

DISMINUCIÓN DEL EMPLEO DE MATERIALES PLÁSTICOS A PARTIR DE LA REVALORIZACIÓN DEL BAGAZO CUBANO

**Adolfo Brown Gómez¹, Lina Matellanes², Amaury Alvarez Delgado¹, Emma Momeñe³,
José R. Txarroalde³, Manuel Serantes¹, Juan A. Leal, Arletys Renté¹**

1) Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA). Vía Blanca 804 y C. Central. San Miguel del Padrón. La Habana, Cuba. Correo electrónico: adolfo.brown@icidca.edu.cu

2) Fundación Gaiker, Parque Tecnológico Edificio 202, 48170 Zamudio. Vizcaya. España.

3) Empresa Cromoduro. Innovación y Tecnología, S.L. Rivera de Zorrozaurre 10-12, 48014 Bilbao. Vizcaya. España.

Recibido: Noviembre 2006; Aceptado: Marzo 2007

RESUMEN

El propósito principal de este trabajo era estudiar la conducta de los compuestos formados por fibras de bagazo cubano y polímeros termoplásticos (polipropileno, PP). Debido al carácter biodegradable de las fibras naturales, sus compuestos pueden ofrecer una nueva variedad de materiales que proporcionan protección al medio ambiente. El tratamiento de fibras mejora la adherencia interfacial y las propiedades mecánicas de los compuestos significativamente. La naturaleza polar de estas, precisa la presencia de agentes para reforzar las afectaciones de adherencia con la matriz plástica. Los tratamientos probados, permitieron evaluar la superficie por microscopía electrónica de barrido (SEM) en el orden analizar las características estructurales del bagazo e identificar el posible daño causado por el procedimiento y los tamaños de fibra. El análisis de los composites formulados incluyó los estudios de estabilidad térmica a partir del empleo de la calorimetría de barrido diferencial (DSC) y el análisis termogravimétrico (TGA). El tratamiento con anhídrido maleico disminuye la estabilidad pero garantiza una mejor adhesión fibra-matriz. El porcentaje de cristalinidad mejora con un 20% de carga o refuerzo y para tamaños de fibra de 1 mm.

Palabras claves: fibra de bagazo, termoplástico, materiales reforzados.

ABSTRACT

The main objective of this paper is to study the behavior of compounds formed by Cuban sugarcane bagasse and thermoplastic polymers (polypropylene, PP). These compounds could offer a new variety of materials providing environmental protection, due to the biodegradable character of their natural fibers. The treatment of fibers improves adherence and mechanical properties. The presence of agents to reinforce adherence with the plastic matrix is determined by the polar nature of the fibers. The proved treatment, allowed the surface evaluation by Scanning Electron Microscopy (SEM) to analyze structural characteristics of bagasse and to identify possible damage produced by procedures and fiber size.

The study of thermal stability using Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA) was carried out to analyze composites. The maleic anhydride treatment reduces stability but increase fiber-matrix adherence. The crystallinity percentage was improved with load or reinforcement of 20% and a fiber size of 1 mm.

Key words: bagasse fiber, thermoplastics, composites.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de compuestos poliméricos se inicio desde 1860 y encontró su mayor auge durante la Segunda Guerra Mundial y en la época de posguerra con el descubrimiento de los poliésteres, las poliamidas y grandes cantidades de caucho sintético. Estos productos sustituyeron a los metales gracias a su gran resistencia mecánica y química, su carácter aislante, liviano y excelente adherencia [1]. En 1953 el químico alemán *Karl Ziegler* desarrolló el polietileno (PE) y en 1954 el italiano *Giulio Natta* lo hizo con el polipropileno (PP), siendo ambos científicos galardonados en 1963 con el Premio Nobel de Química.

El incremento de desechos plásticos pos-consumo se ha convertido hoy en día, en una seria preocupación para la conservación medioambiental, debido fundamentalmente al largo periodo de vida de estos materiales y a lo complejo de su reciclabilidad teniendo en cuenta que en muchas ocasiones traen consigo impurezas y un grado de deterioro avanzado. Por otro lado, la

mayoría de ellos surgieron con el despertar de la industria petroquímica, cuyas existencias se van reduciendo con el agotamiento de las reservas petroleras a nivel mundial, generando su escasez, precios más altos a plazos más cortos en el mercado internacional [2].

Diferentes autores han estudiado las posibles vías que pueden ayudar a disminuir la generación de estos desechos y su agresividad al medio [3,4], utilizando en su lugar, fibras naturales biodegradables y con carácter renovable. Trabajos con fibras de plátano, coco, lino, sisal, cáñamo y bagazo han sido reportados [5-7] con variadas aplicaciones en la industria del mueble, producción de tableros, divisiones para interiores, cubiertas para puertas y paredes, paneles para automóviles entre otras múltiples aplicaciones, e incluso, se comienza la incursión a escala industrial de los nanocompuestos para el desarrollo de nuevos materiales. En México, por ejemplo, se utilizan nanopartículas de arcillas provenientes de cenizas volcánicas y aditivos para reciclar el polietileno, devolviéndole la viscosidad necesaria para su reprocesado.

Estas soluciones, a pesar de no ser definitivas, reducen en una cantidad importante, el empleo de materiales plásticos que se logran sustituir incorporando cargas naturales a la matriz formulada y crea las bases para estudiar el empleo de materiales biodegradables más estables en el tiempo, como una de las vías más seguras para propiciar un entorno amigable.

Cuba, no esta exenta de esta problemática y nuestra actual industria azucarera se encuentra enfrascada en un reordenamiento de sus potencialidades para superar la caída en la productividad del azúcar y los altos precios establecidos por el mercado internacional. Revalorizar el bagazo como fibra natural en matrices termoplásticas puede significar un nuevo giro para las empresas productoras de tableros como MADETEC, PROCUBA y Camilo Cienfuegos, pues en nuestro país, solo se han logrado desarrollar pruebas de productos moldeados de este tipo a escala de Planta Piloto [8]. Alcanzar este desarrollo nos puede introducir en la aplicabilidad de estos productos en una poderosa y renovadora industria como la que sirve de soporte al desarrollo de la automoción.

Nuestro trabajo tiene como objetivo evaluar las potencialidades del bagazo cubano en una matriz termoplástica a base de polipropileno funcionalizado con maleico, granza comercial empleada con estos fines, para satisfacer diferentes demandas en el sector industrial, a partir de las propiedades físico mecánicas reforzadas que se derivan de la compatibilidad fibra-matriz establecida, tomando como criterio parámetros tales como tamaño, forma, carga y dispersión de

las fibras en la matriz polimérica. Esto reducirá el uso excesivo de materiales plásticos tan difíciles de reciclar en el sector industrial, incorporando un porcentaje de fibra natural en su lugar. Los resultados serán evaluados tomando como base los criterios de densidad para los materiales reforzados formulados, estudios de microscopía electrónica de barrido para analizar la compatibilidad del material compuesto y el análisis térmico diferencial de barrido y la termogravimetría para comparar los porcentajes de cristalinidad y el comportamiento degradativo del material reforzado (“*composite*”) formulado, tomando como experiencia anterior, lo difícil que es predecir estos resultados, si se analizan los componentes por separados.

PARTE EXPERIMENTAL

El polietileno (PE) y el polipropileno (PP) son polímeros de las olefinas etileno y propileno. El grado de polimerización y el ordenamiento de las cadenas laterales entre uno y otro varía, siendo esto una causa determinante en su comportamiento posterior, abarcando desde productos blandos y flexibles hasta cristalinos, rígidos y duros. En nuestro trabajo empleamos polipropileno modificado para el desarrollo de un producto de alto valor a partir de una matriz reciclable y un residuo renovable (la fibra de bagazo de la caña de azúcar).

- Polipropileno (PP), Novolen® de Basell.
- Agente de acoplamiento: Fusabond P MD353D de DuPont: granza de PP injertado con maleico.
- Al polipropileno modificado con maleico utilizado para formular el material reforzado le llamaremos PPM.
- Bagazo cubano presecado en pacas procedente de la Unión de Empresa Básica de Tableros y Muebles “Camilo Cienfuegos”.
- Se prepara una placa de cada una de las mezclas utilizando rodillos de mezcla y prensa de platos calientes/fríos. Con los rodillos a 180°C se funde la granza de PPM y se le va incorporando la fibra hasta alcanzar una buena homogeneidad. El fundido se pasa a la prensa en unos moldes en forma de placa de 200x300x4 mm. Para el cálculo de la densidad de los materiales reforzados (“*composites*”) se extraen tres probetas de 15x15 mm aproximadamente. Se pesan las muestras (P_1), se vuelven a pesar dentro de un disolvente con densidad conocida (P_2 y $d < 1$). La densidad de la mezcla (D) se ha calculado a partir de la expresión:

$$D = \frac{P_1 d}{P_1 - P_2}$$

En nuestro caso utilizamos como disolvente el alcohol isopropílico cuya densidad es 0,78 g/cm³.

- Se utilizaron para el estudio tres cargas fibra-matriz (20, 40 y 60% de bagazo + PPM). Estos ensayos fueron probados para tres tamaños de fibra: grueso, fino y molido. grueso (30 mm), fino (10 mm) y molido (1 mm) de longitud media.

- La adhesión fibra-matriz fue medida por microscopía electrónica de barrido en condiciones de bajo vacío (10-30 Pa) en un microscopio JEOL-JSM 5600LV.

- El estudio termoanalítico se desarrolló en un calorímetro de barrido diferencial (*Mettler Toledo*) para las determinaciones de punto de fusión y porcentaje de cristalinidad. Se programaron en régimen dinámico velocidades de calentamiento de 10 grados/min, desde temperatura ambiente hasta 200°C. A partir de las medidas de pérdida de masa obtenidas por análisis termogravimétrico se estudió la estabilidad térmica del sistema formulado con polipropileno y con PPM para la mejor relación carga/tamaño de fibra seleccionada, en un intervalo de temperatura desde 35 hasta 650°C con una velocidad de calentamiento de 20 grados/min.

Después de un primer tratamiento de separación de la fibra útil del resto de los componentes de la caña de azúcar, las partículas obtenidas se trataron en autoclave a 170°C por espacio de una hora suavizando así el tratamiento posterior de molienda. En un refinador de discos de alimentación manual fueron tratadas las partículas hasta obtener una determinada drenabilidad medida en grados *Shopper Riegel* (°SR). Estas fibras se drenan en una centrífuga hasta un 30% de humedad, secándose posteriormente en una estufa hasta alcanzar un 7-10% de humedad. Se realizan las distintas formulaciones en un reómetro (con tratamiento y sin tratamiento) para estudiar la adhesión fibra-matriz por microscopía electrónica de barrido.

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

El carácter liviano que exhiben algunas de las fibras naturales más empleadas como refuerzos o cargas tiene una gran relación con los valores de densidad calculados para las

mismas antes y después de lograr los materiales compuestos. De ahí, que esto sea otra ventaja a tener en cuenta, cuando se decide ponerlas a competir entre ellas o con fibras sintéticas como las de vidrio teniendo en cuenta que en ellas radican la mayor parte de las aportaciones mecánicas a la pieza formulada [9] (véase la Tabla 1).

Tabla 1. Relación de densidades para cada fibra según el estudio realizado por varios autores.

Fibra Natural	d (g/cm ³)	Referencia
Vidrio	2,6	16
Cañamo	1,5	4
Sisal	1,37	13
Plátano	0,9	15
Bagazo	1,5	11

En nuestro caso, la verdadera densidad del bagazo fue calculada utilizando un método picnométrico penetrado con agua para bagazo desmedulado con un contenido de médula entre 9 y 11%. Esta fibra como bien se conoce, esta compuesta fundamentalmente por celulosa, lignina y pentosanos [10,11], composición esta, que no se afecta de manera significativa con la variedad de caña. Los resultados aportados por los ensayos de densidad para cada material reforzado formulado se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Ensayos de densidad en función de la carga y el tamaño de fibra.

Longitud media mm	PPM + 20% fibra	PPM + 40% fibra	PPM + 60% fibra
Fibra gruesa (30,0)	0,950	1,03	1,09
Fibra fina (10,0)	0,958	1,01	1,08
Fibra molida (1,0)	0,975	1,07	1,17

Densidad del PP solo: 0,91 g/cm³; Densidad del Fusabond: 0,9 g/cm³; Densidad (g/cm³)

Como puede apreciarse, para todas las variantes estudiadas, el valor de la densidad de los materiales reforzados esta por debajo del valor reportado para la fibra sintética de vidrio e incluso para fibras naturales como el cañamo, sisal y bagazo. Esta reducción ofrece ventajas invaluable en los costos, a partir de la reducción del peso y facilidades de fabricación,

mejorando la reciclabilidad de los componentes como mejor opción para piezas no estructurales de bajo peso.

La densidad medida para el caso del material reforzado con fibra molida de bagazo, es mayor, si se compara con la fibra gruesa y fina, lo que indica una mejor compactación fibra-matriz. Si aumentamos el tamaño de la fibra el proceso de impregnación se puede afectar debido a la falta de homogeneidad en el mezclado lo que conlleva irreversiblemente a disminuir la densidad. Efecto contrario producirá un aumento en la carga de fibra, donde los valores de densidad aumentarán en función del porcentaje de fibra adicionado, esto puede estar relacionado con el hecho, de que el bagazo tiene una densidad ligeramente mayor que la del polipropileno y la granza utilizada para su modificación. Un aumento ilimitado en los valores de la densidad presenta la desventaja de que se favorezca la dilatación en los materiales reforzados pero para las formulaciones estudiadas estos valores no son alarmantes. Este resultado nos llevó a estudiar, para un 20% de carga, la compatibilidad de ambos componentes.

Es importante conocer que las fibras naturales no son compatibles químicamente con las poliolefinas, de ahí, que haya que estudiar una vía que garantice mejorar esa compatibilidad y mantener o potenciar propiedades. Fibras celulósicas hidrófilas y un polímero hidrófobo pueden mejorar su compatibilidad modificando el polímero o la superficie de la fibra mediante compatibilizantes o modificadores [11]. Utilizando técnicas reológicas se ha podido estudiar el efecto del tamaño de las fibras en las distintas formulaciones y la viscosidad, aportando los resultados obtenidos, criterios sobre la procesabilidad de las mismas.

Los resultados alcanzados a partir del empleo de la microscopía electrónica de barrido nos permiten establecer conclusiones acerca del mejor método para el tratamiento de la fibra. Para este análisis seleccionamos la matriz formulada con 20% de fibra de bagazo, tratada y sin tratar, ya que el mejoramiento de las propiedades físico mecánicas suele estar gobernado por el tipo de fibra, su esbeltez, la interfase fibra-matriz y las propiedades de la matriz, observando los cambios que se generan en la calidad final del mezclado (véanse las Figuras 1, 2 y 3).

Los tratamientos modifican la composición química de la fibra mejorando su incorporación a la matriz [12].



Figura 1. Componentes sin ningún tratamiento (fibra + polipropileno).

La presencia de fibras limpias y texturas de fibra en la matriz son clara evidencia de la mala compatibilidad.

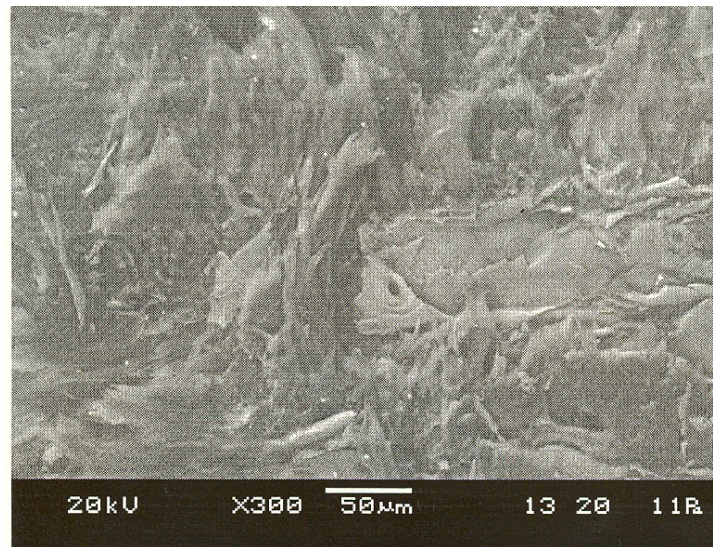


Figura 2. Fibra tratada con una disolución al 5% de NaOH + polipropileno.

La matriz se presenta mucho mas desgarrada producto de una hidrólisis alcalina. Mejora la dispersión pero no ayuda a la adhesión. Esto puede ser consecuencia de una mayor superficie fibra-matriz a partir del tratamiento de la fibra con hidróxido sódico.

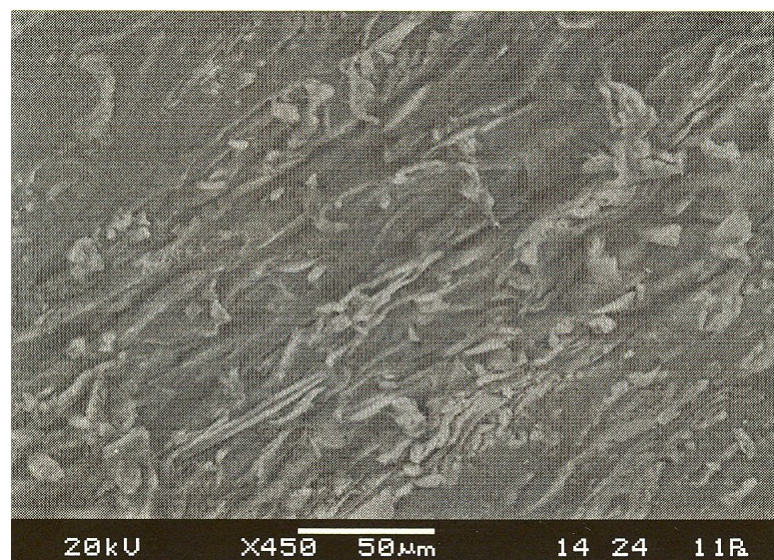


Figura 3. Fibra + 5% polipropileno injertado con anhídrido maleico (PPM).

Aumenta considerablemente la compatibilidad fibra-matriz. Esto mejorará la procesabilidad de los materiales moldeados y la calidad del material reforzado formulado.

Las propiedades mecánicas de un material compuesto pueden modificarse a partir de los cambios en su cristalización. Este parámetro fue determinado por DSC teniendo en cuenta la carga y el tamaño de fibra.

Tabla 3. Porcentaje de cristalinidad.

(%C)	20% fibra + PPM	40%fibra+ PPM	60%fibra + PPM
Fibra gruesa	33	-	-
Fibra fina	37	-	-
Fibra molida	39	36	26

En la Tabla 3, se relacionan los resultados alcanzados para los análisis del porcentaje de cristalinidad en función del tamaño y la carga de fibra. Conviene destacar que los polímeros útiles como fibras serán aquellos con un alto grado de cristalinidad y fuerte interacción entre las cadenas adyacentes, incrementando esta orientación la fuerza tensil.

El porcentaje de C calculado para la matriz de PP es de 39%. Cuando la temperatura de cristalización se acerca a la temperatura de fusión, el sistema tarda más en cristalizar. En nuestro caso, la fibra molida con 20% de carga exhibe mejores valores de cristalinidad para el material reforzado formulado, sin alterar la propia cristalinidad de la matriz polimérica (39%) cuando se emplea fibra molida (1 mm). Este resultado nos lleva a dirigir nuestro estudio hacia los materiales reforzados formulados con un 20% de carga de fibra, pues una adición mayor, reduce paulatinamente las zonas cristalinas de los materiales reforzados formulados. Estudiar la cristalinidad puede aportar información valiosa acerca de los ensayos de *creep* $J(t)$ [aumento de la deformación de un material sometido a un esfuerzo constante a través del tiempo, medido a una temperatura constante, donde ϵ es la deformación en el tiempo y σ es la tensión constante aplicada, quedando $J(t) = - \epsilon/\sigma$], los cuales son indicativos de la estabilidad dimensional de un material (13). Los resultados alcanzados por calorimetría diferencial de barrido se muestran en la Figura 4.

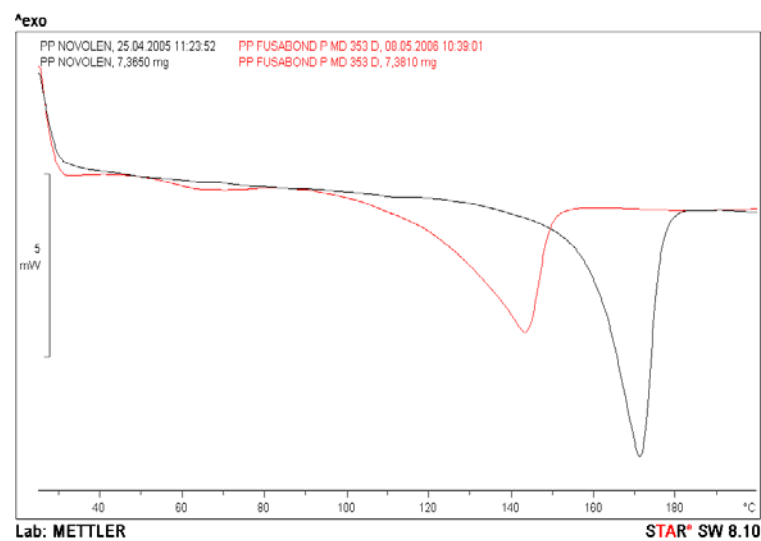


Figura 4. DSC del material reforzado formulado con 20% de carga, PP y PPM.

El procesamiento de las muestras por inyección se realizó a 180°C, siendo esta la temperatura mínima utilizable para procesar el polipropileno. Se presenta una transición endotérmica para el material reforzado formulado con polipropileno y fibra molida que abarca un intervalo de fusión (T_m) entre 165 y 170°C, completándose el fundido hacia los 180°C. Con PPM y fibra molida se

registra un intervalo de fusión entre 137 y 142°C, proceso este que se completa hacia los 150°C. Este comportamiento tiene que ver con la presencia de anhídrido maleico en la matriz polimérica. El solo hecho de involucrarse, disminuye la T_m del PP y por lo tanto, la del material reforzado formulado con este. La oxidación del maleico en el material reforzado que utiliza PPM produce radicales libres que descomponen la matriz a una temperatura inferior que la registrada para el PP sin modificar, sin embargo, a pesar de estos inconvenientes su función como agente de acoplamiento es vital, ya que la presencia de grupos -OH debido fundamentalmente al contenido de celulosa en las fibras, impide una buena compatibilidad fibra-matriz, siendo el maleico, el encargado de aumentar el carácter hidrófilo del material reforzado modificado para propiciar un mejor mezclado.

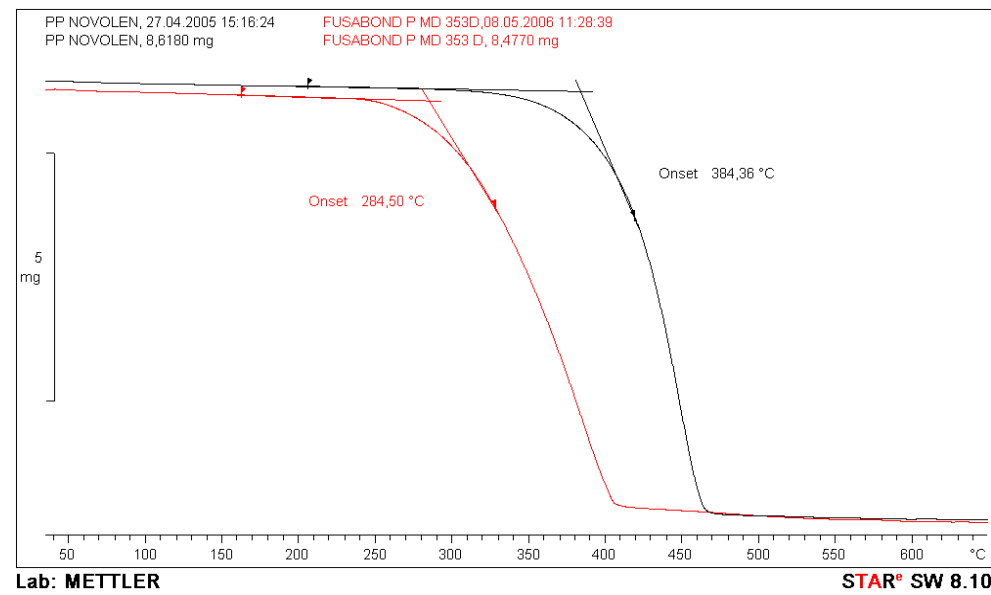


Figura 5. Materiales reforzados formulados con 20% de fibra, polipropileno y PPM.

La termogravimetría nos permite conocer la estabilidad y el comportamiento de los distintos componentes o de sus productos de reacción, en caso de ser afectados por la reactividad de sus aditivos. La Figura 5 demuestra una mayor resistencia a la degradación térmica y oxidativa (ONSET) cuando se utiliza polipropileno sólo en la formulación, la cual se inicia aproximadamente hacia los 290°C con una temperatura ONSET de 384,4°C mientras que con PPM este proceso comienza hacia los 230°C y se registra una ONSET de 284,5°C, ambos efectos, con una pérdida de masa asociada alrededor de 9% con respecto al valor inicial.

Este resultado corrobora la degradación térmica y oxidativa por la formación de radicales libres que introduce la presencia del maleico en el material reforzado formulado [14], registrándose dicho proceso degradativo a temperaturas inferiores que cuando utilizamos polipropileno sin funcionalizar.

CONCLUSIONES

Los materiales reforzados formulados con fibras naturales representan una vía para reducir el empleo de materiales plásticos difíciles de reciclar, sustituyendo además fibras sintéticas como las de vidrio, que constituyen una seria amenaza ecológica.

El tratamiento con anhídrido maleico, a pesar de generar una menor estabilidad térmica y oxidativa producto de la formación de radicales libres, garantiza una mejor compatibilidad fibra-matriz para el material reforzado formulado.

Un 20% de fibra molida incorporada al material reforzado resulta el mejor valor para el porcentaje de cristalinidad y un aumento en la carga, dificulta la cristalización del material reforzado formulado.

El material formulado a partir del PPM y fibra de bagazo molida (1 mm) demostró una marcada estabilidad térmica y oxidativa hasta 250°C. Este comportamiento le confiere posibilidades industriales en su empleo como material termoplástico.

Agradecimientos. Al Programa CYTED por la aprobación de un proyecto IBEROEKA que brindó esta posibilidad de colaboración. Al Dr. José L. Ercoreca por apoyar nuestras investigaciones y a la Empresa Cromoduro Plásticos S.A por incorporar bagazo cubano a la formulación de nuevas producciones de materiales reforzados termoplásticos revalorizando su explotación.

BIBLIOGRAFÍA

1. Bledski A, Reihmane S, Gassan J, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 1329 (1996)
2. L. Torre, A. Maffezzoli y J. Kenny, *Thermochimica Acta*, **227**, 83 (1993)
3. Cantero G, Arbelaiz A, Llano-Ponte R, Mondragón I, *Comp. Sci. Techn.* "Effects of fibre treatment on wettability and mechanical behaviour of flax/polypropylene composites", **63(9)**, 1247 (2003)

4. Joseph PV, Joseph K, Thomas S “*Proceedings of the third International Symposium on Natural Polymers and Composites*”. Sao Pablo, Brasil, p. 333-343 (2000)
5. Stael GC, Tavares MIB, D’Almeida JRM “Impact behavior of sugarcane bagasse waste-EVA composites”, *Polymer Testing*, **20**, 869(2001)
6. Fung KL, Xing XS, Li RKY, Tjonga SC, Mai YW, *Comp. Sci Techn.*, “An investigation on the processing of sisal reinforced polypropylene composites”, **63(9)**, 1255 (2003)
7. Gañan P, Mondragón I, “Surface modification of fique fibers. Effect on their physico. Mechanical properties”, *Polym. Comp.*, **23(3)**, 383(2002)
8. Gálvez LO, Cabello A, Barbanaste R, Carvajal O, Serantes M “*Handbook of Sugar Cane Derivatives*”. C. Habana, Cuba. 3ª edición. p. 121-143, MINAZ (2000). Editorial ICIDCA
9. Swamy RN “*Natural Fibers Reinforced Cement and Concrete*”. Blackie & Son Ltd. Publisher. Londres, 1988
10. Suárez R, Lois C, Banbanaste R, Carvajal O “*El almacenamiento de bagazo para la industria de derivados*”. Ciudad Habana, Cuba (1982), Editorial Científico Técnica.
11. Gálvez LO, Cabello A, Barbanaste R, Carvajal O, Serantes M “*Handbook of Sugar Cane Derivatives*”. 3ª Edición, Capítulo 2.2, p. 29-40, MINAZ (2000). Editorial ICIDCA.
12. Gassan Ch, Bledzki A, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 623(1999)
13. Cyrus PV. Tesis Doctoral en Ciencias de Materiales “*Relación estructura, propiedades y procesamiento del material compuesto biodegradable obtenido a partir de Policaprolactona/almidón y fibra sisal*”. Registro No. ISSN 1668-4788. Asociación Argentina de Materiales, junio (2001)
14. van de Weyenberg I, Ivens J, De Coster A, Kino B, Baetens E “*Influence of processing and chemical treatment of flax fibers on their composites*”. *Comp. Sci. Techn.*, **63(9)**, 1241 (2003)
15. Gutiérrez I, Zuluaga R, Cruz J, Gañan P “*Influence of steam treatment on the structure and physical-mechanical behavior of plantain fibers*”. *Inf. Tecnológica*, **16**, No.2, La Serena pag. 15-21 (2005), ISSN 0718-0764.
16. www.itp-depuracion.com/documentacion/articulos.php?accion=leer&=35 INTERTRAMP S.L.