

“Informe de Adecuación de los recursos fibrosos para incorporación a la matriz polimérica PHA’s; Produccion de materias fibrosas para la accion 5.2”

POCTEFA 2014/2020 (EFA253/16), 2018-2020

Entregable 5.1.1

Informe de preparación de fibras celulósicas para su incorporación a l polímero (Acción 3.1)

Noviembre de 2018

1. Antecedentes y contextualización

El desarrollo de la acción 5 se centra en la producción de bioplásticos con características específicas para ser implantados en el ámbito agrícola. Estos bioplásticos se diseñarán a partir de la incorporación de fibras celulósicas a polímeros que demuestren las capacidades necesarias para el ámbito industrial requerido. En este sentido la familia polimérica escogida para ser reforzada con las fibras celulósicas es la formada por los poly(β -hidroxialcanoatos) cuyo acrónimo más genérico es PHA's.

La filosofía del proyecto Bioplast, desde el punto de vista del uso de recursos fibrosos secundarios procedentes de explotaciones agropecuarias o de gestión forestal, se centra en la utilización de una fuente fibrosa procedente del área de influencia POCTEFA. En esta línea, y utilizando el informe entregable 3.1.1 se ha definido el uso de fibras celulósicas procedentes de la paja de la cebada. Se escoge este tipo de fibra celulósica por diversas razones específicas:

- El cultivo de la cebada es característico y común en el área de influencia del presente proyecto
- El residuo fibroso de este cultivo (paja de cebada) no presenta un contenido original de lignina elevado
- Este residuo es de fácil acceso y económico

1.1. Elección del residuo fibroso del cultivo de la cebada

El ámbito de la fabricación de materiales compuestos reforzados con fibras, está dominado principalmente por la utilización de matrices poliméricas de naturaleza hidrofóbica. En este sentido la utilización de polipropileno, polietileno, poli cloruro de vinilo y otras matrices poliméricas derivados del petróleo domina el mercado de materiales con la finalidad de preparar materiales compuestos reforzados. Esta naturaleza hidrofóbica condiciona su compatibilización con fibras celulósicas, las cuales son de naturaleza hidrofílica. Así las metodologías de limpieza superficial de las fibras celulósicas, así como de adecuación química de esta superficie para compatibilizar con las matrices poliméricas a la hora de obtener materiales con propiedades específicas, son de obligada aplicación para obtener materiales optimizados [1].

En esta línea, la eliminación de extractivos, lignina y sustancias minerales, que acompañan a la celulosa en el refuerzo original, se convierte en una necesidad cuando lo que se busca

es la compatibilización fibra matriz para favorecer la transferencia de esfuerzos. Está demostrado bibliográficamente que la presencia de lignina acompañando a las fibras de celulosa perjudica [2] notablemente su compatibilización con matrices poliméricas como es el poli ácido láctico, el polipropileno, el polietileno, y otras matrices [3] . Este es el caso de la pasta mecánica de muela, la cual tiene el 100% de composición química de la fibra celulósica original. El proceso de obtención de estas fibras es básicamente mecánico sin eliminar ningún componente original del recibo fibroso. Está ampliamente recogido en la bibliografía que el uso de estas fibras tecnológicas (refuerzos minerales) no mejora la resistencia mecánica del polímero si no se adicionan terceros agentes para inducir la compatibilización superficial fibra matriz [4] [5]. También está ampliamente recogido que la limpieza superficial de las fibras, a través de procesos de mercerización u ataque básico de la superficie de la fibra condicional una mejor compatibilización con la matriz [1]. Este hecho obliga a tratar superficialmente las fibras de cebada de este proyecto para obtener un refuerzo celulósico con capacidad de mejorar las propiedades mecánicas una vez incorporado a la matriz política.

Se ha realizado un estudio preliminar reforzando PHB con refuerzos procedentes de pasta mecánica así como de pastas tratada químicamente con el fin de eliminar la lignina. Este proceso se denomina técnicamente como deslignificación.

Con esta argumentación en este proyecto sea pretendido adecua la fibra celulósica procedente de la paja de cebada para su posterior incorporación a la matriz polimérica de PHB con la finalidad de diseñar un material compuesto con propiedades superiores respecto a las originales de la matriz.

2. Objetivo.

El objetivo principal de la investigación asociada a este documento entregable se centra en la elección, preparación y adecuación de las fibras celulósicas con las que se fabricarán los materiales compuestos en la actividad 5.2 de la acción 5.

3. Metodología.

Determinación de los componentes críticos en las fibras.

En la bibliografía está ampliamente recogida la baja compatibilidad entre las fibras celulósicas y las matrices poliméricas más usuales, como son las poleolefinas (polipropileno (PP), polietileno (PE), policloruro de vinilo (PVC) y otras). Esta pobre compatibilidad química se deriva de la diferente afinidad química que presentan estas matrices poliméricas, comparada con la de las fibras celulósicas. En esta línea, las matrices poliméricas más utilizadas del mercado normalmente tienen una baja o muy baja capacidad de interacción con el agua, confiriéndoles una naturaleza muy hidrofóbica. Por el contrario, las fibras celulósicas presentan una gran población de grupos funcionales que incrementa su comportamiento

hidrofílico y consecuentemente su polaridad. Esta diferente naturaleza química provoca una pobre adhesión fibra-matriz lo que deriva en una baja capacidad de transmisión de esfuerzos mecánicos entre ambos componentes del material compuesto.

La ciencia y tecnología de materiales compuestos ya ha dado respuesta y solución a esta baja compatibilidad a través de la adición de terceras especies que tienen la capacidad de interactuar químicamente con la matriz y con la fibra. Este es el caso de los agentes de acoplamiento, en el cual destaca el polipropileno modificado con anhídrido maleico, que se lleva incorporando a la matriz PP para su compatibilización con especies polares [6] [7] [8].

En ausencia de este agente de acoplamiento, la vía de mejora de la compatibilidad fibra matriz se centra en la eliminación de la fibra de todos los componentes que no le aporten capacidades mecánicas y que se encuentran en las capas más superficiales de la fibra. Este es el caso de las hemicelulosas, pectinas, lignina y otros extractivos. Así la eliminación de estos componentes de las fibras han dado lugar a amplias líneas de investigación que condicionan su aplicación para obtener una buena interfase fibra matriz.

En el caso particular de la acción 5 de este proyecto, y enlazándolo con la acción 3, se ha elegido un tipo de fibra que en origen no tenga una alta composición en lignina y que además tenga una amplia producción en las áreas de influencia POCTEFA de este proyecto. Así se ha escogido la fibra procedente de la paja de la cebada como fuente de obtención de material fibroso para el refuerzo de los PHA's experimentados en este proyecto.

Para llegar a esta conclusión se ha realizado un ensayo preliminar para determinar si el contenido en lignina perjudica la compatibilización fibra-matriz.

Preparación de compuestos reforzados con fibras con diferentes composiciones en lignina.

Para determinar si la lignina era un componente indeseable en la composición de las fibras celulósicas, se han fabricado diferentes materiales con fibras celulósicas comerciales con diferentes características composicionales:

- Pasta mecánica de muela (pino). Fibras celulósicas obtenidas a partir de madera, las cuales tienen la misma composición que la madera de la cual proceden. Por tanto son las fibras con mayores contenidos en lignina (GWP).
- Pasta blanqueada de eucaliptus. Pasta obtenida a través de un proceso *kraft* una posterior oxidación/blanqueo para eliminar más profundamente la lignina (BKHF).
- Pasta blanqueada de pino. Pasta obtenida a través de un proceso *kraft* una posterior oxidación/blanqueo para eliminar más profundamente la lignina (BKSP).

Se escogió una composición estándar del 30% en peso de fibra respecto de la matriz polimérica (PHB, Biomer® P209). El material compuesto fue procesado en un mezclador cinético de alta intensidad (Gelimat), el cual permite fundir el material a través de la energía liberada durante el procesado. Esta energía viene de los choques entre las partículas de polímero y fibra a causa de la mezcla en una cámara por el efecto de unas palas mezcladoras accionadas por un motor de 70 kW que gira un rotor hasta velocidades de 3000rpm. El proceso de mezcla se fundamenta en la fusión de polímero e incorporación de la fibra en el seno del material fundido. Un posterior proceso de enfriamiento y descarga da lugar al material que finalmente se tritura para obtener una medida de partícula apta para ser inyectada en una inyectora de plásticos y así conformar el material.

La conformación se realiza vía inyección-moldeo utilizando una inyectora semi-industrial (Arburg), la cual permite obtener especímenes para caracterización bajo esfuerzos a tracción (ISO 527), flexión (ISO 178) e impacto (ISO 179). En el caso particular de este trabajo los ensayos escogidos para determinar la influencia de la lignina han sido tracción e impacto.

Adecuación de las fibras de paja de cebada para su uso como material de refuerzo de PHA's.

Obtención de las fibras con alto contenido en lignina

La primera actuación realizada ha sido la trituración de la paja de cebada, cuyo origen son las comarcas de la provincia de Girona cosechadas durante la campaña 2018. La paja se ha triturado hasta una medida de 5mm de diámetro, la cual es experimentalmente la más adecuada para realizar posteriores procesos de adecuación/reacción. Estas fibras se han etiquetado como FBF (*full barley fibres*). Dado que el proceso de obtención de estas fibras es puramente mecánico, su composición química (contenido en lignina) es equivalente a la de la paja original.

Obtención del refuerzo desfibrado con alto contenido en lignina

La medida de partícula de 5mm puede ser muy elevada para conseguir una óptima incorporación en el seno de la matriz polimérica. Es por ello que se ha llevado a cabo un proceso de desfibrado a través del sometimiento de las fibras, en dispersión acuosa, a un equipo Sprout-Waldron, fundamentado en el paso de la dispersión entre dos discos dentados que giran paralelamente en sentidos opuestos generando altas fuerzas de fricción. Este proceso libera fibras, de composición equivalente a la materia prima, diámetros inferiores, y como contrapartida, longitudes de fibra también más cortas. No obstante, esta disminución de dimensiones ayuda a incrementar la capacidad de incorporar las fibras a la matriz polimérica. Una vez superado el proceso de desfibrado de las fibras se secaron mediante

centrifugación y secado en estufa a 105°C hasta pesada constante. Las fibras resultantes de este proceso se han etiquetado con el acrónimo DFBF (*defibrated barley fibres*).

Obtención del refuerzo deslignificado

Las fibras FBF se sometieron a un proceso de reacción con hidróxido sódico (NaOH, 7% p/p), durante 150 minutos y 100°C de temperatura. La concentración (consistencia) de fibras FBF fue del 10%, o lo que es lo mismo, se aplicó un hidromódulo de valor 10:1. Una vez finalizado el proceso químico las fibras, éstas se lavaron con abundante agua hasta pH neutro y se desfibraron en un molino Sprout-Waldron siguiendo la metodología antes mencionada, finalizando el procesado nuevamente con un secado por centrifugación y secado en estufa a 105°C hasta pesada constante. Las fibras obtenidas según este proceso se han identificado como DBF (*delignified barley fibres*).

Obtención de refuerzo blanqueado (bajo contenido en lignina)

Las fibras DBF se sometieron a un proceso de oxidación mediante la adición secuencial de H₂O₂. Una dispersión de las fibras deslignificadas (3% p/v) se hizo reaccionar con 40 mL de una solución de H₂O₂ (20%), manteniendo el pH a 11, durante 3h a 70°C de temperatura. Finalmente, las fibras se lavaron con abundante agua hasta pH neutro y se secaron por centrifugación y secado en estufa a 105°C hasta pesada constante. Las fibras blanqueadas obtenidas por este proceso se identificaron como BBF (*bleached barley fibres*).

Caracterización de las fibras celulósicas.

Determinación del contenido de cenizas. La determinación del contenido en cenizas se realiza según la Norma TAPPI T211. Una muestra de las fibras secas se introduce en un horno a una temperatura de 525°C±25°C durante un periodo de tiempo de 30 a 60 minutos. La muestra resultante se lleva hasta temperatura ambiente dentro de un desecador para evitar el incremento de contenido en agua. Finalmente el peso de las cenizas se obtiene mediante el uso de una balanza analítica y el valor del contenido en cenizas se obtiene aplicando la ecuación:

$$\text{Ash\%} = \frac{W_f}{W_i} \cdot 100$$

donde W_f es el peso de las cenizas obtenidas tras el proceso térmico y W_i es el peso inicial de la muestra.

Determinación de extractivos. Este estudio se realizó siguiendo el procedimiento recogido en la norma TAPPI 204. El proceso de extracción se realizó con una mezcla tolueno:etanol 2:1 (150 mL) en un equipo Soxhlet, en el cual se trataron un máximo de 5 g de fibra. El sistema de extracción se completa con un sistema condensador utilizando agua como fluido refrigerante. Se ajusta la temperatura a la temperatura de ebullición del disolvente utilizado, la cual permitirá el reflujo de éste. El proceso de extracción se mantendrá por un periodo de tiempo no inferior a 24h.

Finalizado el periodo de extracción los extractivos se concentran mediante la evaporación parcial del disolvente (volumen final 20-25 mL). Las muestras son secadas hasta pesada constante en balanza analítica. Se realiza un blanco del proceso de extracción utilizando únicamente disolvente llevado a evaporación total. El cálculo de los extractivos se realiza según la siguiente ecuación.

$$\text{Ext}\% = \frac{(W_f - W_b)}{W_i} \cdot 100$$

donde W_f es el peso de los extractivos obtenidos después del tratamiento térmico, W_b es el peso del blanco y W_i es el peso de la muestra de celulosa inicial.

Determinación del contenido de lignina. Este estudio se realizó siguiendo las directrices de la norma TAPPI 222. La muestra de fibras celulósicas (fría y sin extractivos, a una temperatura entre 10 y 15°C) se deposita en un vaso de precipitados. Se añaden 40 mL de una disolución de ácido sulfúrico de concentración 72%. La adición del ácido se realiza de forma secuencial mediante pequeñas cantidades mientras se aplica agitación magnética. La mezcla de reacción se enfría hasta una temperatura de 1-2°C y se mantiene esta temperatura durante toda la etapa de dispersión de la fibra en el medio de reacción.

Finalizada la dispersión de las fibras, a baja temperatura, el vaso de precipitados se cubre con un vidrio de reloj y se introduce en un baño termostático a 20°C durante 2 horas. Se agita el vaso frecuentemente durante este tiempo para favorecer una disolución completa.

Posteriormente, la mezcla de reacción se adiciona a un vaso de precipitados más grande donde previamente se habían vertido 300-400 mL de agua destilada. Posteriormente la reacción se diluye con agua destilada hasta un volumen de 1540 mL. Se lleva la reacción hasta ebullición y se mantiene durante 4h., permitiendo la condensación de los vapores mediante la conexión de un condensador refrigerado por agua. El volumen de reacción también se controló mediante la adición de agua caliente.

Transcurrido este tiempo la lignina precipita y se separa del medio mediante filtración. La lignina filtrada se lava con agua llevando su pH a valores neutros. La lignina libre de medio ácido se lava con agua caliente y se seca en un horno a 105°C hasta pesada constante, permitiendo posteriormente su atemperado a temperatura ambiente en un desecador. El cálculo del contenido en lignina se realiza mediante la aplicación de la siguiente ecuación:

$$\text{Lignina\%} = \frac{W_1}{W_i} \cdot 100$$

donde W_1 es el peso de lignina seca obtenida mediante la aplicación del procedimiento antes descrito y W_i es el peso de la muestra fibrosa seca inicial sin extractivos.

Estudio morfológico cualitativo de las fibras celulósicas. Las fibras fueron observadas mediante microscopio óptico.

Estudio morfológico cuantitativo de las fibras celulósicas. El estudio morfológico, es decir, dimensiones de las fibras obtenidas según todos los procesos practicados, se realizó en un equipamiento MORFI. El equipo analiza una dispersión fibras de 1 L de volumen, de concentración 0,025 g/L, analizándose ópticamente 30000 fibras mediante una cámara de alta resolución. El resultado de la medición se trata mediante software de análisis de imagen.

4. Resultados.

Estudio preliminar para determinar la influencia de la lignina. En la figura 1 se recogen los resultados de este estudio, donde se puede observar claramente como la presencia de la lignina perjudica la transferencia de esfuerzos mecánicos de la matriz a la fibra. Estos resultados justifica la necesidad de eliminar el contenido en lignina de la fibra de paja de cebada para inducir una más optimizada compatibilización con la matriz polimérica una vez formulado el material compuesto.

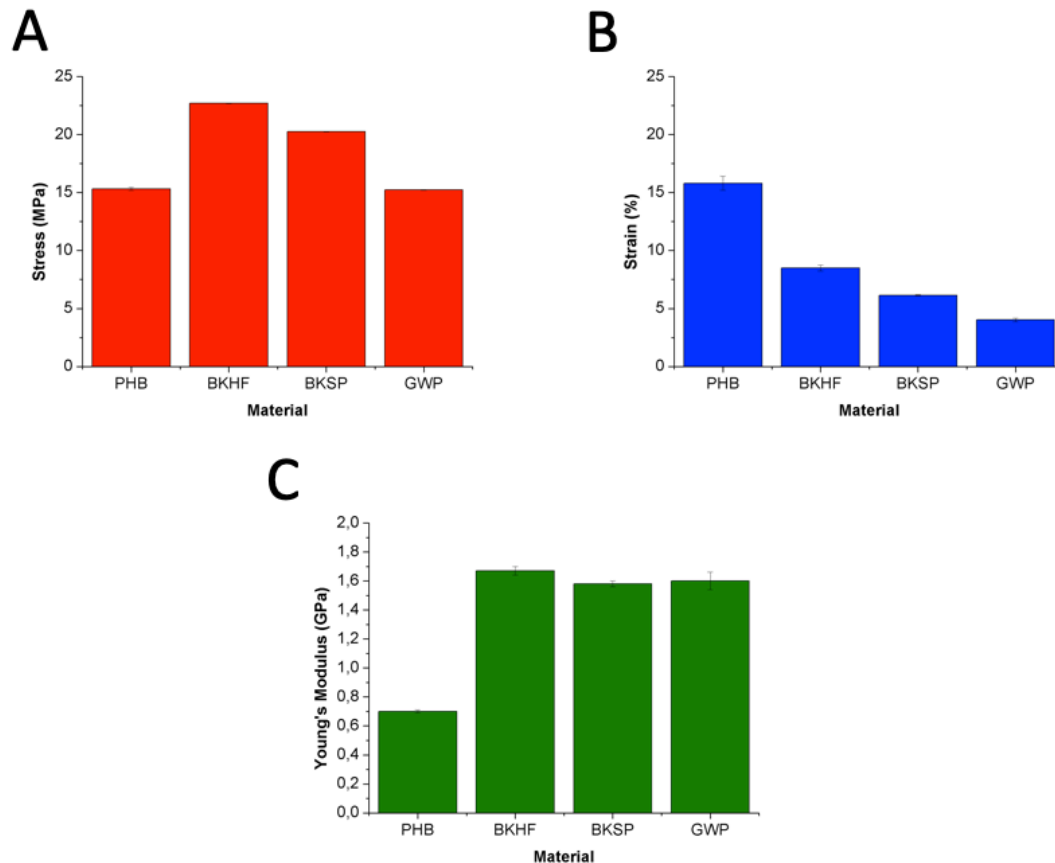


Figura 1. Resultado mecánicos bajo ensayos a tracción del estudio preliminar reforzando el PHB con fibras comerciales. A: módulo de Young; B: Deformación a resistencia máxima; C: Módulo de Young.

El PHB presenta una resistencia mecánica intermedia entre la del polietileno y la del polipropileno, lo cual le permite tener una amplia variedad de aplicabilidad. Su deformabilidad es inferior a la de las poliolefinas y su rigidez es más próxima a la del polietileno que a la del polipropileno. Los datos experimentales se confirman con los obtenidos a través de la ficha del fabricante.

La incorporación de fibras celulósicas provoca efectos positivos dependiendo del tipo de fibra que se incorpore al material compuesto. En primer lugar, se ha incorporado un 30% de fibra, ya que es la composición más frecuentemente utilizada cuando matrices, por ejemplo poliolefinicas, se refuerzan con refuerzos convencionales, como es la fibra de vidrio. Se observa claramente en la figura 1A que la incorporación de fibras con elevados contenidos de lignina, como es el caso de la GWP, la cual conserva en su totalidad toda la lignina presente en el recurso natural (madera), da lugar al mantenimiento de la resistencia mecánica de la matriz o incluso una ligera disminución. Ello es debido a que la interfase fibra-matriz no está optimizada por la presencia de agentes ajenos a la estructura fibrosa de la celulosa, los

cuales impiden la fijación mecánica del polímero, así como la interacción química, en la superficie de la fibra. Por el contrario, las fibras que han sido deslignificadas, como es el caso de BKHF (eucalipto blanqueado) o BKSP (pino blanqueado), dan lugar a incrementos significativos de la resistencia mecánica a tracción. Este efecto se atribuye a una mejor adhesión de la matriz polimérica sobre la fibra celulósica, lo que provoca una mejor transferencia de esfuerzos y consecuentemente mejor resistencia mecánica bajo los esfuerzos a tracción.

La deformación a resistencia máxima sigue un patrón ampliamente reportado en la bibliografía, que sugiere en todos los casos una disminución de la capacidad de deformación. Las fibras celulósicas son un refuerzo, y como tal no son solubles en la matriz. Esta insolubilidad condiciona una pérdida de movilidad de las cadenas macromoleculares del polímero dando lugar a esta disminución de la deformabilidad. Adicionalmente, cabe destacar que la pérdida de deformabilidad es superior en el caso del refuerzo con fibras con elevados contenidos en lignina que en las que tienen menos lignina.

Consecuentemente con el resultado anterior la rigidez del material se incrementa por la presencia del refuerzo. Este incremento de la rigidez, demostrado a través del incremento del módulo de Young, es independiente del tipo de refuerzo adicionado, si éste se encuentra correctamente dispersado en el material, incrementándose de manera similar ya tengan las fibras más o menos contenido en lignina.

Adicionalmente al estudio bajo esfuerzos a tracción también se realizó el correspondiente bajo esfuerzos a impacto, desarrollándose una caracterización de resistencia al impacto según metodología Charpy, con y sin entalla. El resultado de esta caracterización se recoge en la figura 2.

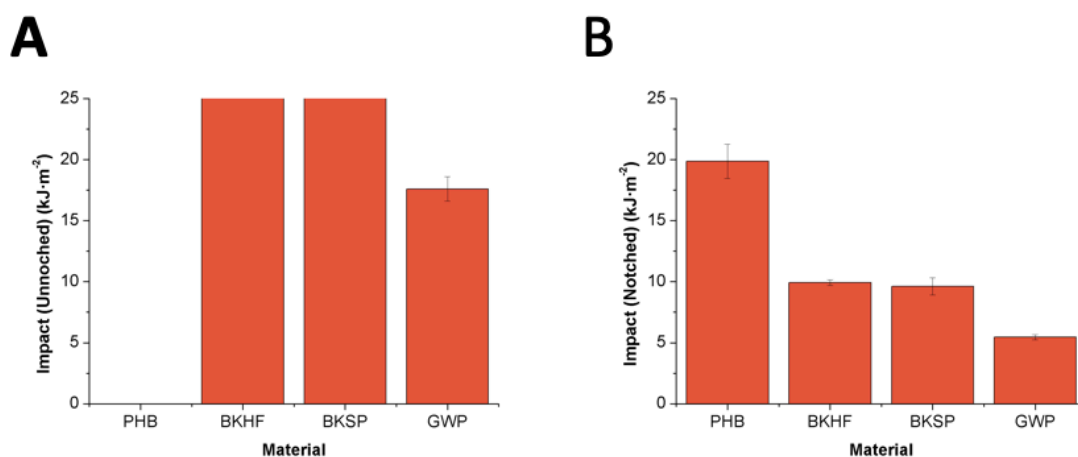


Figura 2. Estudio mecánico bajo esfuerzos a impacto Charpy A: sin entalla; B: con entalla.

El estudio sin entalla, permite visualizar la energía necesaria para iniciar una grieta en la superficie de impacto del material, y posteriormente propagarla. En el caso del estudio con entalla la energía obtenida corresponde a la energía necesaria para propagar la grieta en todo el perfil de la muestra. Cabe destacar que la incorporación de fibras celulósicas conduce a una disminución en la capacidad de absorción de la energía del impacto por parte del material polimérico. Ello es debido a que los materiales compuestos presentan interfaces, a través de las cuales es factible el crecimiento de grietas por impacto. La existencia de interfaces más o menos optimizadas da lugar a diferencias en la capacidad que tiene la grieta de crearse y de propagarse a través del material, observándose que en los materiales reforzados con fibras con inferior contenido en lignina esta propiedad disminuye más lentamente que cuando se incorporan fibras con mayor contenido en este cemento natural. Así, conjuntamente con el estudio mecánico bajo esfuerzos a tracción queda demostrada la necesidad de limitar el contenido en lignina de las fibras para favorecer la obtención de materiales compuestos con propiedades mejoradas.

Adecuación de las fibras para su posterior incorporación al polímero. Una vez demostrada la influencia negativa de la lignina en la fibra celulósica se traslada la necesidad de eliminación a las fibras consideradas en este trabajo: fibras procedentes del residuo del cultivo de la cebada. En esta línea se han obtenidos diferentes recursos fibrosos en función del contenido en lignina obtenido después del proceso. Así se han obtenido fibras sin ningún tipo de modificación en su composición (FBF), fibras sin modificación de la composición, pero con una medida de partícula más próxima a la medida de la fibra (DFBF); fibras con un contenido inferior de lignina, obtenidas mediante procesos de reacción con NaOH (DBF) y fibras con un contenido en lignina inferior, obtenidas mediante procesos de oxidación superficial (BBF).

Un primer hecho observable es el incremento en la capacidad de agregación de la fibras conforme se disminuye su contenido en lignina. La lignina es el cemento natural que mantiene las fibrillas celulósicas compactadas en las fibras de celulosa. Este componente “oculta” la naturaleza hidroxílica de la superficie de la fibra, impidiendo así su agregación a través del establecimiento de enlaces de hidrógeno. La eliminación progresiva de este componente condiciona un mayor grado de agregación del recurso fibroso y consecuentemente una mayor complejidad a la hora de dispersarlo en la matriz. Así se observa que conforme se obtenían fibras más deslignificadas se formaban acumulaciones de estas, las cuales, a priori, requerirán de un mayor esfuerzo a la hora de dispersarlas en la matriz, hecho que condicionará la utilización de medidas mecánicas para su incorporación efectiva cuando se llegue a la fase del proyecto para preparar el material compuesto.

Otro hecho observable deriva del cambio de color de las fibras conforme el material está más purificado. El color cada vez es más claro, y tendente al blanco, el cual correspondería a fibras casi totalmente deslignificadas, como es el caso del algodón. En este trabajo no se llega a dichos niveles de deslignificación tal y como se demostrará a través del estudio del contenido en lignina de las fibras obtenidas.

Caracterización de las fibras obtenidas. La tabla 1 recoge los resultados correspondientes a la composición de las diferentes fibras obtenidas en este trabajo.

Tabla 1. Composición de las fibras celulósicas producidas en este trabajo. Entre corchetes: desviación estándar.

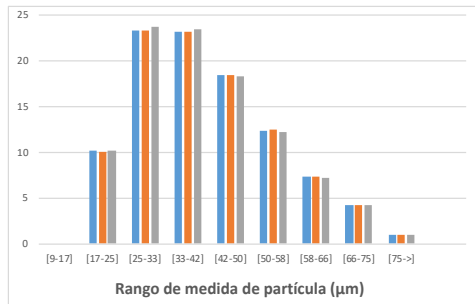
	DFBF	DBF	BBF
Cenizas (%)	6,83 [0,43]	2,66 [0,1]	2,05 [0,7]
Extractivos (%)	2,3	1,74	1,35
Lignina (%)	19,6 [0,2]	15,7 [0,2]	10,5 [3,5]
Holocelulosa (%)	71,3	80,5	86,1
Rendimiento (%)	100	72 [2]	90 [7]

Cada uno de los procesos de purificación de las fibras, o dicho de otra manera, de eliminación de componentes no polisacáridos de éstas, conduce al enriquecimiento en este componente. Así el contenido total en componentes polisacáridos, recogido en el valor del contenido en holocelulosa, se incrementa progresivamente conforme se realiza un proceso de purificación más profundo.

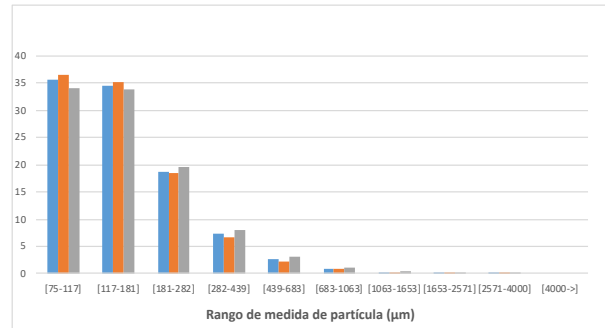
El contenido original en lignina de la paja de cebada es del 19,6%, el cual no es de los más elevados de las fibras que se comercializan para aplicaciones papeleras. Así, la pasta mecánica de muela tiene un contenido alrededor del 30%, hecho que provoca una baja capacidad de refuerzo del material compuesto, tal y como se ha demostrado en el estudio preliminar.

A medida que se van realizando procesos químicos y físicos en las fibras sus dimensiones se van modificando. Ello es debido a que cada proceso conduce a una mayor individualización de las fibras así como reducción de su longitud. En la figura 3 se recogen los resultados del estudio morfológico cuantitativo de las fibras celulósicas.

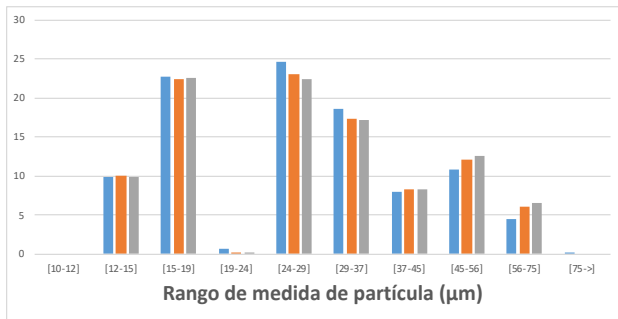
A1



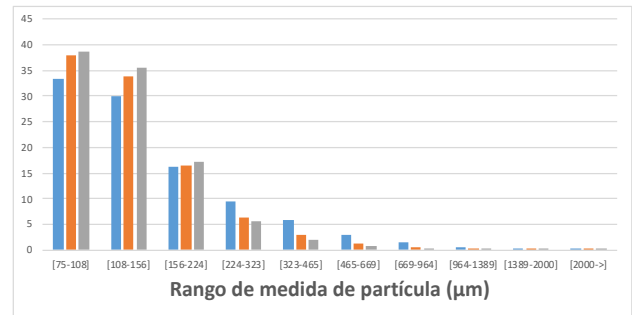
A2



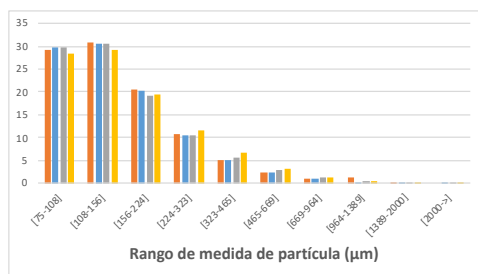
B1



B2



C1



C2

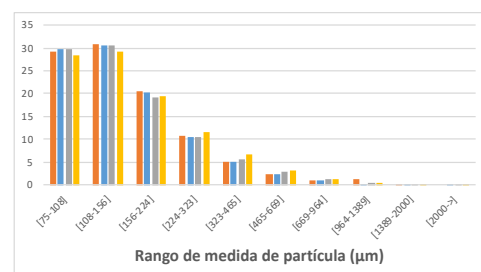


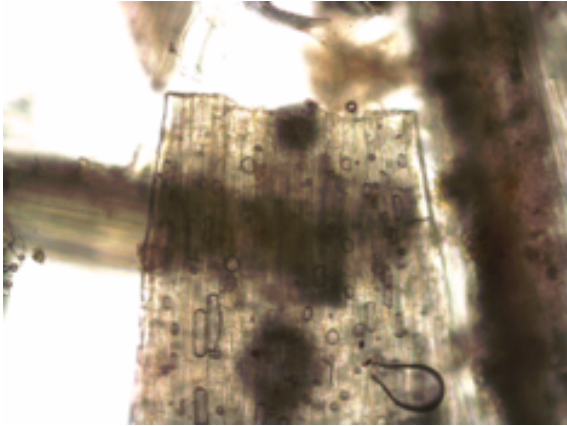
Figura 3. Distribuciones de longitud de fibras medidas con equipo MORFI. A: DFBF; B: DBF; C: BBF. 1: finos; 2: fibras. En cada gráfica, cada color representa una repetición de la medida con otra alícuota de la dispersión original.

La observación más remarcable de la longitud de las fibras (referencia 2 en la figura 3) está centrada en las fibras de mayor longitud. En el caso de la formulación DFBF, fibras de cebada que solo han soportado un proceso mecánico de refino, tiene una fracción de fibras de longitudes superiores al milímetro. En el caso de las fibras DBF y BBF la fracción de fibras de longitud superior al milímetro se ve reducida. En cualquier caso el perfil de distribuciones no se ve significativamente modificado.

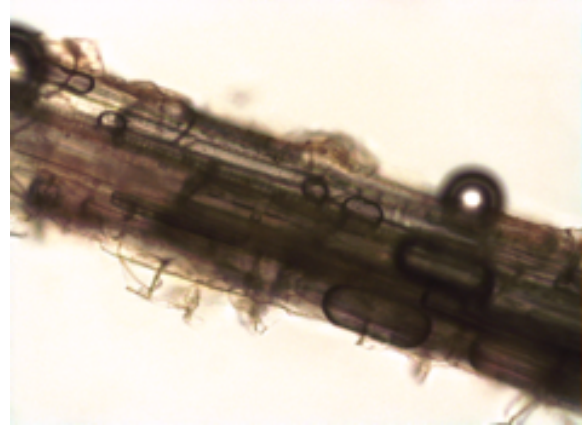
En el caso de las fibras de menor longitud (finos) de cada formulación (referencia 1 en la figura 3) cabe destacar que la proporción de estos finos respecto el contenido de fibras es bastante elevado, siendo superior al 50% en todos los casos, lo que indica que la capacidad de refuerzo de estas fibras probablemente no será excesivamente elevada. Los perfiles de población de estos finos varían en función del tratamiento químico y del procedimiento de aislamiento, que se haya aplicado a la fibra, teniendo valores más bajos la formulación BBF, a causa del proceso oxidativo inducido y del segundo proceso de centrifugación.

Esta disminución en la longitud de fibra también queda reflejada en el estudio morfológico cualitativo, llevado a cabo a través de microscopía óptica. En la figura 4 se recogen las imágenes de cada recurso fibroso producido en este trabajo.

FBF



DFBF



DBF



BBF

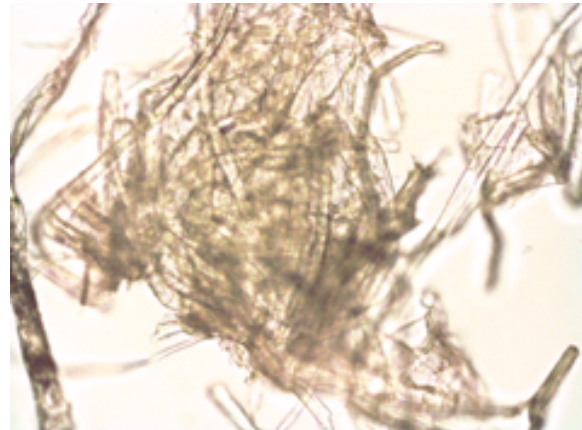


Figura 4. Imágenes de microscopía óptica de las fibras producidas en este trabajo.

Las imágenes, todas ellas realizadas a x20 aumentos, también evidencian la disminución de la longitud y el diámetro de las fibras celulósicas conforme se incrementa el tratamiento químico de las mismas así como el tratamiento físico aplicado. Adicionalmente también se observa que las fibras oxidadas (BBF), a parte de tener un grado de individualización superior a las restantes, también se observa la acumulación de éstas en forma de aglomerados, aceptándose, en principio, que su superficie es más polar y tienen mayor tendencia a interactuar superficialmente entre ellas a través de enlaces de hidrógeno.

5. Conclusiones

- Bibliográficamente, en ausencia de agentes de acoplamiento, la vía natural de mejora de las propiedades mecánicas de materiales compuestos reforzados con fibras celulósicas se fundamenta en la purificación de las fibras, entendido este proceso como eliminación de los componentes no polisacáridos de las fibras.
- La utilización de fibras celulósicas con contenidos en lignina decrecientes favorece la compatibilización interfacial fibra-matriz cuando se utilizan poliésteres alifáticos, como son los PHA's. Estas fibras parcial/totalmente deslignificadas conducen a la obtención de materiales con mayor capacidad de transmisión de esfuerzos de la matriz a la fibra, pudiéndose utilizar los materiales en aplicaciones de mayores solicitaciones técnicas.
- La paja de cebada presenta un contenido original de lignina inferior al 20% p/p. Esta composición es considerablemente inferior a la de la madera (30%). En el estudio preliminar ha quedado demostrado que la presencia de este tipo de composiciones en lignina perjudica el desarrollo mecánico del material compuesto, por lo que esta fibra requiere de la aplicación de un proceso de deslignificación.
- Tanto la deslignificación, mediante un tratamiento termoquímico con NaOH, como la posterior oxidación con H₂O₂ induce la individualización de las fibras celulósicas, hecho que favorece su integración en la matriz polimérica. Este último resultado también tiene una contrapartida, centrada en la exposición de más grupos hidroxilo en la superficie de la fibra, hecho que condiciona una mayor interacción entre las fibras y el consecuente incremento en la capacidad de formación de agregados celulósicos (BBF). La formación de estos agregados obligará a incrementar el esfuerzo en la preparación de los materiales compuestos que se deriven de la incorporación de estas fibras a la matriz de PHB.

6. Referencias

- [1] Bledzki AK, Gassan J. Composites reinforced with cellulose based fibres 1999;24:221–74.
- [2] Granda LA, Espinach FX, Tarrés Q, Méndez JA, Delgado-Aguilar M, Mutjé P. Towards a good interphase between bleached kraft softwood fibers and poly(lactic) acid. *Compos Part B Eng* 2016;99:514-20.
- [3] Vilaseca F, Pe MA, Barbera L, Turon X, Gironès J, Mutje P. Evaluation of the Reinforcing Effect of Ground Wood Pulp in the Preparation of Polypropylene-Based Composites Coupled with Maleic Anhydride Grafted Polypropylene 2007;105:3588-96.
- [4] Mutjé P, Vallejos ME, Gironès J, Vilaseca F, López a., López JP, et al. Effect of maleated polypropylene as coupling agent for polypropylene composites reinforced with hemp strands. *J Appl Polym Sci* 2006;102:833–40.
- [5] Franco-Marquès E, Méndez J, Pèlach MA, Vilaseca F, Bayer J, Mutjé P. Influence of coupling agents in the preparation of polypropylene composites reinforced with recycled fibers. *Chem Eng J* 2011;166:1170–8.
- [6] Kim H-S, Lee B-H, Choi S-W, Kim S, Kim H-J. The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP) on the interfacial adhesion properties of bio-flour-filled polypropylene composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2007;38:1473–82.
- [7] Mohanty S, Nayak SK, Verma SK, Tripathy SS. Effect of MAPP as a Coupling Agent on the Performance of Jute–PP Composites. *J Reinf Plast Compos* 2004;23:625–37.
- [8] Harper D, Wolcott M. Interaction between coupling agent and lubricants in wood–polypropylene composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2004;35:385–94.