de TGA para el PP y los compositos de raquis-PP. De 5% a 15% en peso de raquis incluido.	66
Figura 3.17 Termograma de fusión del PP y compositos de 5, 10 y 15% en peso de raquis.	68

Figura 3.18 A. Hueco interior en una probeta después del ensayo a la tracción. B. Probetas sometidas al ensayo a la tracción (Q-PP 5% con 6 repeticiones).....	70
Figura 3.19 Curvas de esfuerzo vs deformación del PP y los compositos de raquis-PP.	70
Figura 3.20 Curvas de esfuerzo vs deformación de los compositos de raquis-PP.....	71
Figura 3.21 Efecto de la concentración del raquis de pluma sobre las propiedades flexurales para los compositos de raquis-PP (PP indicado como 0% de raquis).	72
Figura 3.22 Efecto de la concentración del raquis de pluma sobre las propiedades flexurales para los compositos de raquis-PP.....	73
Figura 3.23 Corte efectuado sobre la ruptura de las pruebas tensiles para análisis por SEM.	73
Figura 3.24 Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para Q-PP 5% a diferentes magnificaciones.	75
Figura 3.25 Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para Q-PP 10% a diferentes magnificaciones.	76
Figura 3.26 Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para Q-PP 15% a diferentes magnificaciones.	77
Figura 3.27 Densidad vs % de raquis (PP indicado como 0% de raquis).	78
Figura 3.28 Densidad vs % de raquis y regresión de la línea de tendencia.....	79
 ANEXO	
Figura A.1 Diagrama esquemático de la probeta para pruebas tensiles.....	83

ÍNDICE DE TABLAS

1. ANTECEDENTES

Tabla 1.1 Propiedades mecánicas del PP.	11
Tabla 1.2 Propiedades de copolímeros de impacto.	11
Tabla 1.3 Propiedades de polipropilenos homopolímero y copolímero de impacto, rellenos.	12
Tabla 1.4 Propiedades térmicas de polipropilenos homopolímero y copolímero de impacto, rellenos.	12
Tabla 1.5 Lista de polímeros naturales.	25
Tabla 1.6 Consumo [ton] de fibra natural en la industria automotriz en Europa.	27

2. METODOLOGÍA

Tabla 2.1 Claves de los compositos.	40
Tabla 2.2 Peso en g de raquis para cada concentración.	42

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 3.1 Resultados de TGA para el PP y compositos.	64
Tabla 3.2 Temperaturas y calores de fusión para el PP y compositos.	68

ANEXO

Tabla A.1 Dimensiones para probeta para pruebas tensiles.	83
---	----

ÍNDICE DE FÓRMULAS

(1.1) Longitud crítica de fibra en compositos.....	21
(2.1) Por ciento peso de raquis en el composito.....	42
(2.2) Medición de la densidad a partir de picnómetro.....	51

INTRODUCCIÓN

En los últimos años ha existido un gran interés en la preparación y uso de compositos poliméricos reforzados con algún material natural elegido de una enorme diversidad de sistemas, dichos biopolímeros han atraído la atención en distintas áreas de investigación tales como la medicina, electrónica, materiales, textil, corrosión y la nanotecnología entre otras. Este creciente interés se debe a la variedad de propiedades que pueden ofrecer dependiendo de su estructura química y origen [Martínez y col., 2008]. La mayoría de las investigaciones en la elaboración de dichos materiales se han realizado alrededor de las llamadas fibras de celulosa. Sin embargo, existen otros recursos en la naturaleza que deben ser estudiados para utilizarlos adecuadamente; el cuero bovino, la seda, las lanas y las plumas son algunos ejemplos de las materias primas donde se pueden obtener fibras de alta calidad.

Los biopolímeros formados por proteínas constituyen uno de los grupos de materiales naturales más útiles e interesantes. Las proteínas han sido estudiadas tradicionalmente por su papel en las funciones celulares de la enzimología y de reconocimiento molecular para enfermedades del tejido conectivo. Sin embargo, en los últimos tiempos ha habido importantes investigaciones enfocadas en las proteínas desde el punto de vista de la ciencia de los materiales. Un claro ejemplo de esta nueva tendencia se observa en los reportes en donde la queratina es usada en distintos desarrollos en el campo de los materiales.

La queratina se encuentra en la lana, el cabello, las garras, los cuernos, las uñas y las plumas. Éstas últimas representan una de las fuentes más abundantes de queratina dado que las plumas representan del 5 al 7% del peso de los pollos, siendo por lo tanto un importante subproducto de desecho de la industria de aves de corral, más de 4×10^6 ton mundialmente (tan solo Estados Unidos produce entre 1.36 y 1.81 millones de ton al año [McGovern, 2000]) [Martínez y col. 2008].

Ya que se ha comprobado que la pluma de ave de corral constituye una fuente 100% natural de fibra de queratina en una cantidad importante, debe emprenderse la investigación para hacer un buen uso de las propiedades de la misma. Esta proteína es durable, insoluble, químicamente no reactiva y flexible; por otra parte, puede recuperar sus características mecánicas originales, con poca pérdida, después de deformaciones repetidas. La queratina se distingue de otras proteínas fibrosas debido a la alta estabilidad de su estructura, debida no sólo a los enlaces de hidrógeno y las fuerzas de Van der Waals, sino también por su alto contenido del aminoácido cistina. Las fibras de plumas de pollo tienen varias características importantes: dureza superficial, flexibilidad, una alta relación de longitud/diámetro, hidrofobicidad y una morfología altamente organizada caracterizada por una estructura jerárquica compleja. A estas ventajas, se agrega su bajo costo y densidad, buenas propiedades de aislamiento térmico y comportamiento no abrasivo, es autosustentable y una fuente continuamente renovable [Martínez y col., 2005b].

Aunque se han desarrollado investigaciones referentes al uso de las barbas y bárbulas como materiales de refuerzo [Winandy y col. 2003; Barone y Schmidt, 2005; Martínez y col., 2005a; Martínez-Hernández y col., 2008], existe poca información acerca del uso del raquis de la pluma, el cual ha sido utilizado de forma molida. Debido a todo lo anterior, el raquis proporciona una oportunidad de reemplazar materiales no-renovables en compositos, tales como fibra de vidrio y espumas de poliuretanos, reduciendo potencialmente la contaminación ambiental y proveyendo un mayor margen de ganancia para los procesadores de aves de corral [Huda y Yang, 2007].

Debido a lo anterior, en el presente trabajo se desarrolló la incorporación de la fibra de queratina del raquis de la pluma de pollo como material de refuerzo, en una matriz poliolefínica reciclada, en este caso polipropileno (PP) de impacto, en donde los compositos variaron en su concentración de raquis y fueron procesados mediante el uso de un extrusor. Dentro del primer capítulo se presenta el fundamento teórico así como conceptos y trabajos previos en el uso de recursos de origen natural en el

estudio y elaboración de materiales, desde las fibras vegetales, hasta las proteínas animales. El Capítulo 2 presenta en detalle la metodología empleada para el procesamiento de los compositos, desde la obtención en bruto de la pluma, hasta su extrusión final con la matriz polimérica. Por último, en el capítulo 3, se desarrolla la discusión y conclusión en base a los resultados obtenidos por las distintas técnicas de caracterización, como lo fueron: térmicas: calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA) y análisis dinámico mecánico (DMA); mecánica: prueba tensil en máquina universal; y morfológico-estructurales: microscopía electrónica de barrido (SEM).

1. ANTECEDENTES

La importancia de los materiales en la cultura actual es mayor de lo que habitualmente se cree. Prácticamente cada segmento de la vida cotidiana está influido en mayor o menor grado por los materiales, como por ejemplo: transporte, vestimenta, vivienda, comunicación, recreación, alimentación, etc. Históricamente, el desarrollo y la evolución de las sociedades han estado íntimamente vinculados a la capacidad de sus miembros para producir y conformar los materiales necesarios para satisfacer sus necesidades.

Los materiales sólidos se clasifican en 3 grupos: metales, cerámicos y polímeros. Por lo general, la mayoría de los materiales encajan en un grupo u otro, aunque hay materiales intermedios. Además, existen otros 2 grupos de importantes materiales técnicos: materiales compuestos (composite) y semiconductores. Los materiales compuestos constan de combinaciones de 2 ó más materiales diferentes.

A pesar de los espectaculares progresos en el conocimiento y en el desarrollo de los materiales en los últimos años, el permanente desafío tecnológico requiere materiales cada vez más sofisticados y especializados. La disminución del peso de los vehículos de transporte y el aumento de la temperatura de funcionamiento de los motores mejoran el rendimiento del combustible, por lo que es necesario desarrollar nuevos materiales con elevada resistencia y baja densidad, así como materiales capaces de soportar elevadas temperaturas.

La mayoría de los materiales utilizados proceden de fuentes no renovables; es decir, no son capaces de regenerarse. Entre ellos se encuentran los polímeros, cuya principal fuente es el petróleo. Estas fuentes no renovables se empobrecen paulatinamente, por lo que es necesario descubrir nuevas reservas o desarrollar nuevos materiales con propiedades comparables y de menor impacto medioambiental. Esta última alternativa constituye el mayor reto para los ingenieros y científicos de materiales y polímeros [Callister, 1998].

1.1 LOS POLÍMEROS

1.1.1 BREVE DESARROLLO HISTÓRICO

Los polímeros han estado presentes desde el principio del tiempo. Animales, plantas – y toda clase de organismos vivos – están compuestos de polímeros. Sin embargo, no fue sino hasta mediados del siglo 20 que se comenzó a conocer la verdadera naturaleza de los mismos. Esta comprensión vino con el desarrollo de los plásticos, que son verdaderos materiales hechos por el hombre y representan uno de los mayores tributos a la creatividad e ingenio del hombre. Es difícil visualizar el mundo actual con todo su lujo y comodidad sin los materiales poliméricos hechos por el hombre.

Actualmente es posible crear polímeros de diferentes elementos con casi cualquier característica deseada en un producto final. Algunos polímeros son similares a materiales convencionales existentes pero con grandes valores económicos, algunos representan mejoras significativas sobre materiales existentes y algunos sólo pueden describirse como materiales únicos con características no conocidas previamente por el hombre. Los materiales poliméricos se producen en la forma de plásticos sólidos, fibras, elastómeros o espumas. Pueden ser duros o suaves, películas, recubrimientos o adhesivos, porosos o no-porosos, fundirse o solidificarse con calor, etc.. Las posibilidades son casi ilimitadas y sus aplicaciones fascinantes [Ebewele, 2000].

Los polímeros son materiales de muy alto peso molecular. Un polímero es una larga molécula (macromolécula) formada por la repetición de pequeñas unidades químicas unidas por enlaces covalentes. Estos materiales son clasificados en base a distintos criterios [Ebewele, 2000]:

1. Origen: naturales o sintéticos
2. Estructura: lineales, ramificados, entrecruzados, en forma de escalera, etc.; amorfos y cristalinos; homopolímero o copolímero; fibras, plásticos y elastómeros.
3. Mecanismo de polimerización.
4. Comportamiento térmico.
5. Técnica de polimerización.
6. Uso final.

Los polímeros son usados extensivamente en todo tipo de mercado, desde las fibras naturales (seda, lana y algodón), hasta los materiales sintéticos tales como las poliolefinas, poliésteres, acrílicos, nylons y resinas epóxicas. Puede añadirse que los materiales biológicos tales como las proteínas, ácido desoxirribonucleico (ADN) y los mucopolisacáridos también son polímeros. Los biomateriales son definidos como materiales usados en cuerpos humanos, el cual consiste en tejidos biológicos (sangre, células, proteínas, etc.) y tiene la habilidad de rechazar materiales que son “incompatibles” tanto con la sangre o los tejidos. Para tales aplicaciones, los materiales poliméricos derivados de animales o plantas son candidatos adecuados y entre algunos de éstos se encuentran: derivados de celulosa, quitina (o quitosán), dextrán, agarosa, colágeno, queratina, etc. [Kumar y Gupta, 2003].

Entre los polímeros sintéticos de mayor consumo en el mercado de los plásticos comunes a nivel mundial se encuentran el polietileno de alta densidad (HDPE), el polipropileno (PP), el poliestireno (PS) y el policloruro de vinilo (PVC). En el caso del PP, los expertos predicen que éste experimentará una tasa de crecimiento de alrededor de 8.3% anualmente [Balow, 2003]. En 2007, el mercado global para el PP tuvo un volumen de consumo de 45.1 millones de toneladas [*].

* <http://en.wikipedia.org/wiki/Polypropylene>

1.2 POLIPROPILENO (PP)

El PP es uno de los materiales plásticos más importantes. Su uso ha crecido rápidamente desde su descubrimiento en 1954 por el ganador del premio Nobel Giulio Natta, en la Universidad Politecnico di Milano. En 2007, la demanda del PP se encontraba alrededor de 40 millones ton/año con una ocupación en el mercado del 26%, solamente superada por el polietileno, el cual representa el 39% de la ocupación del mercado [Kirk-Othmer, 2007b; †].

1.2.1 TACTICIDAD [Kissel y col., 2003]

Las moléculas de PP se componen de una cadena principal de átomos de carbono enlazados entre sí, de la cual cuelgan grupos metilo (CH_3 -), los isómeros estereoquímicos son posibles debido a que el monómero de propileno se enlaza de tal forma que los grupos metilo pueden situarse en uno u otro arreglo espacial en el polímero. Cuando todos los grupos metilo están del mismo lado de la cadena, se llama "polipropileno isotáctico"; cuando están en lados alternados de la cadena, se llama "polipropileno sindiotáctico"; cuando no tienen un orden aparente, se llama "polipropileno atáctico". Las propiedades del PP dependen enormemente del tipo de tacticidad que presenten sus moléculas. La tacticidad ordenada del PP se ilustra en la Figura 1.1.

Cuando los científicos en polímeros discuten las características estereoquímicas del PP, ellos usualmente discuten en términos de "tacticidad" o "porcentaje de tacticidad" del PP y en el mercado el término "polipropileno" es generalmente usado para referirse a un material que tiene alta tacticidad, significando un alto contenido isotáctico.

† <http://en.wikipedia.org/wiki/Polypropylene>

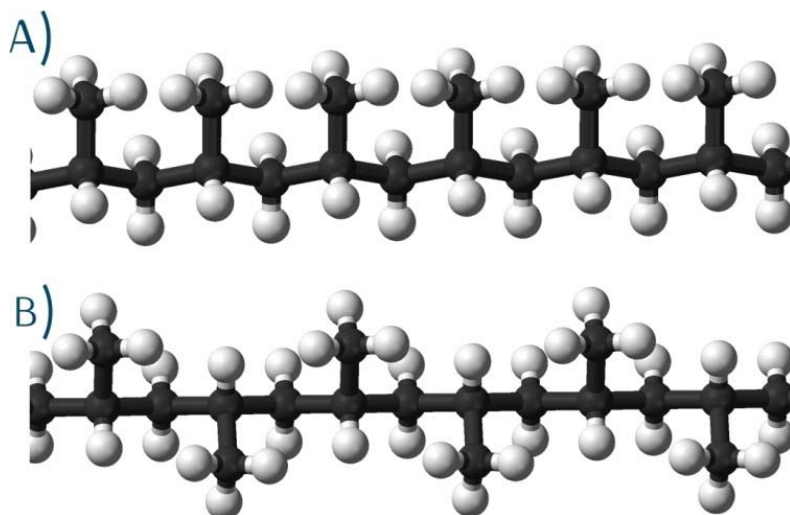


Figura 1.1 Tacticidad del polipropileno: A) PP isotáctico; B) PP sindiotáctico.

1.2.2 TIPOS DE POLIPROPILENO [KISSEL Y COL., 2003]

El PP es un material termoplástico producido por la polimerización de las moléculas de propileno. El PP, como material de uso comercial en su forma más ampliamente utilizada, se sintetiza con catalizadores que producen cadenas poliméricas cristalizables. Esto da lugar a un sólido semicristalino con buenas propiedades físicas, mecánicas y térmicas. Otra forma del PP, producido en volúmenes mucho menores, es un subproducto de la elaboración del PP semicristalino que posee propiedades térmicas y mecánicas muy pobres, es un material suave y pegajoso usado en adhesivos, selladores y resanadores. Los dos productos anteriores son frecuentemente referidos como PP “isotáctico” (cristalizable) (i-PP) y PP “atáctico” (no cristalizable) (a-PP), respectivamente.

El PP semicristalino contiene tanto fases cristalinas como amorfas. La cantidad relativa de cada fase depende de las características estructurales y estereoquímicas de las cadenas poliméricas y las condiciones bajo las cuáles la resina es convertida en productos finales tales como fibras, películas y otras diversas formas geométricas durante la fabricación por extrusión, termoformado o moldeo.

El PP tiene propiedades físicas, mecánicas y térmicas excelentes y deseables para aplicaciones a temperatura ambiente. Es relativamente rígido y tiene un punto de fusión alto, baja densidad y relativamente buena resistencia al impacto. Estas propiedades varían de manera relativamente sencilla alterando la regularidad de la cadena (tacticidad), contenido y distribución, el promedio de la longitud de cadena, la incorporación de un comonomero tal como etileno en la cadena polimérica y la incorporación de un modificador de impacto en la formulación de la resina.

1.2.2.1 HOMOPOLÍMERO

El polipropileno homopolímero (PPH) contiene solamente monómero de propileno en su forma de sólido semicristalino y se refiere a la forma i-PP. El PP homopolímero es el material de PP más ampliamente usado en la familia de los productos de PP. Es sintetizado en distintos diseños de reactores usando catalizadores que enlazan los monómeros de una manera estereoespecífica, dando lugar a cadenas poliméricas cristalizables.

1.2.2.2 COPOLÍMERO ALEATORIO (CAPP)

Los copolímeros aleatorios son copolímeros hechos en un solo reactor por copolimerización del propileno y pequeñas cantidades de etileno (usualmente 7% o menores). El etileno copolimerizado cambia las propiedades de las cadenas poliméricas significativamente y resulta en productos termoplásticos que son vendidos en mercados en los que se requieren propiedades de impacto un poco mejores, mejorada claridad, menor opacidad, disminución del punto de fusión, o flexibilidad mejorada. El monómero de etileno en la cadena de PP se muestra a sí misma como un defecto en la regularidad de la cadena, evitando de esta manera la cristalización de la cadena. Al incrementarse el contenido del etileno, el espesor de la fase cristalina disminuye gradualmente y esto se muestra en un punto de fusión más bajo.

1.2.2.3 COPOLÍMERO DE IMPACTO (CIPP)

Los copolímeros de impacto son mezclas físicas de PPH y CAPP, teniendo la mezcla global un contenido de etileno del orden de 6-15% peso. Estos se venden en mercados donde se necesita una resistencia al impacto mejorada a bajas temperaturas, especialmente temperaturas de congelación o menores.

La parte de CAPP de la mezcla se diseña para tener contenidos de etileno del orden del 40-65% y se denomina fase ahulada. La fase ahulada puede mezclarse mecánicamente en el copolímero de impacto mezclándolo con PPH en un extrusor, o polimerizarse in situ en un sistema de 2 reactores. La cantidad de fase ahulada que se mezcla con el PPH está determinada por el nivel de resistencia al impacto requerida. La resistencia al impacto no está determinada solamente por el contenido de hule, sino también por el tamaño, forma y distribución de las partículas de hule.

1.2.3 PROPIEDADES[‡]

El PP isotáctico comercial es muy similar al polietileno, excepto por las siguientes propiedades:

- ▶ Menor densidad: el PP tiene un peso específico entre 0.9 g/cm³ y 0.91 g/cm³, mientras que el peso específico del polietileno de baja densidad (LDPE) oscila entre 0.915 y 0.935 y el del HDPE entre 0.9 y 0.97 (en g/cm³).
- ▶ Temperatura de reblandecimiento más alta.
- ▶ Gran resistencia al *stress cracking*.
- ▶ Mayor tendencia a ser oxidado (problema normalmente resuelto mediante la adición de antioxidantes).

El PP posee un grado de cristalinidad intermedio entre el polietileno de alta y el de baja densidad.

[‡] <http://es.wikipedia.org/wiki/Polipropileno>

1.2.3.1 PROPIEDADES MECÁNICAS

En la Tabla 1.1 se encuentran algunas de las propiedades mecánicas más representativas tanto para el PPH como para el PP copolímero.

Tabla 1.1 Propiedades mecánicas del PP[§].

PROPIEDAD	HOMOPOLÍMERO	COPOLÍMERO ^a	COMENTARIOS
Módulo elástico en tracción (GPa)	1.1 a 1.6	0.7 a 1.4	
Alargamiento de rotura en tracción (%)	100 a 600	450 a 900	Junto al polietileno, una de las más altas de todos los termoplásticos
Carga de rotura en tracción (MPa)	31 a 42	28 a 38	
Módulo de flexión (GPa)	1.19 a 1.75	0.42 a 1.40	
Resistencia al impacto Charpy (kJ/m ²)	4 a 20	9 a 40	El PP copolímero posee la mayor resistencia al impacto de todos los termoplásticos
Dureza Shore D	72 a 74	67 a 73	Más duro que el polietileno pero menos que el poliestireno o el PET

^a Contenido de etileno de 5-30%

Además de las propiedades anteriores, la Tabla 1.2 y 1.3 enlistan valores de módulo tensil y % de elongación según norma ASTM D638, así como de densidad según norma D792A-2, para copolímeros de impacto y distintos tipos de PP reforzado [Kirk-Othmer, 2007b].

Tabla 1.2 Propiedades de copolímeros de impacto [Kirk-Othmer, 2007b].

PROPIEDAD	IMPACTO MEDIO		MOLDEO POR INYECCIÓN, PARTES DELGADAS	ALTO IMPACTO	
	EXTRUSIÓN, HOJA	MOLDEO POR INYECCIÓN		MOLDEO POR INYECCIÓN	RESISTENCIA A LA COLORACIÓN
Densidad, g/cm ³	0.9	0.9	0.9	0.901	0.902
Módulo tensil, MPa	26	29	30	29	23
Elongación, %	16	10	4	11	7

[§] <http://es.wikipedia.org/wiki/Polipropileno>

Tabla 1.3 Propiedades de polipropilenos homopolímero y copolímero de impacto, rellenos [Kirk-Othmer, 2007b].

PROPIEDAD	RELLENO DE TALCO				RELLENO DE CARBONATO DE CALCIO			
	HOMOPOLÍMERO		COPOLÍMERO		HOMOPOLÍMERO		COPOLÍMERO	
Rellenador, % peso	20	40	20	40	20	40	20	40
Densidad, g/cm ³	1.05	1.22	1.04	1.22	1.05	1.22	1.03	1.20
Módulo tensil, MPa	34.5	32	27	25	32	25.5	25.5	21

1.2.3.2 PROPIEDADES TÉRMICAS

A partir de los análisis térmicos llevados a cabo por calorimetría diferencial de barrido (DSC), como parte de la información útil de dicho análisis se encuentra el punto de fusión, tomado como el punto máximo del pico endotérmico y el calor de fusión, determinado por la integración del área bajo la curva del mismo. La temperatura de fusión del PPH se encuentra alrededor de los 160 °C, mientras que para el CAPP es usualmente 145 °C. El CIPP exhibe las mismas temperaturas de fusión que los homopolímeros, el constituyente ahulado no afecta la temperatura de fusión. Los copolímeros de impacto, sin embargo, si tienen calores de fusión menores que los homopolímeros ya que el calor de fusión está relacionado con la proporción de polímero cristalino presente. La porción de hule es esencialmente no cristalina y por lo tanto no se funde [Kissel y col., 2003]. En la Tabla 1.4 se encuentra una comparación entre distintas propiedades térmicas [Kissel y col., 2003].

Tabla 1.4 Propiedades térmicas de polipropilenos homopolímero y copolímero de impacto, rellenos**

PROPIEDAD	PP		COMENTARIOS
	HOMOPOLÍMERO	COPOLÍMERO ^a	
Temperatura de Fusión (°C)	160-170	130-168	Superior a la del polietileno
Temperatura Máxima de uso Continuo (°C)	100	100	Superior al poliestireno, al LDPE y al PVC pero inferior al HDPE, al PET y a los "plásticos de ingeniería"
Temperatura de Transición Vítrea, T _g (°C)	-10	-20	

^a Contenido de etileno de 5-30%

** <http://es.wikipedia.org/wiki/Polipropileno>

Además de las propiedades de la Tabla 1.4, es importante señalar que en algunos polímeros cristalinos y semicristalinos, como es el caso del PP, se aprecia una transición llamada la transición alfa asterisco, T_{α}^* . Dicha transición está asociada con el deslizamiento entre cristales y ayuda a extender el rango de operación del material arriba de la T_g . Esta transición es muy susceptible a cambios inducidos durante el procesamiento y puede extenderse o disminuirse mediante el historial térmico aplicado, las condiciones de procesamiento, y el envejecimiento físico. La T_{α}^* es útil para los fabricantes de fibras en la optimización de propiedades en sus materiales. La Figura 1.2 ilustra esta transición en una muestra de PP. [Menard, 2008].

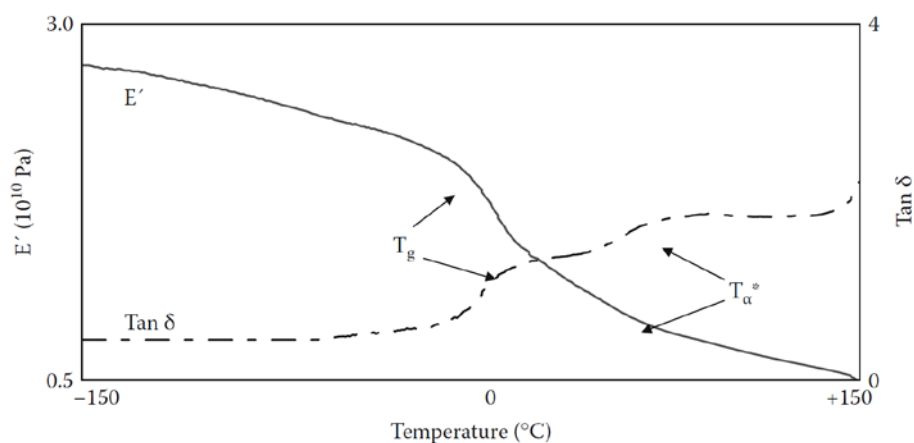


Figura 1.2 La transición vítrea, T_g , y la transición alfa asterisco, T_{α}^* , en una muestra de PP. [Menard, 2008].

1.2.3.3 OTRAS PROPIEDADES

El PPH es transparente, con un índice de refracción en torno a 1.5; es un buen dieléctrico, por lo que se le utiliza en películas muy delgadas para formar capacitores de buen desempeño.

Existen distintos solventes para el PP según el Manual de Polímeros [Kurata y Tsunashima, 1999], sin embargo, uno de los más comunes y en el cual presenta excelente solubilidad es la decalina o decahidronaftaleno.

1.2.4 APLICACIONES [Kissel y col, 2003]

El PP debe considerarse realmente como un grupo de polímeros, no como un único polímero. Debido a que las propiedades del PP cubren un rango substancial, sus aplicaciones son muy diversas.

1.2.4.1 LAMINADO/TERMOFORMADO

El laminado es un producto extruido con un espesor mayor de 10 mils^{††}, típicamente de 40 mils. La resina es extruida a través de un dado y pasa a través de una pila de rodillos de enfriamiento y transportado hacia rodillos de compresión, después del cual la lámina se enrolla en bobinas o se corta y apila, o transporta directamente a la maquina de termoformado. El ancho de la lámina se encuentra usualmente entre 2 y 7 pies.

1.2.4.2 PARTES AUTOMOTRICES

El PP tiene una gran presencia en los carros y otros vehículos. Para la mayor parte, predominan los copolímeros de impacto. Uno de los usos originales era en cajas de baterías; los copolímeros de impacto moldeados por inyección, coloreados de negro, han reemplazado al hule negro rígido. Otro uso trascendente del PP en carros son los ductos de aire caliente y aire acondicionado; a partir de PP relleno (usualmente con talco) se producen también aspas de ventiladores de varios tipos.

1.3 COMPOSITOS

1.3.1 INTRODUCCIÓN Y BREVE DESARROLLO HISTÓRICO

La mayoría de las tecnologías modernas requiere materiales con una combinación inusual de propiedades, imposible de conseguir con los metales, las

^{††} Mils. Milésima de pulgada.

cerámicas y los polímeros convencionales. Esta necesidad es muy evidente en aplicaciones espaciales, subacuáticas y en los transportes [Callister, 1998].

Existen 2 enfoques principales para mejorar las propiedades de los materiales. Uno de ellos involucra la modificación de la estructura interna de un sistema material determinado (modificación intrínseca) mediante una aleación de menor importancia, el procesamiento, y/o variaciones por tratamientos térmicos. Sin embargo, después de un número de iteraciones, pronto se alcanza un límite asintótico a través de este enfoque ya que las propiedades se acercan a los límites intrínsecos de cualquier sistema dado. Por el contrario, pueden obtenerse una serie casi infinita de propiedades a través del segundo enfoque, que implica una modificación extrínseca mediante la introducción de fases adicionales (externas). Por ejemplo, la fuerza de un sistema puede mejorarse mediante el refuerzo con una segunda fase que tiene mayor fuerza que el límite intrínseco del material “huésped” que se conoce comúnmente como la “matriz”. El sistema resultante producido por la mezcla de dos o más fases se conoce como material compuesto o composito.

Esta definición de un composito es bastante general y se aplica tanto a materiales compuestos sintéticos como naturales. Por ejemplo, el concreto es un composito sintético constituido de arena, cemento y piedra y la madera es un composito natural que consiste principalmente de fibras hemicelulosas en una matriz de lignina. Sin embargo, la mayoría está más comúnmente familiarizados con compositos de matriz polimérica, utilizados a menudo en materiales modernos [Soboyejo, 2002].

Desde un enfoque histórico, la búsqueda de un mejor desempeño fue el claro objetivo en la aleación de los metales y en la incorporación de paja picada en la arcilla de los ladrillos por parte de los antiguos egipcios, así como la incorporación de fibras vegetales en cerámica por los incas y los mayas. Estas antiguas producciones de materiales compuestos consistieron en reforzar materiales frágiles con sustancias

fibrosas. En ambos casos, la mecánica del refuerzo consistía en reducir y controlar la producción de grietas en el material frágil durante la fabricación o el secado.

El interés moderno en los materiales compuestos se remonta al desarrollo de la baquelita, o resina fenólica, en 1906. La baquelita era un material duro y frágil que tenía muy pocas o ninguna aplicación mecánica por sí sola. Sin embargo, la adición de un relleno – las primeras aplicaciones utilizaron fibras cortas de celulosa – produjo composites de moldeo de baquelita que eran fuertes y resistentes y encontró las primeras aplicaciones en la producción en serie de componentes automotrices. El aditivo de aserrín mejoró la procesabilidad de la baquelita así como las propiedades físicas, químicas y eléctricas, además de reducir su costo.

En 1920, los experimentos mostraron que el vidrio en masa, con una fuerza tensil de ~200 MPa, podía producirse en forma de fibra con una fuerza de ~4 GPa. La fuerza de la fibra de vidrio aumentaba rápidamente al reducirse el diámetro de la misma. La incorporación de fuertes fibras de vidrio en matrices plásticas produjo prácticos materiales en masa en los cuáles la matriz plástica funcionó como adhesivo. A principios de 1960 se produjo un aumento significativo en el interés de la ciencia de los materiales compuestos por la disposición de materiales con gran fuerza y rigidez, pero frágiles a la vez, como la cerámica y las fibras de boro y carbono. Estas fibras eran alrededor de 5-10 veces más rígidas que la fibra de vidrio. El término composites avanzados ha sido acuñado para cubrir aquellos plásticos reforzados con fibras continuas, fuertes y rígidas como el carbón (grafito), boro, aramida, o vidrio. Los composites avanzados se han desarrollado principalmente para la industria aeroespacial, en la que la demanda de fuertes estructuras ligeras y rígidas superó los prohibitivos costos de los primeros sistemas de materiales compuestos [Kirk-Othmer, 2007a].

1.3.2 COMPOSICIÓN Y CLASIFICACIÓN

La mayor parte de los materiales compuestos están formados por 2 (o más) fases; una, llamada **matriz**, es continua y rodea a la otra fase, denominada **fase dispersa (refuerzo)**. Estos materiales multifase conservan una proporción significativa de las propiedades de las fases constituyentes de manera que presenten la mejor combinación posible. De esta manera, se dice que las propiedades de los compositos son función de las propiedades de las fases constituyentes, de sus propiedades relativas y de la geometría de las fases dispersas, es decir, la forma, tamaño, distribución y orientación de las partículas. Es importante resaltar el hecho de que las fases deben ser químicamente distintas y estar separadas por una interfase. Por tal motivo, la mayoría de las aleaciones metálicas y muchas cerámicas no encajan en esta definición, ya que sus múltiples fases se forman como consecuencia de fenómenos naturales [Callister, 1998].

Existen distintas formas de clasificar estos materiales. Las más comunes son: el mercado de aplicación, tipo de matriz, tipo y geometría del refuerzo, entre otras.

1.3.2.1 MERCADO DE APLICACIÓN [Peters, 2004]

Dentro de este campo se encuentran lo siguientes compositos:

- ▮ **Compositos Commodity.** Son los más prevalentes y están presentes en usos comunes generalmente reforzados con fibra de vidrio y otros materiales de bajo costo relativo, en donde la matriz es alguna resina olefínica o de poliéster.

- ▮ **Compositos Avanzados.** Son compositos estructurales modernos, los cuales emplean exóticas y costosas matrices y refuerzos de mayor precio tales como el carbón/grafito. Se encuentran en lugares de mayor demanda estructural que requieren una mayor disminución de peso.

1.3.2.2 TIPO DE MATRIZ [Kirk-Othmer, 2007a]

Las matrices más comunes son las siguientes:

- ▮ **Polímero.** Usados para: estructuras ligeras (aviación, deportes, sillas de ruedas, etc.), amortiguación de vibraciones, aislamiento eléctrico, asfalto, sustituto de soldadura, etc. A su vez, los compositos se clasifican según el tipo de polímero en: termofijos y termoplásticos.
- ▮ **Cemento.** Se encuentra en las siguientes formas: concreto (con agregados finos y gruesos), concreto reforzado con acero, morteros (con agregados finos) o pasta (sin agregados). Son usados para estructuras en ingeniería civil.
- ▮ **Carbón.** Importante para estructuras ligeras (vehículos espaciales) y componentes ligeros (frenos de aviones), que además necesitan soportar altas temperaturas, sin embargo, son relativamente costosas debido a su proceso de fabricación. Sufren la tendencia hacia la oxidación del C en CO₂.
- ▮ **Cerámica.** Son superiores a los compositos de matriz de carbono en la resistencia a la oxidación, pero aún no se encuentran tan desarrollados como ellos.
- ▮ **Metálica.** Entre otros, se encuentran los que poseen aluminio como matriz son usadas para estructuras ligeras y gabinetes electrónicos de baja expansión térmica, pero sus aplicaciones están limitadas por el alto costo de fabricación y por la corrosión galvánica.

1.3.2.3 GEOMETRÍA DEL COMPOSITO [Callister, 1998]

La clasificación más común está basada en la geometría del composito, o la geometría del refuerzo. Existen 3 tipos principales: compositos reforzados con fibra,

compositos reforzados con partículas y compositos laminados [Kirk-Othmer, 2007a] o estructurales [Callister, 1998]. En la Figura 1.3 se muestra un esquema simple para esta clasificación.



Figura 1.3 Clasificación de los compositos en base a la geometría del refuerzo.

1.3.2.3.1 COMPOSITOS REFORZADOS CON PARTÍCULAS

Los materiales compuestos reforzados con partículas constan de una fase dispersa equiaxial (es decir, las dimensiones de las partículas son aproximadamente iguales en todas las direcciones) y se subdividen en reforzados con partículas grandes y consolidados por dispersión. Esta distinción se fundamenta en el mecanismo de consolidación o de reforzamiento. El término “grande” se utiliza para indicar que las interacciones matriz-partícula no se pueden describir a nivel atómico o molecular, sino mediante la mecánica continua. En la mayoría de los materiales compuestos, la fase dispersa es más dura y resistente que la matriz y las partículas de refuerzo tienden a restringir el movimiento de la matriz en las proximidades de cada partícula. En esencia, la matriz transfiere parte del esfuerzo aplicado a las partículas, las cuales soportan una parte de la carga. El grado de reforzamiento o de mejora del comportamiento mecánico depende de la fuerza de cohesión en la interfase matriz-partícula.

Las partículas de los materiales compuestos consolidados por dispersión normalmente son mucho más pequeñas: los diámetros tienden a ser de 10 a 100 nm.

Las interacciones matriz-partícula que conducen a la consolidación ocurren a nivel atómico o molecular. Mientras la matriz soporta la mayor parte de la carga aplicada, las pequeñas partículas dispersas dificultan o impiden el desplazamiento de dislocaciones. De este modo se restringe la deformación plástica de tal manera que aumenta el límite elástico, la resistencia a la tracción y la dureza.

A. Compositos con partículas grandes. Las partículas pueden tener una gran variedad de geometrías pero suelen presentar aproximadamente la misma dimensión en todas las direcciones (equiaxiales). El reforzamiento es tanto más efectivo cuanto más pequeñas sean las partículas y cuanto mejor distribuidas estén en la matriz. Además, la fracción de volumen de las 2 fases influye en el comportamiento del composito; las propiedades mecánicas aumentan al incrementarse el contenido de partículas.

Los elastómeros y los plásticos se refuerzan frecuentemente con materiales en forma de partícula. Los usos de los cauchos modernos se verían seriamente restringidos si no estuvieran reforzados con partículas de materiales como el negro de humo.

B. Compositos consolidados por dispersión. En estos materiales, el mecanismo del aumento de resistencia transcurre mediante las interacciones entre las partículas y las dislocaciones que circulan por la matriz; el incremento de resistencia se mantiene a elevada temperatura durante prolongados períodos de tiempo. La fase dispersa puede ser metálica o no metálica. Debido a los avances tecnológicos, la elaboración de compositos con materiales de refuerzo cada vez más pequeños, ha crecido a un ritmo acelerado, constituyendo gran parte de las nuevas tendencias en el estudio y desarrollo de materiales.

1.3.2.3.2 COMPOSITOS REFORZADOS CON FIBRAS

Tecnológicamente, los compositos con fases dispersas en forma de fibras son los más importantes. A menudo se diseñan materiales compuestos con fibras con la finalidad de conseguir elevada resistencia y rigidez a baja densidad. Estas características se expresan mediante los parámetros resistencia específica y módulo específico, que corresponden, respectivamente, a las relaciones entre la resistencia a la tracción y el peso específico y entre el módulo de elasticidad y el peso específico.

Las características mecánicas de los compuestos reforzados con fibras dependen no sólo de las propiedades de la fibra, sino también del grado en que una carga aplicada se transmite a la fibra por medio de la fase matriz. En este proceso de transmisión de carga es muy importante la magnitud de la unión en la interfase matriz-fibra. Existe una longitud de fibra crítica para aumentar la resistencia y la rigidez del material compuesto. Esta longitud crítica l_c depende del diámetro d de la fibra, de la fuerza tensil σ_f^* y de la resistencia de la unión matriz-fibra (o resistencia a la cizalladura de la matriz) τ_c , de acuerdo con:

$$l_c = \frac{\sigma_f^* d}{2\tau_c} \quad (1.1)$$

La disposición u orientación relativa de las fibras y su concentración y distribución influyen radicalmente en la resistencia y en otras propiedades. Con respecto a la orientación, existen 2 situaciones extremas: (1) alineación paralela de los ejes longitudinales de las fibras y (2) alineación al azar. Las fibras continuas normalmente se alinean (Figura 1.4a), mientras que las fibras discontinuas pueden alinearse (Figura 1.4b), orientarse al azar (Figura 1.4c) o alinearse parcialmente. Las mejores propiedades de los materiales compuestos se consiguen con la distribución uniforme de la fibra.

A. Compositos con fibras continuas y alineadas. Sus propiedades dependen del tipo de carga que presenten. Carga longitudinal, a lo largo de la dirección de alineamiento (situación de *isodeformación*) y carga transversal, aplicada perpendicularmente a la dirección de la fibra alineada (estado *isotensionado*).

B. Compositos con fibras discontinuas y alineadas. Aunque la eficacia del reforzamiento con fibras discontinuas es inferior al caso anterior, los compositos reforzados con fibras discontinuas y alineadas (Figura 1.4b) tienen una importancia cada vez mayor.

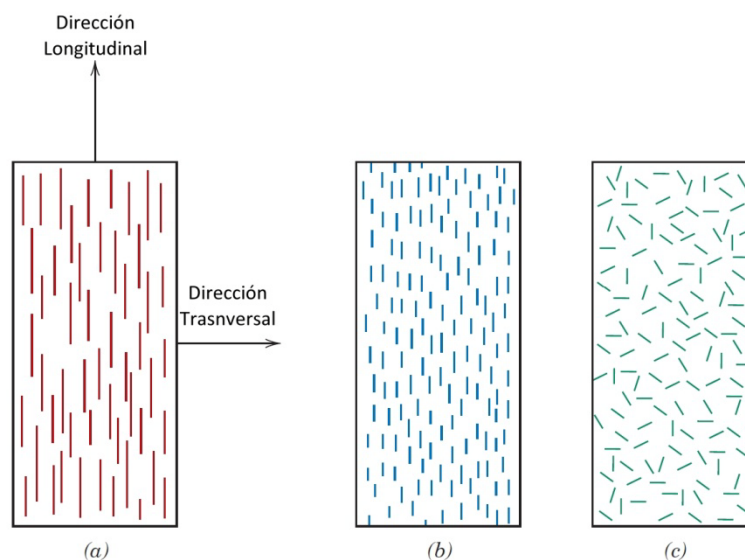


Figura 1.4 Representaciones esquemáticas de compositos reforzados con fibras (a) continuas y alineadas, (b) discontinuas y alineadas y (c) discontinuas y orientadas al azar [Callister, 2007].

C. Compositos con fibras discontinuas y al azar. En estos materiales, el módulo elástico aumenta al incrementarse la fracción de volumen de la fibra. Son útiles en las aplicaciones en las que las fibras están sometidas a esfuerzos totalmente multidireccionales. La eficiencia del reforzamiento de estos compositos es sólo la 5ª parte de la correspondiente a los compositos cuyas fibras están alineadas en la dirección longitudinal; sin embargo, las propiedades mecánicas son isotrópicas, además, las velocidades de producción son rápidas y pueden conformarse piezas de formas intrincadas que no son posibles con refuerzos de fibras continuas, aunado al hecho de que los costos de fabricación son mucho más bajos.

En función de sus diámetros y características, las fibras se clasifican en 3 tipos, como son:

- ▶ **Filamentos (whiskers).** Monocristales muy delgados que tienen una relación longitud-diámetro muy grande y resistencias excepcionalmente elevadas, aunque de alto costo; poseen dimensiones alrededor de 3 cm de longitud y unos pocos micrones de diámetro [Dimovski y Gogotsi, 2006].
- ▶ **Fibras.** Son materiales policristalinos o amorfos con diámetros pequeños, generalmente polímeros o cerámicos.
- ▶ **Alambres.** Estos materiales cuentan con diámetros relativamente grandes (acero, molibdeno y tungsteno). Se utilizan como refuerzos radicales.

1.3.2.3.3 COMPOSITOS ESTRUCTURALES

Están formados tanto por materiales compuestos como por materiales homogéneos y sus propiedades no sólo dependen de los materiales constituyentes sino también de la geometría del diseño de los elementos estructurales. La Figura 1.5 ilustra un ejemplo de un composito laminar formado por paneles que presentan una dirección preferente con elevada resistencia.

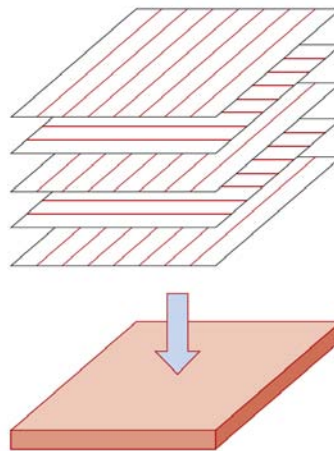


Figura 1.5 Apilamiento de capas reforzadas en sucesivas orientaciones para construir un composito laminar [Callister, 2007].

1.3.2.4 NANOCOMPOSITOS

Los nanocompositos – compositos que consisten en partículas con un tamaño del orden de nanómetros (1×10^{-9} m), embebidas en algún tipo de matriz – forman parte de un prometedor grupo de nuevos materiales, que indudablemente estarán cada vez más infundidos en las nuevas tecnologías [Callister, 2007].

1.4 MATERIALES DE FUENTES RENOVABLES [Yu y Chen, 2009]

El empleo de materiales provenientes de fuentes renovables para elaboración de polímeros o el reforzamiento de los ya existentes, ha tenido una creciente atención desde las últimas 2 décadas, predominantemente por 2 razones: la primera, el cuidado ambiental y la segunda, la conciencia de que las fuentes de petróleo son finitas. Además, este tipo de materiales proveerá una ganancia a personas envueltas en la agricultura y ganadería.

El estudio y la utilización de los materiales o polímeros naturales es una ciencia antigua. Ejemplos típicos como el papel, la seda, la piel y artefactos de hueso pueden encontrarse en museos alrededor del mundo. La naturaleza provee un impresionante arreglo de polímeros los cuales son empleados como fibras, adhesivos, recubrimientos, geles, espumas, películas, termoplásticos y resinas termofijas. Las tecnologías modernas proveen poderosas herramientas para esclarecer las microestructuras a diferentes niveles y comprender así la relación estructura/propiedades. Estos nuevos niveles de comprensión brindan oportunidades para desarrollar materiales con nuevas aplicaciones.

Existe un amplio rango de polímeros naturales que se derivan de fuentes renovables, algunos de ellos, como el almidón, la celulosa y el hule natural, están siendo usados activamente en productos, mientras que muchos otros permanecen sin utilizarse. La Tabla 1.5 enlista algunos polímeros naturales.

Tabla 1.5 Lista de polímeros naturales [Yu y Chen, 2009]**Polisacáridos**

- De plantas/algas: almidón, celulosa, pectina, konjac, alginato, gomas.
- De animales: ácido hialurónico.
- De hongos: pululán, elsinana, escleroglucana.
- De bacterias: quitina, quitosán, levan, xantana, poligalactosamina, curdián, gelán, dextrán.

Proteínas

Soya, zeina, gluten de trigo, caseína, suero, albúmina, colágeno/gelatina, seda, resilina, polilisina, adhesivos, poliaminoácidos (**queratina**), ácido poli(γ -glutámico), elastina, ácido poliarginil-poliaspártico.

Lípidos/Surfactantes

Acetoglicéridas, ceras, surfactantes, emulsán.

Polímeros de Especialidad

Lignina, goma laca, hule natural.

1.4.1 FIBRAS NATURALES

Las fibras naturales generalmente se clasifican en varios grupos de acuerdo a su fuente: (1) fibras de madera (tales como maderas duras y suaves); (2) fibras vegetales (tales como algodón, cáñamo, yute, ramina, kenaf); (3) fibras animales (tales como lana, seda, seda de araña, plumas, plumón); (4) fibras minerales (tales como asbestos, filamentos inorgánicos). Las fibras usualmente llamadas biodegradables se refieren a las fibras de madera y vegetales, que se componen o se derivan principalmente de la celulosa [Yu y Chen, 2009].

1.4.2 APLICACIONES DE FIBRAS VEGETALES [Bledzki y col., 2002]

El estudio y desarrollo sobre la utilización de las fibras vegetales se ha extendido ampliamente, actualmente existen muchas publicaciones, desde artículos hasta libros, relativos al empleo de estos materiales. Algunas de las aplicaciones existentes en donde los compositos con fibras vegetales/plástico han reemplazado a la madera natural o los plásticos puros, son las siguientes.

1.4.2.1 INDUSTRIA AUTOMOTRIZ

La industria automotriz está usando lino, cáñamo, yute, sisal, kenaf, madera o productos basados en granos como refuerzo. El plástico más comúnmente empleado como matriz es el PP, aunque están emergiendo diversas aplicaciones con poliuretanos (PU). Menor peso en comparación con materiales rellenos con fibra de vidrio y la ausencia neta de producción de dióxido de carbono, hacen atractivos a estos nuevos materiales para los fabricantes de carros. Por ejemplo, algunos componentes interiores tales como tableros de instrumentos y los llamados “Páneles Ecológicos de Puertas” hechos a partir de PP y fibras como cáñamo y kenaf, han sido producidos por Johnson Controls Inc., para DaimlerChrysler; Adam Opel AG, emplea compositos hechos de fibra de lino y PP en los componentes interiores de las puertas para su modelo “Astra”. La Tabla 1.6 muestra el consumo de fibra vegetal en la industria automotriz en Europa.

1.4.2.2 APLICACIONES EN CONSTRUCCIÓN

En este campo de aplicación, los principales productos son materiales rellenos con fibra de madera. El mercado para los compositos de madera/polímero ha tenido un crecimiento del 100% entre 1998 y 2002 en Estados Unidos. El grupo de materiales cubre un amplio rango de matrices poliméricas incluyendo polietileno (PE), PP y policloruro de vinilo (PVC). Productos terminados como cubiertas, revestimientos y marcos de ventanas son muy exitosos en el mercado.

1.4.2.3 MUEBLES Y PÁNELES

Recientemente se han reportado aplicaciones de muebles basadas en materiales rellenos con aserrín en países como Canadá, Japón y Alemania.

Tabla 1.6 Consumo [ton] de fibra natural en la industria automotriz en Europa [Bledzki y col., 2002].

FIBRA	1996	1999	2000	2005	2010
LINO	2,100	15,900	20,000	-	-
CÁÑAMO	0	1,700	3,500	-	-
YUTE	1,100	2,100	1,700	-	-
SISAL	1,100	500	100	-	-
KENAF	0	1,100	2,000	-	-
DE COCO	0	0	1,000	-	-
TOTAL	4,300	21,300	28,300	50,000-70,000	> 100,000

1.4.2.4 APLICACIONES AEROSPAZIALES

Debido a las ventajas de peso, estabilidad mecánica y precio, el interés en la aplicación de materiales reforzados con fibras naturales está creciendo en la industria aeroespacial en Estados Unidos y Europa.

1.4.3 FIBRAS DE ORIGEN ANIMAL

Hasta el momento, como se vio anteriormente, la mayoría de las investigaciones, así como el uso en aplicaciones comerciales, en la elaboración de compositos poliméricos reforzados con materiales naturales se han realizado alrededor de las llamadas fibras de celulosa. Sin embargo, existen otros recursos en la naturaleza que deben ser estudiados para utilizarlos adecuadamente. El cuero bovino, la seda, la tela de araña, las lanas, los cuernos y las plumas son algunos ejemplos de materias primas donde pueden obtenerse fibras de alta calidad [Martínez y col, 2005a]. Es posible desarrollar novedosos y adecuados compositos para aplicaciones electrónicas, automotrices y aeroespaciales, de bajo costo y ambientalmente amigables, a partir de estos materiales o de su combinación con otros materiales de origen natural que puedan llegar a sustituir a los compositos hechos de petróleo [Wool y Sun, 2005].

Uno de los biopolímeros más útiles e interesantes es el grupo de las proteínas. Aunque tradicionalmente, éstas han sido estudiadas por su papel en las funciones celulares desde el enfoque de la enzimología y el reconocimiento molecular asociado con las enfermedades de tejidos, en años recientes se han realizado investigaciones significativas centradas en las proteínas desde el punto de vista de la ciencia de los materiales. Un claro ejemplo de esta nueva tendencia se observa en los reportes en donde la queratina es usada en distintos desarrollos en el campo de los materiales [Martínez y col., 2008].

Una de las principales desventajas que los materiales de origen vegetal poseen sobre las fibras de origen animal es que su potencial como refuerzo se ve disminuido por su naturaleza hidrofílica y la falta de adhesión entre las fibras sin tratar y la matriz empleada, dando como resultado, la inversión de un considerable esfuerzo hacia la mejora del desempeño mecánico de tales composites a través de la optimización del enlace interfacial entre las fibras y la matriz polimérica. Las fibras vegetales también exhiben una baja resistencia al impacto, como resultado de una alta concentración de defectos por parte de las fibras, impartidos hacia el material, provocados durante las etapas de crecimiento y procesamiento [Suddell y Evans, 2005].

Entre las proteínas de origen animal con mayor enfoque en el campo de la investigación, se encuentra la queratina y específicamente, la queratina proveniente de la pluma de pollo.

1.5 QUERATINA DE PLUMA DE POLLO

La queratina es una forma especial de proteína fibrosa encontrada en la lana, las uñas, las garras, los cuernos y las plumas y sirve para proteger a los animales contra distintas condiciones ambientales. Las plumas representan una de las fuentes naturales de queratina más abundantes, dado que las plumas constituyen del 5 al 7% en peso del cuerpo de los pollos. Debido que hasta el momento, las plumas son un material que no posee ninguna aplicación relevante, las mismas conforman un

residuo mundial de difícil y costoso manejo [Wool y Sun, 2005]; tan solo en Estados Unidos se producen más de 2.3 mil millones de libras al año (1.05 millones de ton) [McGovern, 2000] y más de 4 millones de toneladas mundialmente [Martínez y col., 2008].

1.5.1 ESTRUCTURA DE LA PLUMA DE POLLO

Las plumas constan básicamente de 3 secciones: el raquis, las fibras pennaceous y las fibras plumulaceous. El raquis es el eje o cañón de la pluma y a partir de este se originan las barbas, de las cuales a su vez se derivan las bárbulas, ambas son referidas comúnmente como fibras (Figura 1.6). En términos de peso la mitad de la pluma es raquis, el cual está constituido en su mayoría por proteína de queratina. En su conformación, las plumas de ave se caracterizan por una compleja y ramificada estructura de filamentos de queratina, los cuales crecen por medio de un mecanismo único a partir de los folículos cilíndricos de la pluma (Figura 1.7). Esta estructura ramificada le da a las plumas una característica morfológica distintiva. Es importante señalar el hecho de que el raquis y las barbas difieren entre si, ya que el primero es una fibra rígida, mientras que las últimas son flexibles. [Martínez y col. 2008]

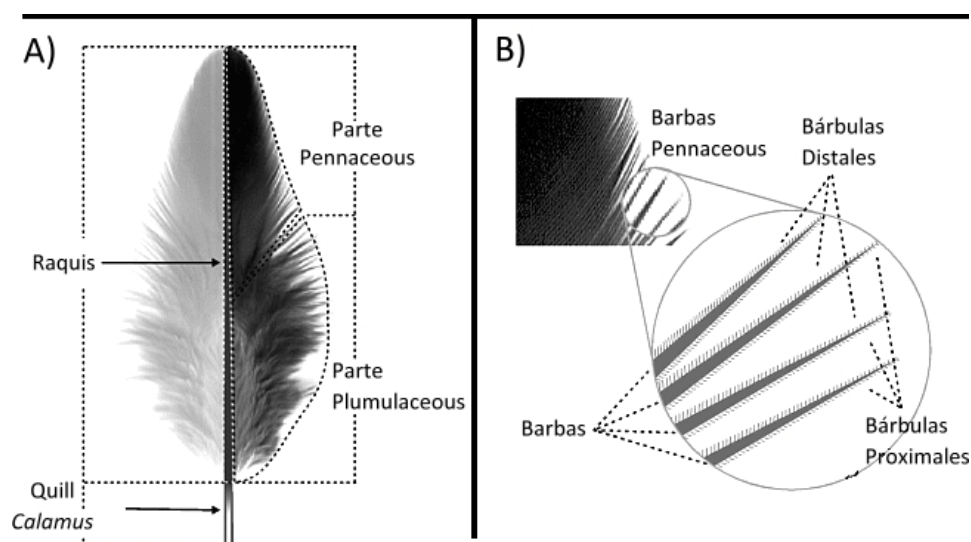


Figura 1.6 Estructura de la pluma de pollo, A) Estructura global, B) Barbas y bárbulas [Luallen, 1996].

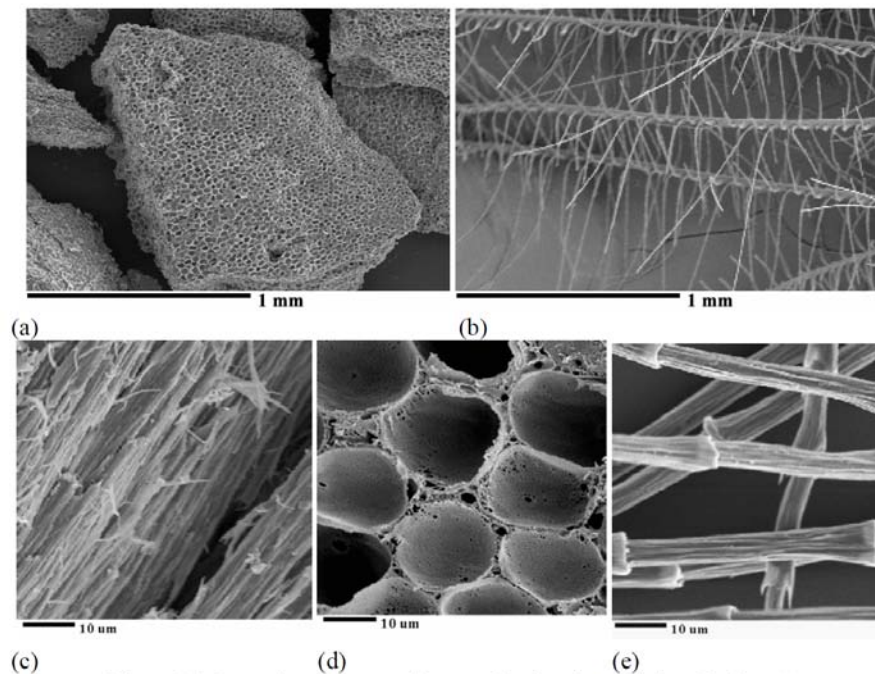


Figura 1.7 Microscopía electrónica de barrido a distintas magnificaciones, de una pluma de pollo mostrando (a) raquis interior, (b) fibra, (c) raquis exterior, (d) raquis interior y (e) fibra. [Kock. 2006]

Aunque se han desarrollado investigaciones referentes al uso de las barbas y bárbulas como materiales de refuerzo, existe poca información acerca del uso del raquis, el cual ha sido utilizado de forma molida. Debido a todo lo anterior, el raquis proporciona una oportunidad de reemplazar materiales no-renovables en composites, tales como fibra de vidrio y espumas de poliuretanos, reduciendo potencialmente la contaminación ambiental y proveyendo un mayor margen de ganancia para los procesadores de aves de corral [Huda y Yang, 2007].

1.5.2 ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LA QUERATINA DE PLUMA

La queratina que constituye el raquis cuenta principalmente con una estructura tipo lámina β (u hoja plegada β) (β -sheet) y una parte de estructura tipo hélice α (α -helix). Dichos arreglos estructurales se explican mediante las Figuras 1.8 y 1.9. La queratina está constituida por distintos aminoácidos que forman por condensación cadenas polipeptídicas con un peso molecular en el rango de 59,000 a 65,000. En la

cadena del monómero hay alrededor de 16% de serina, 12% de prolina, 11% de glicina, 9% de valina, 7% de cisteína y el resto lo componen numerosos aminoácidos en menor porcentaje (Figura 1.10). [Huda y Yang, 2007;‡‡].

La proteína de queratina es durable, insoluble, químicamente no reactiva y flexible. Puede recuperar sus características mecánicas originales, con poca pérdida, después de deformaciones repetidas. Se distingue de otras proteínas fibrosas debido a la alta estabilidad de su estructura, no sólo como resultado de los enlaces de hidrógeno y las fuerzas de Van der Waals, sino también por su alto contenido del aminoácido cistina. Cuenta con una alta relación de longitud/diámetro y una morfología altamente organizada caracterizada por una estructura jerárquica compleja, debido a ello es adecuada para utilizarse como refuerzo en la elaboración de compositos poliméricos, además de poseer una excelente compatibilidad debido a su hidrofobicidad. Según Huda y Yang en 2007, la fibra de queratina tiene una temperatura de desnaturalización alrededor de los 230 °C; Martínez y col. en 2005b reportan que la fibra comienza a perder agua a los 69 °C y su descomposición ocurre entre los 222 °C y 392 °C, perdiendo el 78% de la masa de la fibra. Químicamente, las fibras de queratina cuentan con una estructura rica en enlaces susceptibles los cuales pueden usarse como posibles puntos de reacción. [Martínez y col., 2005b].

A estas propiedades se agrega su bajo costo y densidad, buenas características de aislamiento térmico y comportamiento no abrasivo, además de ser una fuente autosustentable y continuamente renovable. [Martínez y col., 2005b].

‡‡ <http://en.wikipedia.org/wiki/Quill>

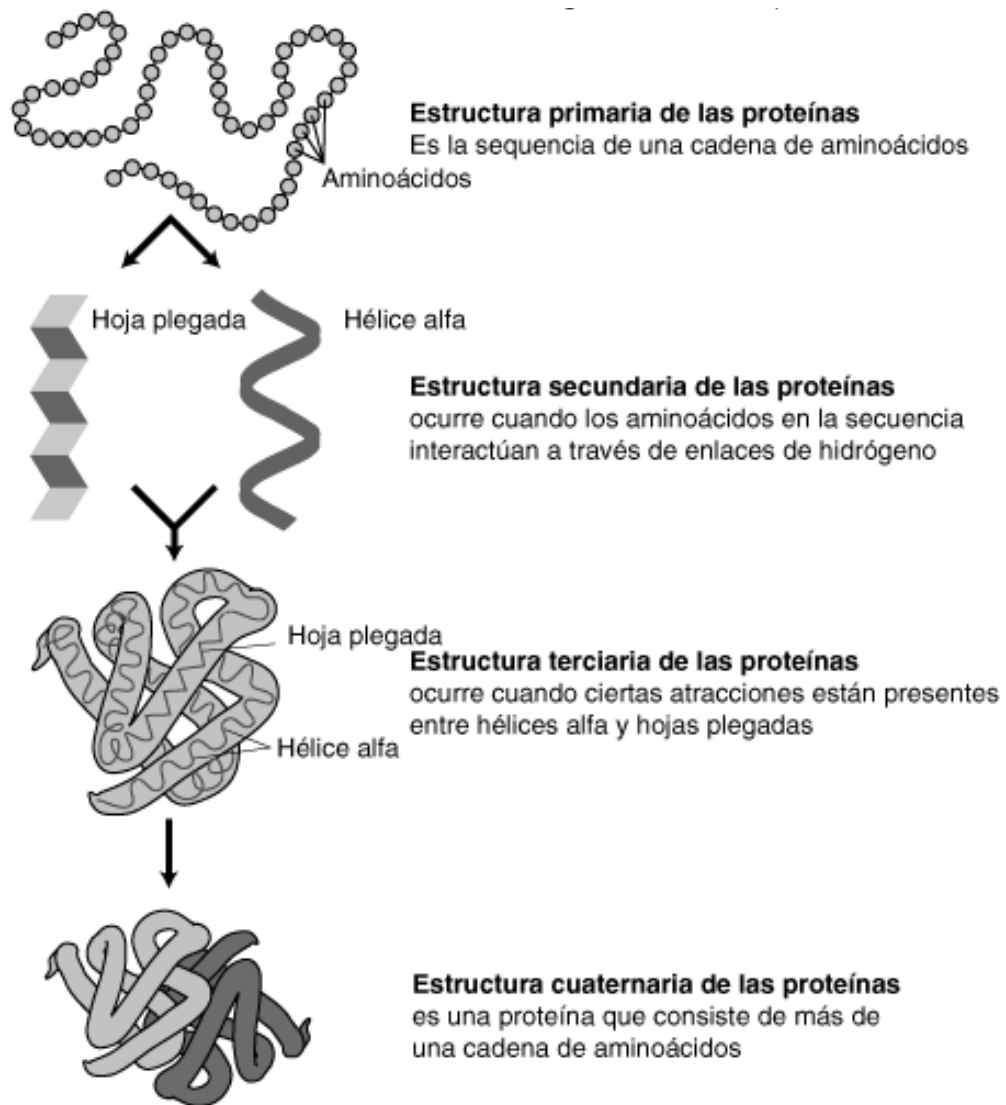


Figura 1.8 Niveles de organización de las proteínas^{§§}

^{§§} <http://www.genome.gov/sglossary.cfm?ID=162&action=ver>

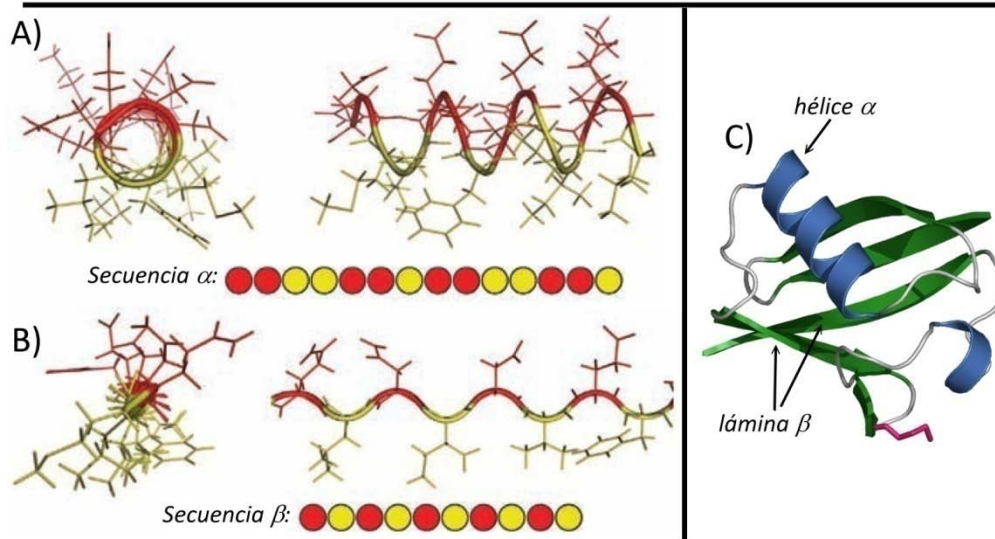


Figura 1.9 Estructuras secundarias de las proteínas: A) hélice α , B) lámina β . En ambas, los círculos amarillos representan componentes no polares, mientras que los rojos representan componentes polares. A la izquierda de las mismas se aprecia una vista superior de dichos arreglos. C) Proteína de la ubiquitina, con arreglos tanto α como β [Fisher, 2010;***].

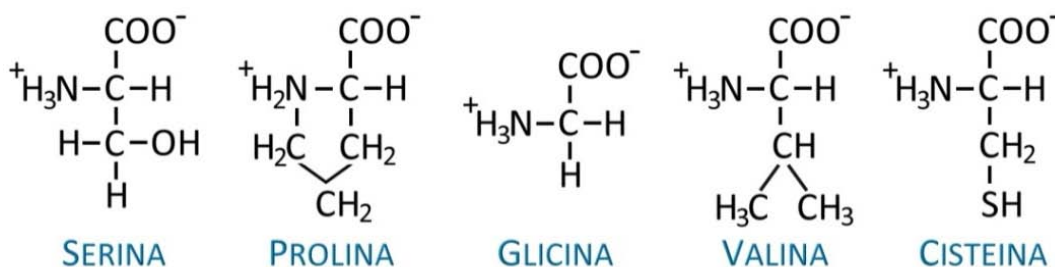


Figura 1.10 Estructura química de los principales aminoácidos de la queratina.

1.5.3 COMPATIBILIDAD DEL RAQUIS CON EL PP

La compatibilidad entre la matriz y el refuerzo es una de las principales propiedades que se buscan en la elaboración de composites. La presencia en la queratina de grupos hidrofóbicos le confieren a la misma una buena compatibilidad con matrices poliméricas tales como el PP. La secuencia de aminoácidos en la queratina de la pluma muestra que la proteína contiene 40% de grupos hidrofílicos, principalmente serina, y 60% de grupos hidrofóbicos, grupos alquil entre otros [Huda

*** http://es.wikipedia.org/wiki/Beta_l%C3%A1mina

y Yang, 2007; Barone y Schmidt, 2005]. Por lo que la queratina presenta tanto enlaces no polares (H-C, N-O) como polares (O-H, O-C, N-C, N-H). Martínez y col. en 2005b, demostraron que el carácter hidrofóbico de la fibra de pluma de pollo puede explicarse no solamente en base a la polaridad de sus componentes, sino que su pobre compatibilidad con el agua se debe a los enlaces de entrecruzamiento de disulfuro por parte de la cistina (Figura 1.11). Según Barone y Schmidt en 2005, las fibras orgánicas ofrecen la posibilidad de producir enlaces covalentes entre la matriz polimérica y la fibra ya sea de manera directa o a través de un tipo de puente químico similar. Los enlaces covalentes, son más fuertes que las interacciones de Van der Waals.

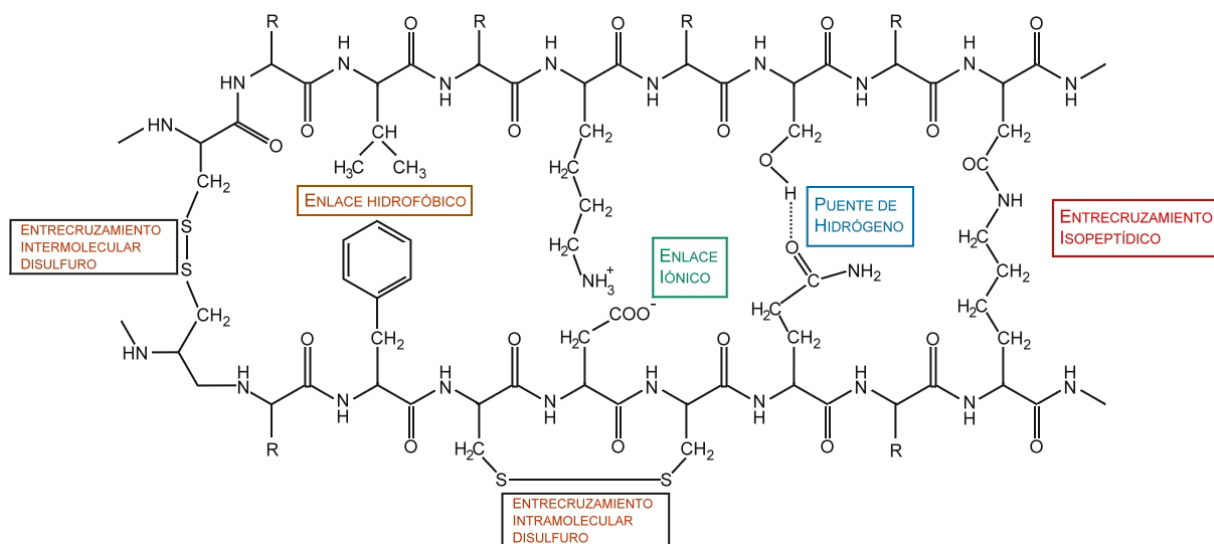


Figura 1.11 Tipos de enlaces covalentes y no covalentes en la queratina [Kirk y Othmer, 2009]

1.6 INVESTIGACIONES RECIENTES EN EL CAMPO DE LOS BIOMATERIALES

1.6.1 ANTECEDENTES CON FIBRAS NATURALES VEGETALES

A pesar de existir un sinnúmero de investigaciones en el campo de las fibras vegetales, la naturaleza posee una amplia diversidad de materiales aún no estudiados. Por ejemplo, Koschella y col. en 2003, realizaron mezclas de

poli(metilmetacrilato) (PMMA) con fibras de lechuguilla; en base a mediciones de tensión y análisis dinámico mecánico encontraron que las fibras que contienen mezclas resultaron ser más estables que el PMMA por si solo.

Quesada y col., en 2005, utilizaron fibras del rastrojo de piña (del tipo *ananas comusus*, variedad *champaka*) como material de refuerzo en resinas de poliéster. Entre sus resultados más importantes encontraron un aumento en la resistencia en la ruptura por tensión, sin embargo, no obtuvieron una buena adhesión entre la fibra y la matriz.

Young y Eichhorn, en 2006, estudiaron los mecanismos de deformación tanto en fibras poliméricas naturales como sintéticas y en nanocompositos mediante técnicas de espectroscopia Raman y difracción de rayos X con el fin de comprender mejor conceptos tales como orientación cristalina y molecular, deformación local y morfología.

Como se mencionó anteriormente, uno de los principales esfuerzos para el desarrollo de materiales compuestos a partir de fibras vegetales, consiste en la modificación superficial las mismas. Tronc y col., en 2007, trabajaron en la modificación de la fibra de agave azul mediante el proceso de esterificación con un anhídrido no simétrico en medio acuoso, con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas de la fibra, además de la interacción interfacial con resinas termoplásticas, como el HDPE. A través de las técnicas de Espectroscopía Infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) y resonancia magnética nuclear (NMR) pudieron comprobar la reacción de esterificación por la presencia de grupos carbonilo. El módulo elástico y la resistencia al impacto también se incrementaron como resultado de dicha modificación superficial. De manera análoga, Corrales y col., en 2007, trabajaron en la modificación superficial de fibras de yute usando un ácido graso derivado (cloruro de oleoil) para conferirle hidrofobicidad así como resistencia a las biofibras. La reacción de esterificación fue estudiada mediante análisis elemental (EA) y FT-IR. De la misma manera, Zheng y col., en 2007, trabajaron sobre la

modificación de fibras de bagazo usando ácido benzoico, para posteriormente preparar compositos con PVC a partir de las técnicas ya conocidas. Además de la concentración de bagazo y temperatura de procesamiento, encontraron que la concentración de ácido tiene un efecto determinante sobre las propiedades finales de los compositos.

1.6.2 ANTECEDENTES CON FIBRAS DE PLUMA DE POLLO

Las fibras de queratina de pluma de pollo, principalmente las barbas y bárbulas, han sido empleadas en la elaboración de distintos materiales compuestos. Winandy y col., en 2003, estudiaron el efecto de la fibra de pluma de pollo en la elaboración de compositos a través de una serie de paneles de fibra de madera de aspen, de densidad media, agregando varios niveles de fibra de pluma. Aunque las propiedades mecánicas de las mezclas de fibra de madera-fibra de pluma mostraron una cierta pérdida en cuanto a fuerza y rigidez en comparación con las propiedades de los paneles patrón, las propiedades físicas de las mezclas mostraron una mejora en su resistencia al hinchamiento por absorción de agua, debido a la hidrofobicidad de la queratina.

Wool, dentro del libro *Bio-Based Polymers and Composites* [Wool y Sun, 2005], reportó los trabajos hechos con fibra de queratina de pluma de pollo como material de refuerzo con resinas de soya, específicamente, el acrilato epoxidizado de aceite de soya. Los compositos procesados fueron ligeros con una densidad menor a 1 g/cm^3 . Además, mostraron una constante dieléctrica inusualmente baja, en el rango de 1.7-2.7, lo cual los convierte en materiales adecuados para tarjetas de circuitos impresos para componentes electrónicos. La incorporación de las fibras también mejoró las propiedades mecánicas tales como el módulo de almacenamiento, la resistencia a la fractura y las propiedades flexurales. A su vez, demostraron que al carbonizar la fibra mediante un proceso específico, la fibra de carbono resultante y de bajo costo presentó mucho mejores propiedades mecánicas.

Martínez y col., en 2005b, realizaron una caracterización microestructural detallada de las fibras de queratina provenientes de las plumas de pollo, con el fin de determinar su capacidad para funcionar como materiales de refuerzo. Entre las propiedades que reportaron se encuentra el hecho de que la estructura química de la queratina es rica en enlaces susceptibles como posibles puntos de reacción. Las fibras cuentan con una superficie rugosa, alta flexibilidad y alta relación longitud/diámetro. Las fibras mostraron poseer un diámetro alrededor de 4 a 8 μm con una pequeña dispersión de 1.4 μm . Estas características morfológicas indican que la fibra cuenta con las condiciones adecuadas para actuar como refuerzo. A partir de las mediciones del ángulo de contacto y la prueba de hidrofobicidad determinaron el carácter hidrofóbico de las fibras de pluma, lo cual sugiere una buena interfase con polímeros. Martínez y col., en 2005a, evaluaron las propiedades mecánicas de composites elaborados a partir de polimetilmetacrilato (PMMA) con fibra de pluma de pollo. Las mezclas mostraron una excelente compatibilidad debido a la naturaleza hidrofóbica de ambos materiales. Dicha propiedad se reflejó en una buena dispersión de las fibras de proteína sin el uso de agentes aglutinantes, mostrando un creciente módulo de Young durante las pruebas tensiles de los composites. El comportamiento normalmente rígido del PMMA pudo modificarse y al mismo tiempo que se mejoró el módulo elástico. A partir de los estudios microscópicos realizados en el correspondiente nivel de fractura superficial, comprobaron la buena adherencia entre las fibras y la matriz.

Barone y Schmidt, en 2005, procesaron composites de polietileno usando fibras de queratina obtenidas de plumas de pollo. Ellos mezclaron fibras de diámetro similar pero distinta longitud con LDPE usando un mezclador Brabender. A partir de las pruebas unidireccionales tensiles, encontraron un módulo elástico y carga de cedencia mayores sobre el polímero virgen. La microscopía electrónica de barrido reveló una buena interacción entre el polímero y la fibra de queratina. Además, debido a que la fibra es más ligera que el LDPE, los composites obtenidos mostraron una disminución alrededor del 2%.

Huda y Yang, en 2007, elaboraron compositos a partir de PP y raquis molido de pluma, el cual mostró una excelente compatibilidad con la matriz. Los compositos procesados fueron comparados con compositos de yute-PP. Ambos materiales mostraron fuerzas flexurales y cargas de cedencia similares, sin embargo, los compositos de raquis presentaron una disminución en el módulo flexural y las propiedades tensiles, debido probablemente a la menor relación de longitud/diámetro en comparación con el yute. A partir de estos resultados observaron la posibilidad de modificar el proceso de manufactura del raquis para incrementar la relación de aspecto de la fibra. A pesar de lo anterior, los compositos de raquis presentan ventajas sobre los compositos de yute en otras aplicaciones como la acústica, ya que poseen un mayor coeficiente de reducción de ruido. Cabe mencionar que hasta el momento, este es el primer trabajo que se tiene como antecedente en el uso del raquis de la pluma.

2. METODOLOGÍA

En la Figura 2.1 se ilustra de manera global el desarrollo de la metodología empleada.

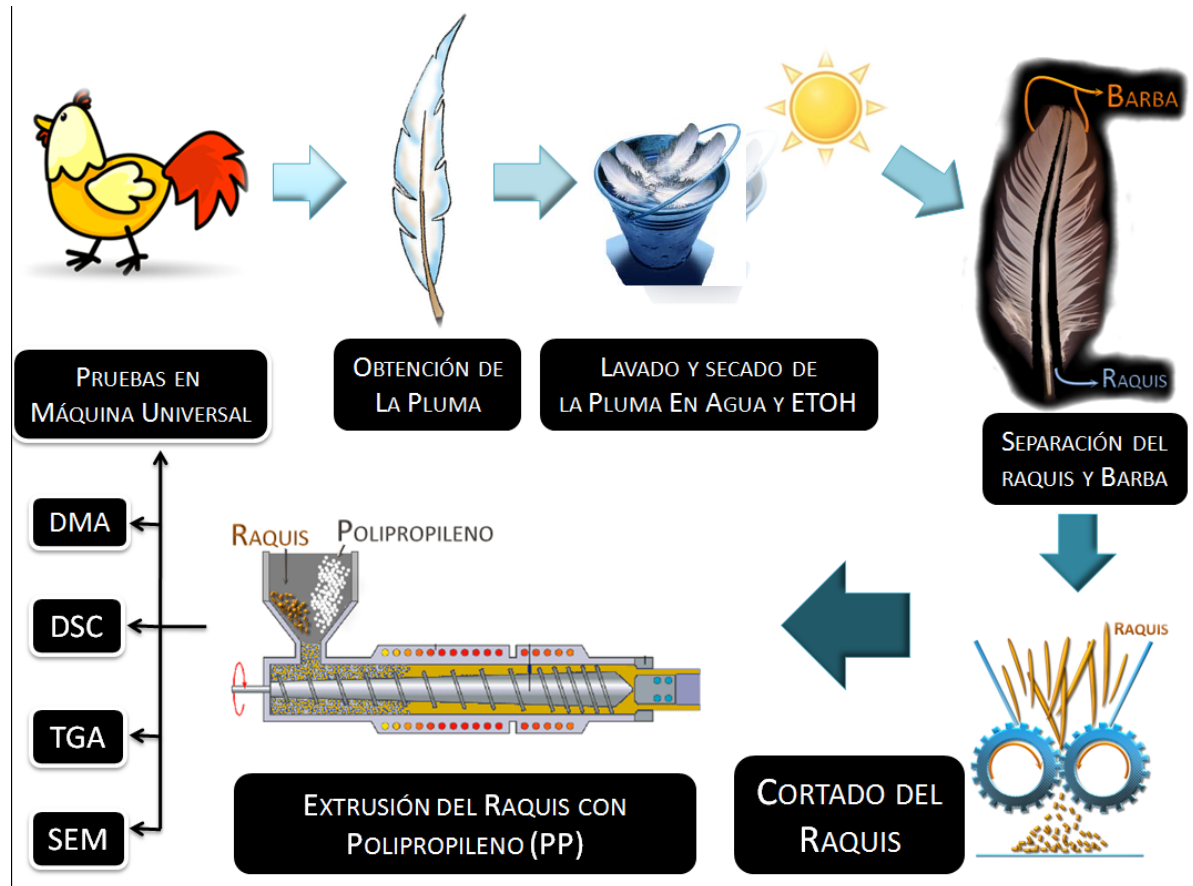


Figura 2.1 Esquema global de la metodología para la elaboración y caracterización de los composites de raquis-PP.

2.1 MATERIALES

El polipropileno (PP) utilizado fue proporcionado por el Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA) de la UNAM en Querétaro, donado a su vez por la empresa Flint Hills Resources como material reciclado a partir de un reprocesamiento por peletizado. El PP presenta las siguientes características:

- ▮ Descripción: Copolímero de impacto.
- ▮ Aditivos: Estabilizador de temperatura.

- ▮ Densidad: 0.900 g/cm³.
- ▮ Índice de fluidez en fundido (230 °C/2.16 kg): 6.0 g/10 min.
- ▮ Temperatura de deflexión @ 0.455 MPa: 86 °C.

El raquis fue obtenido a partir de plumas de pollos recién procesados por parte de la Empresa Pollos Villafranca, en Cd. Madero Tamps., las cuales fueron posteriormente lavadas como se indicará posteriormente.

2.2 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Se manejaron 3 diferentes concentraciones de raquis como única variable, para la elaboración de los compositos con PP. El perfil de temperaturas y la velocidad del husillo en el extrusor, se mantuvieron constantes durante todos los procesamientos. Las claves utilizadas para la descripción de los compositos se indican en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Claves de los compositos.

CONCENTRACIÓN DE RAQUIS [% PESO]	CLAVE
0 (Blanco)	PP
5	Q-PP 5%
10	Q-PP 10%
15	Q-PP 15%

La Q se debe al término "quill" (raquis en inglés)

2.3 PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES

El PP no sufrió tratamiento alguno previo a la elaboración de los compositos, éste se utilizó exactamente en la presentación que fue proporcionado.

La pluma de pollo fue preparada a través de las siguientes etapas:

- A. Lavado y sanitizado.** Este proceso se realizó a través de agua, etanol y metanol, hasta eliminar toda la basura, tierra, restos de sangre, picos de pollo, cartílagos, bichos, etc. (Figura 2.2).
- B. Secado.** Las plumas se secaron mediante exposición al sol al aire libre, también con el propósito de eliminar los olores de las mismas. (Figura 2.3).
- C. Separación.** Las barbas fueron separadas del raquis lo más detallado posible, ya fuese cortándolas o arrancándolas, tratando de no dejar restos significativos de las mismas en el cañón de la pluma.
- D. Cortado.** El raquis fue cortado mediante el uso de tijeras en pequeñas partículas, aproximadamente uniformes.



Figura 2.2 Lavado de las plumas con agua y etanol.



Figura 2.3 Secado de las plumas.

2.4 PREPARACIÓN DE LAS CARGAS

Se manejaron cargas de 200 g de PP como base en la elaboración de cada uno de los compositos, variando solamente la concentración de raquis a partir de la siguiente fórmula:

$$\frac{Q}{Q + PP} 100 = \% \quad (2.1)$$

En donde:

Q: Peso en gramos de raquis.

PP: Peso en gramos de PP.

?: Por ciento peso de raquis en el composito.

La Figura 2.4 ilustra la manera en que se manejaron y mezclaron las cargas. Las cantidades empleadas de raquis para cada concentración se indican en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Peso en g de raquis para cada concentración.

% PESO DE RAQUIS	g DE RAQUIS
0 (Blanco)	0
5	10.52
10	22.222
15	35.2941



Figura 2.4 Mezclado de las cargas en bolsas de PE.

2.5 CONDICIONES DE PROCESAMIENTO

Los composites fueron procesados en un extrusor monohusillo Beutelspacher modelo E 1930, de 1.5 HP y 220 v, con controladores de temperatura marca Matlow y un dado de 3 hilos a la salida (Figura 2.6), además, el sistema consta de equipos auxiliares como tina de enfriamiento, jalador de doble oruga y una peletizadora (Figura 2.5). El extrusor consta de 3 zonas de procesado y se empleo un perfil de temperaturas de: 185 °C en la zona de alimentación, 200 °C en la zona de mezclado y 220 °C en la zona de salida (Figura 2.7). En detalle, las cargas de mezcla raquis-PP fueron agregadas a la tolva del extrusor en una sola parte; los hilos resultantes fueron jalados (Figura 2.8) y enfriados mediante un choque térmico directo con agua (Figura 2.9); finalmente fueron peletizados para su posterior manejo en las distintas caracterizaciones.



Figura 2.5 Extrusor con equipos auxiliares.



Figura 2.6 Dado de 3 hilos a la salida del extrusor.

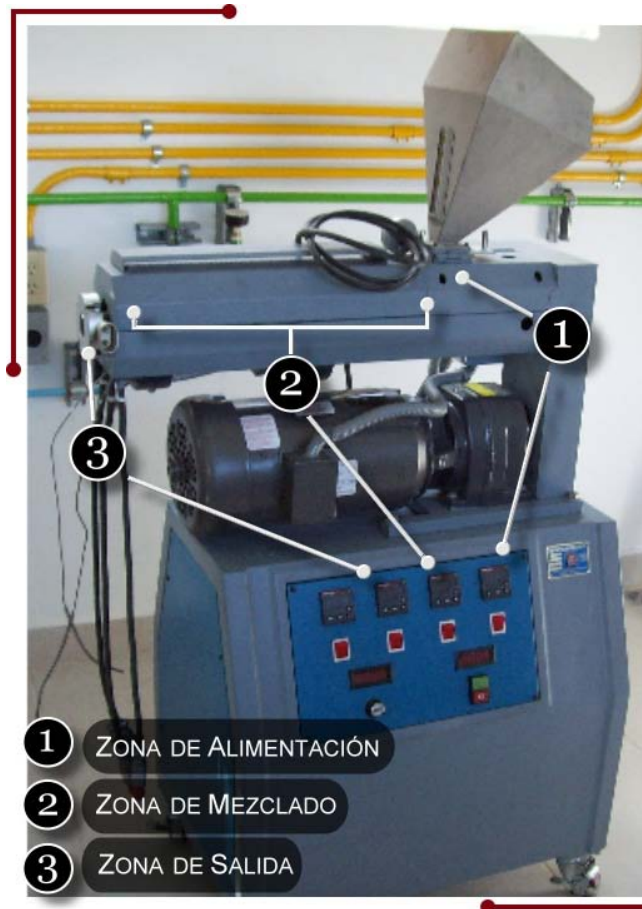


Figura 2.7 Zonas de calentamiento del extrusor con sus respectivos controladores..



Figura 2.8 Oruga para el jalado continuo y constante de los hilos extruidos.

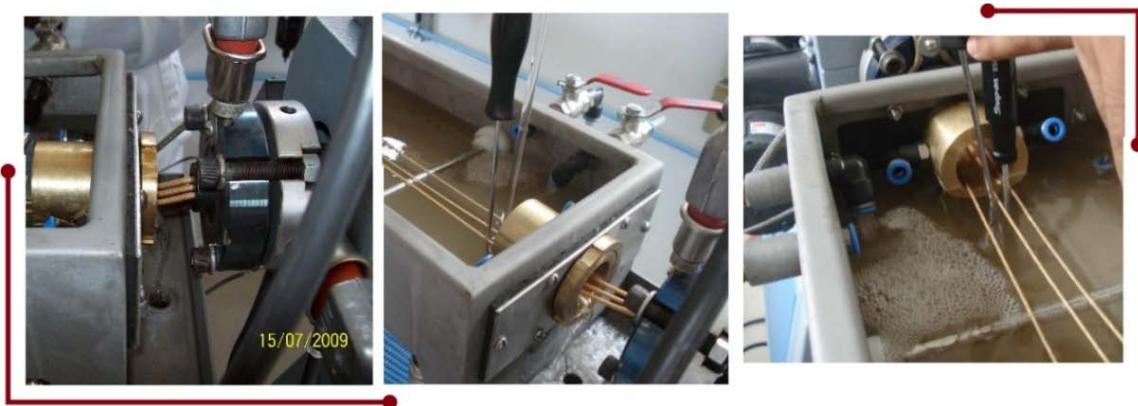


Figura 2.9 Enfriado de los hilos a la salida del extrusor.

2.6 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPOSITOS

2.6.1 ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO (DMA)

El análisis dinámico mecánico es una técnica que involucra la aplicación de un pequeño ciclo de deformación en una muestra y se mide el esfuerzo resultante, o de manera equivalente, se aplica un ciclo de esfuerzo en una muestra y se mide la deformación resultante. En la mayoría de los instrumentos comerciales de DMA, la deformación es la variable controlada, mientras que se mide el esfuerzo resultante [Chartoff y col., 2009].

El DMA fue llevado a cabo en una mordaza dual cantilever, con un rango de frecuencias de 1-100 Hz, una amplitud de 20 micras y una rampa de 5 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 180 °C. El equipo empleado fue un TA Instruments modelo 2980. A partir de esta técnica se estudió el comportamiento del módulo de almacenamiento, módulo de pérdida y la $\tan \delta$, en base a un estudio en frecuencias. Las probetas para el análisis fueron elaboradas en una prensa Carver modelo 3889 NE, a una temperatura de 220 °C y una presión de 1.6 US Ton, para un espesor de 1/8 de pulgada.

El único problema que se presentó durante el moldeo de las probetas fue la formación de grandes burbujas superficiales, a pesar de que el molde se llenara con exceso de material como se ilustra en la Figura 2.10 A y B; dicho efecto pudo deberse a la liberación de gas causada por una degradación parcial debido a la temperatura y/o el tiempo de residencia durante la compresión, o posiblemente, los composites presentaron una adherencia a las placas de acero inoxidable con las que fue cubierto el molde. Debido a ello, se utilizó papel aluminio para separar las placas de las probetas (Figura 2.11). Los composites mostraron además una leve dilatación durante el calentamiento, ya que, una vez enfriadas las probetas en el molde, se observó que el papel aluminio presentó una ligera succión hacia la ranura del molde.



Figura 2.10 Preparación de probetas para DMA

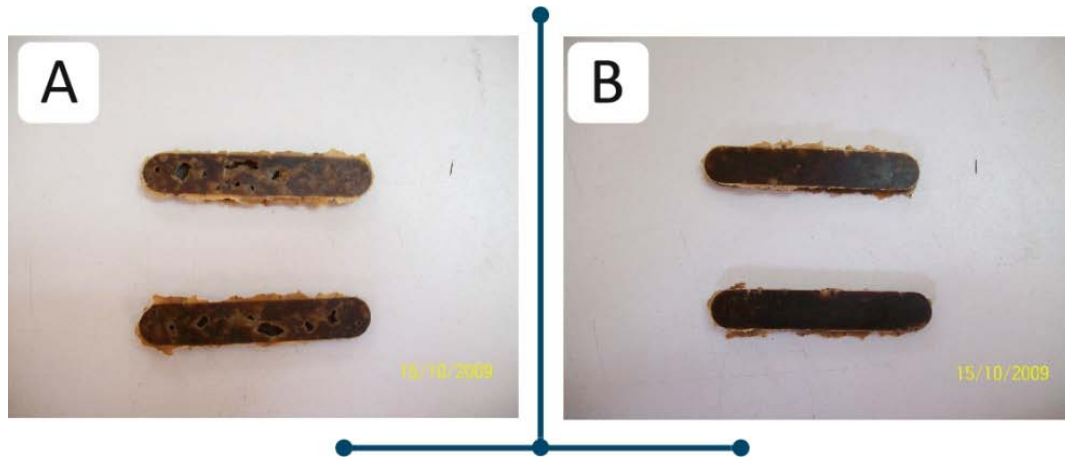


Figura 2.11 A. Probetas con burbujas sin usar papel aluminio como cubierta; B. Probetas sin burbujas al usar papel aluminio como cubierta.

2.6.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) o termogravimetría (TG) es una técnica en donde la masa de un material es medida en función de la temperatura o el tiempo mientras que la muestra se somete a un programa controlado de temperatura en una atmósfera controlada. Los rangos de temperatura para los TGA comerciales son típicamente desde ambiente hasta 1000 °C o más, un límite superior suficiente para las aplicaciones con polímeros. Un gas de purga crea una atmósfera que puede ser inerte, como nitrógeno, argón o helio; oxidante, como aire u oxígeno; o reductora, como el gas fórmico. En el caso de los polímeros, una atmósfera reductora es raramente empleada. El contenido de humedad del gas de purga varía de seco a saturado [Prime y col., 2009].

El TGA se realizó en un SDT 2960 de TA Instruments en atmósfera de N_2 con un flujo de 20 ml/min y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 600 °C, para una muestra de 10 ± 2 mg. A partir de este análisis se determinó la estabilidad térmica de los composites.

2.6.3 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica en donde se mide la diferencia en el flujo de calor entre una sustancia y una referencia como función de la temperatura, mientras que la muestra es sometida a un programa controlado de temperatura [Menczel y col., 2009].

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizó en un DSC de TA Instruments modelo 2010, usando dos barridos, el primero a 20 °C/min para limpiar el historial térmico del material y el segundo a 5 °C/min, tomando los datos del segundo para el análisis. A partir de este análisis se determinó la temperatura de fusión de los compositos.

2.6.4 PROPIEDADES MECÁNICAS – ENSAYO A LA TRACCIÓN

El ensayo de tensión o ensayo a la tracción mide la resistencia de un material a una fuerza estática o gradualmente aplicada. La probeta o dispositivo de ensayo se coloca en la máquina de prueba y se le aplica una fuerza que se conoce como carga. Para medir el alargamiento del material causado por la aplicación de fuerza en la longitud calibrada se utiliza un extensómetro. A partir de un ensayo de tensión se obtiene información relacionada con la resistencia, rigidez y ductilidad de un material [Askeland, 1998].

Las pruebas tensiles fueron llevadas a cabo según norma ASTM D 638-03, en una Máquina de Pruebas Mecánicas Zwick/Roell Modelo Z005 con una celda de carga de 5000 N, una velocidad de prueba de 5 mm/min y separación entre mordazas de 25.4 mm.

Las probetas utilizadas se elaboraron bajo especificaciones del tipo V según norma, para casos de disposición de poco material (Anexo A.1), mediante el uso de una prensa Carver modelo 3889 NE, con una temperatura de 220 °C y una presión

de 1.8 US Ton (Figura 2.12); se hicieron 6 repeticiones para los composites y 5 para el PP. Las probetas fueron colocadas en las mordazas de la máquina con una separación según norma, corriendo la prueba hasta la ruptura de las mismas, como se ilustra en la Figura 2.13.

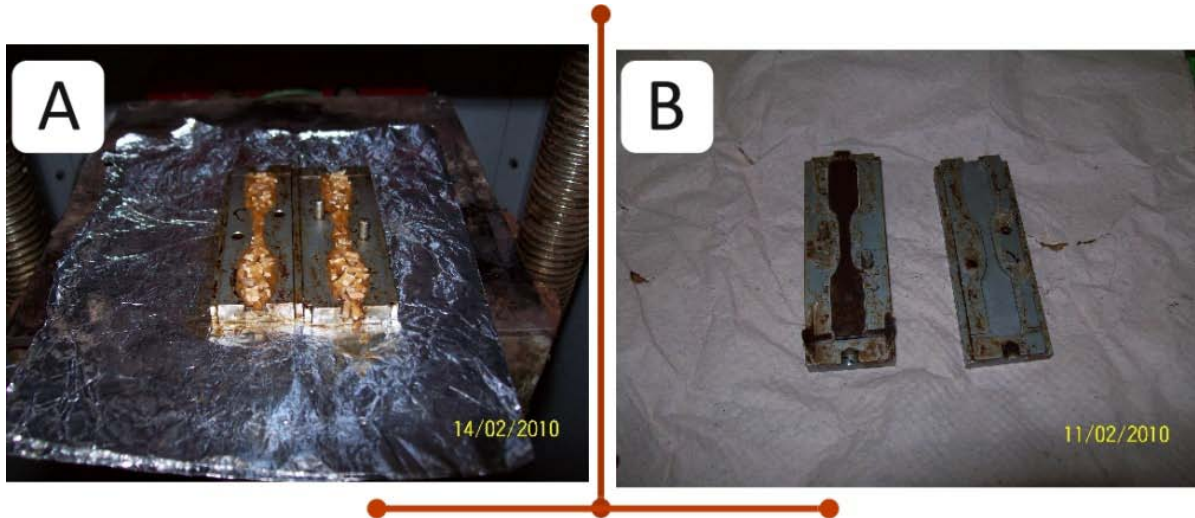


Figura 2.12 Elaboración de probetas para pruebas tensiles. A. Fundido y prensado. B. probeta moldeada.

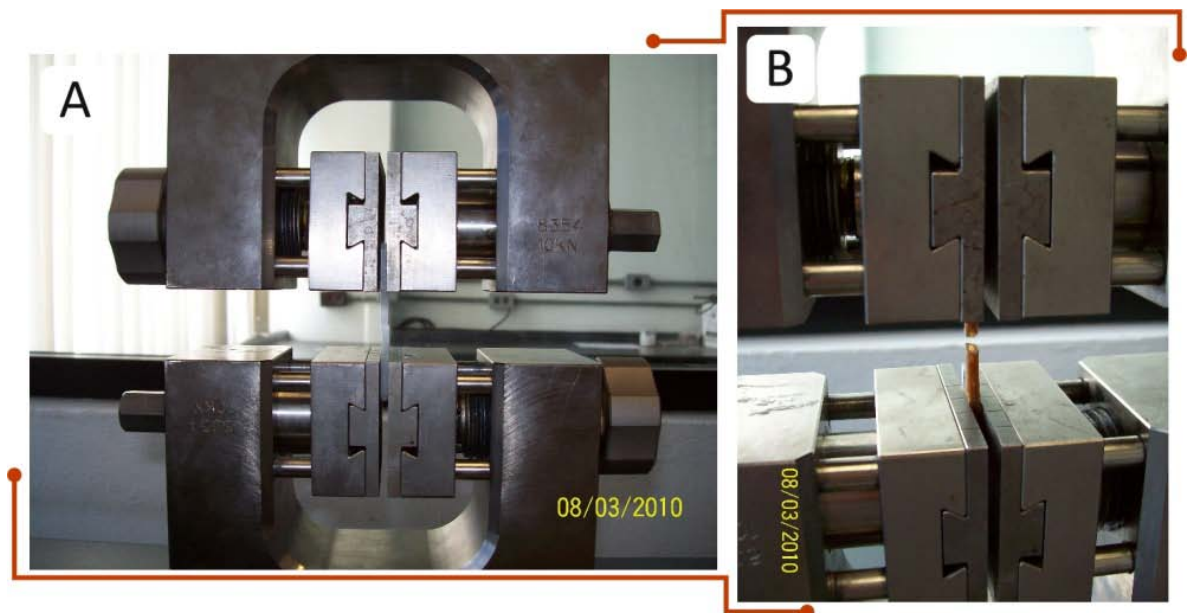


Figura 2.13 A. Prueba tensil sobre una probeta de PP. B. Prueba tensil sobre una probeta de raquis-PP.

2.6.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La microscopía electrónica de barrido permite la formación de imágenes hasta resoluciones subnanométricas. El microscopio electrónico de barrido es un dispositivo de mapeo en lugar de un dispositivo de imagen. La muestra es sondeada mediante el barrido de un rayo de electrones a través de la superficie. Las radiaciones provenientes del espécimen, estimuladas por el rayo incidente, son detectadas mediante el uso de múltiples detectores que colectan las diversas señales de manera simultánea, las cuales son mostradas de manera individual o combinada, lo que permite diferentes vistas de la muestra, en diferentes modos de imágenes. El rayo emitido interactúa con una delgada capa del espécimen, de unos micrómetros cuando mucho. La microscopía electrónica de barrido permite el estudio morfológico, de fases, de composición, etc. [Joy, 1997; Sawyer y col., 2008]

El estudio morfológico de la zona de fractura del ensayo a la tracción de los compositos (Figura 2.14A) fue llevado a cabo mediante una serie de micrografías procesadas con un microscopio electrónico de barrido, marca JEOL modelo JSM-6060 LV a partir de electrones secundarios, con un voltaje de aceleración de 20 Kv a alto vacío y diferentes magnificaciones.

Debido a que las muestras no son conductoras de electricidad, éstas fueron recubiertas con un baño de oro (Figura 2.14B) en un equipo Electron Microscopy Sciences modelo EMS 550, a una presión de vacío de 7×10^{-2} mB y 40 mA, en atmósfera de argón, haciendo un total de 4 baños con una duración de 5 min cada uno.

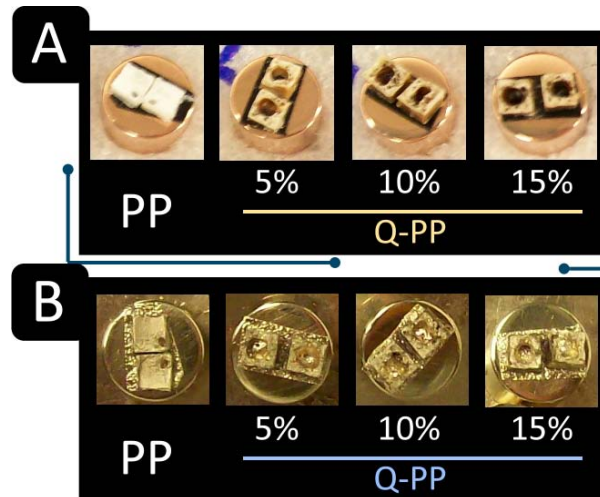


Figura 2.14 Preparación de muestras de PP y compositos para SEM
A. Montaje en stubs. B. Recubrimiento con oro.

2.6.6 MEDICIÓN DE LA DENSIDAD

La densidad de los compositos se midió a través de un sencillo cálculo por medio del desplazamiento de volúmenes y diferencias de pesos en un picnómetro. La densidad se determinó mediante la siguiente fórmula:

$$\rho = \frac{P_1 - P_2}{P_3 - P_2} \quad (2.2)$$

En donde:

ρ =densidad del sólido.

P_1 =Peso del picnómetro lleno de líquido.

P_2 =Peso del picnómetro lleno de líquido + sólido fuera del picnómetro.

P_3 =Peso del picnómetro lleno de líquido con el sólido dentro del picnómetro.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 APARIENCIA Y PROCESABILIDAD DE LOS COMPOSITOS

Los compositos no mostraron problemas durante el procesamiento mediante extrusión. En las 3 relaciones de concentración de raquis se obtuvieron hilos continuos de diámetro constante, en casi la totalidad del consumo de la carga manejada. A simple vista, los materiales exhibieron una buena distribución del raquis en la matriz, apreciable a través de una coloración homogénea de los compositos. En apariencia, no sólo se observó la distribución del raquis, sino que además, éste sufrió una fusión parcial, o por lo menos pasó de estar en forma de partículas grandes a pequeños gránulos dispersos. Debido a esto, se omitió el uso de distintas velocidades en el husillo, ya que no se presentaría el fenómeno de exfoliación del refuerzo en la matriz.

De las 3 mezclas, únicamente la carga de 15% en peso de raquis mostró problemas durante la extrusión, presentándose una notable acumulación de material en la malla anterior al dado. Debido al largo tiempo de permanencia en esta zona, el material se quemó como se observa en la Figura 3.1. Es evidente que la matriz polimérica presentó una sobresaturación del refuerzo, por lo que sería inconveniente trabajar con concentraciones mayores de 15% en peso de raquis, o por lo menos, mediante extrusión.

En las Figuras 3.2-3 se ilustra el aspecto de los compositos antes y después de ser peletizados. La Figura 3.2 muestra la excelente procesabilidad por parte de los materiales como se mencionó anteriormente, mientras que en la Figura 3.3 se aprecia el incremento en la coloración de los compositos en relación directa con el % en peso de raquis manejado.



Figura 3.1 Acumulación de material a la salida del extrusor (Q-PP 15%).

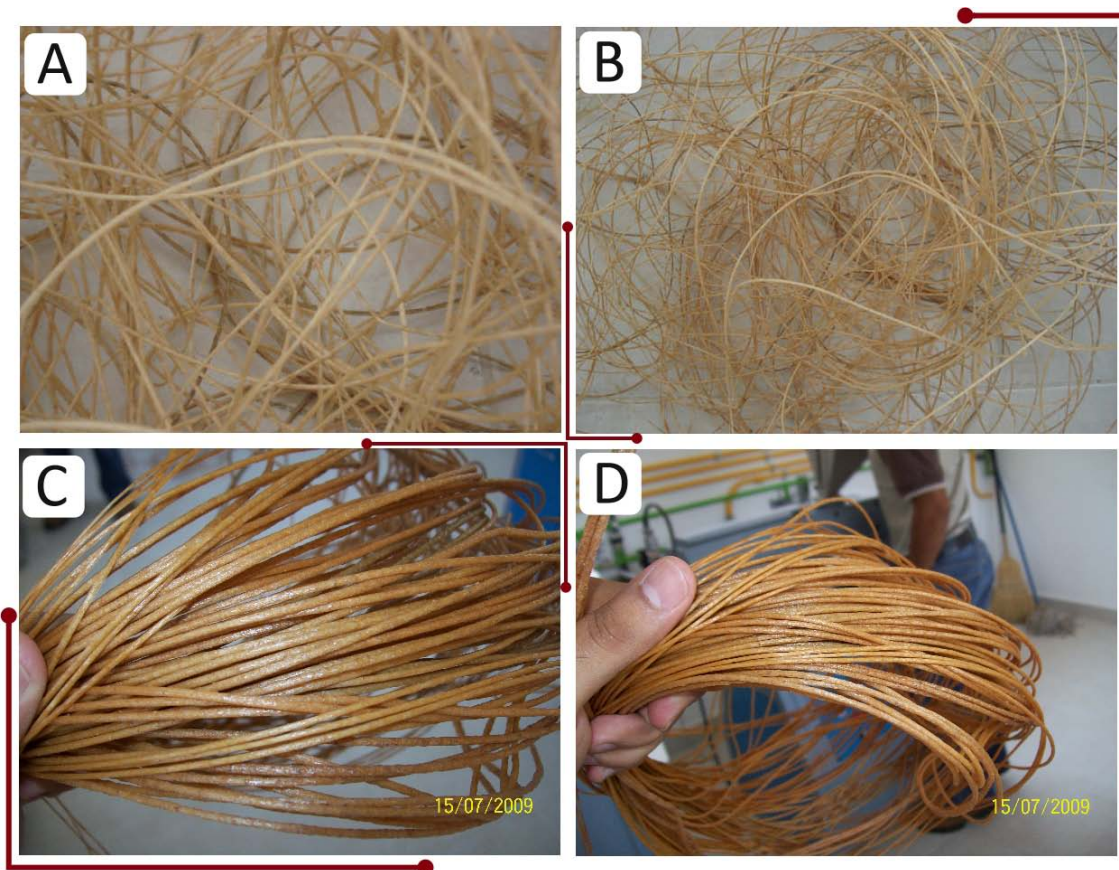


Figura 3.2 Aspecto físico de los composites después de la extrusión. A y B, PP con 5% en peso de raquis. C y D, hilos de PP con 10% en peso de raquis.

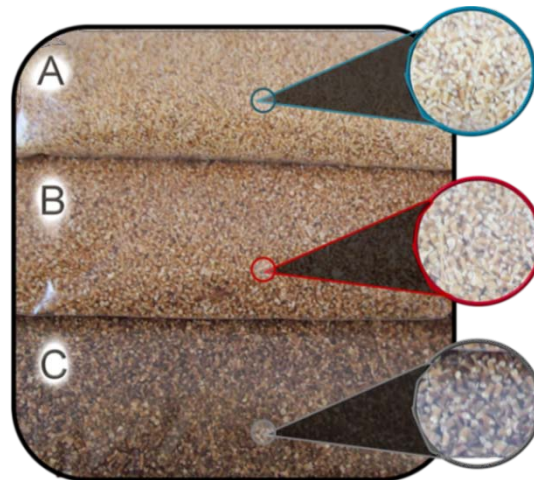


Figura 3.3 Compositos peletizados. % en peso de raquis: A 5%; B 10%; C 15%.

3.2 ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO (DMA)

La Figura 3.4 ilustra el módulo de almacenamiento (E') para el PP y los compositos con raquis de pluma. Las 3 mezclas presentan valores superiores de E' en comparación con el PP durante todo el rango de temperatura de prueba, esto debido a que el raquis permite la transferencia de carga a nivel de la interfase. Sin embargo, los compositos exhiben una tendencia decreciente para E' a medida que se incrementa la cantidad de raquis en la matriz. A temperatura ambiente ($30\text{ }^{\circ}\text{C}$), el PP posee una E' de 965 MPa, mientras que los compositos muestran incrementos desde 21% con 1167 MPa para Q-PP 15%, hasta 50% con 1451 MPa para Q-PP 5%, 486 MPa por encima del PP. También es importante enfatizar el comportamiento a elevadas temperaturas; a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, la temperatura máxima de uso continuo para el PP, éste cuenta con un módulo de almacenamiento de 435 MPa, mientras que los compositos presentan incrementos desde 35% con 587 MPa para Q-PP 15%, hasta 80% con 784 MPa para Q-PP 5%; éste último, además presenta una disminución de 46% en la caída en sus propiedades elásticas, mientras que para el PP y los compositos con 10% y 15% de raquis, la disminución es de 48%, 49.7% y 55% respectivamente.

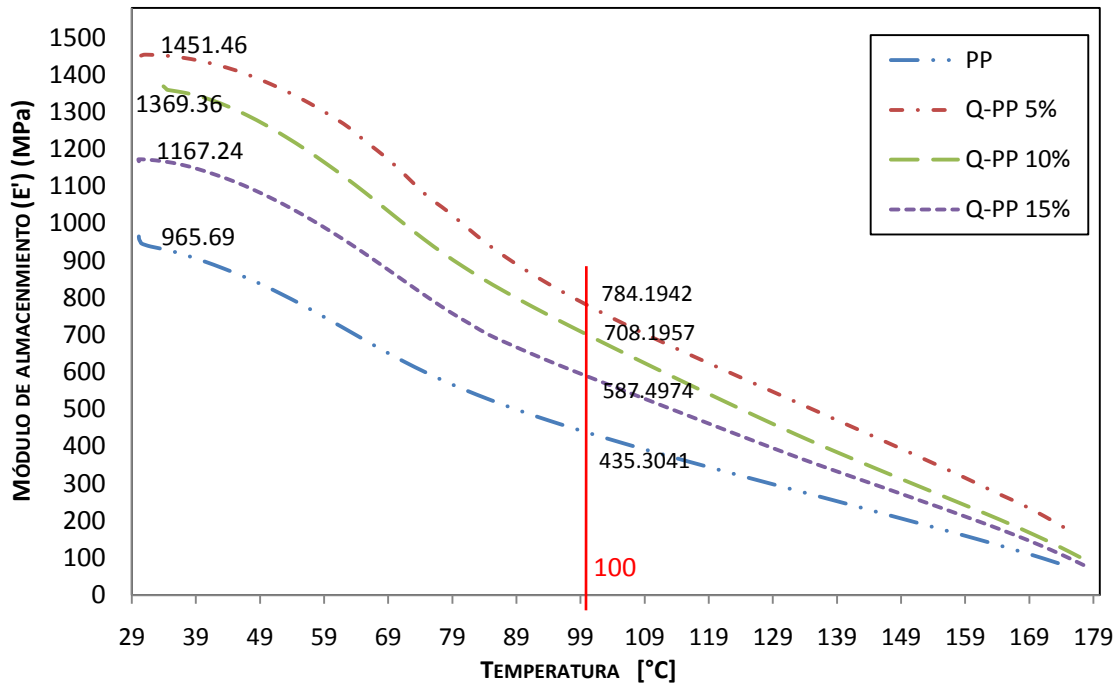


Figura 3.4 Curvas del módulo de almacenamiento para el PP y los composites con raquis de 5, 10 y 15% en peso @ 1 Hz de frecuencia.

La $\tan \delta$, también llamada amortiguamiento, índice de viscoelasticidad o factor de pérdida, se obtiene mediante la razón entre el módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento (E''/E'); en el caso de los composites, este valor depende del nivel de adhesión entre el refuerzo y la matriz. Por lo tanto, enlaces refuerzo-matriz débiles se reflejarán en valores altos de $\tan \delta$ [Martínez y col., 2007]. En la Figura 3.5 se observa que a temperatura ambiente los composites presentan menores coeficientes de disipación de energía. Esto indica una buena interfaz entre la queratina del raquis y la matriz. El amortiguamiento en los composites disminuye debido a que las cadenas poliméricas adheridas a la queratina del raquis reducen su movilidad, disminuyendo la fricción entre ellas. Al elevarse la temperatura se alcanza una transición mostrada como un amplio máximo alrededor de los 109 °C (137 °C para Q-PP 5%), dicha transición posiblemente se deba a un deslizamiento de cristales llamada alfa asterisco (T_{α^*}) [Menard, 2008]; una vez terminada la zona de transición, el composite con 5% de raquis, que a temperatura ambiente mostró los valores más bajos de energía de disipación, presenta ahora valores superiores al resto de los

materiales, esto es, la misma interfaz que a menores temperaturas redujo la movilidad de las cadenas poliméricas en la fase amorfa, facilita a su vez el deslizamiento de los cristales en la estructura de la matriz. Dicho de otra forma, el composito es más fácilmente deformado mediante la aplicación de una carga [Sepe, 1998].

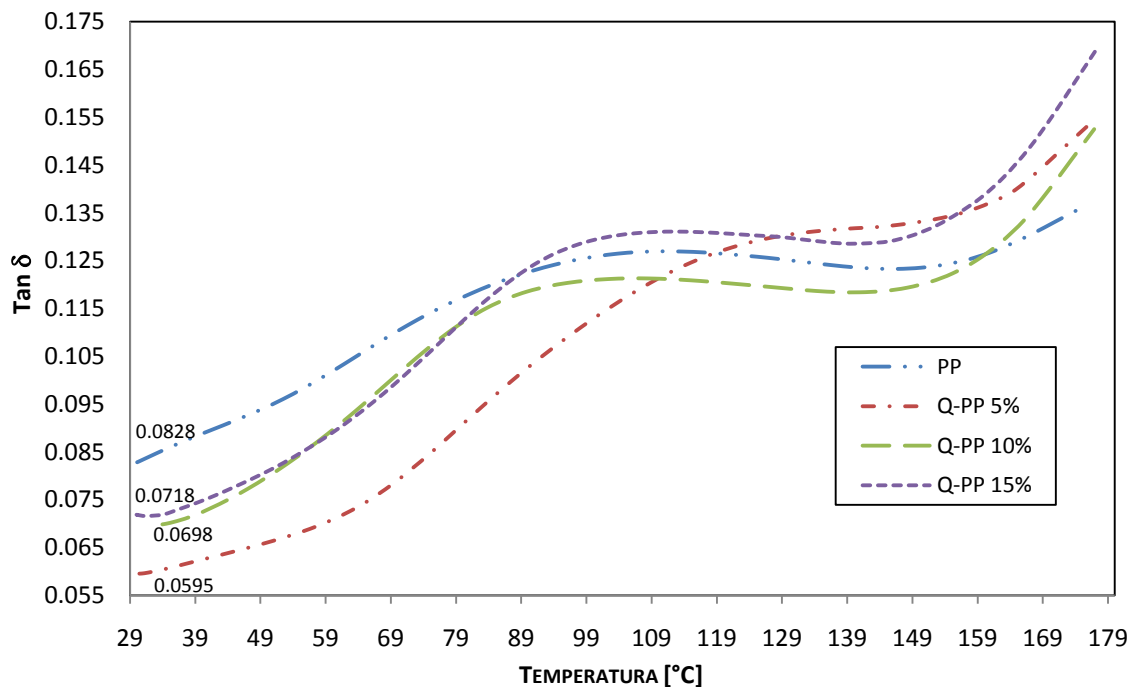


Figura 3.5 Curvas de $\tan \delta$ para el PP y compositos con raquis de 5, 10 y 15% en peso a 1 Hz de frecuencia.

En base al hecho de que las propiedades acústicas y viscoelásticas de los materiales poliméricos pueden relacionarse [Mott y col 2002; Liu y col., 2006], se realizó un estudio dinámico a distintas frecuencias con el fin de determinar la posible absorción de sonido en los compositos, según lo reportado por algunos autores [Huda y Yang, 2007]. Las Figuras 3.6-9 presentan las curvas del módulo de almacenamiento para el PP y los compositos a distintas frecuencias (1, 20, 40, 60, 80 y 100 Hz). El incremento en la frecuencia resultó en un aumento en el módulo elástico para todos los materiales. Este comportamiento se explica en función de los periodos de tiempo en que los materiales se encuentran sometidos a una carga o esfuerzo. Para el caso de altas frecuencias, tales periodos son cortos o muy

pequeños considerando al tiempo como el inverso de la frecuencia, en otras palabras, las cadenas poliméricas no cuentan con tiempos de relajación suficientemente largos para lograr reacomodarse o reordenarse, por lo que los materiales exhiben un comportamiento más rígido, lo equivalente a trabajar a bajas temperaturas; el caso contrario sería someter los materiales a largos periodos de esfuerzo (bajas frecuencias), en donde ocurre un cierto grado de flujo, predominando el comportamiento viscoso [Menard, 2008]. En principio se esperaba que a mayores frecuencias el PP alcanzara un módulo de almacenamiento superior al de los compositos, o en última instancia, que el incremento que éstos presentan sobre el PP se redujera de manera considerable, sin embargo, la Figura 3.10 muestra que a 100 Hz, el PP sigue presentando un módulo inferior. A temperatura ambiente, el incremento en E' para el composito con 5% de raquis es de aproximadamente 46% (4% menor en comparación con el estudio realizado a 1 Hz), con 1622.5 MPa, aún muy superior al PP con 1113.18 MPa, por lo que no es posible concluir que exista alguna tendencia hacia la absorción acústica por parte de los compositos. Es importante señalar el hecho de que las bandas de frecuencia para las mediciones acústicas y mecánicas son muy distintas, mientras que las primeras van del orden de cientos a miles de hertz o aun mayores frecuencias, los equipos mecánicos principalmente se enfocan en bandas de frecuencia menores a los 100 Hz [Liu y col., 2006]. Existen 2 enfoques principales que podrían seguirse para la determinación de las propiedades acústicas de los compositos: la primera, emplear una técnica para mediciones acústicas; la otra, a partir de los datos obtenidos mediante DMA, elaborar una curva maestra extendiendo el rango de frecuencias hasta el orden de los kHz por medio del principio de superposición o correspondencia de tiempo-temperatura, de esta manera, los parámetros dinámico-mecánicos podrían convertirse en parámetros acústicos. Sin embargo, tal estudio se encuentra más allá del alcance de este proyecto.

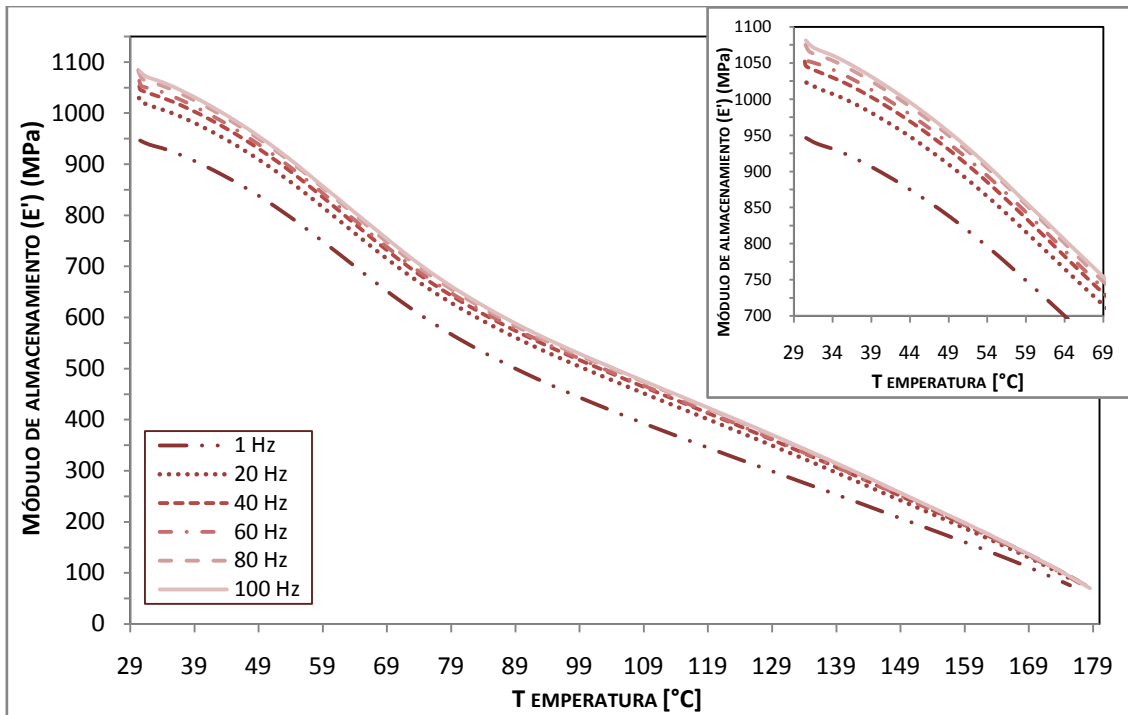


Figura 3.6 Módulo de almacenamiento del PP a distintas frecuencias.

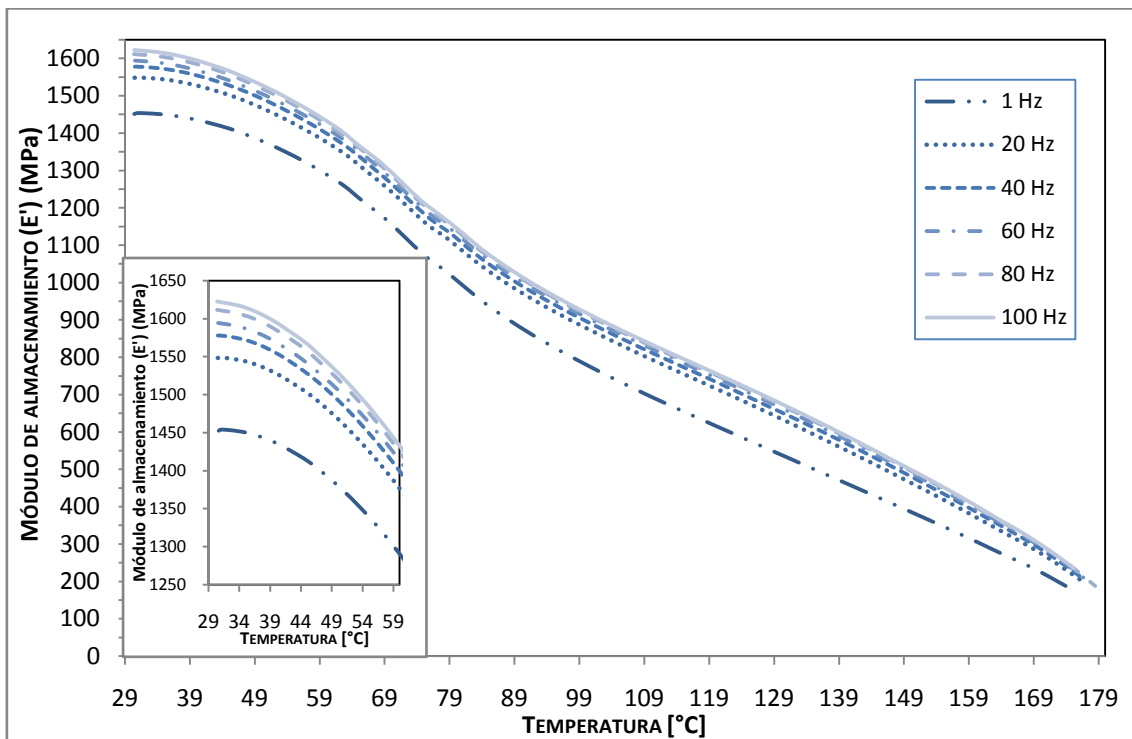


Figura 3.7 Módulo de almacenamiento de Q-PP 5% a distintas frecuencias.

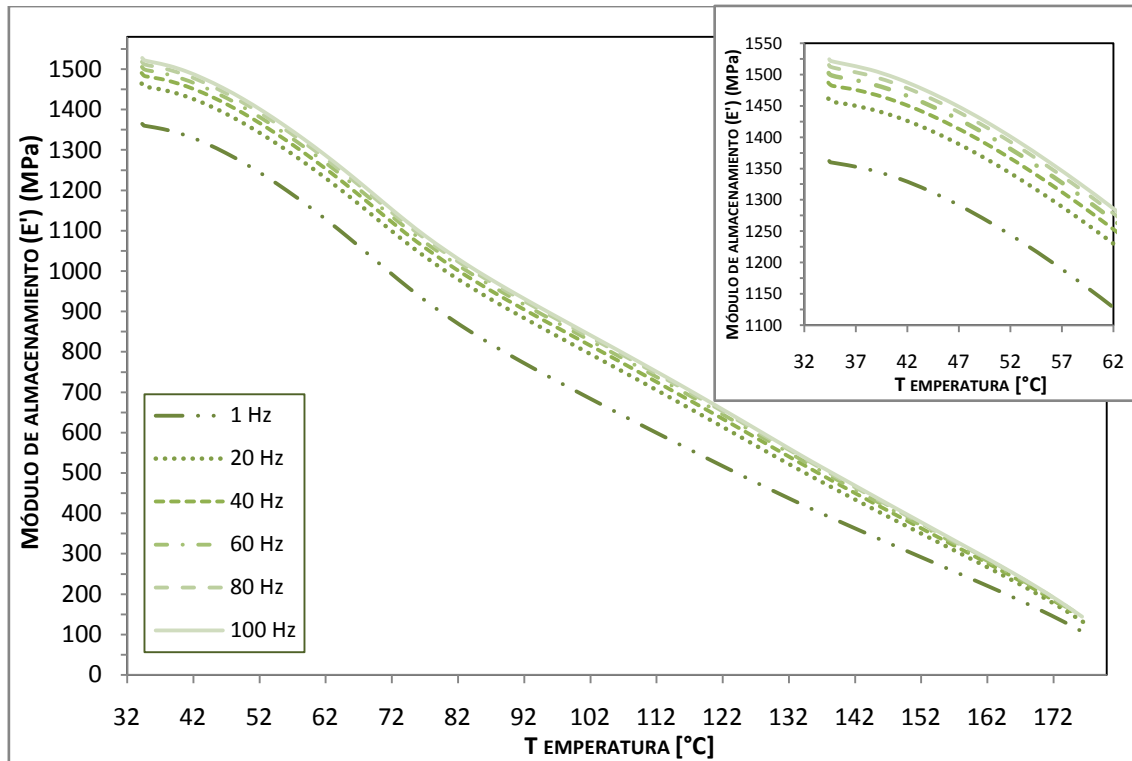


Figura 3.8 Módulo de almacenamiento de Q-PP 10% a distintas frecuencias.

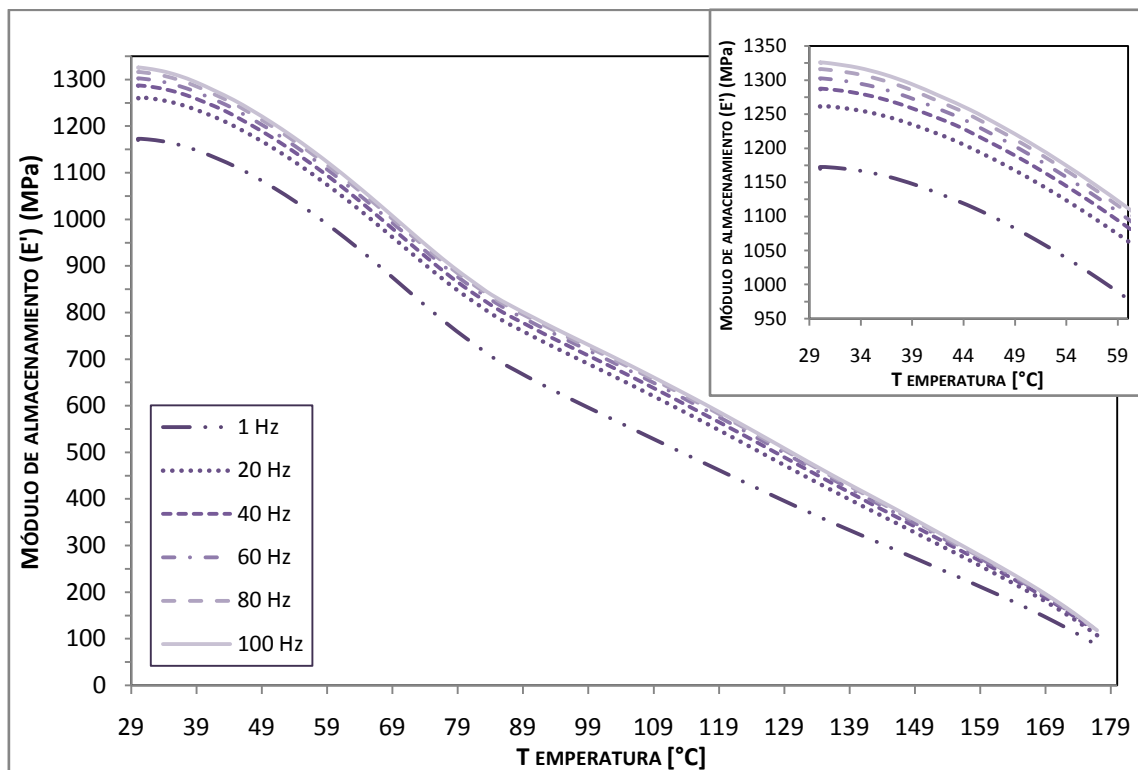


Figura 3.9 Módulo de almacenamiento de Q-PP 15% a distintas frecuencias.

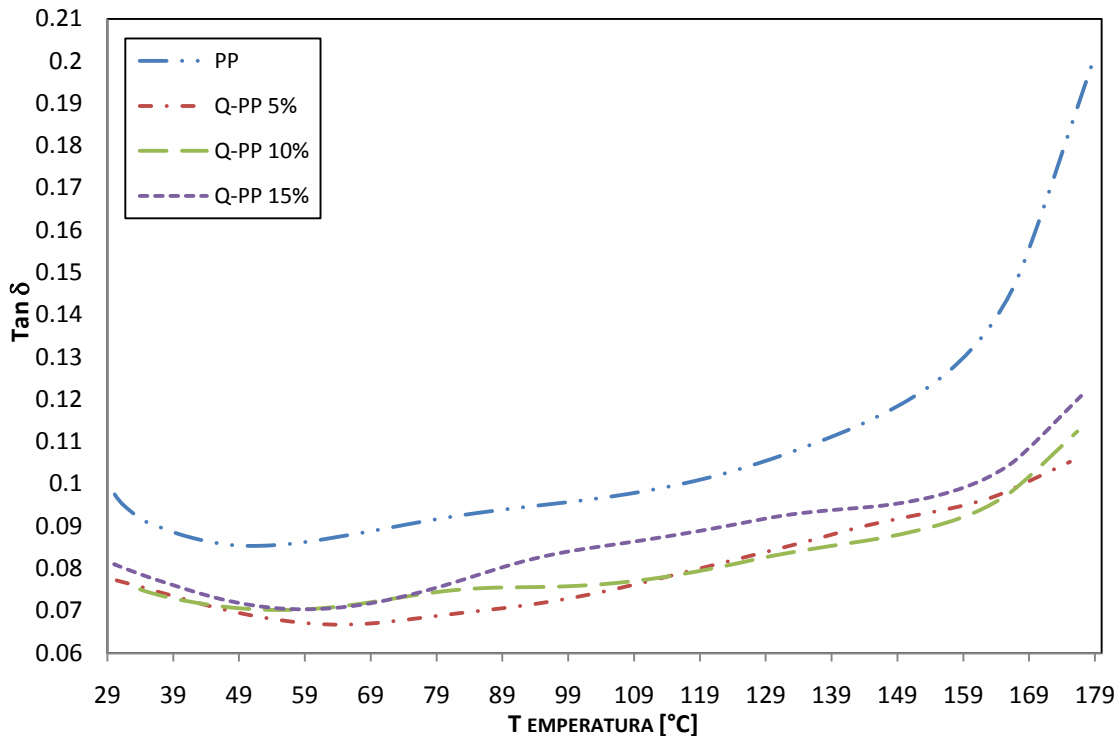


Figura 3.10 Curvas de $\tan \delta$ para el PP y composites con raquis de 5, 10 y 15% en peso a 100 Hz de frecuencia.

Aun cuando el PP es un material muy sensible a la frecuencia, de tal manera que el incremento en la misma traslada en algunas ocasiones la T_g hasta temperatura ambiente o aun mayores [Sepe, 1998], las figuras 3.11-14, no indican la presencia de ninguna transición de este tipo. Existe una notable diferencia entre los módulos de pérdida del PP y Q-PP 5%; mientras que para el PP, E'' tiende a ser lineal a partir de 20 Hz (Figura 3.11), Q-PP 5% presenta un “punto de inflexión” alrededor de los 100 °C para todas las frecuencias superiores a 1 Hz. Esta zona puede atribuirse a la transición T_{α}^* tal como se explicó anteriormente, en donde la interacción de la queratina del raquis con las fases cristalinas del polímero facilita el deslizamiento de los cristales antes de entrar en la zona final de fusión.

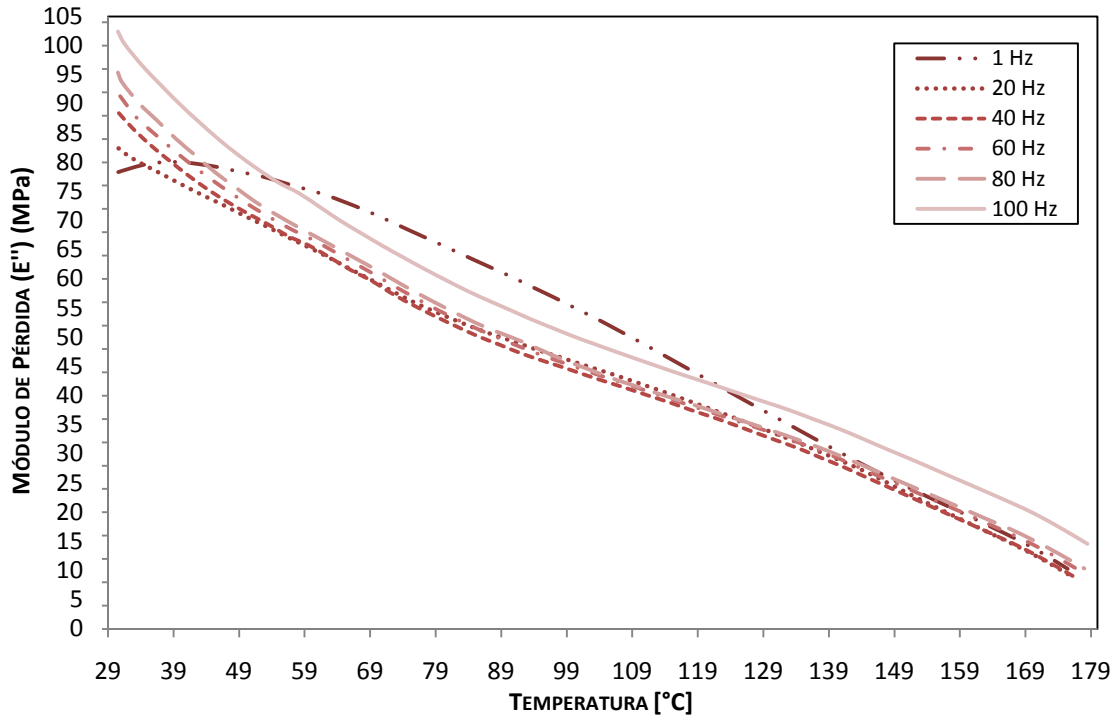


Figura 3.11 Módulo de pérdida del PP a distintas frecuencias.

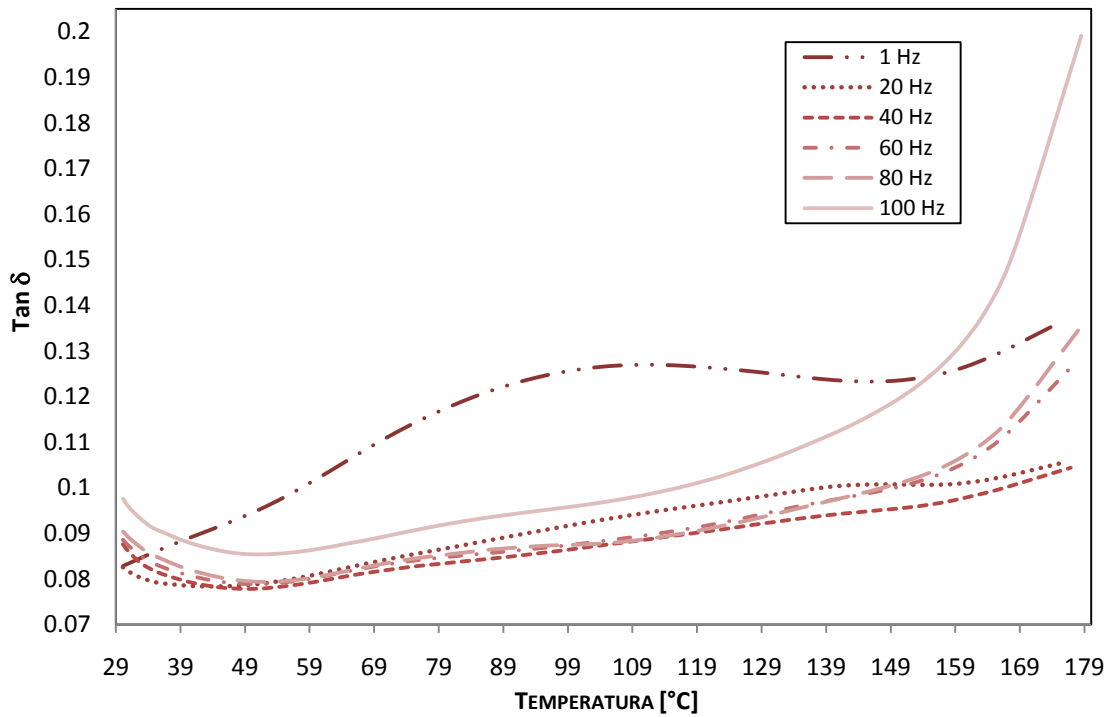


Figura 3.12 Curvas de $\tan \delta$ para el PP a distintas frecuencias.

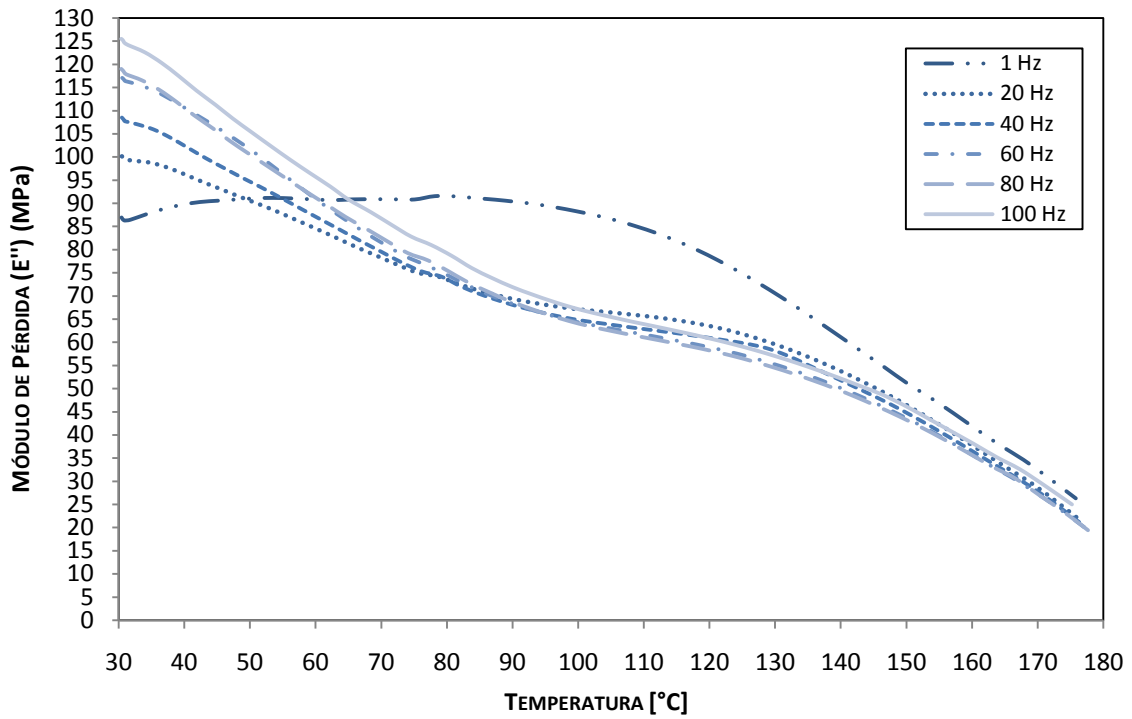


Figura 3.13 Módulo de pérdida de Q-PP 5% a distintas frecuencias.

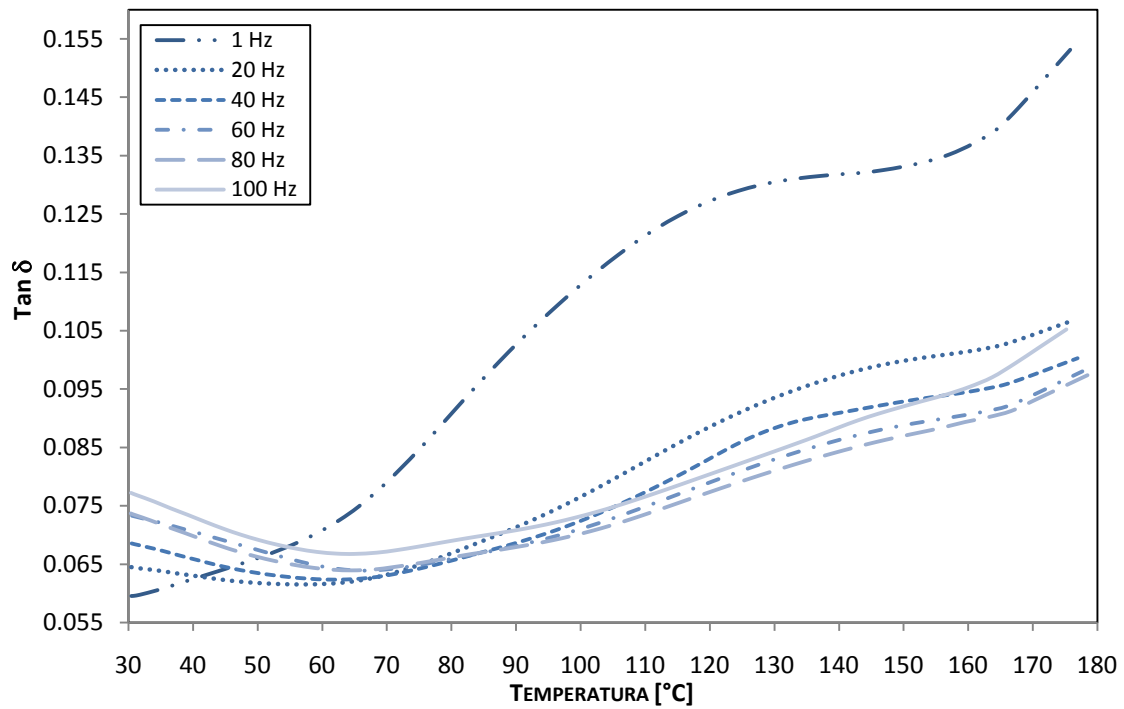


Figura 3.14 Curvas de tan δ para Q-PP 5% a distintas frecuencias.

3.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

La Figura 3.15 muestra los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico para el PP y el raquis. Comenzando con el raquis, la primera pérdida de masa (8%) debido a la pérdida de agua, se produce de 30 °C a 116 °C; Martínez y col. en 2005b reportan un rango de 25 °C a 55 °C para una pérdida del 5% de agua, mientras que Wool, también en 2005, reporta una fracción del 7% en un rango de temperatura ambiente hasta 100 °C. El segundo proceso de pérdida de masa tiene lugar de 216 °C hasta 411 °C, con una disminución del 10% al 75% de masa; esta etapa está asociada con la destrucción de los enlaces de disulfuro y la eliminación de H₂S. Este proceso corresponde a la desnaturalización de la estructura β de la proteína, seguida de la pirólisis térmica de los enlaces en la cadena, puentes peptídicos, así como la degradación del esqueleto (enlaces carbón-carbón). En esta región ocurren diversas reacciones químicas en donde los compuestos proteínicos se descomponen en productos más ligeros y volátiles como H₂S, CO₂, H₂O y HCN [Martínez y col. 2005b]. Finalmente, a los 550 °C, se obtiene un residuo de 20% de material carbonizado, similar a lo reportado por Wool en 2005.

En el caso del PP, Groenewoud en 2001, reporta un rango de descomposición entre 330 °C y 450 °C para un tipo de PP estabilizado. Dado que el PP empleado posee estabilizadores de temperatura (no detallados por el proveedor), la Figura 3.15 muestra que éste sufre una descomposición total en una sola etapa en un rango similar entre los 300 °C y los 465 °C. Durante éste proceso el polímero experimenta una serie de rupturas aleatorias que involucran la formación de radicales libres, produciendo pequeñas series de oligómeros los cuales vuelven a fragmentarse en unidades más pequeñas y así sucesivamente, hasta que se forman productos suficientemente pequeños para evaporarse.

La Figura 3.16 ilustra la degradación térmica de los compositos. Estos no muestran una tendencia en su estabilidad térmica en función de la cantidad del contenido de raquis, como lo indica también la Tabla 3.1. El composito con 5% de

raquis presenta el menor rango de estabilidad aun cuando la miscibilidad entre el raquis y la matriz es excelente, sin embargo, cuenta con la menor cantidad de raquis incorporado en las 3 mezclas. En el otro extremo, el composito con 10% de raquis presenta la mayor estabilidad, incluso ligeramente superior al PP; en este caso, la combinación entre la miscibilidad (observada a partir de los resultados de DMA y SEM) y la cantidad de raquis añadido alcanzó las propiedades más sobresalientes. Entre tanto, la carga con 15% presenta una estabilidad intermedia, dado que la matriz no es capaz de soportar y distribuir adecuadamente una cantidad tan grande de raquis.

En relación al mecanismo de descomposición, Q-PP 5% presenta una degradación en una sola etapa similar al PP, con un 95% de pérdida de masa en un rango de 250 °C hasta 392 °C. Q-PP 10% y 15% presentan 2 mecanismos de descomposición en la forma de sus curvas. En la primera etapa, tiene lugar tanto el desprendimiento de agua como la desnaturalización y posterior descomposición de la queratina, mientras que en la segunda ocurre la descomposición de la matriz. Una tercera etapa, se extiende aproximadamente hasta los 600 °C, en donde los residuos carbonizados se eliminan por completo.

Tabla 3.1 Resultados de TGA para el PP y compositos.

MATERIAL	T INICIAL DE DESCOMPOSICIÓN [°C]	T FINAL DE DESCOMPOSICIÓN [°C]	RESIDUO [% EN MASA]
PP	300	465	0
Q-PP 5%	250	392	5
Q-PP 10%	234	437	2.5
Q-PP 15%	241	467	5

En general, los compositos no presentaron una mejora en su estabilidad térmica en comparación al PP [excepto para Q-PP 10%]. En primer lugar, la estabilización térmica del PP empleado incrementa su rango de degradación, situándolo muy por encima de la estabilidad térmica del raquis de pluma de pollo; sistemas no estabilizados presentan menores rangos de degradación; Groenewoud en 2001, reporta un rango de descomposición de 300 °C a 415 °C para un PP no estabilizado,

un promedio de 40 °C menor en comparación al sistema estabilizado reportado por él mismo; Davis y col. en 2003, reportan la degradación de un tipo de PP entre 250 °C y 300 °C. En segundo lugar, debido a que el polímero empleado es de reciclaje, éste ha pasado por 2 etapas previas de procesamiento y peletizado; por lo que la preparación por extrusión de los composites en el presente trabajo representa una tercera exposición a un proceso térmico mecánico, lo cual reduce de manera considerable la estabilidad térmica de la poliolefina, ya que es muy sensible a la oxidación a elevadas temperaturas, un caso muy común durante la extrusión [Pielichowski y Njuguna, 2005]. El empleo de materiales puros puede ayudar a resaltar las mejoras en las propiedades térmicas por el uso de la pluma de pollo para la elaboración de composites como lo reportan otros autores [Martínez y col., 2006]

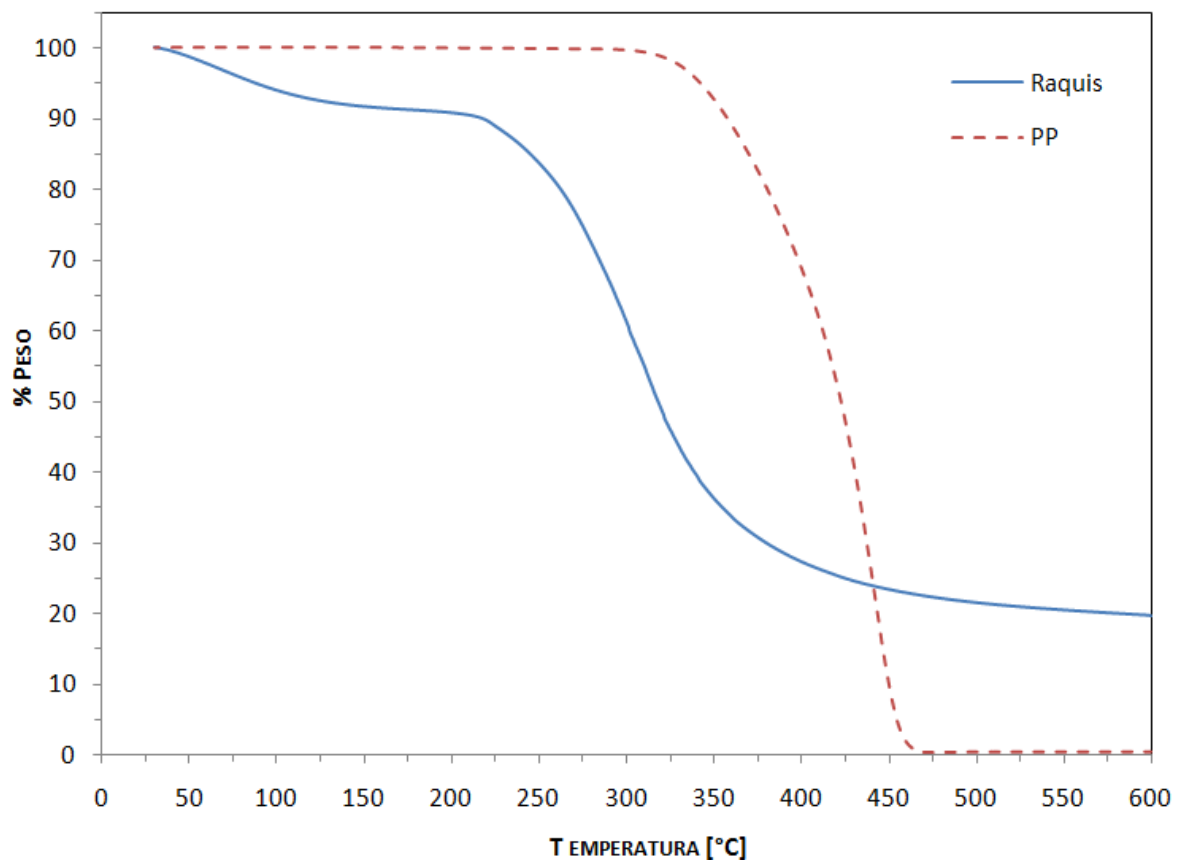


Figura 3.15 Curvas de TGA para el PP y raquis de pluma de pollo.

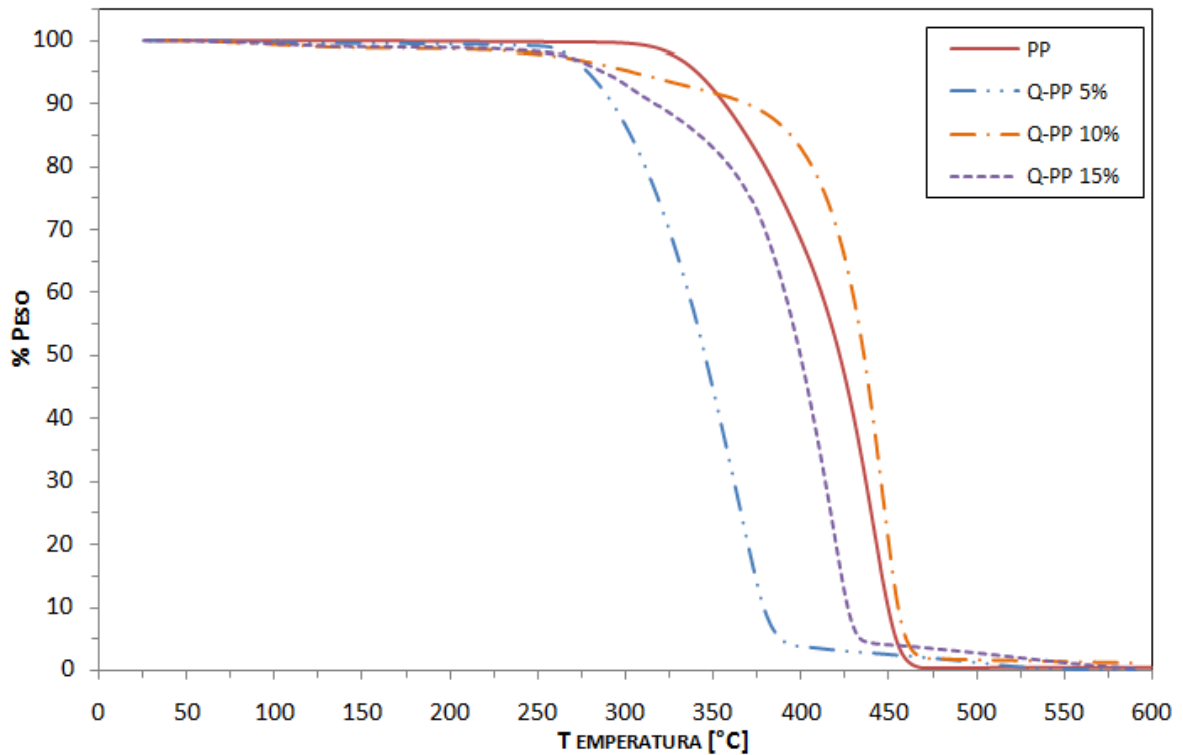


Figura 3.16 Curvas de TGA para el PP y los composites de raquis-PP. De 5% a 15% en peso de raquis incluido.

3.4 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

De acuerdo al análisis termogravimétrico, el raquis tiene un efecto notable en la estabilidad térmica de los composites. No obstante, de acuerdo al análisis realizado por calorimetría diferencial de barrido (Figura 3.17) se muestra que no existe un efecto notorio sobre las propiedades de fusión. La Tabla 3.2 contiene los resultados de DSC para el polímero y cada composite. A excepción de Q-PP 15%, el PP y los composites presentan una temperatura de fusión (T_m) alrededor de 168 °C; aun cuando el composite con 15% de raquis presente una T_m de 167 °C, la Tabla 3.2 muestra que la disminución es menor de 1 °C.

En forma general, la presencia de la queratina del raquis afecta el estado cristalino de la matriz de PP. Alrededor de 156 °C, el polímero presenta un hombro (Figura 3.17) que indica la presencia de una pequeña agrupación de cristales; a esta

temperatura se le llamó T'_m . Después del procesado con raquis de pluma, este hombro se convierte en un pequeño pico de fusión. A medida que se incrementa la fracción de raquis, también se incrementa el área del pico. Esto indica que los compositos tienen una población creciente de cristales cerca de las partículas de raquis, las cuales actúan como superficies de nucleación adicionales para el PP [Barone, 2005]. Esto se confirma con los resultados obtenidos en DMA donde se presenta un deslizamiento de cristales previa a la zona de fusión como se explicó anteriormente. La cantidad de cristales cerca de las partículas de raquis aumenta con el contenido de raquis, esto se ve en el caso del composito con 15% de raquis, que presenta la menor T_m y la mayor T'_m . Barone en 2005 observó como las fibras de pluma de pollo afectan el comportamiento cristalino en distintos tipos de polietileno (PE), propiciando una distribución bimodal de cristales para el caso de PE's de baja densidad, y aumentando la fase cristalina única en PE's de alta densidad, con una disminución en la T_m de los compositos en casi todos los casos. Huda y Yang en 2007, consideran que la modificación por parte del raquis molido de pluma de pollo sobre la estructura cristalina del PP indica también una buena compatibilidad entre el raquis y la matriz.

A pesar de que los copolímeros de impacto cuentan con cantidades globales de etileno del 6-15%, este último es considerado una fase ahulada por lo que no presenta T_m . En la mayoría de los casos donde las mezclas de PE/PP presenten picos de fusión para cada polímero, la T_m del PE se observa como un pico definido alrededor de 30 °C menor al PP. Por ejemplo, Gabott en 2008 reporta para una proporción de PE/PP de 80/20, picos de fusión de 127 °C y 160 °C respectivamente; Hatakeyama y Liu en 1998 reportan para una mezcla PE-PP, puntos de fusión de 140 °C y 170 °C respectivamente, con una fracción masa de 14% de PE.

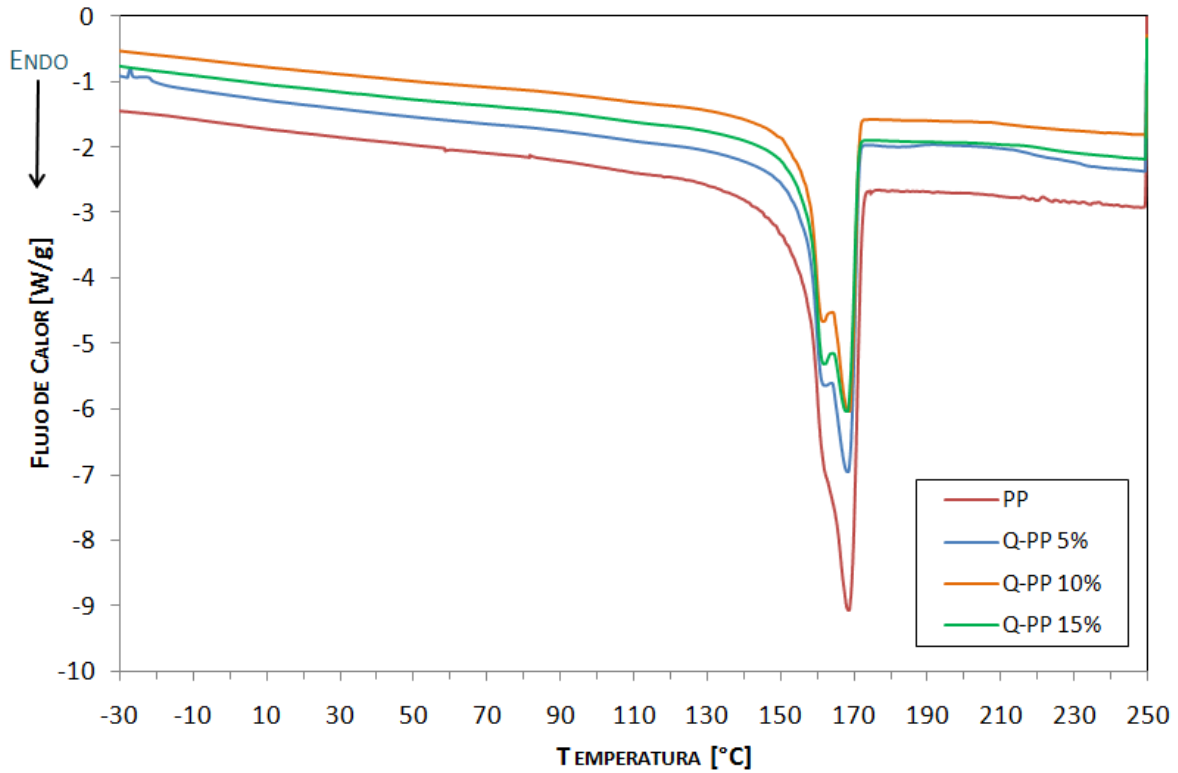


Figura 3.17 Termograma de fusión del PP y composites de 5, 10 y 15% en peso de raquis.

Los calores de fusión (ΔQ_m) presentados en la Tabla 3.2 confirman la modificación de la estructura cristalina en la matriz, sin embargo, sería necesario calcular la fracción cristalina y/o realizar otro tipo de mediciones para determinar con precisión el mecanismo que se lleva a cabo.

Tabla 3.2 Temperaturas y calores de fusión para el PP y composites.

MATERIAL	T_m [°C]	T'_m [°C]	ΔQ [J/g]
PP	168.4	156	76.85
Q-PP 5%	168.1	156.1	74.97
Q-PP 10%	168.5	156.6	57.07
Q-PP 15%	167.8	157.1	54.32

3.5 PROPIEDADES MECÁNICAS – ENSAYO A LA TRACCIÓN

Debido a que los resultados obtenidos por DMA muestran que todos los compositos presentan módulos de almacenamiento mayores que el PP, se esperaba que los resultados del ensayo a la tracción fuesen similares, aunque el módulo de almacenamiento no es precisamente el módulo de Young (módulo elástico tensil) [Menard, 2008], sin embargo, los 3 compositos presentan una disminución en todas sus propiedades tensiles frente al PP sin refuerzo. No obstante, sí se observa una tendencia definida entre las propiedades de los compositos como lo ilustran las curvas de esfuerzo contra deformación (Figuras 3.19 y 3.20). La comparación de las propiedades tensiles frente al % de raquis incorporado en los compositos se ilustra en las Figuras 3.21 y 3.22.

Es notorio que existe un % de pérdida de propiedades en comparación con el PP (Figuras 3.19 y 3.21). Este efecto es atribuido a un incorrecto moldeo de las probetas de tensión, ya que tal y como se ilustra en las Figuras 3.18 A y 3.23, todos los compositos presentaron un hueco en el centro del cuello de las probetas, lo que disminuye el área superficial real sobre el que se aplica la carga. Este hueco no se presentó en las probetas de PP, por lo cual las propiedades de esta prueba no son representativas debido a que el hueco genera menores valores en los compositos respecto al PP. Aunque se hiciera una corrección en el área transversal del cuello de las probetas de los compositos, el cálculo sería impreciso y además no cumpliría con las condiciones indicadas por la norma.

La Figura 3.18 B ilustra el aspecto de las probetas después de efectuarse la prueba tensil sobre uno de los compositos. En general, las probetas presentaron la ruptura en alguna sección del cuello.

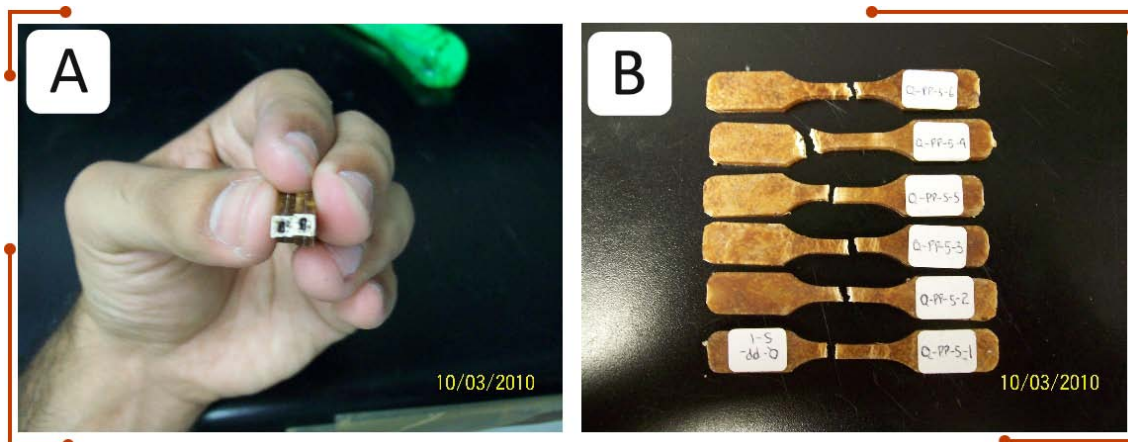


Figura 3.18 A. Hueco interior en una probeta después del ensayo a la tracción. B. Probetas sometidas al ensayo a la tracción (Q-PP 5% con 6 repeticiones).

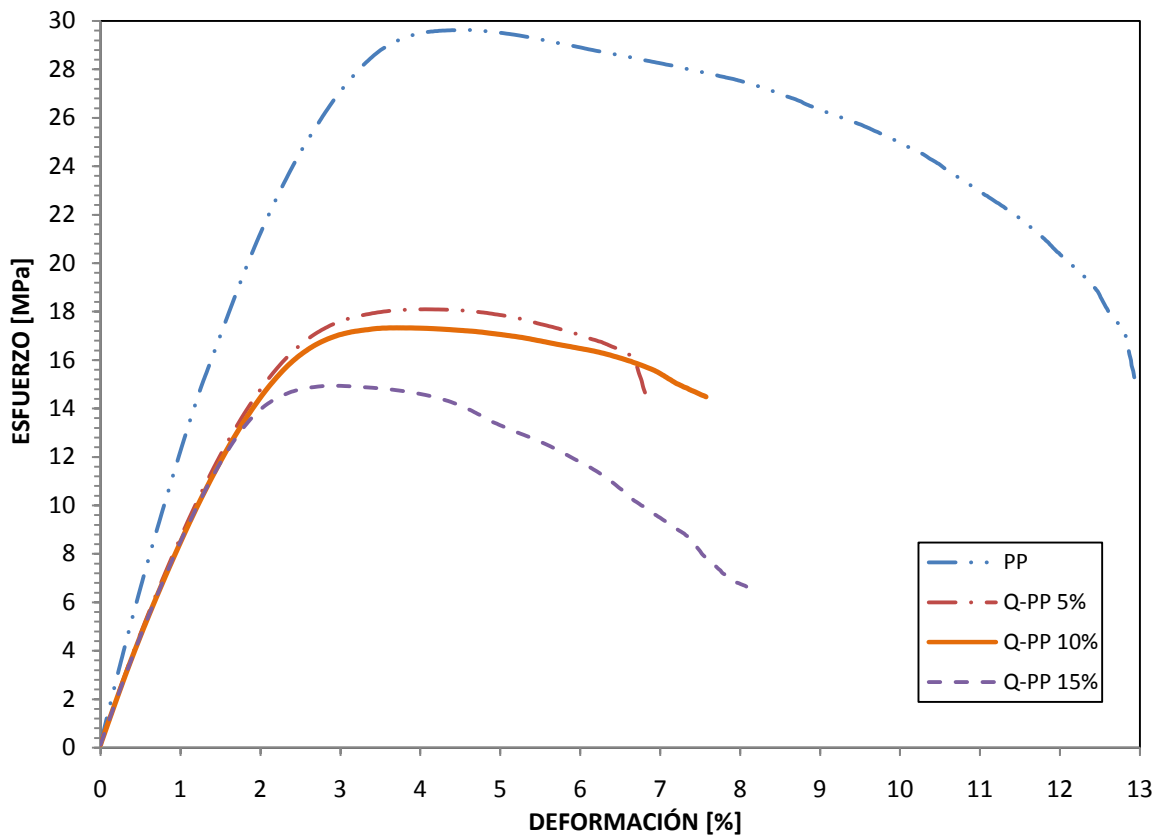


Figura 3.19 Curvas de esfuerzo vs deformación del PP y los composites de raquis-PP.

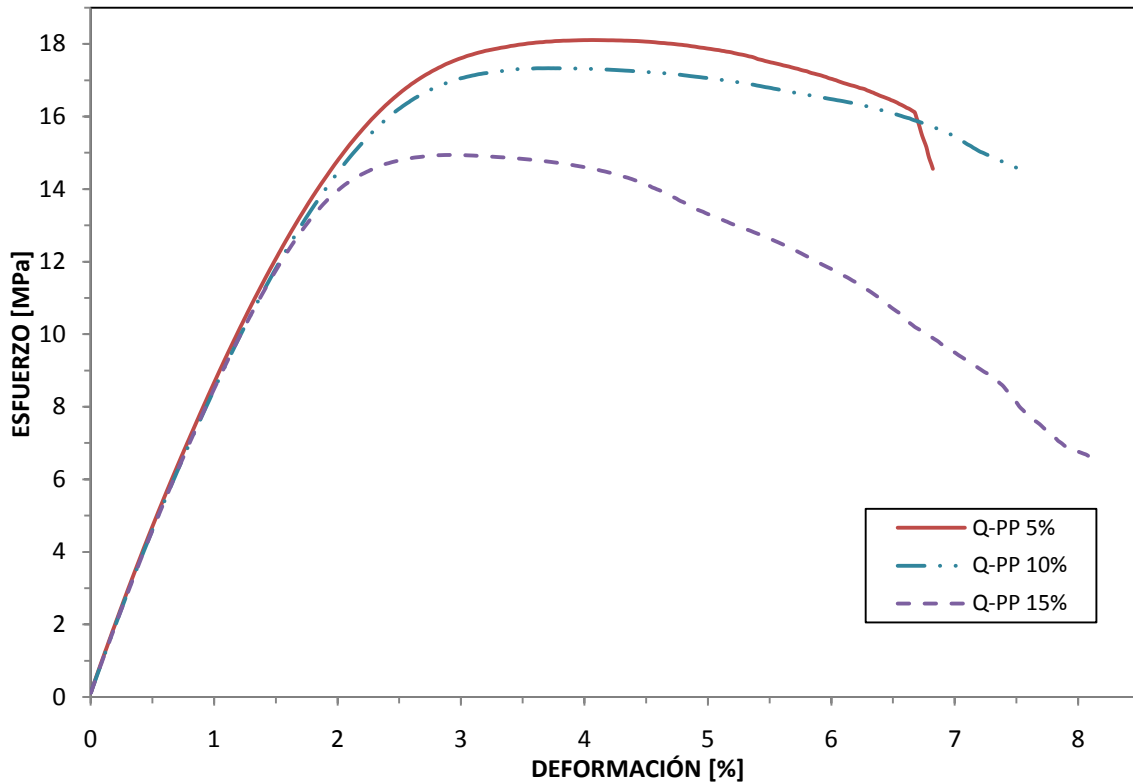


Figura 3.20 Curvas de esfuerzo vs deformación de los composites de raquis-PP.

El incremento del % de raquis tiene un efecto prevalentemente negativo en las propiedades tensiles de los composites, esto debido a que la cantidad de raquis sobrepasa la capacidad del PP para mantener al composite dentro de un comportamiento tipo adhesivo en la interfase, lo que obstruye la transferencia de carga entre el raquis y la matriz. El raquis contribuye más significativamente en la disminución de la carga tensil (σ tensil) y la carga de cedencia (σ cedencia) que en el módulo elástico; por ejemplo, Bullions y col. en 2006 observaron disminuciones de hasta 710 MPa en el módulo elástico al incrementar el % de fibra de pluma en mezclas de composites con fibras de celulosa; por otro lado, Huda y Yang en 2007 reportan una disminuciones menores al aumentar la concentración de raquis molido de 20% a 50% en composites elaborados con PP. Sin embargo, algunas investigaciones realizadas con fibra de pluma de pollo, reportan mejores propiedades tensiles hasta un cierto punto con el incremento de la fracción de fibra. Esto se debe

en parte a la elevada relación longitud/diámetro de las barbas (350) frente al raquis molido de pluma [Barone y col. en 2005; Martínez y col. 2005a].

La carga de cedencia y la carga tensil se conservan relativamente sin variación entre los compositos de 5 y 10% de raquis al compararlos con la disminución que presenta el compuesto con 15% (Figuras 3.20 y 3.22).

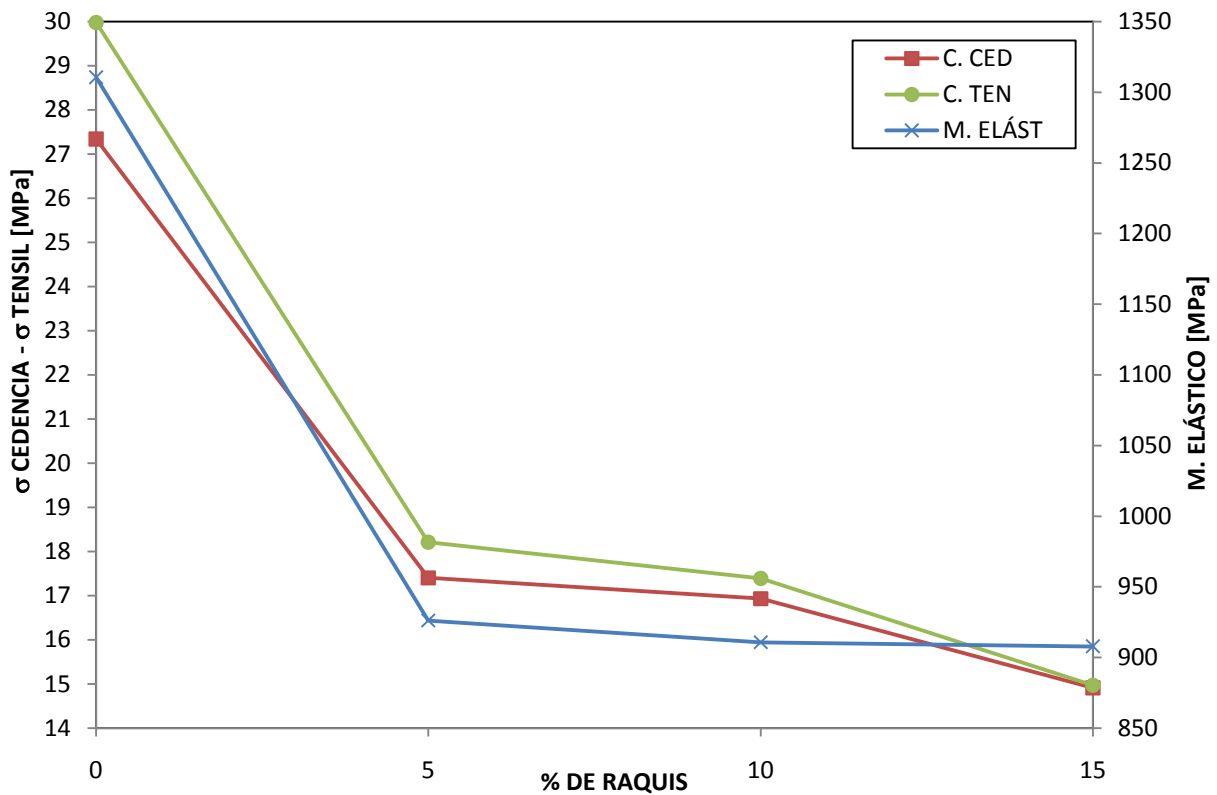


Figura 3.21 Efecto de la concentración del raquis de pluma sobre las propiedades flexurales para los compositos de raquis-PP (PP indicado como 0% de raquis).

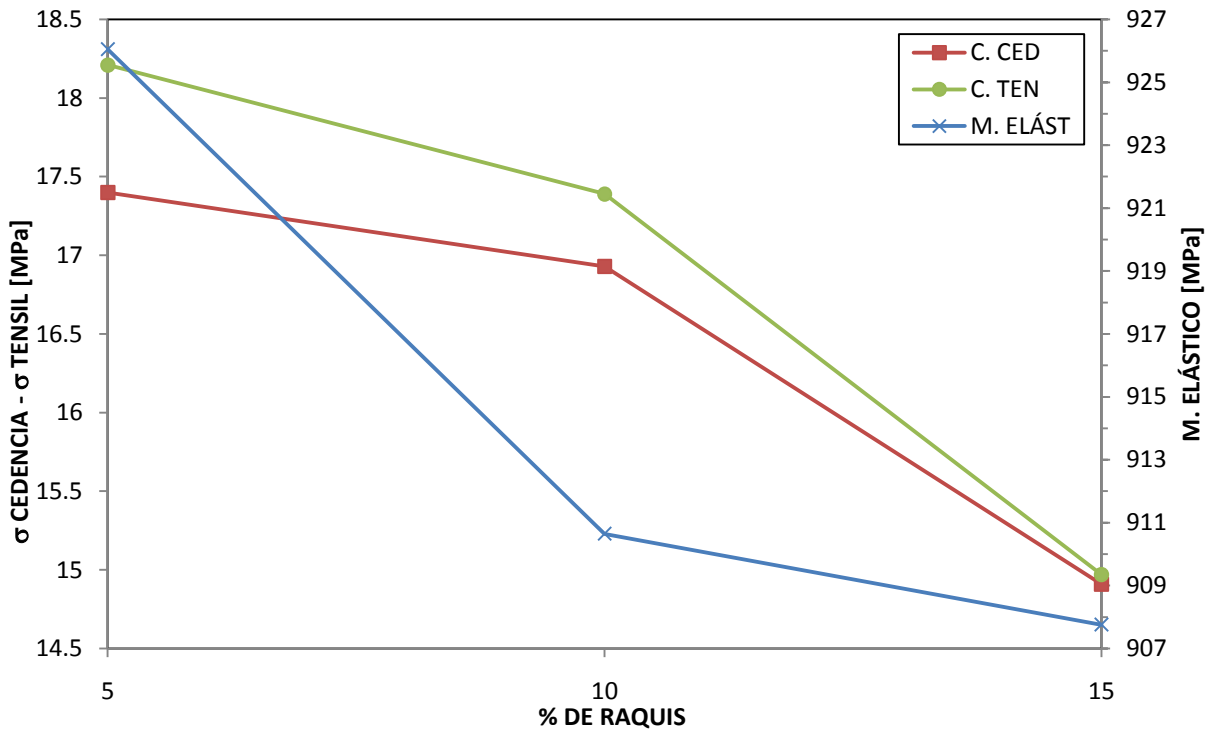


Figura 3.22 Efecto de la concentración del raquis de pluma sobre las propiedades flexurales para los compositos de raquis-PP.

Se tomaron muestras representativas de la ruptura de las probetas de cada una de las concentraciones, para la realización de un estudio morfológico por medio de microscopía electrónica de barrido (Figura 3.23).



Figura 3.23 Corte efectuado sobre la ruptura de las pruebas tensiles para análisis por SEM.

3.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Las Figuras 3.24-26 muestran las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido sobre la ruptura de la prueba tensil para cada uno de los compositos. En general, todas las imágenes presentan una buena miscibilidad del raquis en la matriz de PP en cierta medida, lo que indica una buena compatibilidad entre el refuerzo y el polímero. En la Figura 3.24 se observa que para el composito con 5% de raquis, las partículas del refuerzo se encuentran distribuidas de manera homogénea dentro de la matriz y están completamente rodeadas o cubiertas por el polímero sin huecos o espacios vacíos alrededor de las mismas, lo que corresponde a lo reportado por otros autores [Huda y Yang, 2007; Martínez y col., 2005; Barone y Schmidt 2005]. La orientación en la superficie se debe al comportamiento dúctil del material al momento de la ruptura de la probeta; incluso después de la prueba tensil, los gránulos de raquis sobre las superficies orientadas siguen completamente cubiertos por el PP, lo que indica una adecuada transferencia de carga; no obstante, los orificios irregulares pueden deberse a un inadecuado moldeo de las probetas.

Las Figuras 3.25 y 3.26 muestran las imágenes para los compositos con 10% y 15% de raquis respectivamente. En general se distingue una distribución menos uniforme del raquis en la matriz de PP y se presenta una superficie más irregular a medida que aumenta la cantidad del refuerzo incorporado. Q-PP 10% presenta zonas con una gran cantidad de gránulos de raquis donde no hubo orientación al momento de la fractura, mientras que otras zonas muestran una alta orientación superficial en la dirección del esfuerzo aplicado con una posible presencia de raquis fundido; esto indica que algunas zonas sufrieron una ruptura tipo dúctil, mientras que otras se comportaron tipo rígido. De forma análoga, la morfología en la superficie para el composito con 15% es aun más irregular. Aunque el esfuerzo sí alcanza a ser transferido de la matriz al raquis en ambas situaciones, el comportamiento interno del composito es irregular. Barone y Schmidt en 2005 reportan una disminución progresiva en la ductilidad a medida que incrementa la cantidad de fibra incorporada en compositos preparados con fibra de pluma y PE; además, Barone en 2005,

reporta que la cristalinidad del polímero afecta la interacción matriz-refuerzo, aun cuando la fibra de pluma incrementa la cristalinidad del material, sin embargo, aparentemente, polímeros con altos niveles de cristalinidad presentan contracción o el retiro por parte de la matriz sobre la superficie de la fibra. La cristalinidad, densidad y estructura química del PP son análogas a las del HDPE, como mismo Barone lo indica. Por lo tanto, las irregularidades morfológicas con su consecuente disminución en propiedades mecánicas, se deben no sólo a la incapacidad por parte de la matriz para sostener y distribuir de forma adecuada la cantidad de raquis añadido, sino al nivel de cristalinidad y la producción de macro huecos durante el moldeo de las probetas para las pruebas tensiles. En este caso, podrían “recocerse” los composites para recobrar la cristalinidad original del PP [Barone, 2005] además de modificar el proceso de enfriado tanto en el procesado como en la elaboración de las probetas.

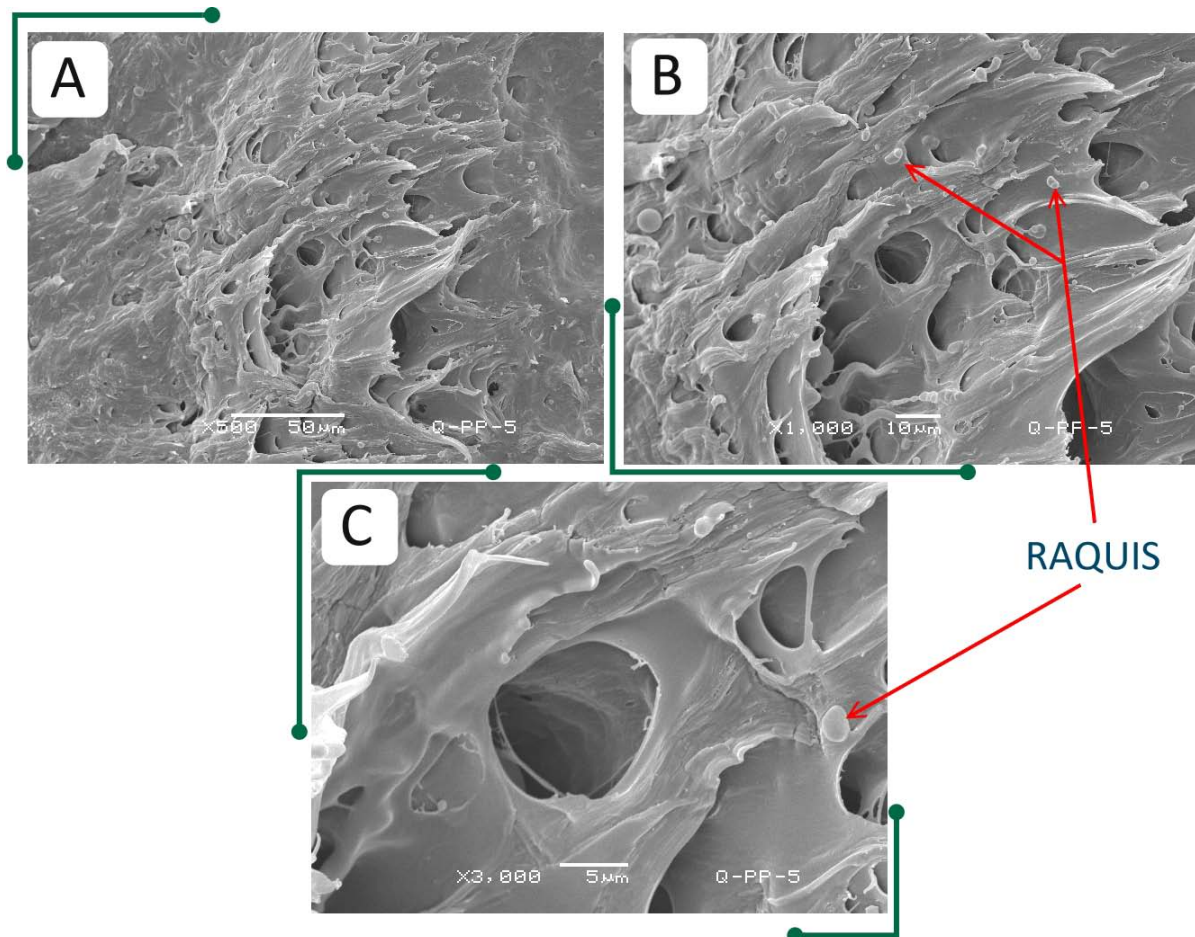


Figura 3.24 Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para Q-PP 5% a diferentes magnificaciones: A. 500×, B. 1 K×, C. 3 K×.

Todas las imágenes presentan pequeñas esferas debido a la presencia de algún aditivo para la estabilización térmica del polímero. El proveedor de la poliolefina no especifica el tipo de estabilizador incorporado. Dado que el PP es sensible a altas temperaturas, en algunos casos los estabilizadores basados en fenoles extienden la vida útil del polímero cuando es empleado bajo condiciones de calor [Clint 1998]. Algunos de los aditivos más comunes para este efecto son las microesferas fenólicas [Wypych, 1999]. De cualquier modo, la presencia de cualquier aditivo afecta las interacciones refuerzo-matriz de distintas formas. La Figura 3.26 es la que presenta una mayor cantidad de esferas en la superficie de ruptura, indicando al parecer que el incremento del raquis produce la migración y acumulación del aditivo en algunas zonas, o que la modificación en la cristalinidad altera la interacción y distribución del mismo.

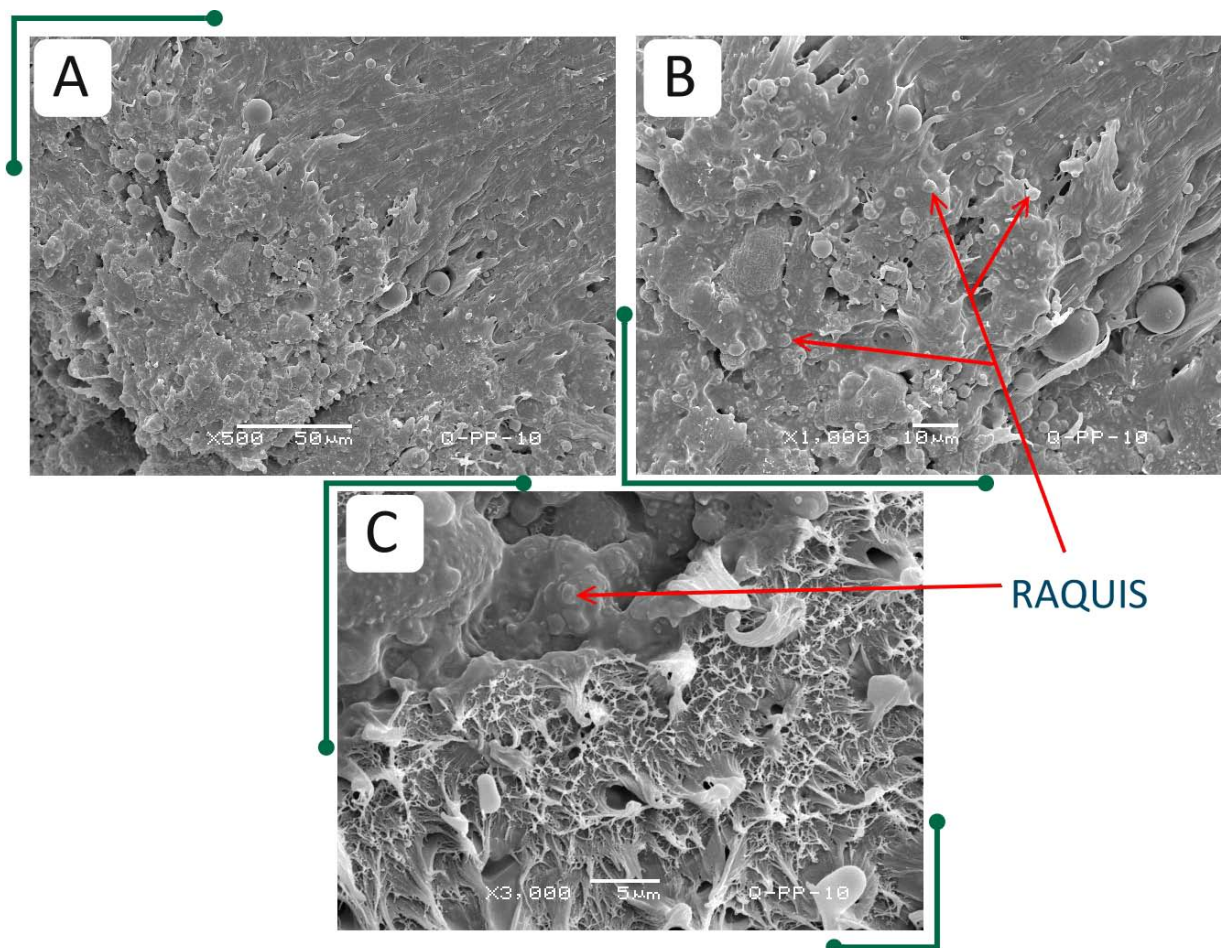


Figura 3.25 Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para Q-PP 10% a diferentes magnificaciones: A. 500×, B. 1 K×, C. 3 K×.

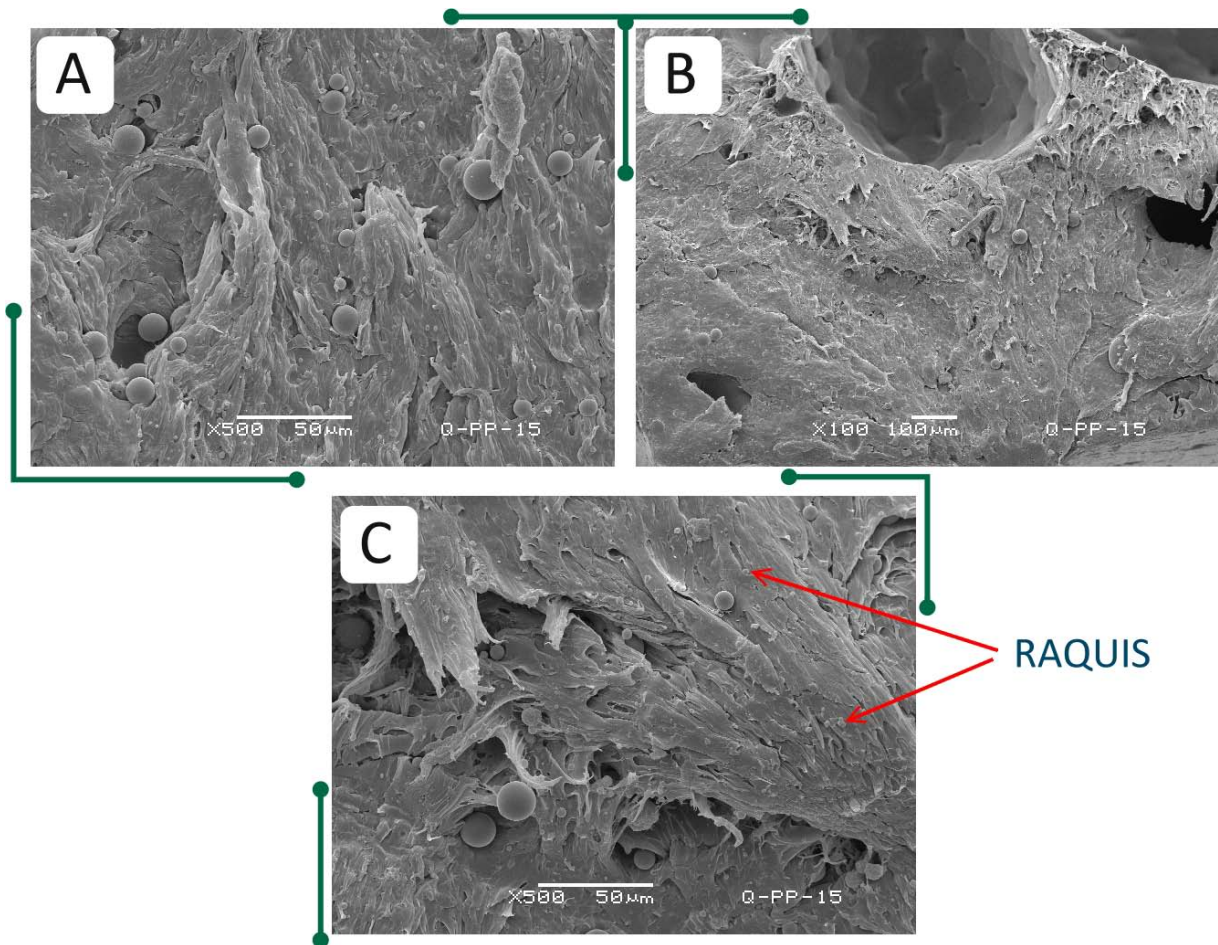


Figura 3.26 Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para Q-PP 15% a diferentes magnificaciones: A. 500×, B. 100×, C. 500×.

3.7 MEDICIÓN DE LA DENSIDAD

La Figura 3.27 muestra los valores de la densidad en función del contenido de raquis. En comparación con el PP, el compuesto con 5% de raquis presenta una disminución en la densidad de 16%, desde 0.9 gm/cm^3 hasta 0.75 gm/cm^3 respectivamente, lo que representa un atributo deseado en la elaboración de materiales compuestos. Sin embargo, contrario a lo esperado, la Figura 3.28 indica que el incremento en el % de raquis incorporado produce un aumento en la densidad hasta 0.81 gm/cm^3 , para Q-PP 15%. Wool en 2005, reporta una disminución en la densidad de composites elaborados a partir de fibra de pluma de pollo y resinas curadas de aceite de soya (acrilatos epoxidizados de aceite de soya curados a

temperatura ambiente), como resultado de incrementar el % de fibra en los compositos; eso debido a que la estructura de la fibra tiene un gran contenido de vacío interno. No obstante, Huda y Yang en 2007 reportan que el incremento en el contenido de raquis en la elaboración de compositos con PP, aumenta el contenido de vacío interior de los compositos pero disminuye el contenido de vacío exterior. De manera análoga, la incorporación de raquis incrementa el contenido de vacío interior debido a su estructura tipo panal llena de aire [Huda y Yang, 2007], sin embargo, su efecto sobre la estructura cristalina del PP puede reducir el contenido de macro huecos en el interior de la matriz.

No es posible utilizar las micrografías obtenidas por SEM para explicar el comportamiento en la variación de la densidad de los compositos, debido a que las mediciones se realizaron a partir de los pelets obtenidos directamente de la extrusión, y no a partir de las probetas moldeadas para el ensayo a la tracción, las cuales presentan una gran cantidad de macro huecos lo que reduciría la densidad en lugar de incrementarla.

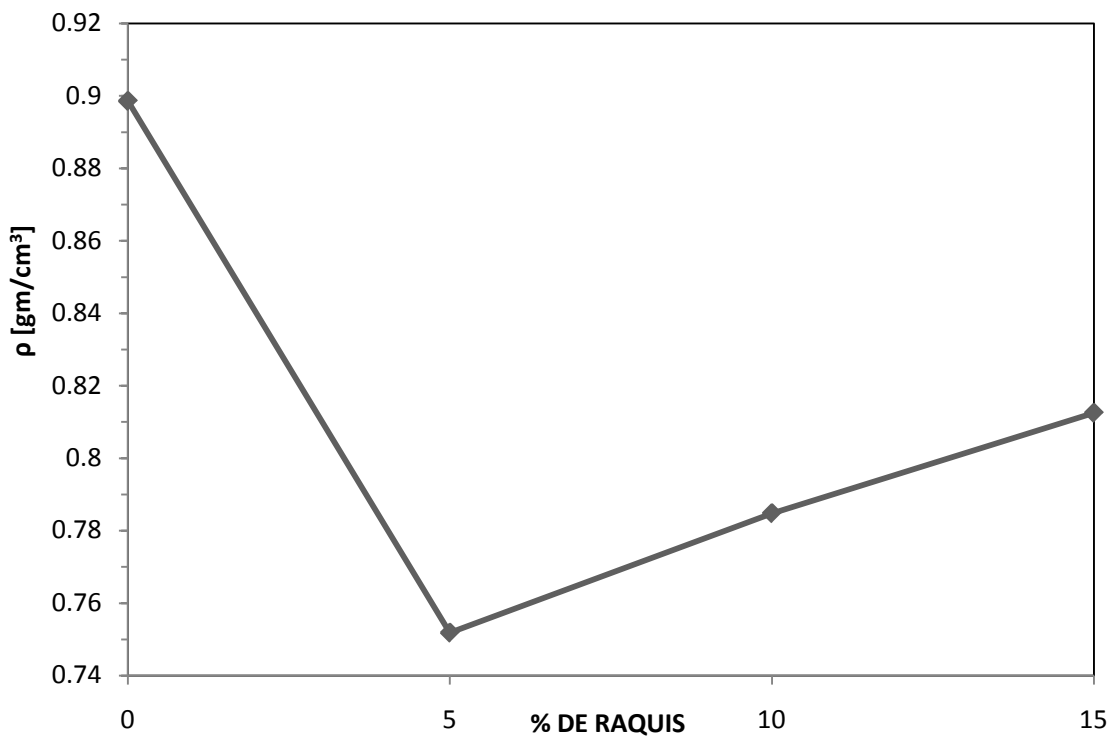


Figura 3.27 Densidad vs % de raquis (PP indicado como 0% de raquis).

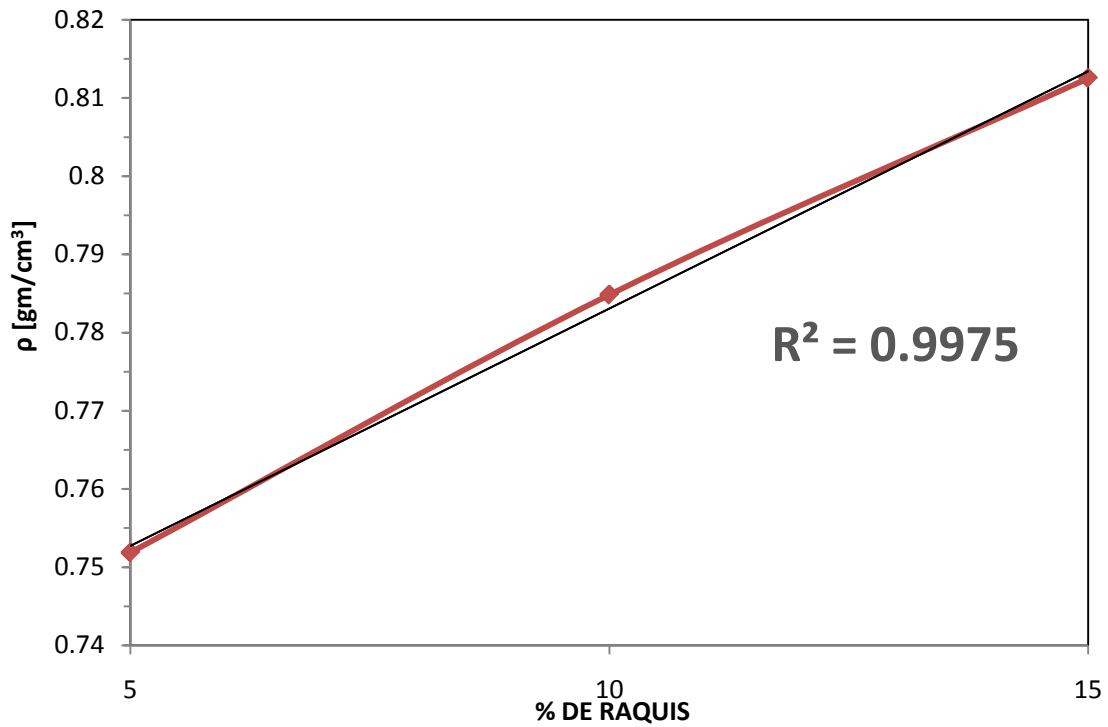


Figura 3.28 Densidad vs % de raquis y regresión de la línea de tendencia.

La reducción en la densidad de los composites es importante, por ejemplo, los materiales ligeros tienen un impacto significativo en el consumo de combustible para los automóviles y camiones [Wool, 2005].

CONCLUSIÓN

El raquis obtenido de la pluma de ave constituye un material adecuado para su empleo como refuerzo de polipropileno. Después de un proceso relativamente sencillo de lavado y cortado, las plumas pueden usarse directamente para la elaboración de compositos, ya que debido a su carácter prevalentemente hidrofóbico poseen una excelente compatibilidad en la interfase matriz-refuerzo con polímeros como el PP. Como se observó en los análisis de SEM, el raquis no tiene la necesidad de tratamientos químicos superficiales para mejorar su distribución y adherencia. No obstante, hasta el momento las plumas no cuentan con ninguna aplicación relevante, por lo que representan un importante y costoso residuo; tan solo los procesadores de pollo tienen que pagar por la eliminación de este material de manera diaria.

El incremento en el módulo de almacenamiento, así como la disminución en los valores de los coeficientes de disipación de energía en $\tan \delta$, muestran que el raquis de pluma de pollo tiene una excelente compatibilidad con el PP y aumenta de manera considerable las propiedades viscoelásticas de los compositos aun a elevadas temperaturas, por lo que estos pueden usarse en aplicaciones donde se requiera de elevados esfuerzos dinámicos.

Aunque en los resultados de estabilidad térmica sólo uno de los compositos mostró mejores propiedades frente al PP, es necesario tomar en cuenta el número de procesamientos térmicos a los que el polímero ha sido sometido previamente, así como la pureza del mismo, para tener una mejor evaluación del desempeño térmico del raquis en la preparación de compositos. Sin embargo, como se vio en los resultados a partir de DSC, el raquis de pluma sí afecta el estado cristalino del PP empleado, lo cual puede tener un gran efecto sobre las propiedades mecánicas así como en la densidad de los compositos.

Debido a que las pruebas tensiles resultaron poco favorables, es necesario modificar el procesamiento de las probetas de tensión para este tipo de composito, a

partir de técnicas como moldeo por inyección en lugar del moldeo por prensado, con el fin de buscar la eliminación de huecos en las probetas, así como el manejo de distintas temperaturas para evitar cualquier posible degradación. Además, dado que el raquis de pollo fue manejado en forma de gránulos, su pobre relación de aspecto (longitud/diámetro) es poco favorable en el momento de la deformación mecánica en comparación con el uso de fibras; es posible que por ello convenga manejar otra forma de cortar el raquis para mejorar esta propiedad.

En base a todos los resultados, excepto en la estabilidad térmica, el composito de 5% en peso de raquis presentó las mejores propiedades mecánicas, morfológicas y de peso, por lo que se concluye que no es necesario manejar grandes cargas de refuerzo para mejorar las propiedades de polímeros como el PP. Es importante señalar que éste es el segundo trabajo conocido hasta ahora sobre raquis de pluma y el primero donde el proceso de preparación fue por medio de un extrusor, la cual es una importante técnica a nivel industrial en la producción de plásticos.

RECOMENDACIONES

Existen muchas posibilidades de estudios en el empleo de la pluma como material de refuerzo, como el manejo de otros sistemas poliméricos, temperatura de procesamiento, tamaño y forma de preparación del raquis para su posterior mezclado, estudios sobre su efecto en la cristalinidad, la carbonización del raquis y su incorporación como material de refuerzo, etc. Además de éstas y otras posibles variables, sería importante desarrollar estudios con concentraciones alrededor del 5% en peso, ya sean menores o mayores sin exceder de 10%. También es conveniente que las cargas manejadas en el extrusor sean mayores, para contar con suficiente material para las caracterizaciones.

ANEXO

A.1 NORMA ASTM D 638-03

MÉTODO DE PRUEBA ESTÁNDAR PARA PROPIEDADES TENSILES DE PLÁSTICOS.

Espécimen de prueba Tipo V para compositos reforzados cuando se dispone de material limitado, Tabla A.1 y Figura A.1.

Tabla A.1 Dimensiones para probeta para pruebas tensiles.

Dimensiones del espécimen para el espesor, T , mm [In]		
Dimensiones (Figura A.1)	4 [0.16] o menor	Tolerancias
	Tipo V	
W-Ancho de la sección angosta	3.18 [0.125]	± 0.03 [± 0.001]
L-Longitud de la sección angosta	9.53 [0.375]	± 0.08 [± 0.003]
WO-Ancho Global, min	9.53 [0.375]	+3.18 [+0.125]
LO-Longitud Global, min	63.5 [2.5]	No Máx. [No Máx.]
G-Longitud del Gauge (Sec angosta)	7.62 [0.300]	± 0.02 [± 0.001]
D-Distancia entre las mordazas	25.4 [1.0]	± 5 [± 0.2]
R-Radio	12.7 [0.5]	± 0.08 [± 0.003]

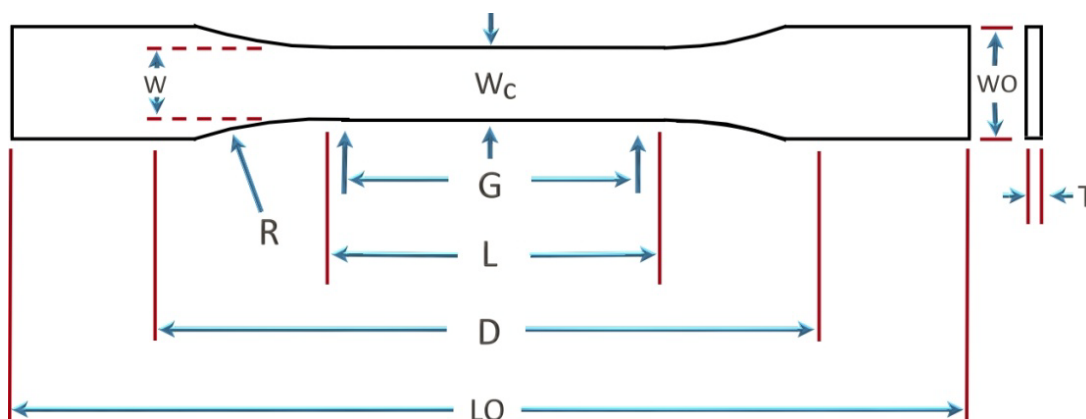


Figura A.1 Diagrama esquemático de la probeta para pruebas tensiles.

BIBLIOGRAFÍA

- Balow Michael J., **Global Trends for Polypropylene**, En: Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Karian Harutun G., Ed. Marcel Dekker, Inc., 2ª Edición, p. 1-2, 2003.
- Barone J. R., **Polyethylene/keratin fiber composites with varying polyethylene crystallinity**, Composites: Part A: Applied science and manufacturing, Ed. Elsevier, Vol. 36, p. 1518-1524, 2005.
- Barone Justin R., Schmidt Walter F., **Polyethylene reinforced with keratin obtained from chicken feathers**, Composites Science and Technology, Ed. Elsevier, Vol. 65, p. 173-181, 2005.
- Bledzki A. K., Sperber V. E., Faruk O., **Natural and Wood Fibre Reinforcement in Polymers**, Rapra Review Reports, Ed. Rapra Technology LTD., Vol. 13, No 8, p. 3-4, 28-29, 2002.
- Bullions T. A., Hoffman D., Gillespie R. A., Price-O'Brien J., Loos A. C., **Contribution of feather fibers and various cellulose fibers to the mechanical properties of polypropylene matrix composites**, Composites Science and Technology, Ed. Elsevier, Vol. 66, p. 102-114, 2006.
- Callister William D. Jr, **Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales**, Ed. Reverté, 1ª Edición, p. 3-6, 532-558, 1998.
- Callister William D. Jr, **Material Science and Engineering: An Introduction**, Ed. Wiley., 7ª Edición, p. 577-613, 2007.
- Chartoff Richard P., Menczel Joseph D., Dillman Steven H., **Dynamic Mechanical Analysis (DMA)**, En: Thermal Analysis of Polymers – Fundamental

- and Applications, Menczel Joseph D., Prime Bruce R., Ed. Wiley, 1ª Edición, p. 387, 2009.
- Clint J. H., **Surfactants: applications in plastics**, En: *Plastics Additives – An A-Z reference*, Pritchard Geoffrey, Ed. Chapman & Hall, 1ª Edición, p. 610-611, 1998.
 - Corrales F., Vilaseca F., Llop M., Gironès J., Méndez J.A., Mutjè P., **Chemical modification of jute fibers for the production of green-composites**, *Journal of Hazardous Materials*, Ed. Elsevier, Vol. 144, p. 730–735, 2007.
 - Davis Thomas E., Tobias Robert L., Peterli Elizabeth B., **Thermal degradation of polypropylene**, *Journal of Polymer Science*, Ed. Wiley, Vol. 56, 485-499, 2003.
 - Dimovski Svetlana, Gogotsi Yury, **Graphite Whiskers, Cones, and Polyhedral Crystals**, En: *Nanotubes and Nanofibers*, Gogotsi Yuri, Ed. Taylor & Francis, 1ª Edición, p. 111, 2006.
 - Ebewele Robert O., **Polymer Science and Technology**, Ed. CRC Press, 1ª Edición, p. 1-19.
 - Fisher Michael A., Patel Shona C., Cherny Izhack, Hecht Michael H., **Knowledge-Based Protein Design**, En: *Protein Engineering and Design*, Park Sheldon J., Cochran Jennifer R., Ed. Taylor and Francis, 1ª Edición, p. 246, 2010.
 - Gabbott Paul, **Fast Scanning DSC**, En: *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Gabbott Paul, Ed. Blackwell Publishing, 1ª Edición, p. 57-59, 2008.
 - Groenewoud Wim M., **Characterisation of Polymers by Thermal Analysis**, Ed. Elsevier Science B. V., 1ª Edición, p. 63, 2001.
 - Hatakeyama T., Liu Zhenhai, **Handbook of Thermal Analysis**, Ed. John Wiley & Sons Ltd, 1ª Edición, p. 101-102, 1998.

- Huda Shah, Yang Yiqi, **Composites from ground chicken quill and polypropylene**, Composites Science and Technology, Ed. Elsevier, Vol. 68, p. 790-798, 2007.
- Joy D. C., **Scanning Electron Microscopy**, En: Electron Microscopy – Principles and Fundamentals, Amelinckx S., Dyck D. van, Landuyt J. van, Tendeloo G. van, Ed. Wiley-VCH, 1ª Edición, p. 305-306, 1997.
- Kirk-Othmer, **Composite Materials**, En: Encyclopedia of Chemical Technology, Ed. Wiley, 5ª Edición, Vol. 13, p. 750-751, 2007a.
- Kirk-Othmer, **Polypropylene**, En: Encyclopedia of Chemical Technology, Ed. Wiley, 5ª Edición, Vol. 20, p. 523, 2007b.
- Kirk-Othmer, **Wool**, En: Encyclopedia of Chemical Technology, Ed. Wiley, 5ª Edición, Vol. 26, p. 373-377, 2007c.
- Kissel William J., Han James H., Meyer Jeffrey A., **Polypropylene: Structure, Properties, Manufacturing Processes, and Applications**, En: Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Karian Harutun G., Ed. Marcel Dekker, Inc., 2ª Edición, p. 10-27, 2003.
- Kock Jeffrey W., **Physical and Mechanical Properties of Chicken Feather Materials**, Tesis, p. 9, 2006.
- Koschella Andreas, Heinze Thomas, Rivera Armenta José Luis, Mendoza Martínez Ana María, **Novel blends from Agave Fibers and Poly(methylmethacrylate)**, Macromolecular Symposium, Ed. Wiley-VCH, Vol. 197, p. 219-229, 2003.

- Kumar Anil, Gupta Rakesh K., **Fundamental of Polymer Engineering**, Ed. Marcel Dekker, Inc., 2ª Edición, p. 1-4, 2003.
- Kurata M., Tsunashima Y., **Viscosity – Molecular Weight Relationships and Unperturbed Dimensions of Linear Chain Molecules**, En: Polymer Handbook, Section VII – Solution Properties, Brandrup J., Immergut E. H., Grulke E. A., Ed. Wiley, 4ª Edición, p. VII/10, 1999.
- Liu Hongwei, Yao Lei, Zhao Hong, Zhang Jichuan, Xue Zhaohong, **A mixed method for measuring low-frequency acoustic properties of macromolecular materials**, Science in China Series G: Physics, Mechanics & Astronomy, Ed. Springer, Vol. 49, No. 6, p. 729-739, 2006.
- Luallen Wayne, **The nature of feather construction**, Global Fly Fisher, 1ª Edición, 1996, <http://globalflyfisher.com/staff/luallen/feather0.htm>
- Martínez-Hernández A. L., Santiago-Valtierra A. L., Alvarez-Ponce M. J., **Chemical modification of keratin biofibres by graft polymerisation of methyl methacrylate using redox initiation**, Materials Research Innovations, Ed. Maney Publishing, Vol. 12, No. 4, p. 184-191, 2008.
- Martínez Hernández A. L., Velasco Santos C., de Icaza M., Castaño Victor M., **Dynamical–mechanical and thermal analysis of polymeric composites reinforced with keratin biofibers from chicken feathers**, Composites Part B: Engineering, Ed. Elsevier, Vol. 38, p. 405–410, 2007.
- Martínez Hernández Ana Laura, Velasco Santos Carlos, Icaza Miguel de, Castaño Victor M., **Mechanical properties evaluation of new composites with protein biofibers reinforcing poly(methyl methacrylate)**, Polymer, Ed. Elsevier, Vol. 46, p. 8233-8238, 2005a.

- Martínez Hernández A.L., Velasco Santos C., Icaza M. de, Castaño V.M., **Microstructural characterisation of keratin fibres from chicken feathers**, International Journal Environment and Pollution, Ed. Inderscience Enterprises Ltd., Vol. 23, p. 162-178, 2005b.
- McGovern V., **Recycling poultry feathers: more bang for the cluck**. Environmental Health Perspectives, Ed. Medscape's Publisher's Circle, Vol. 108, No. 8, p. A336–9, 2000.
- Menard Kevin P., **Dynamic mechanical analysis: a practical introduction**, Ed. Taylor & Francis Group, 2ª Edición, p. 108-110, 145-154, 2008.
- Menczel Joseph D., Judovits Lawrence, Prime Bruce R., Bair Harvey E., Reading Mike, Swier Steven, **Differential Scanning Calorimetry (DSC)**, En: Thermal Analysis of Polymers – Fundamental and Applications, Menczel Joseph D., Prime Bruce R., Ed. Wiley, 1ª Edición, p. 7-8, 2009.
- Mott Peter H., Roland C. Michael, Corsaro Robert D., **Acoustic and dynamic mechanical properties of a polyurethane rubber**, The Journal of the Acoustical Society of America, Ed. ASA, Vol. 111, No. 4, p. 1782-1790, 2002.
- Peters S. T., **Composite Materials and Processes**, En: Handbook of Plastics, Elastomers and Composites, Harper Charles A., Ed. McGraw-Hill, 4ª Edición, p. 52-55 y 229-230, 2004.
- Pielichowski Krzysztof y Njuguna James, **Thermal Degradation of Polymeric Materials**, Ed. Rapra Technology Limited, 1ª Edición, p. 47, 233, 2005.
- Prime Bruce R., Bair Harvey E., Vyazovkin Sergey, Gallagher Patrick K., Riga Alan, **Termogravimetric Analysis (TGA)**, En: Thermal Analysis of Polymers –

- Fundamental and Applications, Menczel Joseph D., Prime Bruce R., Ed. Wiley, 1ª Edición, p. 241, 2009.
- Quesada Solís Karol, Alvarado Aguilar Patricia, Sibaja Ballesteros Rosario, Vega Baudrit José, **Utilización de las fibras de rastrojo de piña (*Ananas comusus*, variedad *champaka*) como material de refuerzo en resinas de poliéster**, Revista Iberoamericana de Polímeros, Ed. Universidad del País Vasco, Vol. 6, p. 157-179, 2005.
 - Sawyer Linda C., Grubb David T., Meyers Gregory F., **Polymer Microscopy**, Ed. Springer, 3ª Edición, p. 35-36, 2008.
 - Seider Arza, **Characterization and Analysis of Polymers**, Ed. Wiley, 1ª Edición, p. 39-40, 42, 601, 2008.
 - Sepe Michael P., **Dynamic Mechanical Analysis for Plastics Engineering**, Ed. Plastics Design Library, 1ª Edición, p. 7-8, 25-26, 1998.
 - Soboyejo Wolé, **Mechanical Properties of Engineered Materials**, Ed. Marcel Dekker, Inc, 1ª Edición, p. 248-249, 2002.
 - Suddell Brett C., Evans William J., **Natural Fiber Composites in Automotive Applications**, En: Natural fibers, biopolymers, and biocomposites, Mohanty Amar K., Misra Manjusri, Drzal Lawrence T., Ed. Taylor & Francis, p. 260, 2005.
 - Tronc E., Hernández-Escobar C.A., Ibarra-Gómez R., Estrada-Monje A., Navarrete-Bolaños J., Zaragoza-Contreras E.A., **Blue agave fiber esterification for the reinforcement of thermoplastic composites**, Carbohydrate Polymers, Ed. Elsevier, Vol. 67, p. 245–255, 2007.

- Winandy Jerrold E., Muehl James H., Micales Jessie A., Raina Ashok, Schmidt Walter, **Potential of Chicken Feather Fibre in Wood MDF Composites**, Proceedings Paper EcoComp, p. 1-6, 2003.
- Wool Richard P., Sun Xiuzhi Susan, **Bio-Based Polymers and Composites**, Ed. Elsevier Academic Press, 1ª Edición, p. 411, 414, 422-423, 437-438, 2005.
- Wypych George, **Handbook of Fillers**, Ed. ChemTec Publishing, 2ª Edición, p. 663, 1999.
- Young Robert J., Eichhorn Stephen J., **Deformation mechanisms in polymer fibres and nanocomposites**, Ed. Elsevier, Polymer, Vol. 48, p. 2-18, 2006.
- Yu Long, Chen Ling, **Polimeric Materials from Renewable Resources**, En: Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources, Yu Long, Ed. Wiley, 1ª Edición, p. 1-3, 8-9, 2009.
- Zheng Yu-Tao, Cao De-Rong, Wang Dong-Shan, Chen Jiu-Ji, **Study on the interface modification of bagasse fibre and the mechanical properties of its composite with PVC**, Composites: Part A, Ed. Elsevier, Vol. 38, p. 20–25, 2007.
- http://es.wikipedia.org/wiki/Beta_l%C3%A1mina, 2009.
- <http://en.wikipedia.org/wiki/Quill>, 2008.
- <http://es.wikipedia.org/wiki/Polipropileno>, 2008.
- <http://en.wikipedia.org/wiki/Polypropylene>, 2008.
- <http://www.genome.gov/sglossary.cfm?ID=162&action=ver>, 2009.