



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE INVESTIGACIÓN
PARA EL DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
UNIDAD OAXACA

**Maestría en Ciencias en Conservación y Aprovechamiento de Recursos
Naturales**
(Ingeniería)

**Obtención y caracterización estructural de compositos
a partir de sub-productos de agave y coco**

Tesis que presenta:

Ing. Francisco Javier Contreras Díaz

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias

Directores:

Dra. Delia Cristina Altamirano Juárez

Dr. Juan Alejandro Vázquez Feijoo

Santa Cruz Xoxocotlán, Oaxaca, diciembre de 2011



**INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO**

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de Oaxaca de Juárez siendo las 13:00 horas del día 25 del mes de noviembre del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación del Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional, Unidad Oaxaca (CIIDIR-OAXACA) para examinar la tesis de grado titulada: **“Obtención y caracterización estructural de compositos a partir de sub-productos de agave y coco”**

Contreras

Apellido paterno

Díaz

materno

Francisco Javier

nombre(s)

Con registro:

B	0	9	1	5	1	4
---	---	---	---	---	---	---

aspirante al grado de: **MAESTRÍA EN CIENCIAS EN CONSERVACIÓN Y APROVECHAMIENTO DE RECURSOS NATURALES**

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

Dra. Delia Cristina Altamirano Juárez

Dr. Juan Alejandro Vázquez Feijoo

Dr. Prisciliano Felipe de Jesús Cano Barrita

Dr. Pastor Teodoro Matadamas Ortiz

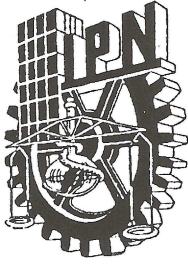
Dr. Pedro Montes García

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

Dr. Juan Rodríguez Ramírez



CENTRO INTERDISCIPLINARIO
DE INVESTIGACION PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
C.I.I.D.I.R.
UNIDAD OAXACA
I.P.N.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de Oaxaca de Juárez el día 18 del mes noviembre del año 2011, el (la) que suscribe **Contreras Díaz Francisco Javier** alumno (a) del Programa de **MAESTRÍA EN CIENCIAS EN CONSERVACIÓN Y APROVECHAMIENTO DE RECURSOS NATURALES** con número de registro **B091514**, adscrito al Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional, Unidad Oaxaca, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de la Dra. Delia Cristina Altamirano Juárez y Juan Alejandro Vazquez Feijoo y cede los derechos del trabajo titulado: **“Obtención y caracterización estructural de compositos a partir de sub-productos de agave y coco”** al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección **Calle Hornos 1003, Santa Cruz Xoxocotlán, Oaxaca**, e-mail: posgradooax@ipn.mx ó xavier_kontreras@hotmail.com Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Contreras Díaz Francisco Javier



CENTRO INTERDISCIPLINARIO
DE INVESTIGACION PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
C.I.I.D.I.R.
UNIDAD OAXACA
I.P.N.

DEDICATORIA

*A Dios por permitirme alcanzar
mis metas con salud
y por darme una nueva oportunidad
cada día.*

*A mi familia,
sobre todo a mis padres,
por todo ese amor y apoyo
que día tras día me brindan.*

*A mis amigos por darme ese ánimo
y confianza en momentos
importantes de mi vida*

*“La ciencia es una de las formas más elevadas del quehacer espiritual pues está ligada a la
actividad creadora del intelecto, forma suprema de nuestra condición humana”*

RENÉ GERÓNIMO FAVALORO

AGRADECIMIENTOS

A mi asesora de tesis, la Dra. Delia Cristina Altamirano Juárez, por su dirección, asesoría, apoyo, guía, paciencia y confianza otorgada durante el desarrollo de este trabajo.

A mi coasesor el Dr. Juan Alejandro Vázquez Feijoo

Al Dr. Efraín Rubio Rosas y a todo el personal del CUV de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, por el apoyo y facilidades durante mi estancia de investigación para desarrollar la parte experimental en este trabajo.

Al Dr. Heberto Balmori Ramírez, al Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías y la ESIQIE del IPN por el apoyo y facilidades brindadas para el uso de los equipos.

A cada uno de los miembros de mi comité tutorial, por sus observaciones y atinados consejos que apoyaron al mejor desarrollo de esta tesis:

Dr. Juan Alejandro Vázquez Feijoo

Dr. Pedro Montes García

Dr. Prisciliano Felipe de Jesús Cano Barrita

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por brindarme la beca número 36419. Así como el financiamiento otorgado por el Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI), y la Secretaría de Investigación y Posgrado (SIP) del IPN mediante la participación en el proyecto SIP 20113902, y a Santander quien me apoyo para realizar mi movilidad académica.

A mi familia por el apoyo siempre brindado, por comprender mi carrera y mis intereses personales y profesionales.

A mi compañero y amigo Jesús Rojas de la Cruz por toda su ayuda, y por las experiencias que juntos vivimos para nuestro crecimiento profesional y personal.

A Julieta por su comprensión y apoyo incondicional en los momentos cuando más lo necesitaba.

A mis compañeros de maestría y amigos: Raudel Pérez del Río (doctorante), Edison Francisco Hernández, Andrés Martínez Ibáñez, Héctor Toledo Herrera y Mayolo Mendoza.

De manera especial a Yazmín Del Carpio Hernández, Israel Medina Juárez, Cecilio Enríquez, Jesús Barzalobre, María Morales, Crecencio Félix y Néstor Vargas, por su amistad sincera y por estar conmigo en los momentos más emblemáticos de esta etapa de mi vida.

RESUMEN

Materiales microestructurados y moldeables fueron diseñados, obtenidos y caracterizados como compositos desde sub-productos de *Cocus nucífera* L. y *Agave angustifolia* Haw. Polvos y lixiviados con agentes entrecruzantes de endocarpio de coco (CE) fueron logrados mediante procesos térmicos y mecánicos combinados, alcanzando tamaños de grano inferiores a 290 micrómetros. Fibras carbonosas de agave (ACF) se obtuvieron desde los productos residuales del proceso de elaboración de pastas y harinas de agave, incinerando de manera controlada en el intervalo de temperaturas de 200 a 350 °C. Polvos y lixiviados de CE, así como las ACF fueron caracterizadas con diversas técnicas con el propósito de evaluar la composición química, las propiedades morfológicas y micro-estructurales inherentes a los productos resultantes y así, seleccionar las combinaciones capaces de reproducir cualidades deseables de rigidez con un margen amplio de tolerancia a la ruptura. La presencia de n-aminopirrolidina y otros radicales en los lixiviados actuaron como precursores del proceso de re-polimerización del CE, potencializando su efecto con la adición de grupos funcionales grasos diluidos en solventes de peso molecular moderado. Para el moldeo de los compositos se reconfiguró el proceso de conformado por compresión y sinterizado, a fin de lograr una coalescencia de presiones medias (≤ 60 KN) y baja temperatura ($< 300^{\circ}\text{C}$). La ulterior c aracterización de las muestras con las técnicas utilizadas para los productos base mostraron que la re-conformación de la estructura inicial de los componentes de EC y ACF fue efectiva, ya que los espectros de IR y Raman complementariamente detectaron modos vibracionales característicos de los enlaces C-C, C=C, C-O en las mismas posiciones y con intensidades similares. El análisis microestructural por Rayos X evidenció la presencia de dos fases cristalinas bien definidas de Wewelita y K_2FeO_4 , así como señales pertenecientes a C_{70} (a fullerenos).

Palabras Clave: fulerenos, fibras carbonosas, lixiviados,

SUMMARY

Microstructured and moldable materials were designed, obtained and characterized as composites from by-products of *Cocus nucifera* L. and *Agave angustifolia* Haw. Powders and leached substances with crosslinking agents of coconut endocarp (EC) were achieved by combined thermal and mechanical processes, reaching grain sizes less than 290 micrometers. Carbonaceous agave fibers (ACF) were obtained from the waste of the process of making pasta and agave flour for food, established by Altamirano (2007), incinerating them in a controlled way from 200 to 350 ° C. Powders and leached substances of EC and ACF were characterized with different techniques in order to evaluate the chemical composition, morphological and microstructural properties inherent to the resulting products so that selecting combinations capable to produce desirable qualities of rigidity with wide margin of tolerance before breaking, typical of the starting materials. The presence of n-aminopyrroldine and other radicals in leachates acted as a precursor to re-polymerization process of the EC, powering its effect with the addition of diluted fatty functional groups in solvents with mid molecular weight. For the molding of composites, a compression process and sintering were reconfigured to achieve a coalescence of medium pressure (≤ 60 KN) and low temperature (<300 ° C). The further characterization of the samples with the used techniques for base products showed that the reshaped of initial structure of the components of CD and ACF was effective, as both, IR and Raman spectra detected characteristic vibrational modes of C-C, C = C and CO bonds in the same positions and similar intensities. The microstructural analysis with X- Ray showed the presence of two well-defined crystalline phases, of whewellite and K_2FeO_4 , as well as signals for C_{70} (to fullerenes).

Keywords: fullerenes, carbonaceous fibers, leachates.

ÍNDICE

Índice de Figuras.....	ix
Índice de tablas	xii
II.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	xiv
III.- JUSTIFICACIÓN.	xv
IV.- ANTECEDENTES.....	xvii
V.- HIPÓTESIS.....	xxii
VI.- OBJETIVOS.....	xxiii
1. MARCO CONCEPTUAL Y TEÓRICO.....	1
1.1. <i>Agave angustifolia</i> Haw.....	1
1.2. <i>Cocus nucifera</i> L.....	2
1.3. FIBRAS.....	3
1.4. POLÍMEROS.....	5
1.5. MATERIALES COMPUESTOS.....	6
1.6. COALESCENCIA.....	8
1.6.1. Maduración de Ostwald (Oswald Ripening).....	8
1.6.2. Sinterizado.....	11
1.7. MOLDEO POR COMPRESIÓN.....	13
1.8. COMPORTAMIENTO DE LOS MATERIALES COMPUESTOS.....	14
1.8.1. Materiales compuestos reforzados con fibras.....	15
1.8.2. Micromecánica de materiales de fibra corta.....	18
2. TÉCNICAS CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.....	21
2.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	21
2.2. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM).....	26
2.3. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).....	28
2.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	32
2.5. ESPECTROFOTOMETRÍA INFRARROJA (FTIR).....	34
2.6. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	37
3. MATERIALES Y EQUIPOS.....	41
3.1. MATERIALES.....	41
3.2. EQUIPOS.....	42

4.	METODOLOGÍA.....	48
5.	DESARROLLO EXPERIMENTAL FASE I.....	51
5.1.	OBTENCIÓN DE POLVO DE ENDOCARPIO DE COCO	51
5.2.	OBTENCIÓN DE PREFILADOS CARBONOSOS DE AGAVE	52
6.	RESULTADOS DE LA FASE EXPERIMENTAL I.....	56
6.1.	ENDOCARPIO DE COCO	56
6.1.1.	Tamaño de partícula de CE triturado	56
6.1.2.	Microscopía óptica y tamaño de partícula de CE atomizado	57
6.1.3.	Análisis de composición y microestructural	59
6.1.4.	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	61
6.1.5.	Análisis morfológico por AFM	63
6.1.6.	Análisis estructural por Microscopía Raman e Infrarrojo (FTIR)	63
6.1.7.	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	66
6.2.	CARACTERIZACIÓN DE FIBRAS DE AGAVE.....	68
6.2.1.	Análisis de composición y microestructural	68
6.2.2.	Análisis por Microscopía electrónica de barrido (SEM)	70
6.2.3.	Análisis morfológico por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	71
6.2.4.	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	72
7.	DESARROLLO EXPERIMENTAL FASE II	74
7.1.	CONFORMADO DE LOS COMPOSITOS.....	75
8.	RESULTADOS DE LA FASE EXPERIMENTAL II.....	79
8.1.	Análisis Termogravimétrico.....	79
8.2.	Análisis superficial por Microscopía óptica.....	80
8.3.	Análisis microestructural por Espectroscopia Raman	81
8.4.	Análisis microestructural por Difracción de rayos X (XRD).....	83
8.5.	Análisis de los aditivos coalescentes	84
9.	CONCLUSIONES.....	87
10.	APORTACIONES	88
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

Índice de Figuras

Figura 1. <i>Agave angustifolia</i> Haw.....	1
Figura 2. a) <i>Cocus nucifera</i> L. y b) <i>Cocus nucifera</i> nana.....	2
Figura 3. Fruto del cocotero y sus partes.....	3
Figura 4. Clasificación de las fibras.....	4
Figura 5. Formación de un polímero.....	5
Figura 6. Elementos del Mercedes A-200.....	8
Figura 7. Coalescencia entre partículas.....	9
Figura 8. Sinterizado de molibdenita.....	11
Figura 9. Esquema del proceso de moldeo por compresión.....	13
Figura 10. Patrón de deformación de la fibra.....	15
Figura 11. Perfiles esfuerzo-deformación en función de la longitud de la fibra.	16
Figura 12. Orientaciones de la fibra en la matriz.....	17
Figura 13. Formación de electrones secundarios y retrodispersados.....	23
Figura 14. Proceso de generación de rayos X.....	24
Figura 15. Esquema del proceso de EDS.....	25
Figura 16. Dispositivo óptico del microscopio de fuerza atómica.....	27
Figura 17. Esquema básico de una célula DSC.....	28
Figura 18. Esquema básico del interferómetro de Michelson empleado en FTIR.....	36
Figura 19. Difracción de rayos X por un objeto y ley de Bragg.....	38
Figura 20. Fibras de las pencas del <i>Agave angustifolia</i> Haw.....	41
Figura 21. Endocarpio de <i>Cocus nucifera</i> L.....	41
Figura 22. Autoclave	42
Figura 23. Incubadora	42
Figura 24. Microscopio óptico.....	43

Figura 25. Microscopio electrónico de barrido.....	43
Figura 26. Espectrofotómetro de infrarrojo.....	44
Figura 27. Analizador TGA-DSC.....	44
Figura 28. Microscopio de fuerza atómica.....	45
Figura 29. Espectroscopio Raman.....	45
Figura 30. Difractómetro PANalytical.....	46
Figura 31. Máquina universal.....	46
Figura 32. Datos para empastillar.....	47
Figura 33. Endocarpio de coco triturado.....	52
Figura 34. Tamices	52
Figura 35. Diseño de experimento de la matriz.....	53
Figura 36. Cosecha de <i>Agave angustifolia</i> Haw.....	53
Figura 37. Pencas de maguey: a) en verde y b) tratadas.....	54
Figura 38. Proceso de despulpado.....	54
Figura 39. Fibras de agave limpias y secas.....	55
Figura 40. Fibras carbonosas obtenidas de <i>Agave angustifolia</i> Haw.....	55
Figura 41. Distribución normalizada del tamaño de partícula de CE.....	57
Figura 42. Tamaño de partícula.....	58
Figura 43. Endocarpio de <i>cocus nucifera</i> L. atomizado.....	58
Figura 44. Espectro de EDS de CE atomizado.....	59
Figura 45. Difractograma de CE tratado.....	60
Figura 46. SEM de a) parte exterior, b) sección transversal y c) parte interior del CE en verde.....	62
Figura 47. Micrografía de SEM del polvo de CE procesado.....	62
Figura 48. Imagen de la superficie del CE	63
Figura 49. Espectro Raman de CE.....	64
Figura 50. Espectro Raman de CE atomizado.....	64

Figura 51. Diagrama IR de endocarpio de coco.....	65
Figura 52. Diagrama TGA de endocarpio de coco.....	67
Figura 53. Compuestos principales caracterizados mediante cromatografía de gases en lixiviados	68
Figura 54. Espectro EDS de ACFs.....	69
Figura 55. Difractograma de ACF mostrando los planos de difracción del oxalato de calcio monohidratado.....	69
Figura 56. SEM de ACF procesada a 250 °C.....	71
Figura 57. Wewelita presente en ACFs vista por SEM.....	71
Figura 58. Apariencia superficial de las ACFs.....	72
Figura 59. Termograma de fibras de agave.....	73
Figura 60. Conformado de compositos.....	77
Figura 61. Compositos de coco y agave.....	78
Figura 62. Termograma de la mezcla.....	80
Figura 63. Imágenes tomadas con microscopio óptico de: a) superficie de CE en verde y b) superficie del composito.....	81
Figura 64. Espectro Raman de composito de CE.....	82
Figura 65. Difractogramas de: a) empastillado de CE y b) composito de CE con ACFs.....	84
Figura 66. Espectros Raman de CE verde, empastillado y atomizado.....	85

Índice de tablas

Tabla 1. Tamaño de partícula del CE.....	56
Tabla 2. Diseño de experimento.....	75
Tabla 3. Modos vibracionales de Raman del compuesto de CE.....	83

I.- INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos, elaborados con polímeros sintéticos y reforzados con fibras o partículas (de vidrio, carbono o aramida) son ampliamente consumidos por la industria, como la automotriz, deportiva, de la electrónica y la aeronáutica, entre otras. El procesamiento de estos composites suelen tener un coste elevado ya que requiere de grandes cantidades de energía, además de producir daños ambientales y a la salud por emisión de productos volátiles durante su preparación. Aunado a ello, los productos presentan alta resistencia al deterioro por microorganismos incrementando así el impacto negativo sobre el medioambiente.

Los avances científicos han dotado de capacidad a los biomateriales para presentar propiedades mecánicas, comparables, a los reforzados con fibras de vidrio o de carbono (Joshi et al., 2004), así como biodegradabilidad, retomando el concepto de composites naturales como una alternativa sustentable de bajo impacto ambiental. La asimilación de las propiedades de los materiales convencionales en condiciones de esfuerzo, como son las cargas estructurales y condiciones dinámicas, vendría a desplazar eventualmente a la mayoría de los composites sintéticos.

Sub-productos de Agave y coco han sido propuestos como materias idóneas para desarrollar novedos composites usando productos naturales. El propósito es obtener un material compuesto que conjugue una matriz polimérica, extraída de la corteza de coco, reforzada con subproductos carbonosos de las pencas del *Agave angustifolia* Haw. Procesos termoquímicos de síntesis fueron usados a fin de reconformar los materiales de origen y lograr propiedades estructurales similares a las del endocarpio de coco en verde, lo cual puede considerar a los nuevos composites para aplicaciones donde la resistencia a los esfuerzos por cargas estructurales y materiales resistentes son demandados, ejemplo de ello son las manijas en la industria automotriz, ó bien en componentes para calzado deportivo de alto rendimiento.

II.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Numerosos estudios se han realizado en torno a la elaboración de nuevos materiales con una matriz polimérica reforzada con fibras de origen vegetal, sin embargo, las materias primas de los composites moldeables provienen en su mayoría de los hidrocarburos, lo cual trae consigo dos impactos importantes: por una parte, la escasez y el encarecimiento de los insumos y por otro, el daño ambiental debido a las emisiones de aromáticos cancerígenos y teratogénicos provenientes de los procesos de elaboración de plásticos y quema de combustible. Además, los composites que emplean insumos provenientes del petróleo exhiben desventajas para algunos campos importantes de aplicación, como la densidad relativamente alta de la fibra, (aproximadamente un 40% en comparación con la de las fibras naturales), dificultad para ser maquinadas, y pocas opciones de reciclaje.

Una posible alternativa para obtener composites con estabilidad dimensional, y que proyecten su uso a condiciones de carga, es usar tanto matrices como refuerzos de origen natural. Hasta ahora no ha sido encontrado en la literatura esta propuesta. Una de las causas podría ser la tendencia de las fibras naturales a presentar una alta porosidad, lo que disminuiría su resistencia, o bien, a presentar fallas de acoplamiento entre las interfases polímero /fibra. Entonces, ¿sería posible reconformar endocarpio de coco adicionando fibras de agave para desarrollar composites con características estructurales similares al material de partida? ¿Qué modificaciones serían necesarias introducir en los procesos de obtención para lograr composites capaces de ser moldeables?

III.- JUSTIFICACIÓN.

Los materiales compuestos naturales tienen una considerable demanda en los mercados europeos, los cuales se rigen por altos estándares de calidad basados en las políticas de sustentabilidad ambiental. Empresas en México, como la del calzado o la de autopartes (Nike, Valeo), mantienen un intercambio comercial de relativa intensidad, el cual pierde competitividad ante la necesidad inherente de introducir insumos de origen natural en sus productos.

La industria mexicana del calzado, por ejemplo, solamente de enero a mayo de 2010, se estima que exportó alrededor del 24% de su producción, traducido en 110 millones de dólares, casi la mitad de los ingresos por las ventas totales (nota de “El Economista”, 26/08/2010). Por ello es importante que los productos a base de polímeros reforzados exportados a la Unión Europea y otros países, cumplan con las especificaciones de resistencia, calidad y origen de la materia prima que ese mercado demanda.

Por otra parte, estados como Oaxaca se distinguen por destinar grandes extensiones de tierra al cultivo de agave, del cual se deriva una gran cantidad de fibra como desecho, sin aporte de un valor agregado significativo en la mayoría de sus usos (como el alimentar ganado o fabricar cordeles). Para el caso de las fibras provenientes del proceso de obtención del mezcal, éstas forman grandes depósitos emisores de lixiviados que por su acidez contaminan los suelos y el agua, formando focos de infección y olores desagradables.

Asimismo, los cocoteros *Cocus nucífera* L. son plantas que crecen en abundancia en las regiones costeras del Estado de Oaxaca y son ampliamente aprovechadas. De su fruto, el coco, la almendra o carne blanca y el agua (componentes del endospermo de la semilla), son aprovechados para la fabricación de aceites y consumo de alimentos. De la corteza del fruto son extraídas las fibras (mesocarpo), para la elaboración de productos de relleno (en asientos) o como hornato (en cestos o macetas), las cuales no poseen altas cualidades de resistencia mecánica, ni agregan mayor valor a la cadena productiva.

Los objetivos de este proyecto están apegados a los propósitos institucionales del postgrado en ciencias en conservación y aprovechamiento de los recursos naturales, ya que integra una propuesta tendiente a resolver varios aspectos:

- 1) Un biopolímero reforzado, que haya sido elaborado con residuos agrícolas, amortizará costos,
- 2) impulsará el desarrollo económico de la región de manera sustentable,
- 3) fomentará el sector económico de la transformación mediante la diversificación productiva,
- 4) reducirá los efectos negativos en el medio ambiente ya que se aprovecharían los desechos generados en el proceso de producción de harina de agave y de explotación del coco (productos regionales en abundancia)
- 5) y reducirá el grado de emisión de contaminantes ya que sería biodegradable.

Además, si empresas mexicanas adoptan la elaboración de este tipo de biocompositos estarán favoreciendo la sustentabilidad energética y ambiental en el país.

IV.- ANTECEDENTES

La historia de los polímeros reforzados con fibra data desde 1908 con los primeros compuestos de fibra de celulosa reforzando fenólicos. Posteriormente se extendió a la combinación de urea y melamina, hasta alcanzar altos niveles de resistencia en plásticos reforzados por fibra de vidrio (Maya, y Sabu, 2007). Desde hace dos décadas compuestos poliméricos reforzados con fibras naturales (CRFN) han sido rediseñados con resultados favorables, como los obtenidos con conglomerados para pisos en la industria de la construcción, o con partes no estructurales, como son los paneles interiores y tableros de la industria automotriz¹, siendo estos los más representativos. En menor grado se encuentran las aplicaciones como empaques en la industria alimentaria y médica, y otras más como la manufactura de contenedores para macetas y recipientes de compostaje que llevan ya un largo periodo de aplicación (Bledzki, y Gassan, 1999; Mohanty et al., 2005; Huang 1990).

Países desarrollados, como los que integran la Unión Europea son precursores en el uso de materiales biodegradables. Ellos han promovido nuevas políticas ambientales con rigurosas normas que inducen el uso de materiales naturales como materia prima para la elaboración de composites (Holbery, y Houston, 2006).

Las fibras naturales más empleadas para refuerzos han sido las de yute, cáñamo, sisal, plátano, algodón, lino, kenaf, abacá, coco, bambú entre otras (Amigo et al, 2008). A su vez, Polímeros termoplásticos sintéticos como las poliolefinas (polipropileno y los polietilenos de alta y baja densidad)² han presentado la misma tendencia de reemplazo como las fibras, obteniendo plásticos desde la polimerización de biomoléculas, como la quitina y la celulosa, entre otros.

¹ Evidencia de ello se observa en distintos modelos de la Mercedes Benz, Chrysler y Ford (Holbery, y Houston, 2006)

² El uso de estos como matrices en CRFN se acentuó por las excelentes propiedades plásticas obtenidas a tensión y flexión, así como una mayor rigidez atribuida por el uso de fibras y demostrada mediante ensayos de impacto (Bourmaud, y Baley, 2007) (Herrera, y Valadez, 2004; Indicula et al, 2006)

El comportamiento mecánico de compositos elaborados con polietileno de alta densidad (HDPE) reforzado con fibras de henequén fue estudiado por Herrera y Valadez (2004); las fibras fueron previamente tratadas con una solución de hidróxido de sodio y una mezcla de xileno, actuando como agente acoplador; los compuestos se moldearon por compresión y ensayados de acuerdo a las normas ASTM, concluyendo que la resistencia a la tensión, la resistencia a la flexión, el módulo de elasticidad y de flexión aumentaron para los materiales que contenían fibra tratada.

En el 2006, Balam y colaboradores, utilizaron como refuerzo de polipropileno virgen y reciclado, el subproducto de la piña de la elaboración de licor de henequén, aplicando moldeo por compresión. Fibras fueron reducidas a dos tamaños de grano por molienda y usadas al 5, 10, 15 y 20 % dentro de la matriz polimérica. Ensayos a tensión fueron realizados y observado el comportamiento estructural con el apoyo de un microscopio electrónico de barrido, encontrando que los compuestos que contenían fibras pequeñas (malla 100) y los que emplearon polipropileno virgen presentaron mejores propiedades mecánicas.

Por su parte, Bessadok y colaboradores (2008) aplicaron tratamientos químicos (soluciones de anhídrico acético, estireno, ácido acrílico y anhídrico maléico) en la superficie de las fibras de *Agave americana L*, para usarlas como refuerzo en una matriz de poliéster. Los tratamientos tuvieron como objetivo mejorar la adhesión entre las fibras y la matriz, y así incrementar la resistencia mecánica del compuesto. El mejoramiento de las propiedades como la resistencia a la ruptura y a la deformación y en el módulo de tensión fue encontrado cuando las fibras se sometieron a un tratamiento de acetilación, el cual induce la disminución de la absorción de humedad.

En el año 2009, tanto Mohan como Mominul obtuvieron compuestos de matriz polimérica con refuerzos orgánicos. Mohan y sus colaboradores utilizaron resina de poliéster reforzada con fibras de vakka, sisal, bambú y de banana para evaluar propiedades mecánicas de resistencia a la tensión, flexión y módulo de elasticidad. Por su parte, el equipo de investigación de Mominul utilizó los procesos de extrusión

y moldeo por inyección para fabricar compuestos de polipropileno (PP) reforzado con fibras de coco y palma, con y sin tratamiento con sal de diazonio benceno para diferentes niveles de concentración de fibra (15, 20, 25, 30 y 35 %). Los materiales fueron evaluados mediante ensayos de flexión y tensión, presentando mejores resultados a una concentración del 30% con fibras tratadas.

Existe una interesante diversidad de materiales lignocelulósicos que se han utilizado como reforzamiento de polímeros. Llama la atención que una de las plantas que brinda materiales de refuerzo con excelentes características mecánicas son los agaves, donde el sisal ha sido el líder en el campo científico, en lo correspondiente a esta familia.

Investigaciones precedentes han asentado el uso de los residuos del Agave angustifolia Haw (López, 2008; Cortés, 2009), sobre todo de aquellos provenientes de proceso de elaboración de harina de Agave (García y Altamirano, 2007), como refuerzo de una matriz polimérica.

Biopolímeros hoy en día son incorporados en adhesivos, pinturas, lubricantes para motores, y materiales para construcción (Fomin et al. 2001, Kolybaba et al. 2003). Algunos accesorios para el deporte del golf y pesca deportiva, como anzuelos, ya han incorporado biopolímeros en su estructura.

Compuestos de matriz polimérica totalmente biodegradables han sido investigados. Huda y colaboradores en el año 2006 desarrollaron compositos de ácido poliláctico reforzado con mazorca de maíz molida, en concentraciones del 30 y 7 %, usando un agente acoplador para mejorar la unión de las fases del compuesto. La investigación concluyó que este tipo de compuestos puede traer un beneficio directo en el medio ambiente, pero sobre todo que se puede implementar en la industria manufacturera de plásticos para algunas aplicaciones, ya que reduce considerablemente el gasto energético en su elaboración (Huda, 2006). Este polímero tiene las mismas características que algunos de origen sintético, ya que se puede inyectar, extruir o termoldear, razón por la cual ha sido objeto de numerosos estudios, e implementado en el mercado desde 1990 (Brown, 1990). El área para la

elaboración de empaques, con el empleo de películas delgadas ha sido la más demandada, sin embargo en la agro-industria las aplicaciones de los biopolímeros no están limitadas a esto, ya que se han manufacturado contenedores para macetas y recipientes para compostaje (Huang 1990).

Para el caso de la industria del calzado, diversos materiales han sido empleados para la elaboración de un calzado que brinde la comodidad necesaria según su uso. En el caso del calzado para alto rendimiento deportivo cada parte debe cumplir con las exigencias de transmisión de potencia de acuerdo a su función específica. Hace veinte años se creó la primera suela de fibra de carbono del mundo dirigida al calzado de ciclismo (Shimano, 2009), donde las zapatillas y pedales se convirtieron en un solo componente, formando una plataforma de potencia integrada que dota al pie del ciclista de mayor estabilidad.

Hoy en día las suelas elaboradas con fibra de carbono presentan la mejor resistencia seguidas por aquellas elaboradas con composites de fibras de carbono y fibras de vidrio, además de las de poliamida reforzada con fibras de vidrio.

Aun cuando los materiales provenientes de los hidrocarburos han sustituido a los naturales, como el cuero o el caucho, la tendencia es regresar a los ahora denominados "biomateriales". Estudios novedosos han confirmado la utilización de materiales naturales para su uso en suelas y entresuelas, como es el caso de cuero y materiales de origen vegetal como el corcho (Ferreira et al. 2010; Arrondo y Ramón, 1990). Algunas investigaciones se han realizado en torno a la utilización de fibras de piel y goma, proyectando su uso como materiales composites de alto rendimiento para la industria del calzado (Ravichandran y Natchimuthu, 2005; Przepiorkowska y col., 2007; Chronska y Przepiorkowska, 2008). En 2010 Ferreira y colaboradores fabricaron compuestos a base de residuos de piel y goma reciclada para su uso en suelas, usando distintas combinaciones de concentraciones. Las pruebas de dureza, abrasión, tensión y flexión mostraron la reducción de los parámetros con materiales reciclados, pero cubriendo aún el rango especificado por la norma.

Como parte de la búsqueda de nuevos materiales amigables con el medio ambiente, ya se han mencionado el uso de algunos biomateriales sub-producto de algún proceso como refuerzo. Sin embargo, Betancourt y colaboradores en el 2007 propusieron el uso de reforzantes carbonosos en polímeros. Estos investigadores evaluaron el contenido de carbono después de un proceso pirolítico para fibras de calceta (tallo) de plátano, para establecer los rangos entre los cuales los componente de las fibras orgánicas son carbonizados. El trabajo concluye que a una temperatura de 750°C los niveles más altos de carbono no son alcanzados y el valor del contenido es directamente proporcional al tiempo del proceso. Así, proponen que el carbón presentado como partículas finas como el negro de humo puede incrementar diversas propiedades mecánicas de compuestos con matriz polimérica, como lo son la resistencia a la abrasión, conductividad térmica entre otras, que son factores importantes a considerar en la elaboración de materiales de alto desempeño.

Hasta ahora no existe un compuesto que sea totalmente biodegradable y sobre todo que cumpla con los requisitos de resistencia establecidos en las normas internacionales. De hecho, los parámetros de resistencia con el uso de polímeros y refuerzos sintéticos, han pretendido ser alcanzados variando la estructura física de los materiales, y no ha sido encontrado documentado en la literatura la obtención y evaluación de CRFN como materiales moldeables para uso estructural.

La investigación sobre nuevos materiales que tengan refuerzos de alto desempeño, especialmente en la aplicación de composites con fibras orgánicas ligeras, se debe extender a dominios de aplicación industrial que rebasen a la automoción y la construcción, con el objeto de satisfacer las crecientes demandas en los demás sectores industriales.

V.- HIPÓTESIS

H1: Biopolímeros moldeables pueden ser obtenidos a partir de residuos reprocessados de agave y coco.

H2: Los biopolímeros obtenidos de agave y coco poseen características estructurales similares al endocarpio de coco en su estado natural.

VI.- OBJETIVOS

Objetivo General

Obtener compositos elaborados a partir de reforzantes carbonosos y matrices provenientes de sub-productos de agave y coco que presenten propiedades estructurales similares a las del endocarpio de coco en su estado natural.

Objetivos específicos

1. Determinar los elementos en el diseño de procesos para la obtención de prefilados de fibras residuales de agave *Angustifolia Haw* provenientes del proceso de obtención de pasta comestible de agave.
2. Determinar los elementos en el diseño de procesos para la obtención de la pasta de coco, que será utilizada como matriz polimérica
3. Establecer las condiciones de proceso para la obtención del composito.
4. Caracterizar la microestructura de los compositos obtenidos a diferentes condiciones de proceso

1. MARCO CONCEPTUAL Y TEÓRICO

1.1. *Agave angustifolia* Haw

México cuenta con 125 especies de Agaves, representando un 75% de las existentes a nivel mundial. En Oaxaca se han localizado 23 especies y variedades de agaves cultivados y silvestres que son empleados en la fabricación de mezcal; destacando el *Agave angustifolia* Haw, conocido como maguey “espadín azul”, al acumular casi el 60% del inventario magueyero en la denominada Región del Mezcal que comprende los distritos de Tlacolula, Yautepec, Ocotlán, Zimatlán, Miahuatlán, Ejutla y Sola de Vega. El uso generalizado del espadín azul se explica por su precocidad, rendimiento y la preferencia de los productores de mezcal al obtener un producto de calidad (SAGARPA et al., 2005).

El *Agave angustifolia* Haw (Figura 1) se caracteriza por una roseta surculosa extendida en forma radial, con tallo de 70 a 90 cm de ancho, hojas lineares o lanceoladas, rígidas, fibrosas, jugosas, de forma ascendente a horizontal, color verde pálido a gris glauco, planas o cóncavas de arriba, convexas de abajo, angosta y gruesas hacia la base y espinas laterales de 2 a 5 mm de longitud (SAGARPA et al., 2005). El *Agave angustifolia* Haw tarda en promedio de 7 a 10 años en alcanzar su estado óptimo para la cosecha.



Figura 1. *Agave angustifolia* Haw

1.2. *Cocus nucifera* L.

El cocotero, cuyo nombre científico es *Cocus nucifera* L., es una monocotiledónea del orden de las Palmae, de la familia Arecaceae, de la tribu Cocoidae (tribu a la cual pertenece también la palma de aceite) y es la única especie que tiene el género *Cocus*. Existen dos grupos principales en el género: el de las palmas altas (*Cocus nucifera typica*) y el de las palmas enanas (*Cocus nucifera nana*), como se muestra en las imágenes 2a y 2b de la Figura 2. El cocotero no es un árbol en sentido botánico estricto, ya que no tiene tallo, ni ramas, ni cambium (o tejido de crecimiento secundario). Es una especie diploide, su número cromosómico es $2n=32$.



Figura 2. a) *Cocus nucifera typica* y b) *Cocus nucifera nana*

Fruto. Una vez que la polinización y fecundación se lleva a cabo, los frutos se desarrollan hasta madurar en unos 12 meses, o menos en algunas variedades enanas. El número de racimos y la cantidad de frutos hacen posible estimar el rendimiento de una palma. El fruto es una drupa fibrosa con cáscara lisa (exocarpio), que puede variar de verde a café rojizo o incluso marfil. La cubierta (mesocarpio) en cocoteros jóvenes es blanca y firme, en tanto que en frutos maduros constituye una masa fibrosa de donde se obtiene el bonote o borra, que es una especie de fibra. Dentro de esta masa fibrosa se encuentra una concha dura o hueso (endocarpio) que encierra la semilla. La Figura 3 muestra la descripción anterior.



Figura 3. El fruto del cocotero y sus partes

En la actualidad el cocotero es la palma de mayor importancia en los trópicos húmedos, cubriendo 11 millones de hectáreas en 86 países. En México se le localiza en dos grandes regiones: la del Golfo y Caribe, y la del Pacífico. Este último abarca las costas de Guerrero, Colima, Oaxaca (Región Costa y Región Istmo), Michoacán, Sinaloa, Jalisco y Chiapas.

En torno a esta planta ha sido desarrollada una industria de muy diversa escala, que en su mayor parte se dedica a la extracción del aceite de la copra.

1.3. FIBRAS

La fibra es una célula alargada, relativamente flexible, macroscópicamente homogénea, con una pequeña sección transversal y una elevada relación longitud-anchura (Warner, 1995).

Clasificación de las fibras. Las fibras se pueden clasificar en naturales y sintéticas. Las naturales suelen ser las de origen vegetal, animal y/o mineral. Las fibras sintéticas provienen básicamente del petróleo y gas natural y son fruto de la investigación del ser humano. La Figura 4 muestra una clasificación de las fibras (Simbaña).

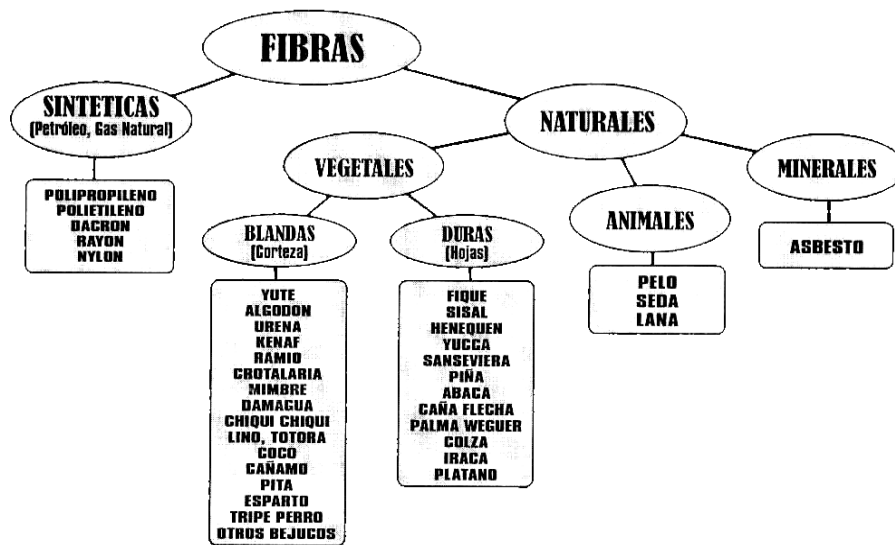


Figura 4. Clasificación de las fibras

Fibras vegetales. Las fibras biológicas o también conocidas como fibras vegetales son un producto derivado de los materiales lignocelulósicos. Por su origen, las fibras vegetales se encuentran en las raíces, tallos, hojas, frutos y semillas. Comercialmente las fibras son clasificadas como suaves y duras.

- a) Fibras suaves: son aquellas obtenidas de la corteza, es tejido del sistema vascular de la planta que transporta azúcares y otros productos de la fotosíntesis, así como de tallos dicotiledóneas (plantas con flor). Estas fibras son suaves, elásticas y flexibles, como el lino y el ramio.
- b) Fibras duras: Tienen su origen en las hojas y provienen de monocotiledóneas; cada una es un cordón fibroso o un haz vascular que poseen un alto contenido de lignina y tiene textura rígida. Ejemplos de ellas son el fique, abacá, piña, palmas, sisal, henequén, lechuguilla, entre otras. Son fibras de hojas monocotiledóneas, cada una es un cordón fibroso o un haz vascular que poseen un alto contenido de lignina y tiene textura rígida.

1.4. POLÍMEROS

Los polímeros son definidos como compuestos constituidos por grandes moléculas (macromoléculas), formadas por la unión de moléculas más sencillas que se repiten una y otra vez (Navarro, 2005). Contienen cadenas largas con enlaces covalentes, formadas por subunidades que se repiten (meros). En ocasiones tales cadenas están ramificadas y en ciertos casos se interconectan en determinados puntos a lo largo de su longitud (mediante cadenas ramificadas o enlaces cruzados cortos) formando una red (Anderson y col. 1998). La Figura 5 esquematiza la formación de un polímero.

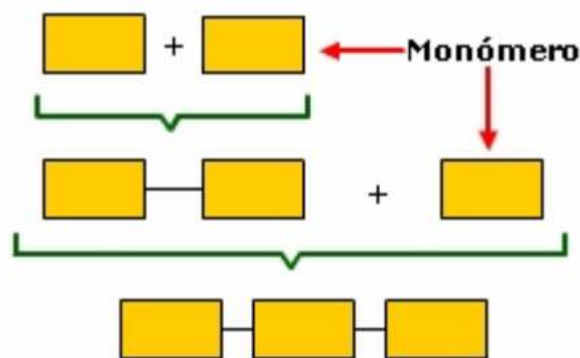


Figura 5. Formación de un polímero

La polimerización es un proceso químico que da como resultado la formación de un nuevo compuesto cuyo peso molecular es un múltiplo del de la sustancia original, el resultado de este son moléculas orgánicas gigantes en cadena, con pesos moleculares desde 10,000 hasta más de 1,000,000 g/mol. , que abarcan materiales tan diversos como los plásticos, los elastómeros y los adhesivos

Los polímeros se caracterizan por una alta relación resistencia/densidad, unas propiedades excelentes para el aislamiento térmico y eléctrico y una buena resistencia a los ácidos, álcalis y disolventes. Las enormes moléculas de las que están compuestos pueden ser lineales, ramificadas o entrecruzadas, dependiendo del tipo de plástico. (Enciclopedia Encarta, 2009).

Clasificación de los polímeros. Los polímeros comerciales o estándar son materiales ligeros resistentes a la corrosión, de baja resistencia y rigidez, y no son adecuados para uso a temperaturas altas. Sin embargo, son relativamente económicos y fácilmente conformables en una diversidad de formas, desde bolsas de plástico a engranes metálicos y tinas de baño. Los polímeros ingenieriles están diseñados para dar una mejor resistencia o mejor rendimiento a temperaturas elevadas. Estos últimos se producen en cantidades relativamente pequeñas y son costosos. Algunos de los polímeros ingenieriles pueden funcionar a temperaturas tan altas como 350 °C; otros, usualmente en forma de fibra, tienen resistencias superiores a las del acero (Askeland, 1998).

Los materiales plásticos se pueden clasificar en términos generales como termofijos y termoplásticos.

Los plásticos **termofijos** son formados mediante calor y con o sin presión, resultando un producto que es permanentemente duro. El calor ablanda primero al material, pero al añadirle más calor o sustancias químicas especiales, se endurecen por un cambio químico conocido como polimerización y no puede ser reblandecido.

Los materiales **termoplásticos** no sufren cambios químicos en el moldeo y no se vuelven permanentemente duros con la aplicación de presión y calor. Permanecen suaves a temperaturas elevadas hasta que se endurecen por enfriamiento; además, se les puede fundir varias veces por aplicaciones sucesivas de calor.

1.5. MATERIALES COMPUESTOS

Los materiales compuestos se pueden definir como la combinación de dos o más materiales que permanecen en fases separadas y que se encuentran mezclados, comportándose como un material único, cuyas propiedades suelen ser, generalmente superiores a las de los dos componentes por separado (Ochoa, 2005). Dentro de estos se encuentran los compositos, los cuales, se caracterizan porque sus componentes son de distinta naturaleza en alguna de sus propiedades.

Los materiales compuestos, constan fundamentalmente, de una matriz o fase continua, plástica, metálica o cerámica, y un relleno o refuerzo, compuesto por partículas de pequeño tamaño o fibras de elevada relación longitud/diámetro. Es decir, la fabricación de materiales compuestos está relacionada con tres elementos básicos: matriz, refuerzo e interfase.

Como se mencionó antes, un material compuesto presenta mejores características ya sea físicas o químicas, de las cuales se pueden resaltar:

- Resistencia mecánica
- Rigidez
- Resistencia a la corrosión
- Resistencia al desgaste
- Ligereza
- Resistencia a la fatiga
- Aislamiento térmico y acústico

Aunado a éstas, se puede resaltar el carácter amigable con el medio ambiente (biodegradabilidad) cuando se emplean componentes de origen natural.

Dentro de los materiales compuestos que presentan mayor difusión se encuentran los de matriz polimérica, cuyos refuerzos pueden ser tanto de origen sintético como natural. La matriz polimérica confiere al material compuesto, entre otras, la gran ventaja de su bajo peso. El objetivo de la matriz es proteger el relleno o refuerzo y, en su caso, transferirle las tensiones externas a las que se ve sometida. Además, la matriz confiere ductilidad al material compuesto, mientras que las fibras de refuerzo son las encargadas de soportar las tensiones a las que se ve sometido el material (Ochoa, 2005). Un ejemplo de la utilización de materiales compuesto se ilustra en la Figura 6.



Figura 6. Elementos del Mercedes A-200

Para lograr un buen refuerzo, se debe considerar la resistencia de mismo, caracterizada por su dureza y la relación de forma de las mismos (Herrera, y Valadez, 2004; Indicula et al., 2006), la compatibilidad con la matriz que supone una transmisión de esfuerzos adecuada (Li et al, 2008, Mohanty et al., 2000; Torres, y Cubillas, 2005) y la cantidad de refuerzo en el compuesto (Herrera, y Valadez, 2004), que viene condicionada por la orientación y el ordenamiento de las fibras en la matriz (Vilaseca et al., 2010). Otro factor imperativo a considerar para un buen diseño es el proceso de elaboración de dichos compuestos.

1.6. COALESCENCIA

La coalescencia es el proceso en el que dos dominios de fase de composición esencialmente idéntica entran en contacto para formar un dominio de fase mayor, es decir, es la posibilidad de que dos o más materiales se unan en un único cuerpo.

1.6.1. Maduración de Ostwald (Oswald Ripening)

Antes de que se lleve a cabo la coalescencia hay partículas de tamaño variado y con el tiempo, aquellas más grandes crecen a expensas de las más pequeñas. La evolución en el tiempo de la distribución de los tamaños de partículas ha sido considerado para estudio, tanto del punto de vista de la transferencia macroscópica por difusión de la interfase en la superficie, en modelos estadísticos que involucran procesos simples del átomo. El aglutinador es simplemente manejado por la

necesidad de minimizar la energía libre de superficie de la estructura de la partícula. Para entender el proceso considere dos partículas aisladas de diferente tamaño en cercanía (Ohring, 1992), como se muestra en la Figura 7a.

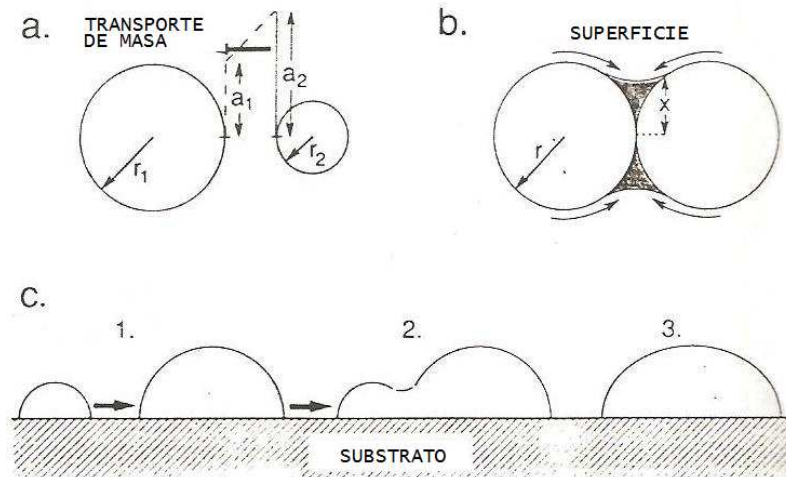


Figura 7. Coalescencia entre partículas

Simplificando, se asumen esféricas con radio r_1 y r_2 . La energía libre de superficie por unidad de área de una isla dada es γ , así la energía total es:

$$G_\gamma = 4\pi r_i^2 \gamma \quad \dots (1)$$

La partícula contiene un número de átomos n_i dado por

$$n_i = \frac{4\pi r_i^3}{3\Omega} \quad \dots(2)$$

Donde Ω es el volumen atómico. Definiendo la energía libre por átomo μ_i como dG_γ / dn_i en esta aplicación, se obtiene en la sustitución:

$$\mu_i = \frac{8\pi r_i \gamma dr_i}{4\pi r_i^2 dr_i / \Omega} = \frac{2\Omega \gamma}{r_i} \quad \dots(3)$$

Considerando que $\mu_i = \mu_0 + kT \ln a_i$ se puede ver que la relación Gibbs-Thomson sigue directamente:

$$kT \ln \frac{a_i}{a_\infty} = \frac{2\Omega\gamma}{r_i} \quad \dots(4)$$

Ó

$$a_i = a_\infty \exp \frac{2\Omega\gamma}{r_i kT} \quad \dots(5)$$

Esta ecuación establece que los átomos en una partícula de radio r_i pueden estar en equilibrio solamente con la actividad del sustrato que ha absorbido un átomo o concentración efectiva a_i , la cantidad a_∞ como la concentración de átomos absorbidos en equilibrio con una partícula plana ($r_i = \infty$), o alternativamente con la presión de vapor de los átomos de la partícula a temperatura T. Cuando la superficie de la partícula es convexa (r_i es positiva), los átomos tienen una mayor tendencia a escapar, comparados con átomos sobre una superficie plana, esto debido a que relativamente hay menos enlaces atómicos que puedan ser empleados. Por lo tanto, $a_i > a_\infty$. Inversamente, a una superficie de partícula cóncava, r es negativa y $a_\infty > a_i$. Estas ideas simples tienen implicaciones significantes no solamente con respecto al mecanismo de Ostwald, sino al mecanismo de sinterizado.

El establecimiento del gradiente de concentración de átomos absorbidos, situados entre las dos partículas de la Figura 7a puede ser ahora entendido. La difusión de átomos individuales procederá desde las partículas más pequeñas a las más grandes hasta que el aglutinante se consuma completamente. Un mecanismo ha sido establecido para coalescencia sin las partículas por contacto directo. En una serie de varias islas los detalles de la cinética son complicados, pero la maduración (Ostwald ripening) sirve para establecer una distribución del tamaño de la partícula en estado cuasiestable que cambia con el tiempo. El proceso de maduración de Ostwald nunca alcanza el equilibrio durante el crecimiento de una película desde

que la distribución predicha teóricamente de los tamaños de los cristales no es observada.

1.6.2. Sinterizado

El sinterizado es un mecanismo de coalescencia donde participan islas en contacto. Se puede entender observando las imágenes de la Figura 8, que representan una secuencia de los eventos de coalescencia entre n partículas depositadas en molibdenita (MoS_2) a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y fotografiadas en microscopio electrónico de transmisión (TEM). En décimas de segundo se forma un cuello entre las islas y luego su espesor aumenta, ya que sucesivamente los átomos son transportados en la región. La fuerza motriz para el crecimiento del cuello no es más que la tendencia natural a reducir la energía de la superficie total (o área) del sistema (Ohring, 1992).

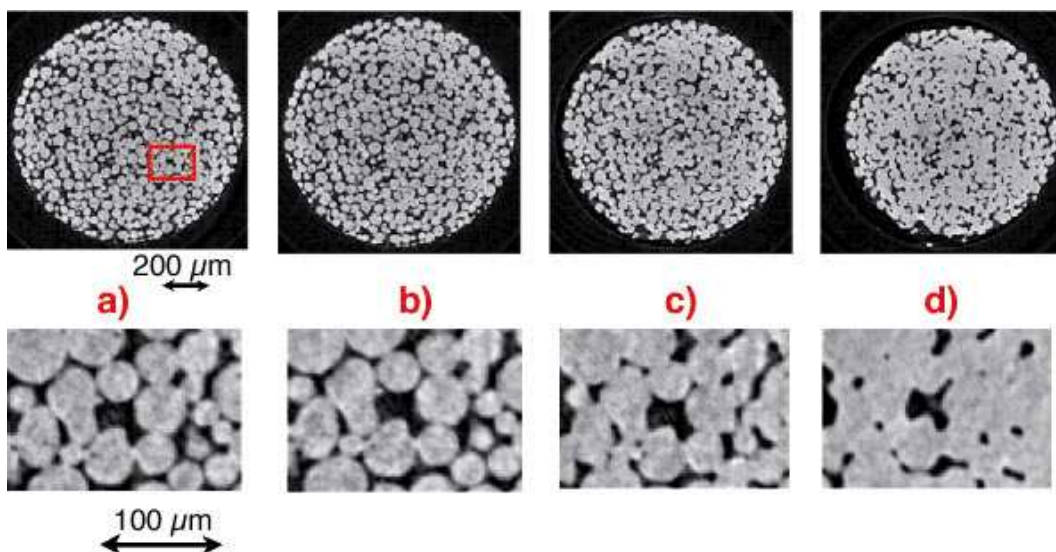


Figura 8. Sinterizado de molibdenita

Desde que los átomos en la superficie convexa de la isla tienen una actividad superior a los átomos situados en el cuello cóncavo, un gradiente de concentración efectivo entre estas regiones se desarrolla. Esto se traduce en el transporte de masa observado en el cuello. Las variaciones en la curvatura de la superficie de la isla también dar lugar a diferencias de concentración local que se ven atenuadas por el

flujo de masa. De los varios mecanismos disponibles para transporte de masa, los dos más probables involucran autodifusión a través de la masa o por medio de la superficie de las islas. En el caso de sinterizado o coalescencia de dos esferas iguales de radio r , los cálculos teóricos en metalurgia han mostrado que la cinética de sinterizado es dada por:

$$x^n / r^m = A(T)t \quad \dots(6)$$

donde x es el radio del cuello, $A(T)$ es una constante dependiente de la temperatura, y n y m son constantes. Expresiones explícitas para la masa y los mecanismos de difusión de superficie son:

$$\frac{x^5}{r^2} = \frac{10\pi D_L \gamma \Omega t}{kT} \quad \dots(7)$$

y

$$\frac{x^7}{r^3} = \frac{28D_S \gamma (\Omega)^{2/3} t}{kT} \quad \dots(8)$$

respectivamente, y D_L y D_S son coeficientes de difusión de la red y la superficie respectivamente, y Ω es el volumen atómico. En un principio, la determinación experimental de m y n y la energía de activación por difusión debería servir para identificar los mecanismos de transporte, pero datos insuficientes han impedido dicho análisis. Una simple comparación relativa entre dos mecanismos puede, del modo que sea, ser hecha para ordenar o predecir cual domina. La relación de tiempos requerida para alcanzar un radio de cuello $x=0.1r$, por ejemplo, es dada por:

$$\frac{t_S}{t_L} = \frac{\pi}{280} \frac{D_L}{D_S \Omega^{1/3}} \quad \dots (9)$$

Por lo tanto, el tiempo es un factor importante para controlar el grado de coalescencia, como una difusión de superficie esperada durante el sinterizado. Esto

también se cumple para cualquier combinación admisible de valores de r y T en películas.

La energía de superficie y los mecanismos de transporte de masa por difusión controlada indudablemente influyen en el fenómeno de coalescencia en líquidos, que involucra islas en contacto, otras fuerzas motrices todavía son posiblemente operativas también.

1.7. MOLDEO POR COMPRESIÓN

El moldeo por compresión es un proceso cíclico, en el cual, se da forma a una pieza, o producto combinando presión y temperatura dentro de un molde. Este proceso puede ser empleado tanto para materiales termoplásticos como termoestables.

Para la fabricación de la pieza se calienta un molde con una cantidad de material plástico, en polvo o granular, entre dos planchas metálicas parejas, hasta una temperatura tal que el material fluya. Después se aplica presión a las dos planchas causando que el material se extienda en el interior de la cavidad o cavidades. Esto se puede apreciar en la Figura 9.

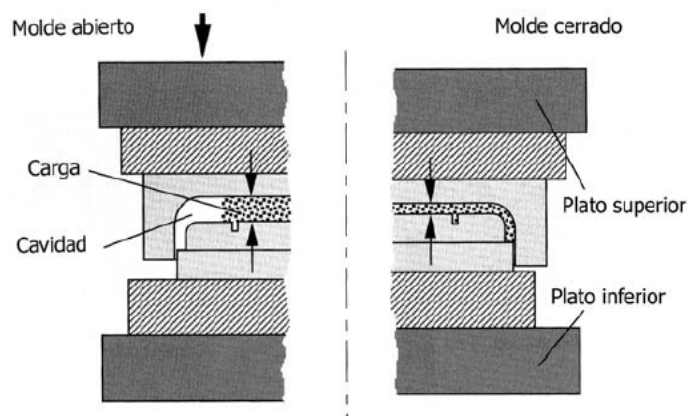


Figura 9. Esquema del proceso de moldeo por compresión

Para finalizar, se lleva a cabo la etapa de fraguado, o curado, en el caso de los termoestables; o, si se trata de un material termoplástico, un enfriamiento controlado.

1.8. COMPORTAMIENTO DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

Las propiedades de los compuestos son función de las propiedades de las fases constituyentes, las proporciones relativas (fracción de volumen) y la geometría de la fase dispersa (orientación). A continuación se presenta una serie de ecuaciones donde se relacionan las propiedades de cada uno de los constituyentes con las obtenidas en el composito, destacando que son una serie de relaciones ideales, por lo que constituyen un buen parámetro de aproximación.

Porcentaje de fibra y matriz

Se define como contenido másico del refuerzo de una lámina y al de matriz respectivamente:

$$M_f = \frac{\text{masa de fibras}}{\text{masa total}}$$

$$M_m = \frac{\text{masa de matriz}}{\text{masa total}}$$

donde

$$M_f + M_m = 1 \quad \dots (10)$$

Es común emplear el contenido volumétrico de refuerzo (fibra) y de matriz, de lo cual se tiene respectivamente:

$$V_f = \frac{\text{volumen de fibras}}{\text{volumen total}}$$

$$V_m = \frac{\text{volumen de matriz}}{\text{volumen total}}$$

donde

$$V_f + V_m = 1 \quad \dots (11)$$

Un volumen típico del contenido del refuerzo, en un proceso de conformado que involucre presión es del 40%.

1.8.1. Materiales compuestos reforzados con fibras

Las propiedades mecánicas (resistencia al esfuerzo, fatiga, rigidez) y la relación resistencia-peso aumentan al introducir fibras fuertes, rígidas y frágiles en .La matriz transmite la fuerza a las fibras, otorgando al compuesto ductilidad y tenacidad, donde las fibras soportan la mayor parte de la fuerza aplicada.

Influencia de la longitud de la fibra. Al aplicar un esfuerzo de tracción, en los extremos de la fibra no hay transmisión de carga desde la matriz, se genera un patrón de deformación como se muestra en el esquema de la Figura 10.

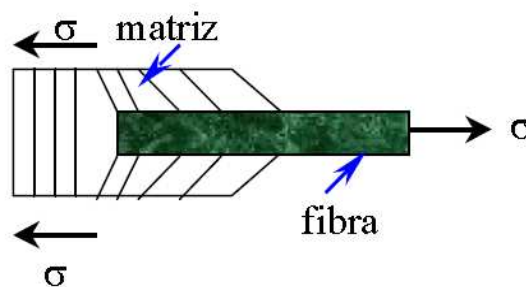


Figura 10. Patrón de deformación de la fibra

Existe una longitud de fibra crítica (L_c) para aumentar la resistencia y rigidez del compuesto dada por:

$$L_c^F = \frac{d^F \cdot \sigma_t^F}{2 \cdot \tau} \quad \dots(12)$$

Donde d es el diámetro, σ_t es la resistencia a la tensión, τ representa la resistencia al corte de la matriz y F hace referencia a la fibra.

Los perfiles esfuerzo-deformación dependen si la longitud de la fibra es mayor o menor que la longitud crítica (Figura 11).

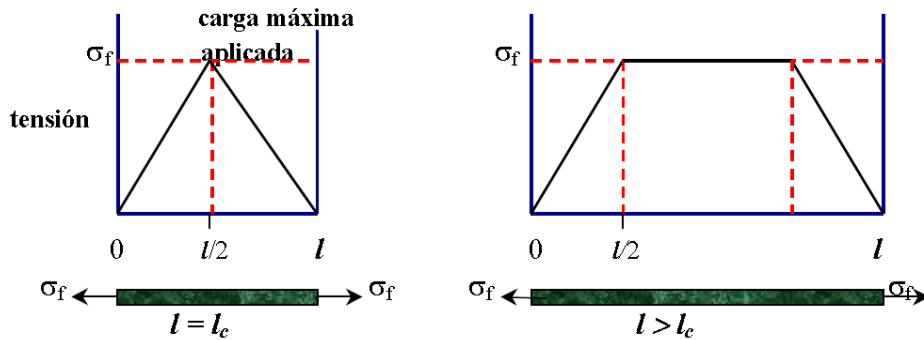


Figura 11. Perfiles esfuerzo deformación en función de la longitud de la fibra

- Si $l = l_c$: la carga máxima se consigue en el centro de la fibra.
- Si $l > l_c$: es mayor que L_c el reforzamiento es más efectivo.
- Si $l < l_c$: el reforzamiento es insignificante (la matriz se deforma alrededor de la fibra, casi no existe transferencia del esfuerzo).
- Si $l \gg l_c$ (normalmente $l > 15l_c$ se hace referencia a fibras continuas).
- Si $l < l_c$ se hace referencia a fibras cortas o discontinuas.

Influencia de la orientación de la fibra. La orientación de las fibras se puede dar paralela a los ejes longitudinales de las fibras o al azar. Las fibras continuas (largas) generalmente se alinean y las fibras cortas pueden estar alineadas al azar. La Figura 12 muestra a) fibras continuas alineadas, b) fibras cortas al azar, c) fibras ortogonales y d) fibras en capas múltiples.

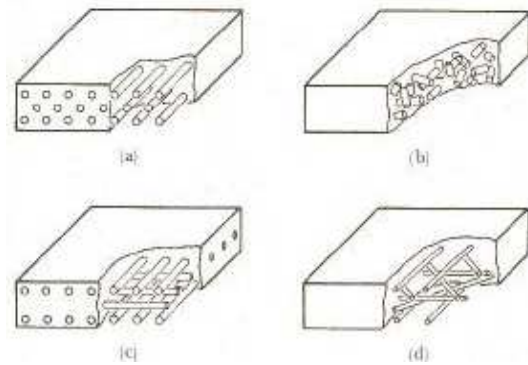


Figura 12: Orientaciones de la fibra en la matriz

Compuesto con fibras continuas. Las propiedades del compuesto se esquematizan como:

Densidad:

$$\rho_c = V_m \rho_m + V_f \rho_f \quad \dots (13)$$

Conductividad eléctrica:

$$\sigma_c = V_m \sigma_m + V_f \sigma_f \quad \dots (14)$$

Conductividad térmica:

$$k_c = V_m k_m + V_f k_f \quad \dots (15)$$

Deformación, se puede considerar:

$$\epsilon_c = \epsilon_m = \epsilon_f \quad \dots (16)$$

Con respecto al módulo de elasticidad:

Si la carga se aplica paralelamente a las fibras continuas unidireccionales:

$$E_c = V_m E_m + V_f E_f \quad \dots (17)$$

Si el esfuerzo aplicado es muy grande (la curva esfuerzo-deformación no es lineal)

$$E_c = V_f E_f \quad \dots (18)$$

Si la carga se aplica perpendicularmente a las fibras continuas:

$$\frac{1}{E_c} = \frac{V_m}{E_m} + \frac{V_f}{E_f} \quad \dots (19)$$

Para las cargas longitudinales, la relación entre la fuerza soportada por la matriz (F_m) y la fibra (F_f) puede expresarse como:

$$\frac{F_f}{F_m} = \frac{E_f V_f}{E_m V_m} \quad \dots (20)$$

1.8.2. Micromecánica de materiales de fibra corta

Materiales reforzados por fibras cortas alineadas

En este tipo de materiales se emplea una fórmula similar a la regla de las mezclas pero introduciendo un parámetro que depende de la geometría de las fibras y que tiene en cuenta que la eficiencia del refuerzo de fibra corta es menor que el de las fibras largas.

Para el módulo de elasticidad en dirección de las fibras

$$E_1 = \eta_L \cdot E_f \cdot V_f + E_m \cdot (1 - V_f) \quad \dots (21)$$

El parámetro η_L viene dado por

$$\eta_L = 1 - \frac{\tanh\left(\frac{1}{2} \cdot \beta \cdot L\right)}{\frac{1}{2} \cdot \beta \cdot L} \quad \dots (22)$$

Siendo L ahora la longitud de las fibras y β un parámetro que se calcula a partir de la ecuación:

$$\beta = \left(\frac{2 \cdot G_m}{E_f \cdot r^2 \cdot \ln\left(\frac{R}{r}\right)} \right)^{1/2} \quad \dots (23)$$

donde G_m es el módulo de elasticidad de la matriz a cortadura, $2R$ es el espaciado entre fibras y r es el radio de las fibras.

Cuando el módulo de elasticidad de las fibras es mucho mayor que el de la matriz se puede realizar la aproximación:

$$E_{\text{fibras cortas}} = \eta_L \cdot E_{\text{fibras largas}} \quad \dots (24)$$

Otro modelo empleado para predecir las propiedades elásticas de un material compuesto reforzado por fibras cortas alineadas es el modelo de Halpin-Tsai. Para el módulo de elasticidad en dirección de las fibras la ecuación que propone es:

$$E_1 = \frac{1 + \left(\frac{L}{r}\right) \cdot \eta_L \cdot V_f}{1 - \eta_L \cdot V_f} \cdot E_m \quad \dots (25)$$

Al igual que en el modelo anterior, L es la longitud de la fibra, y r es su diámetro. El parámetro η_L se calcula mediante la expresión:

$$\eta_L = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + \frac{L}{r}} \quad \dots (26)$$

El módulo de elasticidad en dirección transversal no depende de la longitud de la fibra y se calcula mediante la ecuación:

$$E_2 = \frac{1 + 2 \cdot \eta_T \cdot V_f}{1 - \eta_T \cdot V_f} \cdot E_m \quad \dots (27)$$

Donde:

$$\eta_T = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + 2} \quad \dots (28)$$

Materiales reforzados por fibras cortas con orientación aleatoria

En este caso se introduce un parámetro adicional al modelo del apartado anterior denominado factor de rendimiento de la orientación. El material se puede considerar que tiene un comportamiento isótropo.

$$E = \eta_0 \cdot \eta_L \cdot E_f \cdot V_f + E_m \cdot (1 - V_f) \quad \dots (29)$$

El factor de rendimiento depende del tipo de orientación de las fibras, siendo los valores aproximados:

$$\eta_0 = 1 \text{ (lámina unidireccional, fibras a } 0^\circ)$$

$$\eta_0 = 0 \text{ (lámina unidireccional, fibras a } 90^\circ)$$

$$\eta_0 = 3/8 \text{ (distribución aleatoria de fibras en 2D)}$$

$$\eta_0 = 1/5 \text{ (distribución aleatoria de fibras en 3D)}$$

Se observa como una distribución aleatoria tridimensional de las fibras disminuye la contribución de las fibras al módulo de elasticidad.

2. TÉCNICAS CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

El uso de métodos de caracterización que sean representativos del material, dan a conocer las propiedades de tal modo que se pueda inferir sobre el comportamiento del material, y así poder establecer las relaciones entre el proceso, estructura y propiedades. Las técnicas de caracterización estructural y morfológicas suelen ser complementarias a las de carácter mecánico y químico, pudiéndose usar según el caso la más adecuada.

Hay diversas técnicas regidas por diferentes principios físicos, como son los métodos de absorción de radiación (Raman, Infrarrojo, microscopía de luz polarizada), calorimétricos (DSC, TGA), reológicos (reómetros capilares, de disco), de difracción de rayos X (SAXS, WAXS), cromatográficos (GPC), etc

2.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

En contraste con otras formas de microscopía, en la de barrido de electrones no existe una imagen verdadera de la muestra. Toda la información sobre la muestra se obtiene directamente del mapa de superficie de la muestra. El aumento (M) alcanzado en la imagen de SEM viene dado por

$$M = \frac{W}{w} \quad \dots (30)$$

donde W es el ancho de la pantalla CRT (tubo de rayos catódicos) y w es la anchura de una única línea de barrido de la muestra. Ya que W es constante, el aumento crece si disminuye w.

En SEM, un haz incidente de electrones se desplaza a lo largo y ancho de la superficie de una muestra efectuando un barrido. Cuando los electrones chocan con la muestra se genera una variedad de fenómenos. Mediante el uso de detectores se generan señales que permiten obtener una imagen de la superficie o bien la composición elemental de la muestra. Las tres señales

que proporcionan la mayor cantidad de información en SEM son las provenientes de los electrones secundarios, los electrones retrodispersados y los rayos X. En cuanto a la resolución depende de distintos factores como el tamaño del haz de electrones, la cantidad de electrones secundarios o retrodispersados y de la relación señal/ruido.

Electrones secundarios

En la Figura 13a se muestra cómo un electrón primario interactúa con un electrón en la muestra y lo expulsa con cierta cantidad de energía cinética. Si el electrón expulsado estaba débilmente ligado, (por lo general aparece con sólo unos pocos eV (<50) de energía) se llama electrón secundario. Debido a que los electrones tienen poca energía sólo pueden escapar de la muestra si se generan cerca de la superficie. Los electrones secundarios producen una imagen fácilmente interpretable de la superficie. El contraste en la imagen está determinado por la topografía de la muestra. Se puede obtener una imagen de alta resolución por un pequeño diámetro del haz de electrones primarios (López, 2011).

Electrones retrodispersados

Si el electrón primario interactúa con los electrones de enlace de un átomo de la muestra, éste puede ser dispersado en cualquier dirección con poca pérdida de energía. Algunos son devueltos hacia atrás permitiendo ser detectados, como se muestra en la Figura 13b. Estos electrones retrodispersados son mucho más energéticos que los secundarios y así pueden provenir de una mayor profundidad en la muestra. Así, estos electrones no aportan tanta información topográfica como los secundarios; además, debido a que estos electrones son emitidos desde una cierta profundidad en la muestra, la resolución de la imagen no es tan buena como la de los electrones secundarios (López, 2011).

Como la principal influencia en la fuerza de la señal de retrodispersión es el número atómico medio en el volumen de la interacción, cuanto mayor es el número atómico de un átomo, mayor es la señal de retrodispersión. El contraste de la imagen producida está determinado por el número atómico de

los elementos de la muestra. Por lo tanto, la imagen puede mostrar la distribución de las diferentes fases presentes cuando éstas contienen elementos de muy distinto número atómico. Las zonas con menos número atómico se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor número atómico promedio.

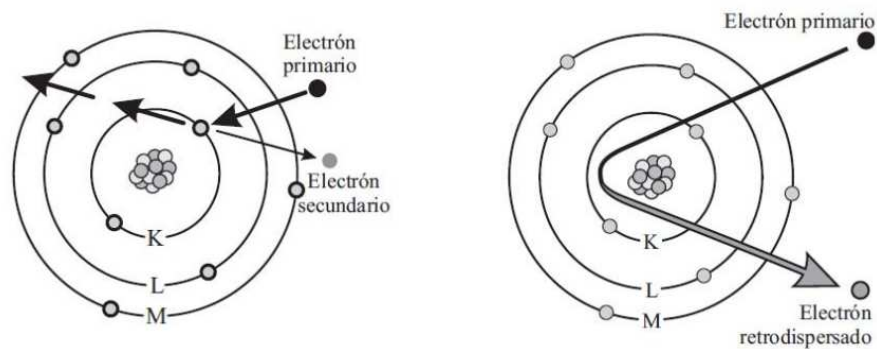


Figura 13. Formación de electrones secundarios y retrodispersados

Rayos X característicos

Cuando un electrón es expulsado de una capa atómica interior por la interacción con un haz de electrones de alta energía, el resultado es un ión en un estado excitado. A través de un proceso de relajación este ión excitado cede energía para volver al estado fundamental. El proceso más probable en la mayoría de los casos es una serie de transformaciones en cada uno de los cuales un electrón de una capa exterior cae en una vacante de una capa interior.

Cada caída resulta en una disminución de la cantidad específica de energía, dada por la diferencia energética entre la capa vacante y la capa desde la que procede el electrón. Para las capas interiores de alta energía, el tránsito se acompaña de una emisión de rayos X de energía característica, como se muestra en la Figura 14. Cada elemento presenta un espectro propio de emisión de rayos X que se puede utilizar como señal para analítica.

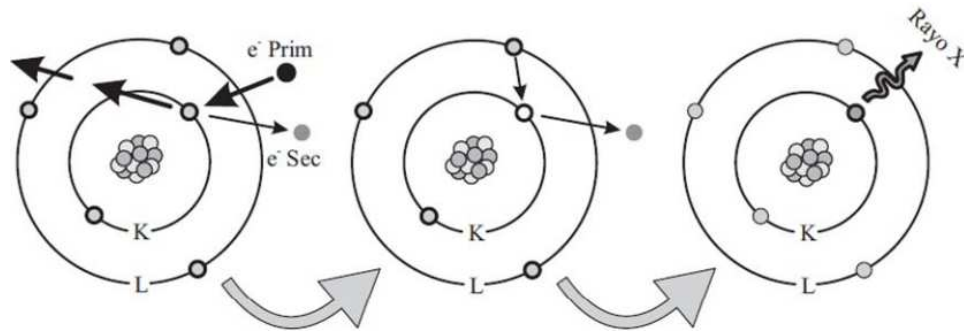


Figura 14. Proceso de generación de rayos X (López, 2011)

La detección y medición de la energía permite el análisis elemental (Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X o EDS). EDS puede ofrecer un análisis cualitativo rápido o, con los patrones adecuados, el análisis cuantitativo de la composición elemental, con una profundidad de muestreo de 1-2 micras.

Los rayos X también pueden ser utilizados para formar mapas o perfiles de línea, que muestran la distribución elemental a lo largo de una línea sobre la superficie de la muestra (López, 2011).

Normalmente las emisiones de rayos X que se obtiene de un material son características de sus componentes químicos ($K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, etc.) dado que son producidos cuando el haz electrónico expulsa electrones de las capas atómicas K, L, etc., de los elementos que componen la muestra y esos niveles son llenados por otros electrones que son de capas con una mayor energía. La diferencia en la energía de un electrón que de una capa más energética cae a otra de menor energía, se compensa por medio de la emisión de un fotón de frecuencia ν que corresponde a la diferencia de energía entre las dos capas. La frecuencia del fotón es característica de ese proceso en ese componente químico y se puede expresar por medio de la ley de Moseley

$$\sqrt{\nu} = C(Z - \sigma) \quad \dots (31)$$

donde Z es el número atómico, σ es una constante para cada tiempo de línea característica y C una constante de proporcionalidad (Cullity, 1967). Las mediciones

de la longitud de onda, así como de la intensidad del fotón emitido proporcionan un análisis químico cualitativo o al menos cuantitativo.

Para el caso de la EDS, el rango completo de longitudes de onda se mide y se despliega simultáneamente como un espectro de intensidad contra energía o longitud de onda. Esto se realiza por medio de un detector de estado sólido, el cual por cada fotón incidente produce un pulso de voltaje proporcional a su energía. Estos pulsos se clasifican, se miden y son contados por una electrónica complicada, la cual proporciona como salida el espectro final. Para el caso de EDS, existe dificultad técnica para la detección de elementos ligeros, cuya radiación se caracteriza por tener una longitud de onda más larga y estas longitudes de rayos X son fácilmente absorbidas y difíciles de difractar por cristales ordinarios, además de encontrarse fuera del rango de detección de algunos detectores de estado sólido. Un esquema del proceso de EDS para analizar una película delgada sobre un sustrato se muestra a continuación (Figura 15)

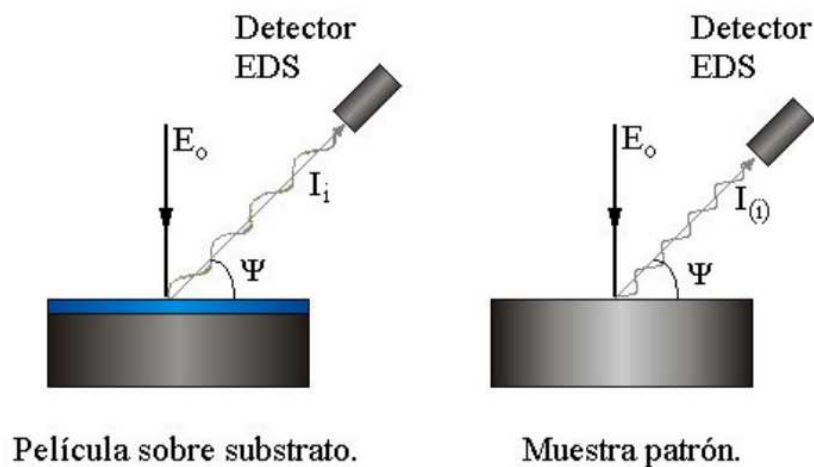


Figura 15. Esquema del proceso de EDS

Los electrones incidentes pueden generar rayos X en la película directamente o después de la retrodispersión por el sustrato. La retrodispersión de los electrones también se puede dar en la película, o estos se transmiten a través de la película, de modo que al llegar a la región de la interfaz, también puede haber una serie de

retrodispersiones ahí antes de que se pierda toda la energía de ellos. (Randell y Neagles, 1990).

2.2. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

El estudio de las superficies de los materiales ha tenido un desarrollo sin precedentes desde la instrumentación del microscopio. Las técnicas más recomendables son aquellas en las cuales la muestra a experimentar recibe el menor daño posible, aunque estas no son siempre las más accesibles. El microscopio de fuerza atómica es uno de los equipos de mayor aceptación y accesibilidad, ya que existen diferentes modos de operación, algunos de los cuales cubren el propósito de no dañar el material de estudio.

El microscopio de fuerza atómica permite reproducir imágenes topográficas de la superficie de los materiales con resolución atómica, en las tres dimensiones. Casi cualquier superficie sólida puede estudiarse por esta técnica: aislantes, semiconductores y superconductores, así como materiales transparentes y opacos; esto es debido a que el principio bajo el que opera es la existencia de las fuerzas interatómicas (electrostáticas y de van der Waals), de ahí el nombre de la técnica.

Los modos de operación se clasifican como de contacto y de suspensión. En el modo de contacto, además de las fuerzas de origen electrostático existen la fuerza capilar, ejercida por una delgada capa de agua presente en el ambiente y la del dispositivo mismo de medición, la cual depende de las propiedades elásticas del material del que esté fabricado el rastreador. En el modo de suspensión la muestra recibe la menos interacción posible con el dispositivo rastreador. Existen sistemas eléctricos con base en materiales piezoeléctricos, para la recolección de datos, aunque los más comunes y accesibles son los que recolectan datos con un sistema óptico (Figura 16).

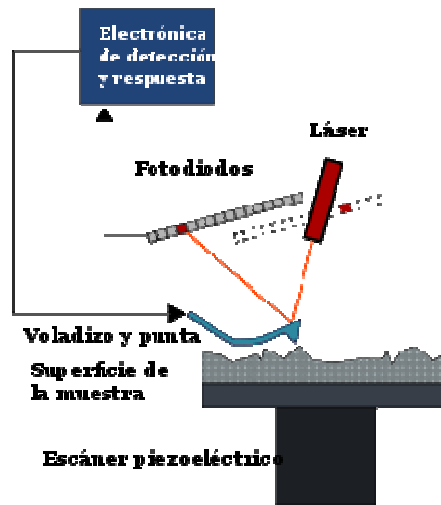


Figura 16.- Dispositivo óptico del microscopio de fuerza atómica

El esquema anterior muestra el dispositivo óptico de operación de un microscopio de fuerza atómica del modo de suspensión. Al sistema de suspensión se le llama cantilíver. El rastreo de la superficie se realiza con una punta aguda de apenas unos cuantos micrómetros de largo y por lo general de menos de 100 angstroms de diámetro, que se encuentra suspendida a corta distancia de la muestra debido a que se mantiene una fuerza constante repulsiva entre la punta y la superficie experimental. Al moverse la punta sobre la superficie de la muestra, la altura a la que se encuentra la punta variará para mantener invariante la fuerza repulsiva, el movimiento hacia arriba y hacia abajo del cantilíver será detectado por un fotosensor debido a que una señal láser incide sobre el cantilíver y se refleja en dirección de un fotodetector sensible a la posición (PSPD, por sus siglas en inglés: Position Sensitive PhotoDetector); la variación de la posición de la señal es registrada en un transductor piezoeléctrico que la emite a una computadora como un conjunto de datos topográficos tal que se reproduce la imagen tridimensional de la superficie.

2.3. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es la técnica más versátil, ya que permite resolver aspectos tales como la identificación cualitativa y cuantitativa, el estudio de degradación y el estudio de procesos térmicos acumulados en un material (Mathot, 1994).

La técnica registra los cambios de energía que experimenta una muestra en relación a un material inerte de referencia. Cuando ocurre una transición térmica, un cambio físico que provoca una emisión o absorción de calor en la muestra, se añade energía térmica a ambas células, muestra y referencia, con el fin de mantener ambas a la misma temperatura. Ya que la energía transferida es exactamente igual a la energía absorbida o envuelta en la transición, el balance de energía supone una medida calorimétrica directa de la energía de dicha transición.

Fundamentos de la técnica

El funcionamiento de todos los equipos DSC se basa en lo mismo, energía que aporta o resta el sistema para mantener la muestra y la referencia a la misma temperatura. La Figura 17 muestra el esquema DSC donde cada célula está equipada con un termopar de alta sensibilidad para la medida de la temperatura y con una resistencia al calentamiento que se encarga de mantener la célula a la temperatura programada (T_p).

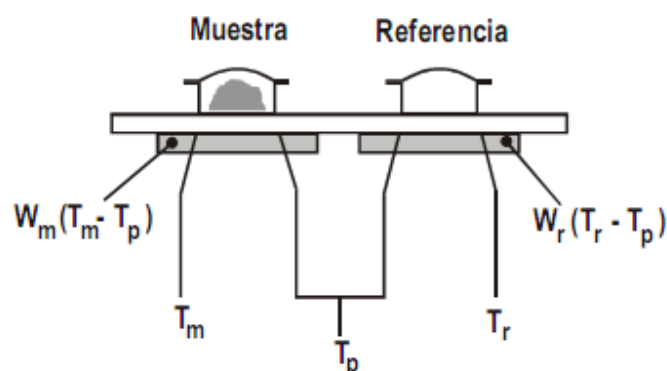


Figura 17. Esquema básico de una célula DSC

Las temperaturas instantáneas de cada célula, T_r y T_m se miden y se comparan con el valor de la temperatura programada. La energía suministrada por el sistema a cada una de las células es función lineal de la diferencia entre la temperatura instantánea y la temperatura programada:

$$E_m = W_m (T_n - T_p) \quad \dots (32)$$

$$E_r = W_r (T_r - T_p) \quad \dots (33)$$

siendo E_m y E_r las energías eléctricas suministradas por las resistencias correspondientes, y W_m y W_r son constantes del sistema que dependen de las características del material, de la masa o de su capacidad calorífica.

Aplicaciones de la técnica DSC en materiales poliméricos

Son diversas las aplicaciones que tiene la técnica DSC en el campo de los polímeros. El empleo de ésta puede ser tanto a nivel cualitativo como cuantitativo. La forma, número y posición de los picos, aporta suficiente información para la determinación cualitativa del material. Por otro lado, el área encerrada por estos picos es proporcional al calor que participa en los distintos procesos y, por lo tanto, proporciona resultados cuantitativos. Una de las condiciones necesarias para que las medidas cuantitativas sean de elevada fiabilidad es que los picos no deben solaparse.

El análisis DSC, permite identificar varios tipos de transiciones:

- Transiciones de segundo orden en las que se detecta un cambio de fase.
- Picos endotérmicos puntiagudos, consecuencia de una fusión.
- Picos endotérmicos redondeados, como consecuencia de reacciones de descomposición o disociación.
- Picos exotérmicos causados por un cambio de fase cristalina.
- Picos exotérmicos ocasionados por reacciones químicas.

Algunas posibilidades de entre la extensa variedad que aporta esta técnica son las siguientes:

- Determinación de la entalpía de un proceso en función de la temperatura.
- Determinación de pureza de los compuestos.
- Estudio de la estabilidad a la oxidación.
- Determinación de % de cristalinidad de polímeros parcialmente cristalinos.
- Cálculo de la temperatura de transición vítrea.
- Estudio de cinéticas de reacción: cálculo de la energía de activación aparente orden de reacción, constantes de velocidad.
- Determinación del calor específico.
- Estudio de procesos de envejecimiento.
- Rangos de temperaturas características.
- Estudios de compatibilidad entre polímeros.

Quizás la mayor cantidad de aplicaciones de la técnica DSC en los últimos años ha sido dentro del campo de los polímeros. Así, esta técnica es empleada para medir temperaturas de transición vítrea, T_g ; puntos de fusión, T_m ; grado de cristalinidad; calores de fusión o cristalización; temperaturas de descomposición y otros parámetros (Kong y Hay, 2002).

Entre las aplicaciones más importantes destaca la identificación de materiales ya que la técnica del DSC ha sido aplicada para un amplio número de polímeros desde hace muchos años y ha sido utilizada como método rutinario de análisis. Las transiciones térmicas de los termoplásticos suelen presentar una baja variabilidad, de ahí que se consideren como características propias de cada uno de ellos. La identificación de la temperatura de transición vítrea (T_g) a través de un salto de la línea base, la identificación de la temperatura de fusión (T_m) caracterizada por un pico endotérmico estrecho o el comienzo de la degradación, fácilmente identificable como un proceso exotérmico a altas temperaturas, de naturaleza irreversible.

Todas estas transiciones aportan la base para la identificación de materiales poliméricos. En el estudio de mezclas, la técnica DSC permite determinar la miscibilidad de los diferentes componentes así como su identificación, a través de la

modificación de las T_g de los diferentes componentes que integran dicha mezcla (Lu y Weiss, 1996; Kolarik y Lednicky, 1997)

Una aplicación muy habitual de la calorimetría diferencial es la determinación de la fracción de materia cristalina en materiales semicristalinos (USERCOM; Albano, y Sánchez, 1999). El método se basa en la medida del calor de fusión de la muestra que es proporcional a la cantidad de materia cristalina. Así, la cristalinidad de una muestra de polímero se puede determinar midiendo la energía total absorbida por 1 gramo de muestra y restando la que absorbería un gramo de la especie totalmente amorfa en el mismo intervalo de temperatura, todo ello dividido por el calor de fusión de 1 g de muestra totalmente cristalina.

Otros estudios muy importantes con utilización de DSC son los de degradación térmica de mezclas de polímeros. En los últimos años se han realizado varios estudios basados en las variaciones en la temperatura de transición vítrea.

La calorimetría diferencial también ha sido ampliamente utilizada para estudiar la cinética de reacciones químicas. Se han propuesto una gran cantidad de métodos para la determinación de energías de activación, órdenes de reacción y constantes de velocidad tanto para los procesos de polimerización (Kissinger, 1957) como para los de degradación, tanto isoterma como no isoterma. En la mayoría de ellos se representan funciones de la variación de energía frente a funciones de la temperatura.

También son habituales los estudios de historia térmica acumulada (USERCOM). En ocasiones es conveniente eliminar la historia térmica de diferentes materiales para poder realizar un estudio comparativo en igualdad de condiciones. En otras lo que puede interesar es, precisamente, constatar la existencia de esta historia térmica y evaluar cómo ha podido afectar al material. Para eliminar la historia térmica basta con someter al polímero a un programa de temperaturas no agresivo, en condiciones de reversibilidad, hasta alcanzar una temperatura moderada en que no se hayan producido transiciones irreversibles (degradación) en el mismo. A continuación se enfrían mediante un programa térmico lo suficientemente lento como

para no influir en la estructura final del material. La historia térmica juega un papel decisivo en los polímeros semicristalinos, donde el grado de cristalinidad se ve fuertemente influenciado por las condiciones de enfriamiento.

2.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Conceptualmente es la técnica de análisis térmico más sencilla. En ella se determina el cambio en la masa de la muestra como función de la temperatura o el tiempo bajo la acción de un programa de temperaturas controlado (Charsley y Warrington, 1992).

Fundamentos de la técnica

La técnica permite trabajar de tres formas distintas dependiendo del programa térmico aplicado:

- a) Termogravimetría isoterma, en la cual la masa de la muestra se registra en función del tiempo a temperatura constante.
- b) Termogravimetría cuasi-isoterma, en la cual la muestra se calienta hasta masa constante en un programa creciente de temperaturas de muy bajo gradiente.
- c) Termogravimetría dinámica, en la cual la muestra se calienta en una atmósfera habitualmente inerte y donde la temperatura va cambiando de un modo predeterminado, normalmente con velocidad lineal. Este último caso es el más habitual en los estudios de análisis térmico.

Se trata de una técnica especialmente adecuada para estudiar el curso de los procesos de degradación de materiales poliméricos a través de la identificación de los diferentes procesos que experimenta la muestra y la estimación de los principales parámetros cinéticos (Coats, y Redfern, 1965; Horowitz y Metzger, 1963; Flynn y Wall, 1966). Esta técnica, permite el acoplamiento a otros equipos que suministran información sobre las especies desprendidas (que provocan pérdida de

masa) con lo cual la información sobre los procesos de degradación puede ser muy completa. Se ha observado que el análisis cinético no isoterma (Marín et al., 1998) presenta muchas ventajas sobre el análisis isoterma (Basan y Güven, 1986), ya que permite obtener los parámetros cinéticos a partir de una sola curva. En la práctica, la mayoría de métodos no isotermos están basados en el programa de temperatura dado por la fórmula siguiente:

$$T = T_0 + \beta t \quad \dots (34)$$

donde T es la temperatura del horno en el tiempo t, T_0 es la temperatura inicial y β la velocidad de calentamiento constante.

Las ventajas de la determinación de parámetros cinéticos con el uso de estos métodos son las siguientes:

- La cinética se puede establecer en un amplio intervalo de temperaturas.
- Es posible obtener gran cantidad de información de una muestra simple, por ejemplo la temperatura de máxima descomposición, o bien los parámetros cinéticos.
- La determinación de parámetros cinéticos y térmicos en una sola muestra elimina el problema de la utilización de varias muestras.
- Cuando una muestra sufre una reacción importante a una temperatura determinada, los resultados obtenidos usando métodos isotermos son cuestionables debido a que se puede iniciar la degradación en el período de precalentamiento.

Por el contrario, estos métodos también presentan ciertos inconvenientes en su utilización. Uno de ellos es que la obtención de buenas resoluciones requiere normalmente de velocidades de calentamiento bajas lo que puede llegar a hacer excesivamente largos los experimentos.

Otro inconveniente que se plantea al utilizar el método dinámico es el inherente a la absorción de calor por la muestra lo que provoca que en muchas ocasiones no coincidan las temperaturas del horno y de la muestra. Si no se diera un calor de

reacción, la curva temperatura - tiempo daría una línea recta. En cualquier caso se han desarrollado una serie de modelos matemáticos que permiten una mejor interpretación de los resultados (Gao et al., 1993; Gao et al., 1993; Carrasco, 1993).

La curva resultante de cambio de masa frente a la temperatura proporciona información respecto a la estabilidad térmica y la composición de la muestra inicial, de cualquier compuesto intermedio y del producto final si lo hay.

Se pueden definir dos temperaturas como características de cualquier reacción no isoterma:

- La temperatura inicial, T_i , que es aquella a la cual el cambio de masa es de una magnitud tal que es detectable en la termobalanza.
- La temperatura final, T_f , que es aquella a la cual el cambio de masa presenta el valor máximo correspondiente a la reacción completa.

Aplicaciones de la termogravimetría en materiales poliméricos

Uno de los campos en los que se han encontrado un mayor número de aplicaciones de la termogravimetría durante los últimos años ha sido en el campo de la ciencia de los polímeros. Dichas aplicaciones incluyen comparaciones de estabilidades térmicas relativas, efecto de aditivos, estudios sobre cinéticas de degradación, análisis de copolímeros y otros muchos (Chiang y Hwung, 1987; Wilkie, 1999). En estudios sobre degradación térmica, el TGA puede servir para conocer la estructura molecular y la disposición de las unidades repetidas o la existencia de dobles enlaces.

2.5. ESPECTROFOTOMETRÍA INFRARROJA (FTIR)

Las técnicas espectroscópicas, y en especial, la espectrofotometría infrarroja han adquirido un papel decisivo en el estudio y caracterización de materiales poliméricos.

Su importancia es tal que es utilizada, en combinación con otras técnicas, en tareas de identificación tanto cualitativa como cuantitativa de materiales poliméricos y sus mezclas (Scholl, y Hummel, 1984).

En la actualidad la mayoría de los equipos de espectrofotometría infrarroja se basan en el empleo del interferómetro de Michelson que realiza la transformada de Fourier (FTIR). La diferencia más importante con respecto a los infrarrojos de dispersión es que si bien utilizan fuentes, dispositivos y detectores similares, los equipos de FTIR trabajan con la interferencia de dos rayos IR controlados a través de un sistema de espejos. Después, el interferograma se convierte mediante software en un espectro de transmitancia en función del número de onda. Los FTIR presentan una serie de ventajas frente a los dispersivos tradicionales, en particular, el tiempo de registro de los datos, una mayor resolución y posibilidad de trabajar en un amplio abanico de intensidades infrarrojas.

Fundamentos de la técnica

Un método sencillo para obtener información sobre la identidad de una estructura de naturaleza orgánica es mediante el espectro de absorción infrarrojo. El espectro muestra una representación del % de radiación infrarroja que atraviesa la muestra para diferentes números de onda.

El estudio detallado de los diferentes picos y bandas de absorción para los diferentes números de onda dan una idea sobre la composición de la muestra. Estos picos y bandas son característicos de determinados grupos funcionales y facilitan la identificación de la estructura.

El espectro infrarrojo aporta información sobre la estructura del material en base a las frecuencias de los modos normales de vibración de la molécula (por ejemplo, un modo normal de vibración es aquél en que cada átomo ejecuta una oscilación armónica simple respecto a su posición de equilibrio). Los equipos actuales se basan en la construcción del espectro infrarrojo a partir de un interferograma obtenido mediante el interferómetro de Michelson como se observa en la Figura 18.

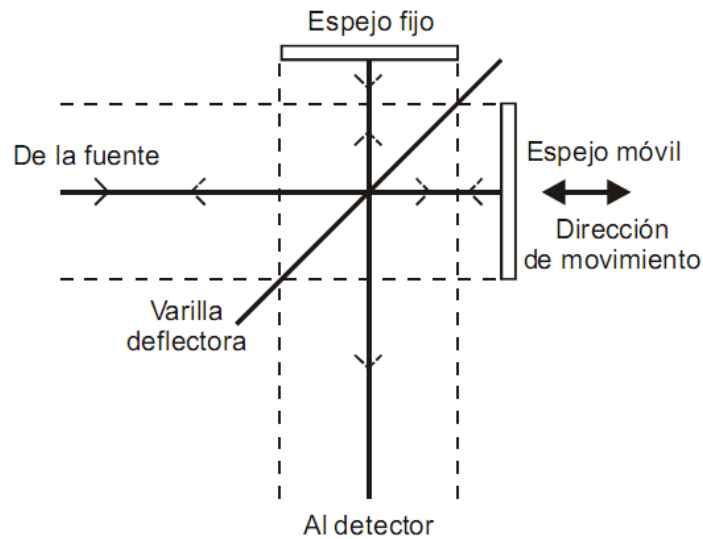


Figura 18. Esquema básico del interferómetro de Michelson empleado en FTIR

Los espectros se pueden obtener indistintamente en función de la transmitancia o la absorbancia. La transmitancia es la relación entre la potencia o intensidad radiante (I) transmitida a través de la muestra y la intensidad incidente (I_0), mientras la absorbancia representa el logaritmo decimal de la relación entre la intensidad incidente y la intensidad radiante que atraviesa la muestra.

$$T = I I_0^{-1} \quad \dots (35)$$

$$A = \log_{10} T^{-1} \quad \dots (36)$$

Dada la facilidad en la realización de barridos en el rango de números de onda correspondientes a la radiación infrarroja (habitualmente entre 400 y 4000 cm^{-1}) en la técnica FTIR, lo más corriente es realizar un número elevado de barridos para eliminar, en la medida de lo posible, los picos debidos al ruido no deseado del equipo.

Es bastante habitual realizar entre 200 y 300 barridos para la obtención de un espectro óptimo.

La aplicación de la técnica FTIR a materiales poliméricos puede hacerse de diferentes maneras, según la naturaleza de la muestra que se desea analizar (Seymour y Carraher, 1995). En materiales poliméricos es bastante habitual trabajar en forma de film; sin embargo, este método requiere que el film sea lo más transparente posible para obtener una señal apropiada y que permita identificar las bandas y picos más característicos, en caso contrario, el nivel medio de absorbancia es tan elevado que impide la identificación de picos que dan una señal débil. Otra forma de trabajo, habitual al trabajar con materiales de naturaleza termoestable, es depositando una pequeña película sobre un cristal de KBr, CsI, CaF₂, u otro compuesto que sea transparente en la zona del infrarrojos objeto de estudio.

Otro aspecto a considerar en la aplicación de la técnica es la realización de ensayos en blanco, ya que la humedad y el CO₂ presentes en el aire absorben en determinados números de onda del infrarrojo y puede enmascarar picos o bandas, de ahí que sea práctica habitual realizar ensayos en blanco o background para obtener un buen espectro.

2.6. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización estructural que analiza aspectos como la constante de red, estructura cristalina, identificación de materiales, orientación de monocristales y policristales, partículas cristalinas en fases amorfas hasta epitaxia de películas delgadas. Los rayos X forman parte del espectro electromagnético con longitudes de onda entre 0.1 y 100 Angstroms. Cuando los rayos X interactúan con un material se lleva a cabo el fenómeno de dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por un cristal, tienen lugar interferencias entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los átomos, que son centros de dispersión, son del mismo orden de la longitud de onda de los haces dispersados. El resultado que se obtiene de este fenómeno es la difracción.

W. H. Bragg y W. L. Bragg en 1913 explicaron el fenómeno de porque los planos de corte de los cristales aparentemente reflejaban los haces de rayos X a ciertos ángulos de incidencia (θ). En la Figura 19 se muestra un diagrama del fenómeno de la difracción de los rayos X por un objeto para un haz incidente, y en forma específica su relación con la ley de Bragg. Las variables determinantes en esta ley son la distancia entre los planos del cristal d , la longitud de onda λ y el ángulo θ al que se está tomando la difracción. En la forma general, n es un entero que toma un cierto número de capas. Asimismo, k es el vector de onda de haz incidente que está relacionado con la longitud de onda, y k' es el vector de onda resultante. Si k es fijo, es decir, si el haz incidente es monocromático y bien definido, entonces se observa un haz difractado en direcciones que satisfagan a los vectores de onda $k' = k + g$, donde g es uno de los vectores de la red recíproca del cristal, pero como la longitud de onda del haz difractado es la misma que la del haz incidente, energéticamente k y k' serán iguales, por lo que los vectores de onda deben tener el mismo valor numérico. Esto va a imponer una condición sobre el ángulo de dispersión, y dado que 2θ es el ángulo entre k y k' , se tendrá que

$$|g| = 2|k| \sin \theta \quad \dots (37)$$

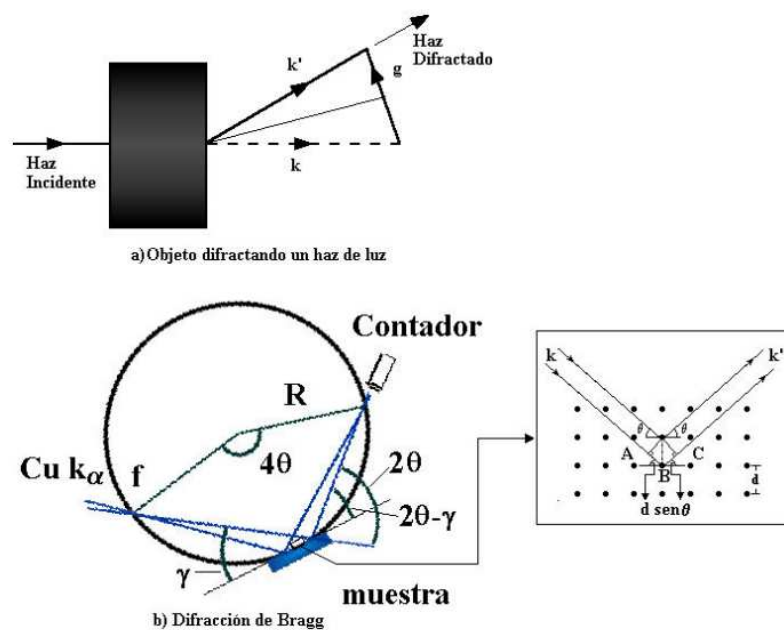


Figura 19. Difracción de rayos X por un objeto y ley de Bragg

Si el valor del vector de red recíproca es el recíproco del espaciamiento entre los átomos de los planos a los cuales es normal, entonces se tiene que

$$|g| = \frac{2\pi n}{d} \quad \dots (38)$$

donde n se obtiene de la forma exponencial de ondas planas $e^{ig \cdot r}$ donde $g \cdot r = 2\pi n$. Conociendo la longitud de onda λ del haz incidente, se obtiene finalmente

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \dots (39)$$

conocida como la ley de Bragg (Cullity, 1967). Así que la difracción ocurre siempre y cuando se satisfaga la ley de Bragg, por lo que no cualquier dirección arbitraria necesariamente producirá difracción.

Las variables que pueden ser manejadas son la longitud de onda λ o el ángulo θ , de modo que se pueden llegar a tener los tres modos de difracción principal que son:

- a) El método de Laue, que es donde un haz de radiación se hace incidir sobre un cristal que se encuentra fijo, por lo que el ángulo de Bragg es fijo para cada conjunto de planos en el cristal y cada conjunto de planos difracta la longitud de onda particular que satisface la ley de Bragg para los valores de d y θ involucrados, por lo que cada haz tiene una longitud de onda diferente (variación de λ).
- b) En el método del cristal rotante, un cristal de monta sobre uno de sus ejes en forma normal al haz de rayos X que en este caso es monocromático. Una película cilíndrica se coloca a su alrededor de modo que cuando el cristal rota, los conjuntos de planos tendrán en algún momento la condición del ángulo correcto para satisfacer la ley de Bragg. Los haces difractados están localizados sobre conos imaginarios cuyos ejes coinciden con el de rotación,

de modo que los puntos sobre la película se encontrarán sobre líneas imaginarias horizontales.

- c) En método de polvos. El cristal que se examina se reduce a polvo muy fino y se coloca frente al haz monocromático de rayos X. Cada partícula del polvo es un cristal muy pequeño orientado de manera aleatoria respecto del haz incidente algunos de los cristales tienen sus planos orientados correctamente para alguna dirección y estos mismos cristales pueden difractar el haz para esa dirección específica, otros cristales que también están en la misma condición, pero con sus planos en otra dirección, también difractarán para esa otra dirección específica. De este modo, cada conjunto de planos de estos cristales producirá la difracción.
- d) Ángulo rasante. El método de polvos puede ser aplicado para estudiar la estructura de películas delgadas sobre un sustrato de características de difracción conocidas, pero aun la difracción para películas que son muy delgadas (con espesores menores a 100 angstroms) representa algunos problemas de detección, por lo que el método de polvos se utiliza en otra configuración en la cual se mantienen fijos la muestra y el haz incidente, pero este haz a un ángulo muy pequeño (menor a 5°). Así el que se mueve es el detector. Esto hace que el análisis a ángulo rasante sea más sensible a la superficie de la muestra y así conduce a mayor intensidad de el haz difractado (que es el detectado) (Jergel, 2001).

3. MATERIALES Y EQUIPOS

3.1. MATERIALES

Fibras de *Agave angustifolia* Haw. Las fibras a utilizadas fueron obtenidas del bagazo del *Agave angustifolia* Haw proveniente del proceso de elaboración de tortillas de agave, según lo establecido por Altamirano en 2007.



Figura 20. Fibras de las pencas del *Agave angustifolia* Haw

Endocarpio de coco (CE). El endocarpio de coco forma parte del fruto de la palma *Cocos nucifera* L. Los cocos fueron recolectados a granel en el mercado de Abastos de la ciudad de Oaxaca, proveniente del municipio de Pochutla, Oaxaca.



Figura 21. Endocarpio de *Cocos nucifera* L.

3.2. EQUIPOS

Autoclave. Esterilizador de presión marca ALL AMERICAN, modelo 1925. Este equipo se encuentra en el laboratorio de química de la Universidad de la Sierra Sur (UN SIS). El equipo se ilustra en la Figura 22.



Figura 22. Autoclave

Incubadora. Incubadora marca FELISA distribuida por Equipar S.A. de C.V. con rango de temperatura de 0 a 80 °C, se encuentra ubicada en el laboratorio de química de la UNSIS.



Figura 23. Incubadora

Microscopio óptico. Microscopio óptico CARL ZEISS, Axio Scope, equipado con cámara digital para obtención de imágenes y con objetivos de 5, 10, 50 y 100x; se encuentra ubicado en el Centro Universitario de Vinculación de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP).



Figura 24.- Microscopio óptico

Microscopio electrónico de barrido. Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6610LV, que permite la obtención de imágenes de hasta 3×10^5 aumentos y se encuentra ubicado en el Centro Universitario de Vinculación de la BUAP.



Figura 25. Microscopio electrónico de barrido

Espectrofotómetro de Infrarrojo. Espectrofotómetro de infrarrojo marca BRUKER VERTEX 70, ubicado en el Centro Universitario de Vinculación de la BUAP.

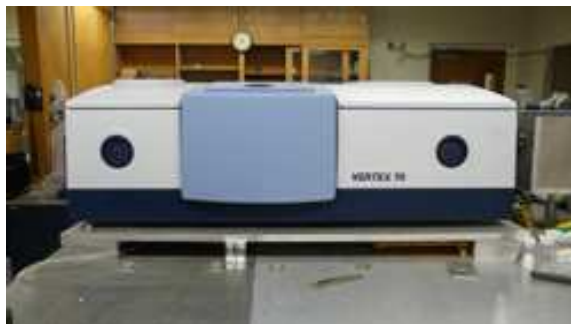


Figura 26. Espectrofotómetro de Infrarrojo

Analizador térmico. Analizador térmico ANALITEK, STA 449 F3 JUPITER, ubicado en el Centro Universitario de Vinculación de la BUAP



Figura 27. Analizador TGA-DSC

Microscopio de fuerza atómica. Microscopio de fuerza atómica AFM- SPM, marca VEECO modelo Multimode V ubicado en el Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías en el Instituto Politécnico Nacional (IPN).



Figura 28. Microscopio de fuerza atómica

Espectroscopio Raman: Espectroscopio Raman de la marca Horiba Jobin Yvon, ubicado en el Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías en el IPN.

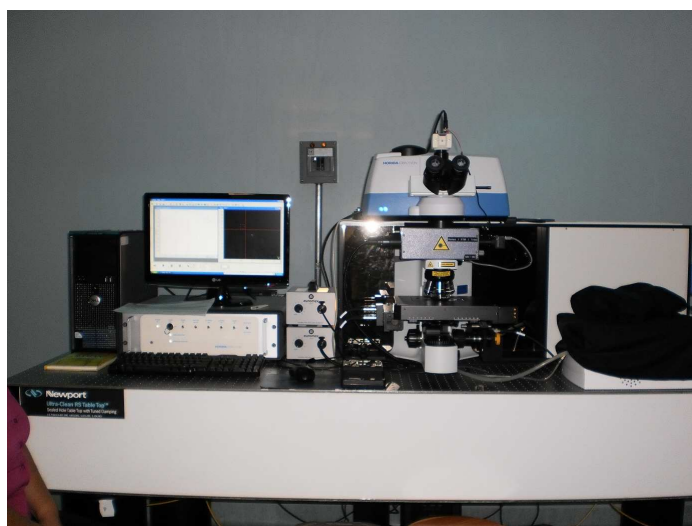


Figura 29. Espectroscopio Raman

Difractómetro de rayos x. Equipo de difracción de rayos x marca PANalytical, modelo X'Pert ubicado en el Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías en el IPN.



Figura 30. Difractómetro PANalytical

Máquina Universal. Máquina universal marca Autograph con una capacidad de carga máxima de 100 KN, ubicada en el Centro de Procesos Metalúrgicos e Ingeniería de Materiales (CEPROMIM) en la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQUIE) del IPN.



Figura 31. Máquina universal

Dados. Piezas de ensamble maquinados en carburo de tungsteno y acero templado marca ATHESA, para producir pastillas de 2 pulgadas de diámetro, con resistencia de hasta 20 toneladas de carga. Consta de canales de dos pistones y carcasa de protección. Estos dados se encuentran en el laboratorio de metales pesados en la ESIQIE del IPN.



Figura 32. Dados para empastillar

4. METODOLOGÍA

Los compositos de agave y coco, representan un producto innovador, razón por lo cual su método de obtención consta de tres fases importantes:

- a) El diseño propiamente del composito.
- b) Las condiciones de proceso para lograr las propiedades de interés.
- c) El control en los parámetros de elaboración.

Para diseñar los compositos fue necesario considerar tanto las características físicas de endocarpio de coco (CE) procesado como de las fibras carbonosas de agave (ACFs). Por una parte las características de rigidez del endocarpio de coco en su estado natural no permiten un maquinado del mismo para manufacturar piezas de composición homogénea que garanticen la normalización de sus condiciones de uso u operación, así como obtener piezas de distintas dimensiones.

También ha sido necesario considerar que en los procesos de re conformación de materiales existen pérdidas importantes de grupos funcionales reactantes debido a que algunas especies químicas se fraccionan en moléculas grasas no aptas para la repolimerización, afectando sus cualidades de rigidez y probablemente convirtiéndolo en un material más frágil.

Por otro lado, las fibras vegetales por lo general son utilizadas como reforzantes de materiales suaves no estructurales como los polímeros termoplásticos. Las fibras carbonosas pueden lograr un efecto contrario, dependiendo de la cantidad y calidad del contenido de carbono. Por ello, se propuso utilizar fibras carbonosas empleando una fuente de fibra natural proveniente del proceso de cocción de las pencas de agave para producir tostadas (Altamirano, 2007).

Para lograr las mejores propiedades de rigidez en la reestructuración del CE, fueron seleccionados los materiales carbonosos y atomizados con las mejores cualidades esperadas para ambos en el composito, por lo que se llevaron a cabo

estudios cromatográficos, análisis elemental, así como caracterización óptica, morfológica y microestructural.

Ambos componentes, las fibras y el endocarpio, están en estado sólido, por lo que los métodos de compactación de polvos son los más indicados. La conformación de los compositos se llevó a cabo bajo una técnica de sinterizado para garantizar un aleado homogéneo.

Finalmente, se evaluaron las características de los compositos por técnicas ópticas y estructurales.

Para lograr el composito, se propusieron los siguientes procesos:

Proceso para obtener polvo de coco.

1. Fragmentación del CE a partir de la aplicación de diferentes procesos mecánicos y fisicoquímicos. Los procesos mecánicos garantizan que el tamaño de las partículas de cascarón tengan una dimensión apropiada para una extracción eficiente de los lixiviados.
2. Obtención de lixiviados de CE por procesos termodinámicos. Los procesos termodinámicos inducen las reacciones fisicoquímicas en el endocarpio para lograr la recuperación de los grupos funcionales entrecruzantes que componen al cascarón.
3. Recuperación de las cualidades del CE o cascarón del coco mediante diversas condiciones de procesamientos físicos.

Proceso para obtener fibras carbonosas de agave.

1. Obtención de fibras residuales del proceso de elaboración de tostadas de agave establecido por Altamirano (2007).
2. Acondicionamiento de las fibras mediante procesos físicos.
3. Pirólisis lenta de las fibras de agave a distintas condiciones de proceso.

Proceso de conformado de compositos

1. Evaluación de CE atomizado, lixiviados de CE y ACFs.
2. Preparación de la matriz y el refuerzo.
3. Agregación de los agentes entrecruzantes.
4. Sinterizado de las mezclas.
5. Evaluación de los compositos.

5. DESARROLLO EXPERIMENTAL FASE I

5.1. OBTENCIÓN DE POLVO DE ENDOCARPIO DE COCO

En el diseño experimental de la matriz sólo se consideró el tamaño de partícula como factor, ya que las condiciones termodinámicas del proceso son constantes. Los niveles establecidos son CH, I, G (chico, intermedio, grande respectivamente) para tamaño de partícula del CE.

El cascarón de coco fue recolectado en un negocio ubicado en la central de abastos de la ciudad de Oaxaca de Juárez; el negocio aprovecha para su venta el agua y la copra, por lo que el cascarón viene a ser un subproducto o residuo de una actividad productiva. El coco proviene de la localidad de San Pedro Pochutla, localizado en la región costera del sur del Estado de Oaxaca. La cantidad recolectada en un solo negocio es aproximadamente de 25 kg por día.

Una vez recolectado se procedió a la limpieza del cascarón; se retira el exocarpio (corteza cerosa) junto con el mesocarpio (capa fibrosa) de forma manual, eliminando agentes extraños como tierra y basura.

Después de la limpieza del CE se procede a la trituración del endocarpio de coco. Esto se logra combinando distintos dispositivos trituradores: de mandíbula, de martillo y de bolas.

El siguiente proceso es una técnica de fragmentación similar a la de extracción de aceites, empleando solamente vapor sobrecalentado. Un reactor de chaqueta simple es utilizado para llevar a cabo el proceso termodinámico. El coco triturado es extendido sobre rejillas metálicas, las cuales son colocadas sobre charolas para la recolección de lixiviados.



Figura 33. Coco triturado

El CE triturado es retirado del reactor y sometido a un proceso de molienda, para luego pasar a una cámara de secado por 6 horas. Los lixiviados recolectados son guardados para su posterior uso.

Finalmente, el CE molido es tamizado utilizando una serie de tamices con distinta abertura de rendija, para poder alcanzar coco atomizado con un tamaño promedio de partícula menor a $297 \mu m$.



Figura 34. Tamices

5.2. OBTENCIÓN DE PREFILADOS CARBONOSOS DE AGAVE

La Figura 35 muestra el diseño experimental para la exploración de las condiciones de proceso para obtener el material de refuerzo. Los factores considerados son la edad del maguey y la temperatura de pirolisis de las fibras.

Estos tienen niveles J (joven, edad de 5 años) y M (maduro, edad de 8 años) para la edad del maguey; y de 200, 250 y 300 (°C) para la temperatura de pirolisis.

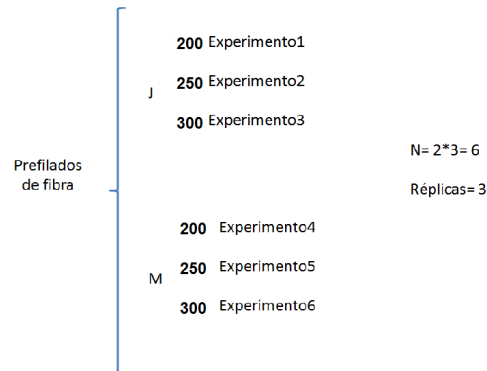


Figura 35. Diseño de experimento de la matriz

Los agaves de cinco y ocho años de edad en promedio fueron cosechados en la localidad de Miahuatlán de Porfirio Díaz, en el estado de Oaxaca. La edad óptima para el uso de un agave en la elaboración de productos alimenticios es de ocho años, de acuerdo a la información proporcionada en la patente de Altamirano y García Lucas (2007). Sin embargo, se optó por experimentar con agaves de diferentes edades para determinar si existía una diferencia significativa entre las fibras de un agave de ocho y uno de cinco años, sobre todo en morfología y estructura. Las imágenes de la Figuras 36 muestran como se realizó la cosecha.



Figura 36. Cosecha de agave angustifolia Haw

Selecionada la piña de agave se le retira mecánicamente las pencas, las cuales son acondicionadas y tratadas termodinámicamente de acuerdo al método establecido por Altamirano y García-Lucas en su solicitud de patente MX/a/2007/008741. Las pencas antes y después del tratamiento son mostradas en la Figura 37.



Figura 37. Pencas de maguey a) al natural y b) tratadas

El proceso de despulpado se realiza mediante raspado profuso o maceración de la pulpa; es un proceso que se lleva a cabo de forma manual y que se realiza en un solo sentido para minimizar el daño superficial que pudiera recibir la fibra.

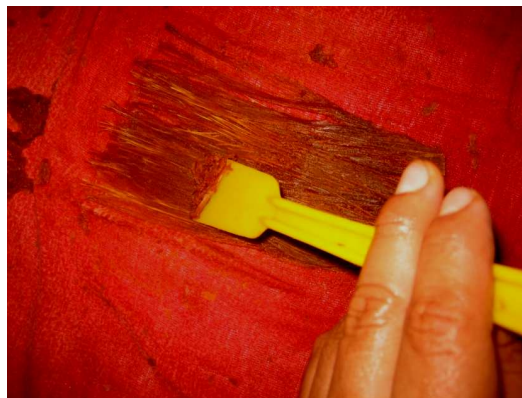


Figura 38. Proceso de despulpado

Una vez llevado a cabo el proceso de despulpado de las pencas, se sumergen en agua limpia, la cual debe con cierta periodicidad renovarse hasta que los residuos de pulpa se hayan desprendido por completo del epitelio fibroso.

A continuación, las fibras se introducen en una cámara de secado por un lapso de 6 horas a fin de eliminar la humedad. Las fibras secas se muestran en la Figura 39.



Figura 39. Fibras de agave limpias y secas

Posteriormente las fibras fueron calcinadas en una mufla. Las temperaturas de trabajo fueron de 250, 300 y 350 °C durante 2 horas para evaluar la calidad del prefilado carbonoso. En la Figura 40 puede ser observado uno de los resultados obtenidos posterior al proceso pirolítico.



Figura 40. Fibras carbonosas obtenidas de *Agave angustifolia* Haw

6. RESULTADOS DE LA FASE EXPERIMENTAL I

Endocarpio de coco y fibras de agave fueron caracterizados antes y después de los procesos a los que fueron sometidos para evaluar el impacto de los mismos en el acondicionamiento de las propiedades de los compositos. Para ello se emplearon diversas técnicas, desde la cromatografía de gases para evaluar la calidad de la composición de los lixiviados hasta la microscopía de fuerza atómica que puede evaluar las características superficiales a nivel atómico de los sólidos.

6.1. ENDOCARPIO DE COCO

6.1.1. Tamaño de partícula de CE triturado

Las muestras de CE particulado fueron diferenciadas por características físicas como la coloración; sin embargo, las diversas técnicas de caracterización empleadas demostraron que cualesquiera de otras propiedades no son alteradas por esta característica, y que es posible obtener compositos de propiedades similares empleando una u otra muestra.

El tamaño de partícula es una condición importante para obtener lixiviados abundantes de buena calidad, considerando que éstos proveen de elementos entrecruzantes a ser utilizados en el sinterizado de los polvos. Tamaños de partícula del orden de 1 a 2 cm se ven reflejados en considerables productos de lixiviación; por el contrario tamaños superiores a 2 cm involucran poca o nula lixiviación y un mayor trabajo mecánico para realizar el atomizado. Para esto se midieron distintas muestras de CE triturado y se obtuvieron valores promedio como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Tamaño de partícula del CE para proceso

Muestra	Tamaño promedio (cm)
1	1.05
2	1.845
3	2,425

6.1.2. Microscopía óptica y tamaño de partícula de CE atomizado

El tamaño apropiado se reflejará en disminución de esfuerzos durante el proceso, y en la mejora de la coalescencia en el aleado mecánico por compresión.

Las partículas de CE provenientes del proceso de lixiviación fueron sometidas a un proceso de molienda y tamizadas en cribas certificadas ASTM hasta obtener partículas inferiores a los $297 \mu m$. Este valor límite está dado por el tamiz número 50. Los polvos fueron analizados por granulometría en microscopio óptico, el cual aporta información de geometría y tamaño. Para determinar el tamaño promedio y la proporción de los distintos tamaños de los granos se realizó un análisis estadístico. La Figura 41 muestra la gráfica de la distribución normalizada de la longitud de las partículas.

Una distribución normalizada permite comparar los datos obtenidos en cualquier reproducción la secuencia de procesos lograda. La mediana del tamaño de partícula es de $96.25 \mu m$, con valores atípicos de 290 y $6.65 \mu m$, de menor probabilidad de ser encontrados.

Los valores entre el primer y tercer cuartil ($60.88 - 130.79 \mu m$) permiten predecir que la mayoría de las partículas estarán por abajo del valor del tercer cuartil.

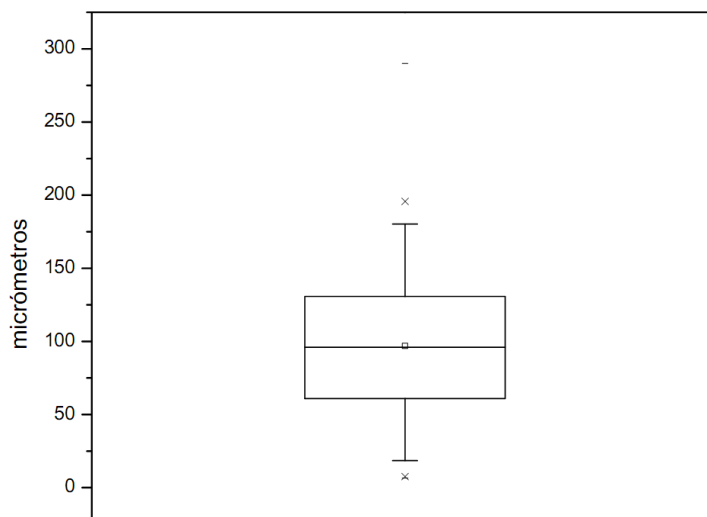


Figura 41. Distribución normalizada del tamaño de partícula de CE

De hecho, una distribución normal de la frecuencia acumulada, como la mostrada en la Figura 42 predice que el 89.03 % de los datos tienen un tamaño menor a $157.5 \mu\text{m}$, indicando que un tamiz de malla más fina no es necesario para lograr un tamaño de partícula apropiado para la obtención de los compositos.

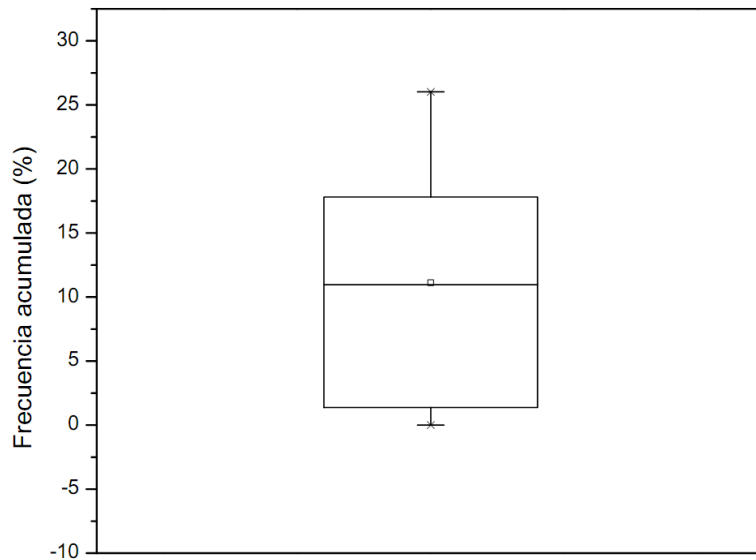


Figura 42. Tamaño de partícula

La Figura 43 muestra una fotografía tomada al CE atomizado con algunas mediciones.



Figura 43. Endocarpio de *cocos nucifera* L. atomizado.

6.1.3. Análisis de composición y microestructural

Para determinar la composición de los polvos de CE se realizó análisis elemental por espectroscopia por dispersión de energía (EDS) mostrando una composición elemental de: 55.8 % de carbono, 43.56 % de oxígeno, 0.34 % potasio y 0.3 % de hierro. Aunque su presencia no fue constante, también se encontraron en pequeñas proporciones aluminio y zinc, las cuales se atribuyen a una ligera contaminación por la composición de los recipientes empleados en los diferentes procesos de acondicionamiento del CE. La Figura 44 muestra un espectro característico.

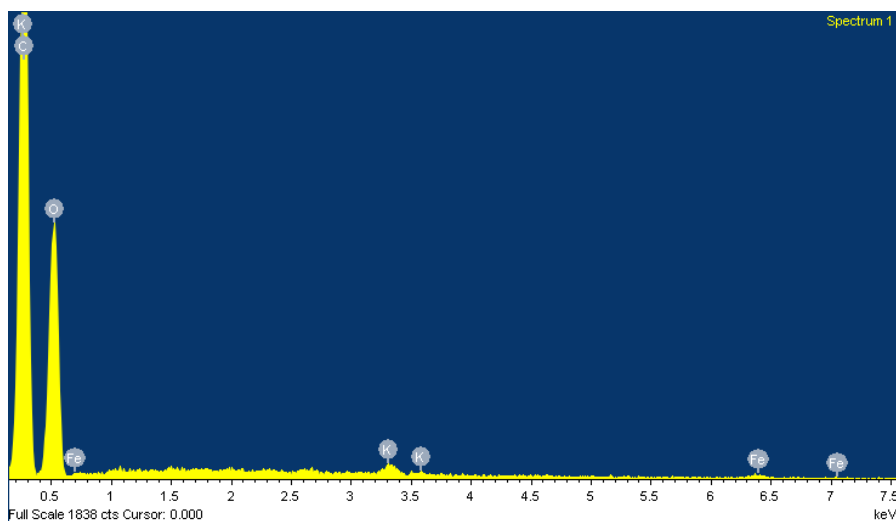


Figura 44. Espectro de EDS de CE atomizado.

Una de las técnicas de mayor soporte para la determinación de identidades y de las propiedades es la difracción de rayos X (XRD), ya que permite identificar la correspondencia de un análisis de composición con la identificación de la sustancia de interés. El difractograma característico de CE tratado mostrado en la Figura 45 muestra dos picos bien definidos en las posiciones 36.14° y 42.39° en 2θ , indicando la presencia de al menos una estructura policristalina bien definida. Debido a la proporción presente entre el potasio (K) y el hierro (Fe) se infiere la formación de ferrato de potasio (K_2FeO_4), un mineral altamente oxidante. Un análisis comparativo con difractogramas obtenidos en diferentes trabajos (Wang y col. 2007) incluyendo la

carta JCPDS 25-0652 de referencia de polvos para el K_2FeO_4 , demuestran que, incluso los picos en 16.61 y 22.03° en 2θ vendrían a corroborar la presencia de este mineral. Sin embargo, en los picos correspondientes a los planos (002) y (200) para el ferrato de potasio es observado primero, que la altura de los picos muestra un crecimiento preferencial hacia esos planos cristalográficos, pero de forma particular el ensanchamiento de las señales en esta región indican la presencia de partículas nanométricas de otra fase. Si los elementos presentes ya han formado un mineral, exceptuando el carbono, los compuestos probables tendrían que referirse a alguna de las fases policristalinas del carbono, entre las cuales se encontrarían los carbonatos, esto correlacionando las temperaturas de proceso.

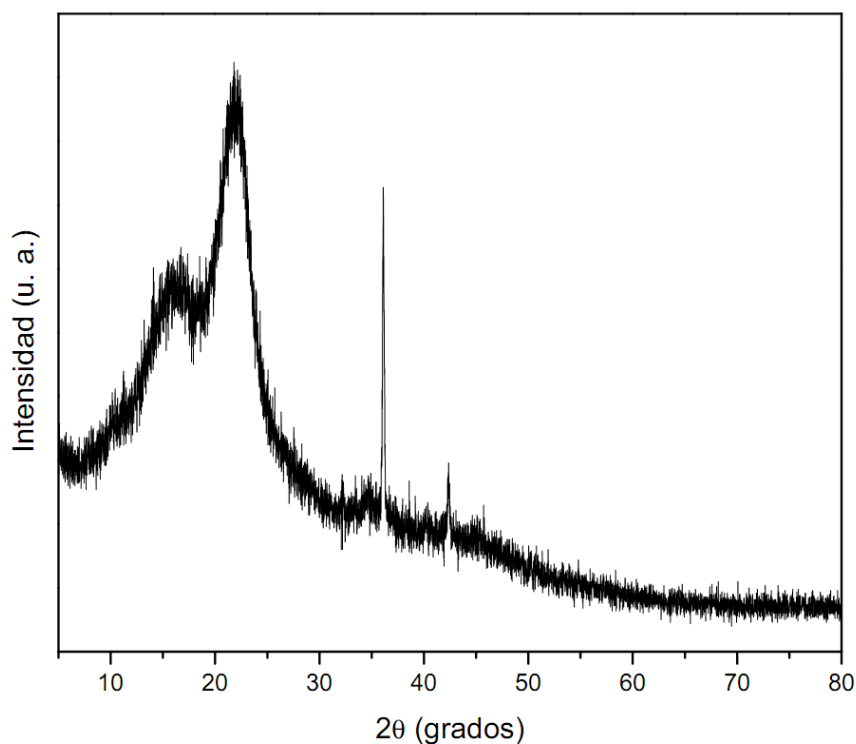


Figura 45. Diffractograma de CE atomizado

Por las temperaturas utilizadas para el tratamiento térmico es improbable que se trate de grafito, porque de ser así debería presentar la misma amorfización para los picos en 36.14 , 42.39 , y 77.5° en 2θ , donde la esbeltez de los picos confirma una policristalinidad bien definida del compuesto minoritario; incluso, otras señales

referentes a grafito no están presentes. Comparando con investigaciones anteriores y los patrones de difracción obtenidos (Schettino y col. 2002; Cataldo y col. 2010), también queda descartada la formación de C_{60} , ya que el difractograma de referencia muestra picos característicos en otras posiciones. Sin embargo, tenemos una distribución de planos con diferentes intensidades en la región de 10 a 30° en 2θ destacando los picos correspondientes a los planos (110) y (104) como orientaciones preferenciales de crecimiento en posiciones 16.73 y 22.74° en 2θ típicas de los fulerenos (C_{70}). Estas señales son muy próximas a las del K_2FeO_4 y explicaría por qué, aunque las señales para el K_2FeO_4 son diminutas, en estos difractogramas se presentan aumentadas y convolucionadas por la presencia de la estructura de C_{70} .

Está documentado que la estructura cristalina del carbono 70 es semejante a un balón de rugby, y lo que podemos observar en la Figura 43, obtenida por microscopía óptica, es precisamente micropartículas que replican esta geometría; la cual ha sido asociada con la estructura de los xilemas presentes y que tienden a persistir aun después del procesamiento.

6.1.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El endocarpio de coco fue caracterizado desde su estado natural hasta el último procesamiento utilizando microscopía electrónica de barrido. Las imágenes se tomaron desde 250 hasta 10,000 acercamientos y recubriendo de oro a los materiales a fin de evitar imágenes distorcionadas ocasionadas por cargas estáticas. Se tomaron imágenes de CE de la sección transversal en su estado natural, en la parte exterior que es la que une el mesocarpio con el endocarpio y la parte interior que aloja el endospermo. Las imágenes de la Figura 46 corresponden a diferentes facetas del CE en verde.

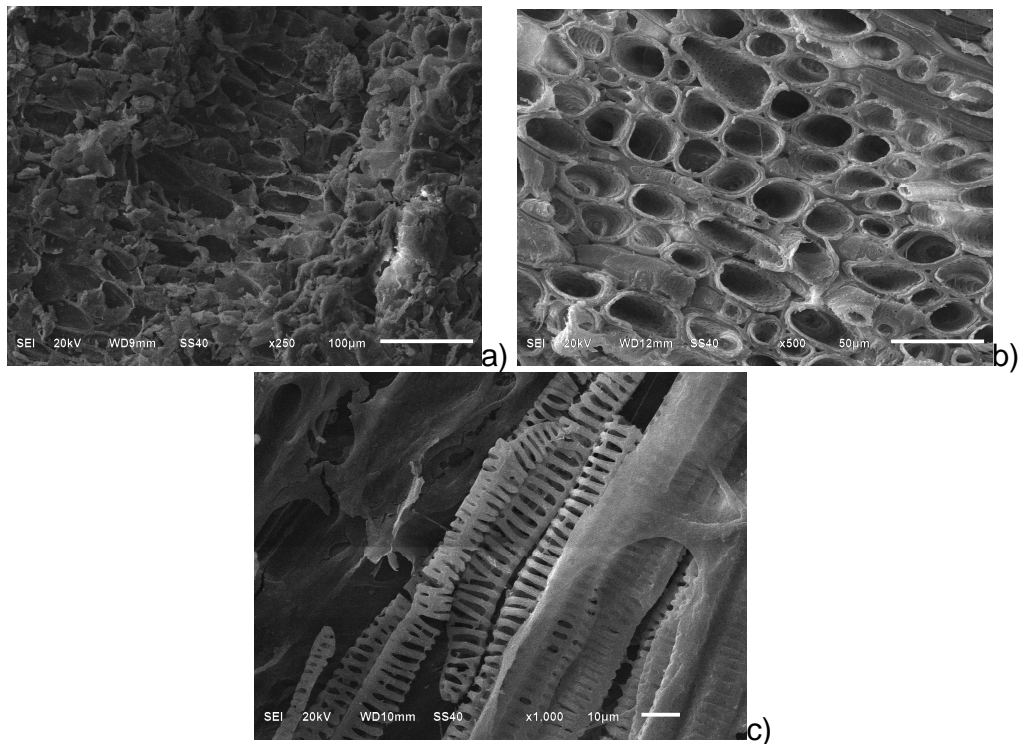


Figura 46. SEM de a) parte exterior, b) sección transversal y c) parte interior del CE en verde

Las figuras anteriores evidencian que el endocarpio presenta una estructura tubular compacta transversal de celdas poligonales y de baja densidad logitudinal de 10 a 50 μm de diámetro.

Por otro lado se analizó el polvo de CE procesado, observandose una morfología variante, debido al proceso mecánico de molienda por el que pasó. La Figura 47 muestra al CE después de ser procesado.

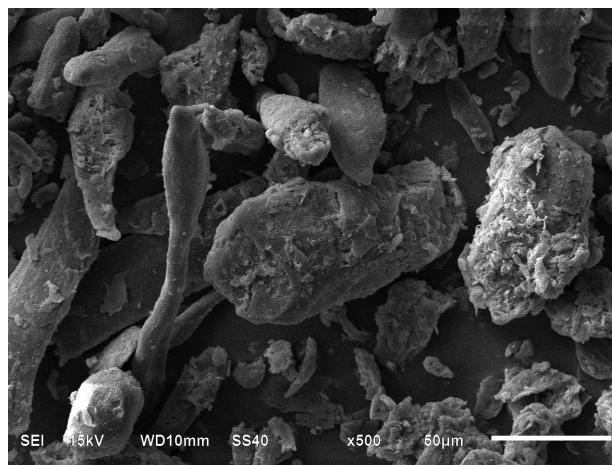


Figura 47. Micrografía de SEM del polvo de CE procesado

6.1.5. Análisis morfológico por AFM

El análisis manifestó una rugosidad bien definida hasta con $2.8 \mu m$ de diferencia entre crestas, lo cual prevee una buena coalescencia entre ambos materiales. La Figura 48 muestra la topografía del CE.

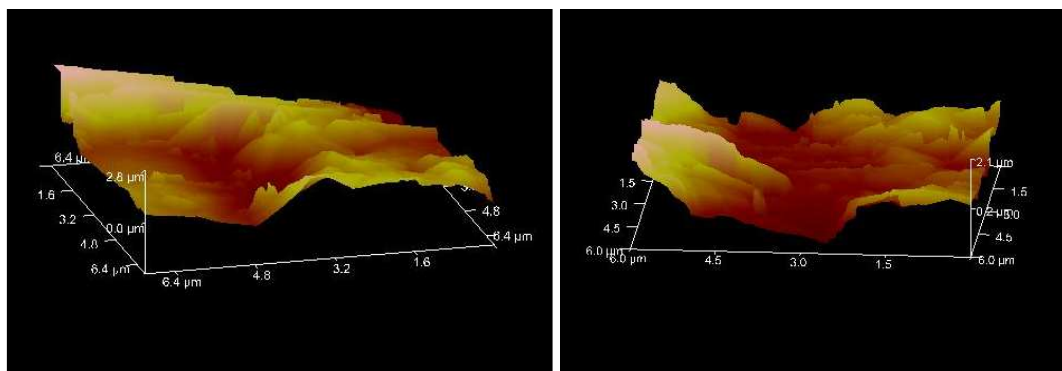


Figura 48. Imagen de la superficie del CE

6.1.6. Análisis estructural por Microscopía Raman e Infrarrojo (FTIR)

La caracterización de CE en estado natural y tratado no podría estar completa sin el uso de técnicas ópticas como Microscopía Raman y FTIR, ya que ambas técnicas, a pesar de que se complementan permiten identificar la estructura estereográfica de los componentes presentes.

Así, pudo demostrarse la naturaleza biológica del coco. La espectroscopía Raman mostró una amplia región luminiscente, característica de los materiales bio-orgánicos. El espectro Raman mostrado en la Figura 49 fue obtenido del CE en verde.

Para poder observar más claramente los principales modos vibracionales se realizó una corrección de la línea base. Se puede visualizar la presencia de los principales modos vibracionales de los enlaces C-C para aquellos localizados hasta 1500 cm^{-1} ; enlaces C-O de grupos carboxilo para frecuencias que van de los 1000 a 1300 cm^{-1} ; y enlaces C=C para modos por encima de 1600 cm^{-1} , que indican la presencia de grupos éster (ROC=O), cetonas (-C=O) y aldehídos (HC=O). (Escobar, y Camacho, 2011).

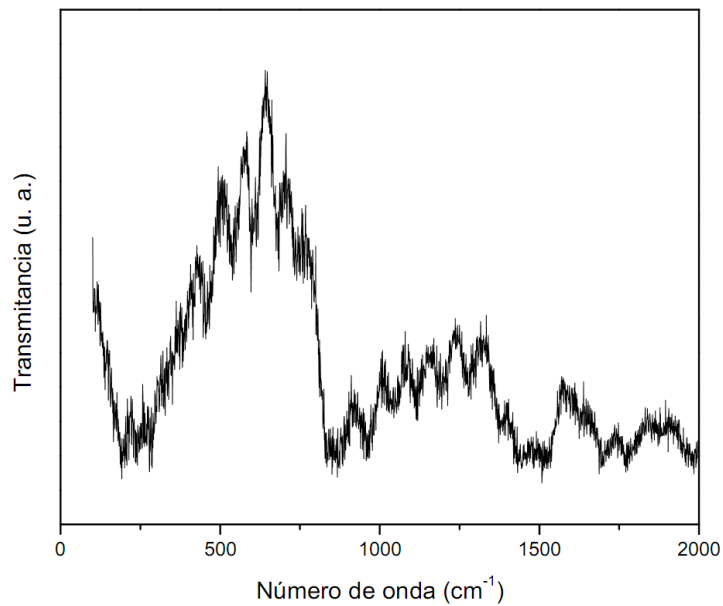


Figura 49. Espectro Raman de CE

El espectro Raman de CE atomizado muestra cambios en los modos vibraciones significativos, en comparación con el material en su estado natural, como se aprecia en la Figura 50. Se observan 2 picos convolucionados, con modos vibracionales correspondientes a grupos carboxílicos, ésteres, cetonas y aldehídos (Escobar, y Camacho, 2011).

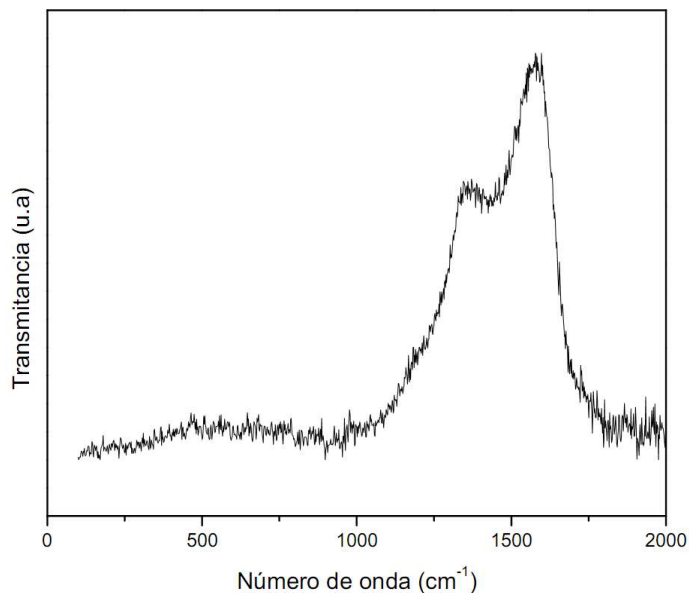


Figura 50. Espectro Raman de CE atomizado.

Los dos tipos de CE tratados térmicamente fueron caracterizados por espectroscopia por infrarrojo, demostrando como se mencionó con anterioridad, que no hay diferencia composicional de ambos materiales, por lo que se infiere que se trata del mismo y podría ser empleado indistintamente para la elaboración de los compositos. La Figura 51 muestra los modos vibracionales característicos del material.

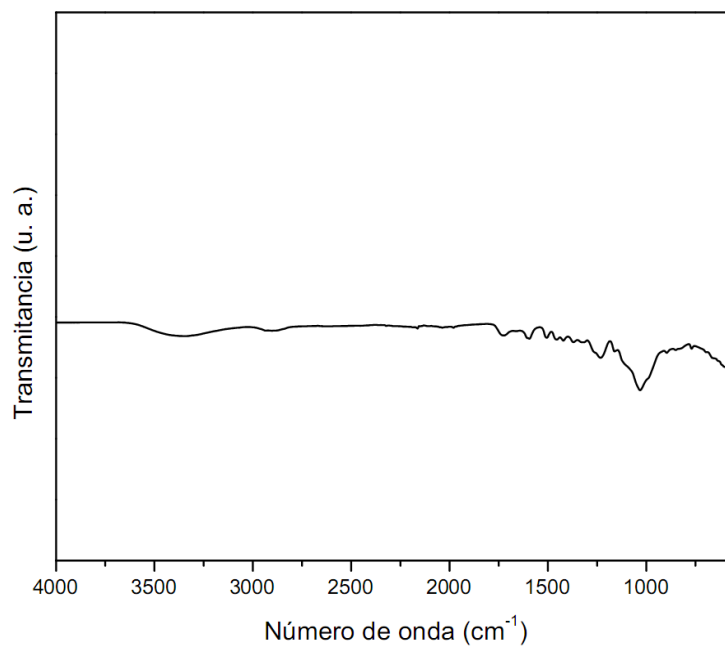


Figura 51. Diagrama IR de endocarpio de coco

Las bandas revelan la presencia de distintos grupos funcionales característicos de la lignina. A 3370 cm^{-1} se presentan los grupos OH, que en comparación con el material en verde es menos intensa debido a la degradación y oxidación sufrida durante el proceso termofísico. Una banda se aprecia a 2895 cm^{-1} correspondiente a enlaces C-H de grupos metilo y metileno. A 1725 se percibe la presencia de grupos carbonilo, entre 1600 y 1500 varias bandas de baja intensidad las cuales se atribuyen a la absorción de anillos aromáticos característicos de la lignina. Un pico de absorción muy pronunciado se localiza a 1034 cm^{-1} , indicando la deformación de enlaces C-H y C-O de alcoholes primarios y estiramiento de enlaces C=O. Estas

predicciones han sido soportadas en trabajos realizados por El Mansouri y Quintana (El Mansouri, 2006; Quintana y col. 2007).

La presencia de grupos éster propios del endospermo de la drupa (coco) son corroborados en la banda ubicada a 1725 cm^{-1} , con lo que se corrobora la esterificación de ácidos grasos saturados para la formación del endocarpio.

Los modos vibracionales del carbono 70 podrían aparecer en la región de 200 a 500 cm^{-1} , pero las bandas aparecen distorsionadas por las limitaciones instrumentales del equipo.

6.1.7. Análisis Termogravimétrico (TGA)

El TGA es un análisis necesario para determinar la temperatura de degradación de las fibras naturales, estableciendo una temperatura promedio para las fibras de agave de $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, con la finalidad de poder establecer las condiciones de proceso para el conformado del compuesto.

En el estudio se estableció un rampa de temperatura de 25 a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. En la gráfica de la Figura 52 se observa que el CE comienza a degradarse a $230\text{ }^{\circ}\text{C}$, una temperatura mayor que la de las fibras de agave. Esta degradación indica la reacción y degradación de la celulosa, lignina y hemicelulosa del material por la reacción del hidrógeno y oxígeno que se libera al ambiente en forma de CO_2 y H_2O , fijándose la mayor parte del carbono hasta una temperatura aproximada de $370\text{ }^{\circ}\text{C}$, punto en el cual el carbón se empieza separar y a fijarse minerales como el potasio y hierro contenidos en el CE.

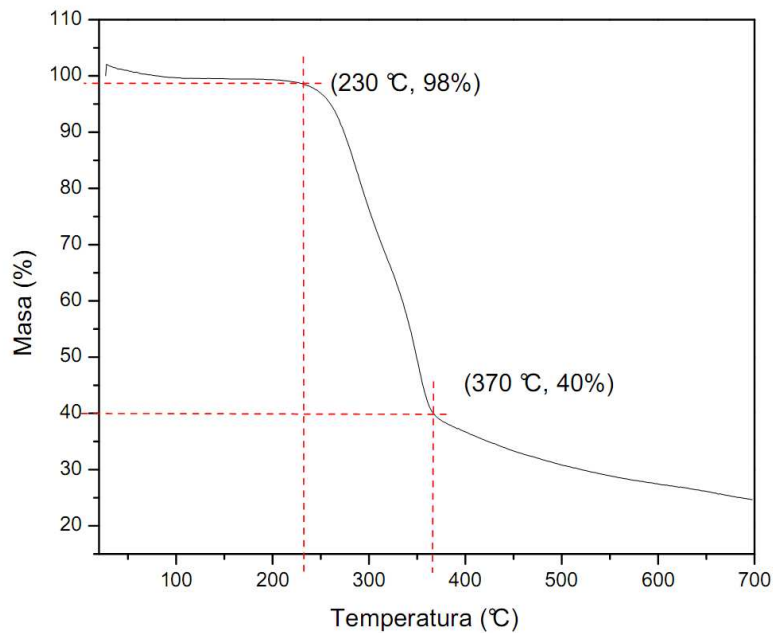


Figura 52. Diagrama TGA del endocarpio de coco

6.1.8. Análisis de Lixiviados de CE

Los lixiviados son una disolución acuosa producto de la hidrólisis de la celulosa y de la degradación de resinas características del coco. Su aspecto es oscuro acaramelado, con pH de 4.7 dentro de la región ácida.

Sus componentes químicos fueron determinados con un cromatógrafo de gases marca Varian, tomando alícuotas de 5 ml. Las alícuotas se prepararon extrayendo de la solución acuosa los solventes, por adición de hexano en una proporción 1:2. Aminopirrolidina y ácidos grasos de cadena larga fueron encontrados, comprobando con ello la eficacia del método para recuperar grupos funcionales reactantes (Figura 53). La presencia de grupos cíclicos evidencia que el proceso de fragmentación fue incompleto o tiende a revertirse, muy probablemente por la presencia del agua como agente polar.

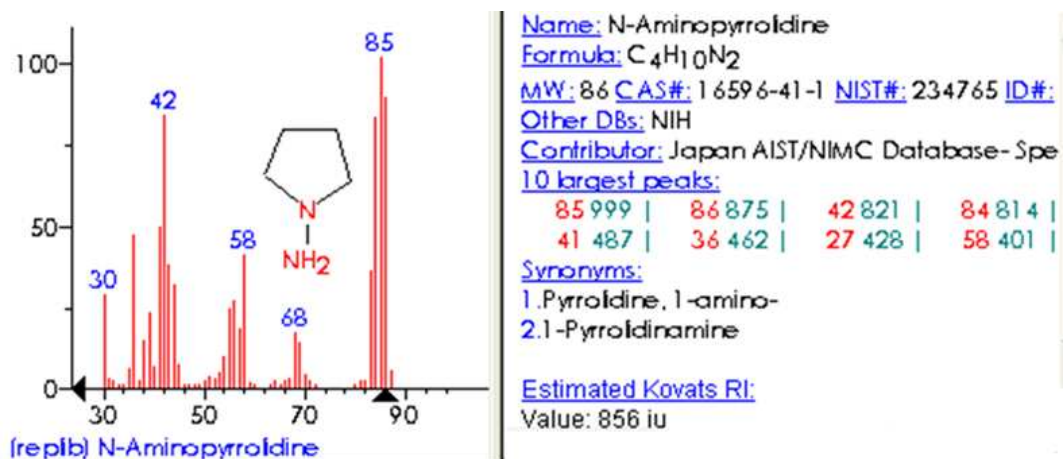


Figura 53. Compuestos principales caracterizados mediante cromatografía de gases en lixiviados

La composición de los lixiviados es muy importante porque con ellos se pretende una mejor coalescencia en el conformado de los compositos, y lograr inducir una reconformación estructural, o repolimerización, del CE tratado de modo tal que se logren características de las que posee en verde.

6.2. CARACTERIZACIÓN DE FIBRAS DE AGAVE

6.2.1. Análisis de composición y microestructural

Las ACFs fueron analizadas con espectroscopia por dispersión de energía (EDS) encontrando que están constituidas por 61.28 % de carbono, 36.19 % de oxígeno, 0.21 % de magnesio y 1.66 % de calcio. La Figura 54 muestra un espectro característico obtenido mediante esta técnica.

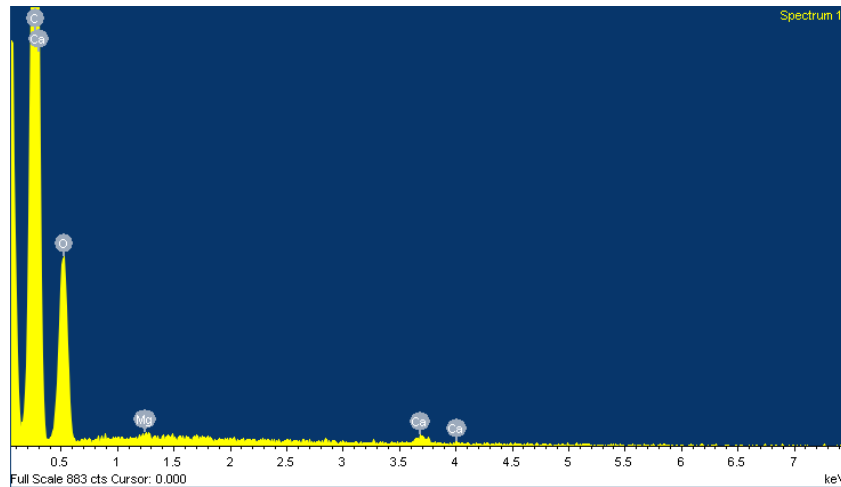


Figura 54. Espectro EDS de ACFs.

Las ACFs al estar esencialmente compuestas por carbono coinciden con la composición observada del material celulósico.

Los difractogramas característicos de ACFs (Figura 55) muestran picos bien definidos en 15, 25, 30, 36, 30 y 40° en 2θ , evidenciando la presencia del mineral de hábito monoclínico en su fase de oxalato de calcio monohidratado ($\text{CaC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$), conocido como Wewelita.

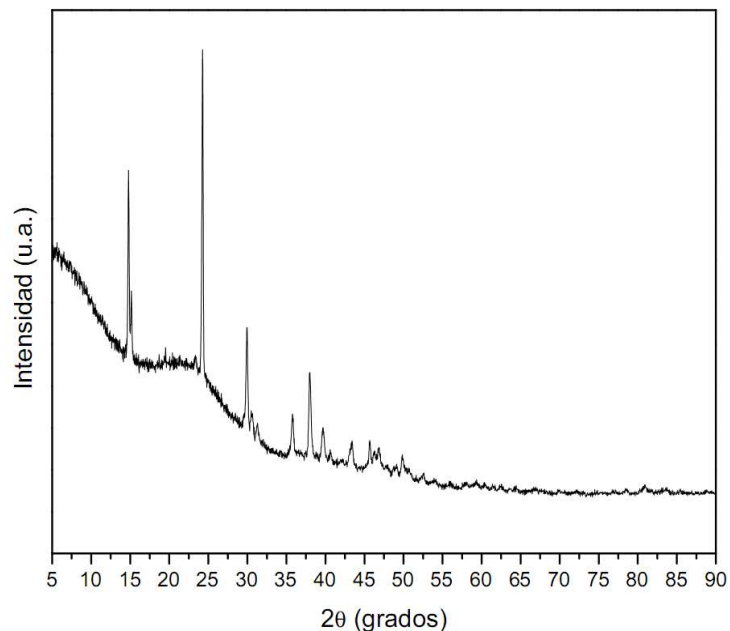


Figura 55. Difractograma de ACF mostrando los planos de difracción del oxalato de calcio monohidratado

De acuerdo a la comparación con estudios previos y patrones de referencia (Echigo y col., 2005; Kumar y col., 2006; Pragnya y Parimal, 2008; Setti y col., 2011) se constata la formación de Wewelita durante la pirólisis de las ACFs por el proceso de deshidratación del oxalato de calcio trihidratado, o Caoxita,

6.2.2. Análisis por Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las fibras de agave fueron analizadas con las mismas técnicas con las que se analizó el CE, a fin de comparar sus atributos y pronosticar la influencia de cada una en las propiedades generales del composito. Las fibras carbonosas (ACF) reportadas en este trabajo provienen de agaves entre 5 y 8 años de edad, existiendo entre ambos similitud morfológica y estructural; sin embargo, después del procesado para la obtención de fibras carbonosas, las fibras de agave de mayor edad presentan una mayor integridad estructural cuando alcanza los 250 °C en el proceso. Este dato es importante porque de acuerdo al análisis termogravimétrico, este valor de temperatura coincide con la temperatura media o superior del intervalo de degradación del CE.

Después de un tratamiento a temperatura controlada, las ACFs presentan una coloración oscura negrúsea, una estructura física regular que conservan la disposición característica de la fibra cruda, con un diámetro promedio de 300 μm , de acuerdo a los resultados obtenidos de microscopía electrónica de barrido y mostrado en la Figura 56.

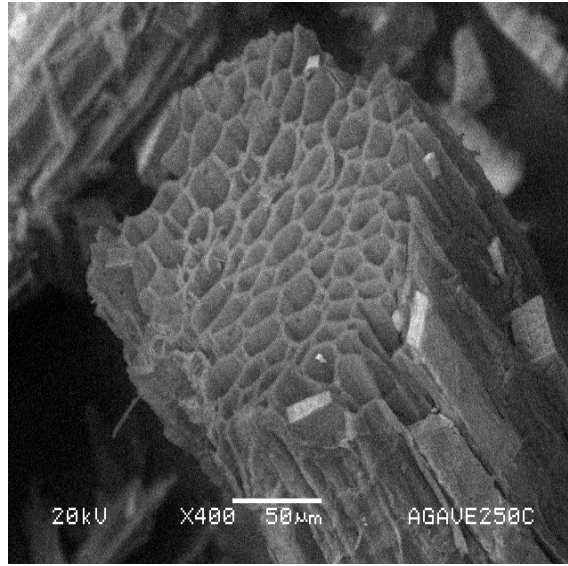


Figura 56. SEM de ACF procesada a 250°C

Formas de agujas fueron observadas, como se presentan en la Figura 57, constatando la presencia de wewelita como indicaron los resultados obtenidos por DRX.



Figura 57. Wewelita presente en ACFs vista por SEM

6.2.3. Análisis morfológico por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La textura viene a ser una cualidad importante en los aditivos que se utilizan en la elaboración de compositos, pues proveerá de condición de mayor o menor coalescencia entre las partículas de CE. La Figura 58 muestra el análisis superficial.

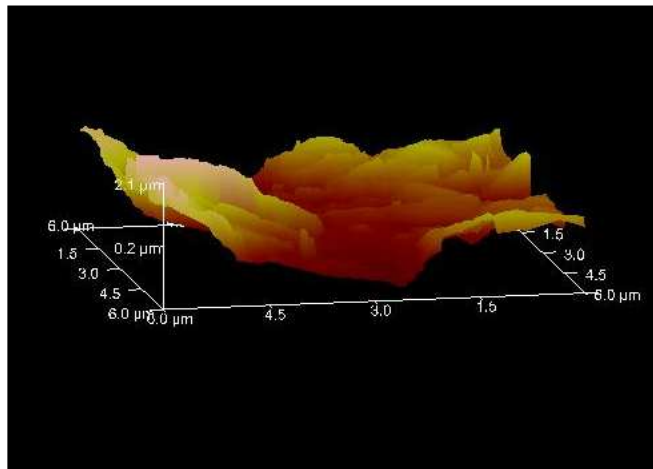


Figura 58. Apariencia superficial de las ACFs

A una mayor rugosidad, como es evidente en las ACFs, ya que la diferencia entre valles y crestas puede ser de hasta $1.9 \mu m$, sugiere que un proceso de coalescencia sería favorecido, ya que las irregularidades permitirían que los gránulos de distinto tamaño de partícula del CE puedan segregarse a lo largo de la fibra y mejorar la compactación del material.

6.2.4. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se monitoreo la degradación de las fibras residuales del proceso de elaboración de pastas y harinas de agave grado alimenticio (Altamirano, 2007) por medio de TGA. El proceso se describió estableciendo una rampa de temperatura de 25 a 800 °C, como se muestra en la Figura 59.

La pendiente del termograma hasta a 120 °C aproximadamente, indica la pérdida de agua del material, siendo menor al 10 %. A partir de 260 °C comienza la degradación de materiales orgánicos como la celulosa seguida de la lignina. Es importante mencionar que la literatura establece 180 °C como el inicio de la degradación de fibras naturales (Betancourt y col., 2009), temperatura a la cual

comienza la degradación de hemicelulosa, la cual en el proceso establecido por Altamirano en el 2007 ha desaparecido por acción de la hidrólisis.

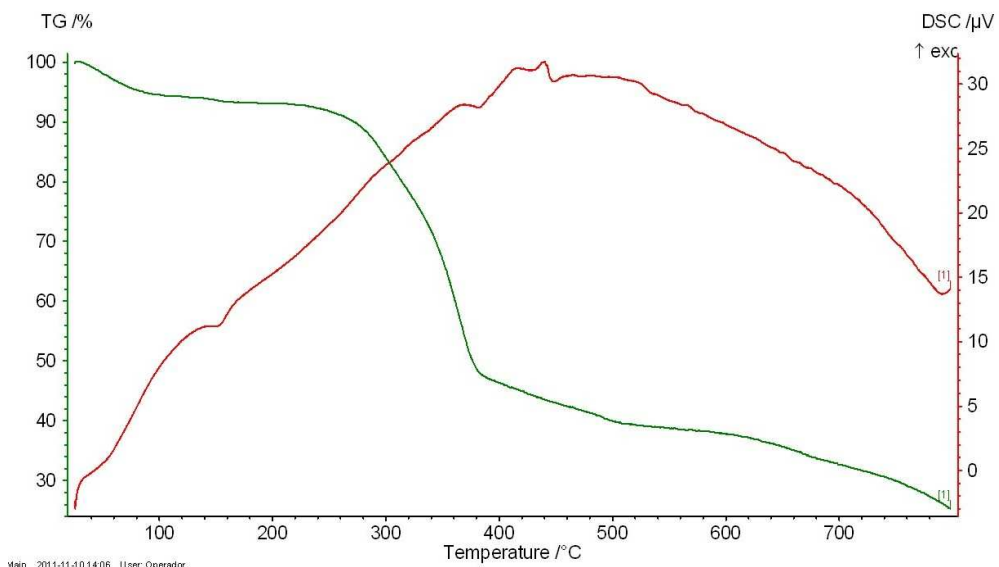


Figura 59. Termograma de fibras de agave

7. DESARROLLO EXPERIMENTAL FASE II

La segunda fase del trabajo experimental se refiere expresamente a la obtención de compositos de polvos de coco y fibras carbonosas de agave seleccionados de procesos de acondicionamiento previamente desarrollados en esta tesis. El anterior análisis de la materia prima permitió seleccionar los productos con las características más apropiadas para elaborar los compositos.

Primeramente, fue necesario elaborar probetas de referencia. El procedimiento para la elaboración de las probetas se formuló bajo el siguiente esquema:

- i) polvo de coco sin aditivos*
- ii) polvo de coco con aditivos*

Selección de aditivos

Los aditivos fueron seleccionados una vez que los grupos funcionales existentes en el CE fueron analizados. Los lixiviados provenientes del proceso de acondicionamiento del endocarpio fueron seleccionados la presencia de grupos pirrol revelados en cromatografía. Sin embargo, de acuerdo a la intensidad de los modos vibracionales del material procesado, respecto del material virgen observados por espectroscopía Raman, la capacidad de polimerización disminuyó, haciéndose necesario agregar grupos esterificables; para ello, se seleccionaron glicoles de baja presión de vapor, ya que de otra manera se requeriría incrementar las temperaturas para el proceso de sinterizado de los compositos, afectando las cualidades de la materia prima, tal como se puede observar en los resultados de termogravimetría de las mismas.

El experimento se diseñó con tomando como factores la proporción en peso de los componentes y los aditivos entrecruzantes, de acuerdo a las propiedades observadas de la materia prima. Polvo de CE puro debiera dar un conformado de calidad similar al material de partida; sin embargo, líneas arriba se mencionan pérdidas de agentes entrecruzantes, los cuales se indujeron por medio de la

agregación de aditivos polimerizantes y reforzantes como los lixiviados y las fibras carbonosas provenientes del agave, respectivamente. En la Tabla 2 se detallan los factores y niveles de trabajo que se propusieron con la intención de obtener mezclas con las mejores condiciones de coalescencia.

Tabla 2. Diseño del experimento

FACTORES	NIVELES	
Proporción en peso de los componentes (CE / ACF)	1.0(CE): 0.0(ACF) 0.8 (CE): 0.2(ACF) 0.6(CE): 0.4(ACF) 0.4(CE): 0.6 (ACF) 0.2(CE): 0.8 (ACF) 0.0 (CE): 1.0(ACF)	Vilaseca et al., 2010; Beg, y Pickering, 2008; Amigo, et al., 2008); Bledzki et al., 2007; Ochoa, 2005.
Aditivos entrecruzantes	Sin aditivos con aditivos	Detalles experimentales

El orden de conformado y sinterizado de las probetas se realizó partiendo de una proporción alta para el polvo de CE; es decir, se comenzó preparando las probetas con relaciones (1.0: 0.0), posteriormente (0.8: 0.2), y así sucesivamente, y siguiendo el orden sin aditivos.

7.1. CONFORMADO DE LOS COMPOSITOS

Los objetivos básicos de la etapa de conformado son reducir la porosidad, lograr una densificación uniforme, y obtener la geometría deseada de los materiales.

La elección del tipo de conformado depende de las capacidades de compactación del material, en relación directa a la densidad de carga acumulada en las fronteras de los gránulos; la calidad de la coalescencia también considera la naturaleza polar o apolar de los aditivos; un buen aglutinante de los polvos es el agua, pues “enlaza” a través de puentes de hidrógeno la mayor parte de la carga; sin embargo, si los materiales a coalescer tienen puntos de difusión mayores a la temperatura de ebullición del agua, la coalescencia será deficiente. Así, ha sido importante

considerar la adición de solventes y diluyentes de mayor presión de vapor, como los glicoles.

Otro medio coalescente es el grafito, que suele usarse como un lubricante sólido para las altas temperaturas.

Considerando que los procesos de compactación a que son sometidas las micropartículas producen calor por fricción, el carbón presente en las fibras carbonosas servirían, primeramente, como un acarreador de calor, seguido de una función soporte o catalizadora para la coalescencia.

El método de compactación es utilizado para materiales pulverizados cuyas micropartículas poseen temperaturas de coalescencia altas; el CE atomizado en particular no presenta una alta densidad de carga superficial, por lo que agentes poco polares son buenos candidatos para inducir la coalescencia. Los glicoles pueden aportar ácidos grasos al material para inducir las propiedades mecánicas necesarias para conformar pastillas, entre otros motivos porque los ácidos grasos incrementan la presión de vapor del grupo alcohol diluyente, favoreciendo la coalescencia durante el calentamiento más allá de los 200°C.

Para el conformado se distinguieron tres fases:

1- En la fase de llenado, el polvo fino previamente mezclado se depositó en el troquel de carburo de tungsteno, ya sea en condición pura, con lixiviados o con fibras de agave.

2- En la fase de compresión, el conformado de los polvos se realizó mediante procedimientos mecánicos de prensado uniaxial de simple efecto, el cual consiste en la compactación de una masa de polvos, introducidos en un molde rígido aplicando una presión externa por el pistón superior durante tiempos cortos.

3- En la fase de expulsión: una vez que se ha alcanzado la geometría adecuada por el troquel y la altura prefijada, se extrae lo que constituye la pastilla. El proceso requiere que el empastillado tenga la suficiente resistencia para permitir su manipulación.

Un molde para empastillar de carburo de tungsteno con un diámetro de 1 pulgada y una máquina universal AUTOGRAPH fueron empleados (Figura 60).

Cantidades constantes de cada una de las diferentes mezclas de materia prima se introdujeron en el molde y con la máquina universal se aplicó una presión de 60 KN hasta lograr un espesor de 5 mm en las laminillas. Estas condiciones en el diseño del compuesto fueron establecidas mediante pruebas preliminares, con el propósito de alcanzar espesores que permitan el manejo de las laminillas.



Figura 60. Conformado de composites

Las pastillas fueron sinterizadas a 300 °C con agotamiento atmosférico en el nivel de oxígeno durante el tiempo de operación.

El sinterizado confiere compacidad y resistencia a las pastillas, necesarias para el análisis y caracterización microestructural. Las pastillas que alcanzaron mayor estabilidad estructural son las elaboradas completamente con CE, y las que poseían el menor contenido de ACFs, ambas adicionadas con glicoles y lixiviados. Las probetas con contenidos mayores al 20% de ACFs son pobres en compacidad. La Figura 61 muestra pastillas representativas obtenidas.



Figura 61. Compositos de coco y agave

8. RESULTADOS DE LA FASE EXPERIMENTAL II

Las propiedades microestructurales entre el CE y las ACFs fueron estudiadas en probetas con composición [CE/ACF: (1.0, 0), (0.8, 0.2)] usando glicoles y lixiviados como agentes entrecruzantes.

Primeramente se observaron los distintos grados de adherencia entre el lubricante sólido y la matriz de CE posterior a los tratamientos establecidos. La evaluación del comportamiento micro-estructural reveló que independientemente de las proporciones utilizadas, la microestructura no es alterada por el proceso de conformado; sin embargo, la espectrofotometría de IR permitió visualizar que algunos modos normales de vibración se enfatizaron, posiblemente por una orientación inducida cristalográficamente por otras fases presentes y discutidas con antelación.

8.1. Análisis Termogravimétrico

Las pastillas fueron sometidas a análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido, donde se ha observado que la temperatura de degradación disminuyó desde 260 para la fibra y del endocarpio desde 230 hasta 140 °C para ambas; estos cambios son atribuibles a reacciones de intercambio calorífico entre los dos materiales en conjunto, indicando que en efecto se está conformando una nueva fase y de acuerdo a la estabilidad de los componentes, esto podría ser por el carbono presente, e incluso servir de agente catalizador para potencializar la reactividad del ferrato de potasio, un agente superoxidante. La gráfica de la Figura 62 permite observar cambios significativos en las curvas de degradación, inducidas por reacciones exotérmicas. Es importante considerar que estas muestras cuentan con agentes entrecruzantes que poseen diferentes puntos de ebullición; de alguna manera, la curva permite inferir que la presión de vapor del lixiviado se encuentra en las inmediaciones de los 140° C, influenciado por especies de cadena larga, pirrónicas y bencénicas presentes en su composición.

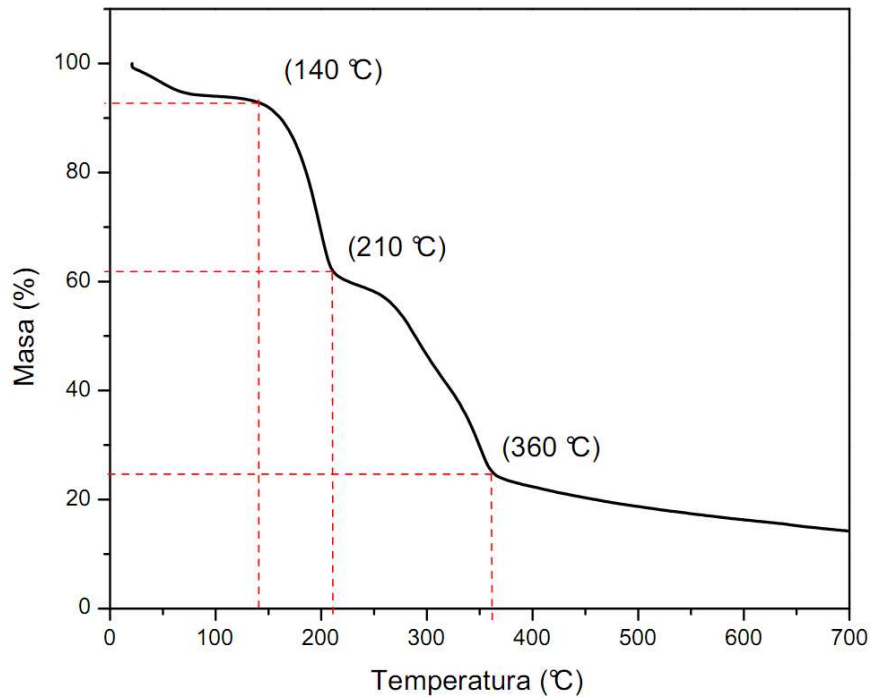


Figura 62. Termograma de la mezcla

Las fibras de agave tienen una capacidad calorífica menor que el CE y esto permitiría que se produjese una tasa de transferencia de calor mayor en el compuesto.

8.2. Análisis superficial por Microscopía óptica

Imágenes de microscopía óptica permitieron comparar si las cualidades del endocarpio de coco en verde y las del compuesto guardaban semejanza entre sí, con la intención de predecir la persistencia de las propiedades de interés inicial.

La superficie del CE antes y después de aplicar los procesos de obtención de compositos son mostrados en la imagen de la Figura 63. Se observa en ambos casos una rugosidad similar, aún cuando de forma aparente no se ha producido una coalescencia completa.

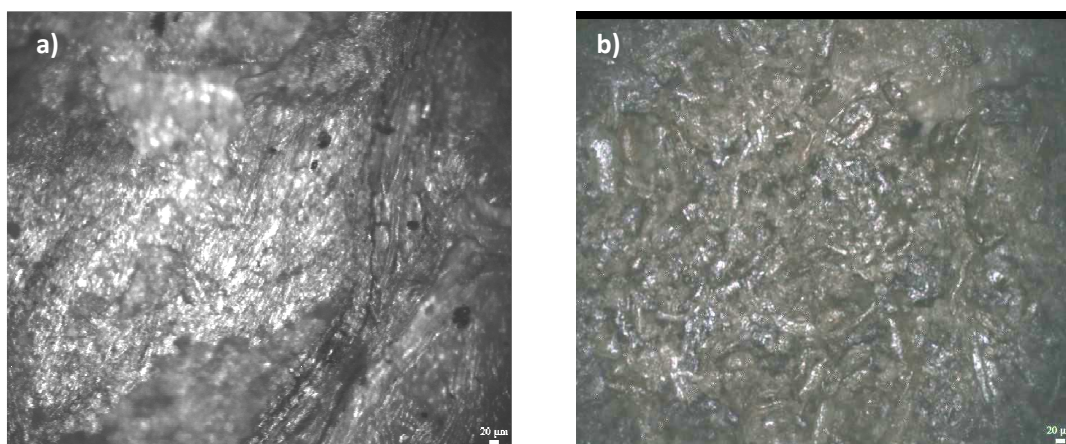


Figura 63. Imágenes tomadas con microscopio óptico de: a) superficie de CE en verde y b) superficie de compuesto

8.3. Análisis microestructural por Espectroscopia Raman

El compuesto elaborado sólo con CE tratado fue analizado utilizando espectroscopia Raman con tres fuentes intercambiables, emisoras de luz monocromática a 532, 636 y 785 nm. El análisis de materiales orgánicos implica preferentemente el uso de láseres de luz roja, pues es el intervalo de longitudes de onda donde se presentan los modos vibracionales de los enlaces de esta clase de moléculas; sin embargo, es útil realizar el análisis con láseres de luz verde y azul con la intención de poder evaluar el nivel de degradación orgánica a través de la luminiscencia presentada.

Los espectros obtenidos con las tres fuentes emisoras de luz láser mostraron amplias bandas de luminiscencia en casi todo el intervalo de barrido, lo cual demuestra la existencia de grupos orgánicos de peso atómico elevado.

Los espectros característicos presentados en la Figura 64 muestran una serie de bandas con números de onda desde 0 hasta 2000 cm^{-1} , todas ellas convolucionadas por la señal de luminiscencia, por lo que muestran picos anchos y de base no bien definida como correspondería al traslape de modos vibracionales de grupos funcionales complejos.

La Tabla 3 relaciona los valores de las principales bandas detectadas en los espectros característicos.

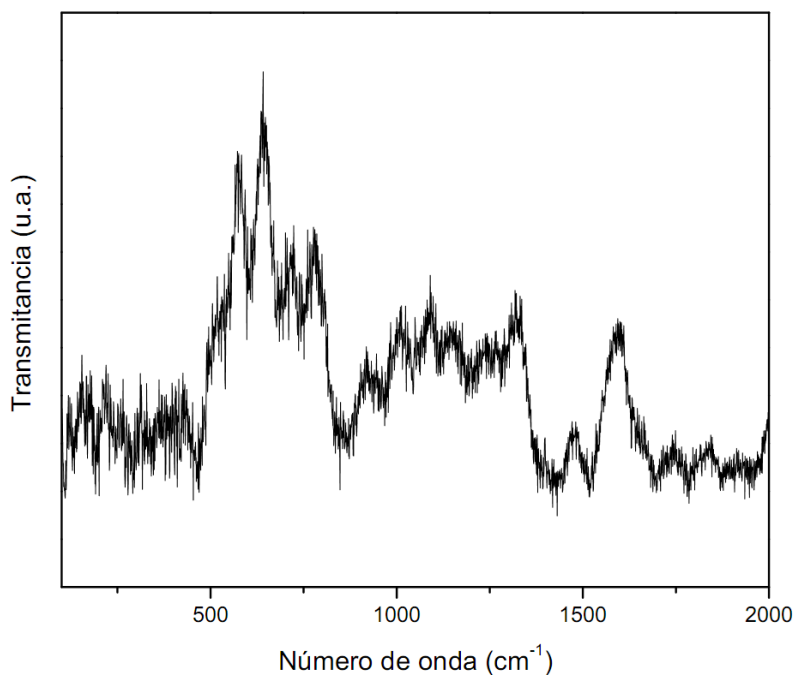


Figura 64. Espectro Raman de compuesto de CE.

Los modos vibracionales que se encuentran entre 500 y 800 cm^{-1} corresponden a las perturbaciones ocasionadas por grupos OH, principalmente de algunos óxidos metálicos presentes, como lo avalan los resultados de DRX presentados en la fase experimental I. Una banda hallada en 1475 cm^{-1} indica la presencia de enlaces C=C propios de olefinas y aromáticos provenientes de la lignina, como la aminopirrolidina, que se encontró en el análisis cromatográfico de los lixiviados obtenidos en el proceso, y que sirvió como agente entrecruzante en el conformado de los compositos; el pico en 1591 cm^{-1} se refiere a grupos carbonilo; en 1740 cm^{-1} se corroboró la existencia de grupos ésteres, propios del CE, al igual que diversos compuestos que contienen grupos carbonilo.

Tabla 3. Modos vibracionales de Raman de composito de CE.

Banda (cm^{-1})	Grupo funcional
1736	Vibración de C=O de ésteres (de ceras y grasas naturales, como la esterificación de los ácidos palmítico y láurico del endocarpio)
1639	Vibración de C=C (de lignina)
1500	Vibración de C=C (de aromáticos de la lignina)
1460-1250	Deformación espacial de radicales $-\text{CH}_2-$ y OH's primarios, secundarios y terciarios. También vibración de C-O de ésteres
1150-1000	Vibración de C-O de éteres
896	Deformación fuera de plano de C-H aromáticos.

En el espectro de la figura anterior se puede observar, haciendo una comparativa con los espectros anteriores (CE en verde y CE atomizado), que hay una reestructuración de enlaces o repolimerización del material, ya que la mayoría de las bandas coinciden con las del CE en verde, sin embargo, estas difieren de las del CE atomizado por el rompimiento de enlaces durante los procesos.

8.4. Análisis microestructural por Difracción de rayos X (XRD)

Diferentes métodos de análisis han revelado la persistencia de compuestos orgánicos de carbono y minerales presentes tanto en CE y ACFs. Si se comparan los difractogramas para un conformado de CE puro y el de un composito, como los mostrados en la Figura 65 (a y b), se puede ver una mejor definición en el composito para los picos asociados a planos cristalográficos correspondientes a C_{70} . Esto significaría que en efecto las ACFs están funcionando como un material que favorece la coalescencia y por lo tanto el aumento del tamaño de grano del CE en el conformado, confirmando la propiedad del carbono como un lubricante sólido. También es posible observar en los difractogramas de esta figura que los minerales

wewelita y ferrato de potasio han mantenido su estructura, al igual que los xilemas, dando una mayor definición y reforzando así a la matriz.

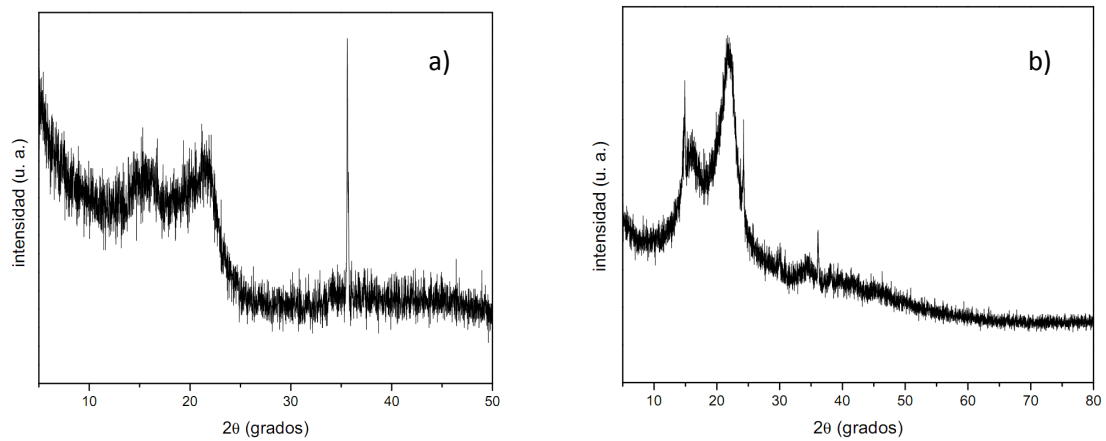


Figura 65. Difractogramas de: a) empastillado de CE y b) composito de CE con ACFs.

8.5. Análisis de los aditivos coalescentes

El papel del agente entrecruzante en materiales compuestos ha sido objeto de numerosos estudios (Rodríguez, 2009), donde la mayoría se han centrado en el análisis entre los agentes polimerizantes y el material de interés; a diferencia de ellos en este trabajo ha sido evaluada la eficiencia de los agentes coalescentes con las partículas pulverizadas del CE, entendiendo como elementos coalescentes, los lixiviados, los glicoles y las ACs. El análisis con espectroscopia Raman, como se muestra en la Figura 66, ha permitido corroborar la interacción entre los grupos funcionales de los agentes coalescentes y las especies moleculares del CE a través de la posición e intensidad de los modos vibracionales correspondientes a grupos alcoholes y carboxilos.

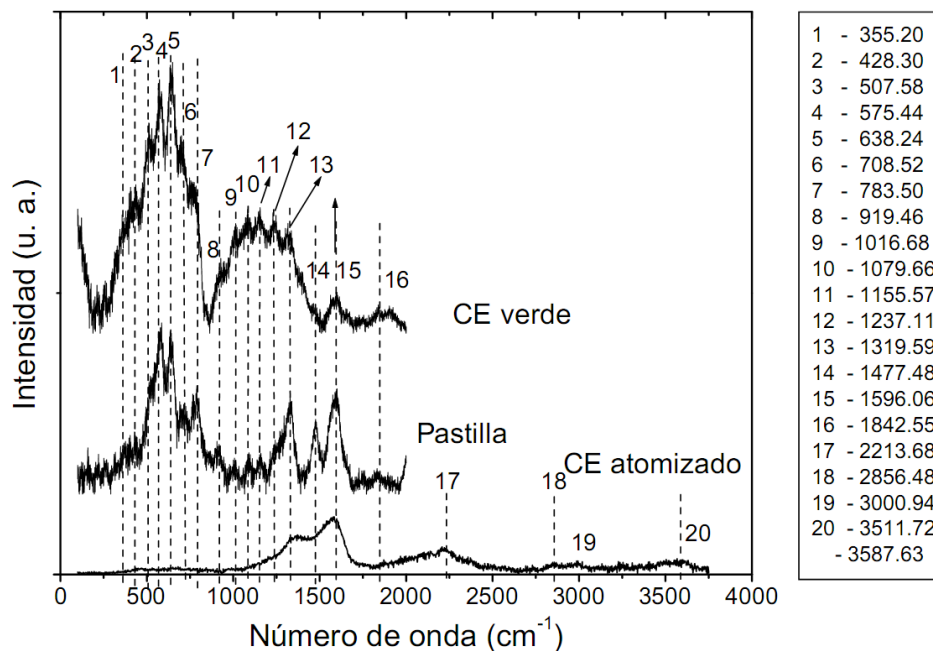


Figura 66. Espectros Raman de CE verde, empastillado y atomizado

La comparación entre el espectro del cascarón, el comprimido y los polvos del CE muestra de manera contundente la distribución estructural para cada presentación del CE. Tanto en el cascarón como en el comprimido hay evidencia de muchas bandas entre 200 y 2000 cm^{-1} . Para el cascarón se pueden diferenciar tres segmentos principales, cada uno convolucionado, ya que en el segmento de 250 a 500 cm^{-1} corresponderían a enlaces entre elementos metálicos y/o no metálicos. A partir del corrimiento 600 y hasta 1500 cm^{-1} se encuentran los modos vibracionales referentes a una hibridación sp^3 del carbono, y puede notarse que en esa región se encuentran las bandas de mayor intensidad y mayor definición de todo el espectro, sin dejar la convolución. En el segmento de 800 a 2000 cm^{-1} se encuentran modos vibracionales correspondientes a dobles enlaces, grupos carboxílicos y en menor proporción ésteres y alcoholes, que en el caso del cascarón son más evidentes, en relación al espectro del comprimido.

El espectro del comprimido presenta bandas menos convolucionadas, lo cual demuestra en comparación con las señales del cascarón una mayor definición

estructural y pueden distinguirse de igual manera que las bandas relacionadas al enlace carbono-carbono también son las más intensas.

Finalmente el ensanchamiento y poca intensidad del espectro del CE atomizado, corresponden a una disgregación propia del material, lo cual es evidente porque en la región de 250 a 1000 cm^{-1} no se observan los modos vibracionales de esos enlaces y tienen mayor presencia las bandas correspondientes a grupos funcionales abiertos.

A partir de este análisis se comprueba la importancia de los ligandos presentes en los aditivos utilizados, y del proceso de conformado, pues el comprimido resulta en un material mejor estructurado que el cascarón de partida, y de esta manera se puede predecir, previo al ensayo mecánico, poseer propiedades de dureza igual o similar al del producto inicial.

Después de elaborar y analizar todas las posibles combinaciones entre el CE y los aditivos se ha podido establecer que existen límites para la concentración de aditivos a fin de conseguir las mejores propiedades de dureza, compactación y resistencia a la abrasión, a la vez de evitar pérdidas en el proceso. Dicho límite está determinado por la capacidad de los aditivos para aglutinar los gránulos de CE, los cuales resultan poco polares. Pruebas de densidad realizadas en sistemas acuosos han demostrado que el CE pulverizado es un material muy poroso, y que una apropiada impregnación de los aditivos es necesaria para poder obtener la coalescencia.

9. CONCLUSIONES

Compositos se obtuvieron a partir de procesos termodinámicos y mecánicos aplicados a endocarpio de coco y fibras de agave.

Endocarpio de coco y fibras de agave pueden ser reconvertidos obteniendo características similares al endocarpio de coco en su estado natural, debido a la reestructuración de enlaces por los aditivos entrecruzantes durante el proceso de sinterizado.

Fibras carbonosas de agave actúan como lubricante sólido en la reconformación del endocarpio de coco.

La adición de glicoles y lixiviados permite trabajar a una temperatura de proceso de 300 °C, la cual es mayor a los valores límites de las temperaturas de degradación de los componentes por separado, induciendo coalescencia de endocarpio de coco y fibras carbonosas de agave.

10. APORTACIONES

El ferrato de potasio (K_2FeO_4), mineral asociado al endocarpio, es un compuesto considerado semiconductor por los dos electrones que el hierro aporta a la conducción, por lo que tiene utilidad en la industria de las baterías de litio como cátodo, así como efectos bactericidas en medicina.

La wewelita ($CaC_2O_4 \cdot H_2O$) hallada en las fibras carbonosas de agave es considerada un material abrasivo con una dureza de 2.333 a 3 en escala Mohs, esto aunado a su estructura monoclinica semejante a microagujas haciendo de este material un recurso idóneo para incrementar el ordenamiento estructural del producto de los compositos.

A diferencia del ferrato de potasio, la wewelita es un producto considerado irritante para las mucosas de los organismos vivos, precisamente por las cualidades por las cuales puede ser utilizada en la conformación para tareas de desgaste a la abrasión principalmente.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Albano, C., y Sánchez, G. (1999). Study of the Mechanical, Thermal, and Thermodegradative Properties of Virgin PP with Recycled and Non-Recycled HDPE. *Polymer Engineering and Science*, 39, 1456 - 1462.

Amigo, V., Salvador, M. D., y Sahuquillo, O. (2008). Aprovechamiento de residuos de fibras naturales como elementos de refuerzo de materiales poliméricos. Quinto Congreso Internacional de Fibras Naturales. 1-12.

Arrondo, R., y Ramón, J. (1991). Patente # 1014846, Suela para calzado deportivo. Registro de la propiedad industrial. España

Askeland, D. R., (1998). *Ciencia e Ingeniería de los Materiales (3ª ed.)*. Missouri, EUA: International Thomson Editores.

Balam, C. R. J., Duarte, A. S., y Canché, E. G. (2006). Obtención y caracterización de materiales compuestos de fibras de la "piña" de henequén y polipropileno. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 5(1), 39-44.

Basan, S., y Güven, O. (1986). A comparison of Various Isothermal Thermogravimetric Methods Applied to the Degradation of PVC. *Thermochimica Acta*, 106, 169-178.

Bessadok, A., Marais, S., Roudesli, S., Lixon, C., y Métayer, M. (2008). Influence of chemical modifications on water-sorption and mechanical properties of Agave fibres. *Composites Part A*, 39, 29-45.

Bledzki, A. K., Mamun, A. A., y Faruk, O. (2007). Abaca fibre reinforced PP composites and comparison with jute and flax fibre PP composites. *Express Polymer Letters*, 1(11), 755-762.

Carrasco, F. (1993). The Evaluation of Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data: Comparison Between Established Methods and the General Analytical Equation. *Thermochimica Acta*, 214, 115-134.

Charsley, E. R., y Warrington, S. B. (1992). *Thermal Analysis, Techniques and Applications*. Royal Society of Chemistry.

Chiang, W. Y., y Hwung, D. S. (1987). Properties of Polycarbonate/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Blends. *Polymer Engineering and Science*, 27, 632 - 639.

Coats, A. W., y Redfern, J. P. (1965). Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. II. *Polymer Letters*, 3, 917 - 920.

Flynn, J. H., y Wall, L. A. (1966). A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data. *Polymer Letters*, 4, 323 - 328.

Gao, X., Chen, D., y Dollimore, D. (1993). The effect of the Reaction Heat on Kinetic Analysis by TG under a Rising Temperature Program. Part 1. *Thermochimia Acta*, 215, 83-95.

Gao, X., Chen, D., y Dollimore, D. (1993). The Effect of the Reaction Heat on Kinetic Analysis by TG under a Rising Temperature Program. Part 2. *Thermochimia Acta*, 215, 96-106.

Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Fiori, C., y Lifshin, E. (1981). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Plenum Press

Herrera, F. P. J., y Valadez, G. A. (2004). Mechanical properties of continuous natural fibre-reinforced polymer composites. *Composites Part A*, 35, 339-345.

Holbery, J., y Houston, D. (2006). Natural-Fiber-Reinforced Polymer Composites in Automotive Applications. *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 58(11), 80-86.

Horowitz, H. H., y Metzger, G. (1963). A New Analysis of Thermogravimetric Traces. *Analytical Chemistry*, 35, 1464 - 1468.

<http://www.sdm.buffalo.edu/scic/sem-eds.html>.

<http://www.vcbio.science.ru.nl/en/fesem/eds/>.

<http://www.science.smith.edu/departments/SEM/Manual99.pdf>.

Idicula, M., Boudenne, A., Umadevi, L., Ibos, L., Candau, Y., y Thomas S. (2006). Thermophysical properties of natural fibre reinforced polyester composites. *Composites Part A*, 66, 2719-2725.

Jergel, M. Notas del Curso Corto "X Ray Scattering, Basic Principles and Applications in the Characterization of Thin Film". SMCSyV-INAOE (2001).

Joshi, S. V., Drzal, L. T., Mohanty, A. K., y Arora, S. (2004). Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?. *Composites Part A*, 35, 371-376.

Kong Y., y Hay, J. N. (2002). The Measurement of Crystallinity of Polymers by DSC. *Polymer*, 43, 3873-3878.

Kolarik, J. y Lednický, F. (1997). Ultimate Properties of Polycarbonate Blends: Effects of Inclusion Plastic Deformation and of Matrix Phase Continuity. *Polymer Engineering and Science*, 37, 128-137.

Kissinger, H. E. (1957). Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry*, 29, 1702 - 1706.

Li, Y., Hu, C., y Yu, Y. (2008). Interfacial studies of sisal fiber reinforced high density polyethylene (HDPE) composites. *Composites Part A*, 39, 570-578.

López, H. I., (Ed). (2008). *Pruebas de resistencia a la tensión en fibras del Agave angustifolia Haw para determinar su comportamiento mecánico*. Oaxaca, Mex.,IPN CIIDIR UNIDAD OAXACA.

Lu X., y Weiss. R. A. (1996). Development of Miscible Blends of Bisphenol A Polycarbonate and Lightly Sulfonated Polystyrene Ionomers from Intrapolymer Repulsive Interactions. *Macromolecules*, 29, 1216-1221.

Marín, M. L., López, J., Vilaplana, J. y Jiménez, A. (1998). Study of the influence of Heating Rate in Degradation Parameters of Common Polymers. *Recent Research Developments in Macromolecules Research*, 3, 159-170.

Mathot, V. (1994). *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*. Ed. Hanser/Gardner.

Maya, J. J., Y Sabu, T. (2008). Review. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate polymers*, 71 (2), 343-364.

Mohan, R. K. M., Mohana, R. K., y Ratna, P. A. V. (2010). Fabrication and testing of natural fibre composites: Vakka, sisal, bamboo and banana. *Materials and Design*, 31(1), 508-513.

Mohanty, A. K., Misra, M., y Drzal, L. T (Eds). (2005). *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*. FL, USA.

Mominul, H., Mahbub, H., Saiful, I., y Ershad, A. (2009). Physico-mechanical properties of chemically palm and coir fiber reinforced polypropylene composites. *Bioresource Technology*. 100, 4903-4906.

Navarro, A. J. F., (Ed). (2005). *Elaboración y evaluación de tableros aglomerados a base de plástico de alta densidad y fibra de estopa de coco*. Colima, Mex., Universidad de Colima.

Randell, D. R. y Neagles, W. Eds. (1990), *Surface Analysis Techniques and Applications*. Royal Society of Chemistry.

SAGARPA, SEDAF, Y COMMAC. (2005). *Plan rector del sistema producto maguey-mezcal*. Oaxaca: COMMC

Scholl, F., y Hummel, D. O. (1984). *Atlas of Polymer and Plastics Analysis*. 1.

Seymour, R., y Carraher, C. (1995). *Introducción a la Química de los Polímeros*. Ed. Reverté.

Ochoa, M. A. (Ed). (2005). *Reciclado de Materiales Compuestos con Fibras de Celulosa*. Madrid, España, Universidad Politécnica de Madrid.

Ohring, M. (1992). *The materials science of thin films*. Academic Press.

Torres, F. G., y Cubillas, M. L. (2005). Study of the interfacial properties of natural fibre reinforced polyethylene. *Polymer Testing*, 24, 694-698.

USERCOM. Monográficos de Análisis Térmico. Mettler - Toledo.

Van Dam, J. E. G., y Bos, H. L. (2004). *Consulta sobre fibras naturales*. http://www.fao.org/es/esc/common/ecg/343/es/esc_4_sp.pdf.

Warner, S. B. (1995). *Fiber science*. Estados Unidos de América. Prentice Hall

Wilkie, C. A. (1999). TGA/FTIR: an Extremely Useful Technique for Studying Polymer Degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 66, 301-306.

Yang, H. S., Wolcott, M. P., Kim, H. S., Kim, S., y Kim, H. J. (2007). Effect of different compatibilizing agents on the mechanical properties of lignocellulosic material filled polyethylene bio-composites. *Composite Structures*, 79, 369-375.

