

CARACTERIZACIÓN FÍSICO-MECÁNICA DE UN ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO (TPS) DE YUCA Y ANÁLISIS INTERFACIAL CON FIBRAS DE FIQUE

PHYSICO-MECHANICAL CHARACTERIZATION OF THERMOPLASTIC CASSAVA STARCH (TPS) AND INTERFACIAL ANALYSIS WITH FIQUE FIBERS

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-MECÂNICO DE UM AMIDO TERMOPLÁSTICO (TPS) DE MANDIOCA E ANÁLISE INTERFACIAL DE FIBRAS DE FIQUE

JOSE H. MINA H.¹

RESUMEN

*Con el fin de estimar la factibilidad de reforzar una matriz de almidón termoplástico (TPS) con fibras de Fique, se efectuaron pruebas de micro-mecánica mediante la técnica de zafado de una fibra (pull-out). El TPS se obtuvo a partir de la plastificación, con glicerol, de un almidón nativo de yuca (*manihot sculenta* Crantz), empleando un proceso de extrusión. Para estimar la resistencia cortante interfacial (RCI) se utilizaron tanto fibras de Fique nativas como modificadas superficialmente, a partir de un tratamiento alcalino. Para la preparación de los especímenes de ensayo el TPS fue pelletizado, molido y posteriormente conformado en forma de placas siguiendo un proceso de moldeo por compresión; el material fue acondicionado a 25°C y 54% de humedad relativa, antes de su caracterización físico-química y mecánica. Se encontró que el TPS presentó una absorción de humedad en el equilibrio del orden del 10.5% y resistencia máxima, módulo de elasticidad y deformación a tensión de 1.5 MPa, 42.5 MPa y 26%, respectivamente. Por otro lado, se llegó a que la resistencia cortante interfacial (RCI) entre el TPS y las fibras aumentó con el tratamiento superficial del Fique, debiéndose esto al aumento de rugosidad alcanzado con la alcalinización.*

Recibido para evaluación: 07/05/2012. **Aprobado para publicación:** 18/06/2012

¹ Ingeniero de Materiales, MSc, PhD. Profesor Asistente. Facultad de Ingeniería. Universidad del Valle.

Correspondencia: jose.mina@correounivalle.edu.co

ABSTRACT

In order to assess the feasibility of reinforcing a thermoplastic starch (TPS) matrix with fique fibers, were tested using micro-mechanical technique of pull-out. TPS was obtained from plasticization, with glycerol, of native cassava starch (manihot sculenta Crantz) using an extrusion process. To estimate the interfacial shear strength (ISS) were used both native and modified surface Fique fibers, from an alkaline treatment. For the preparation of test specimens TPS was pelletized, milled and then molding in the form of plates as a process of compression molding, the material was conditioned at 25°C and 54% of relative humidity, prior to physical-chemical and mechanical. It was found that the TPS presented a moisture absorption at equilibrium of about 10.5% and maximum strength, elastic modulus and tensile strain of 1.5 MPa, 42.5 MPa and 26% respectively. Furthermore, it was the interfacial shear strength (ISS) between TPS and the fibers increased with surface treatment Fique, which was also due to increased roughness achieved with the alkalization.

RESUMO

A fim de estimar-se a viabilidade de reforçar a matriz de amido termoplástico (TPS) com fibras de Fique, foram testados usando técnica de micro-mecânico (pull-out). TPS foi obtido a partir de plastificação, com o glicerol, um amido nativo de mandioca (manihot sculenta Crantz) utilizando um processo de extrusão. Para estimar a resistência ao cisalhamento interfacial (RCI) foram utilizadas fibras nativas e fique superfície modificada, a partir de um tratamento alcalino. Para a preparação das amostras de teste TPS foi peletizado, moído e, em seguida, moldagem sob a forma de placas como um processo de moldagem por compressão, o material foi condicionado a 25°C e 54% umidade relativa HR, antes de físico-química e mecânica. Verificou-se que os TPS apresentou uma absorção de humidade em equilíbrio de cerca de 10.5% e de resistência máxima, o módulo de elasticidade à tracção e tensão de 1.5 MPa, 42.5 MPa e 26%, respectivamente. Além disso, foi a resistência ao cisalhamento interfacial (RCI) entre TPS e as fibras com o aumento de tratamento de superfície de Fique; sendo isso devido à rugosidade aumentada conseguida com a alcalinização.

PALABRAS CLAVES:

Materiales renovables, Polímeros biodegradables, Fibras naturales, Propiedades interfaciales.

KEY WORDS:

Composite materials, Thermoplastic starch, Natural fibers, Interfacial properties.

PALAVRAS-CHAVE:

Materiais renováveis, Polímeros biodegradáveis, Fibras naturais, Propriedades interfaciais.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad buena parte de los estudios de investigación en el área de materiales poliméricos, se están enfocando hacia el desarrollo de polímeros biodegradables que se caractericen por proceder de fuentes renovables como almidones, proteínas, hidroxialcanoatos, etc. y por presentar biodegradabilidad completa en condiciones de compostaje [1,2,3].

A diferencia de los polímeros sintéticos tradicionales, estos materiales no son dependientes del petróleo y por tanto tienen valor agregado como una alternativa viable para la producción de polímeros medioambientalmente amigables; esto es de gran importancia, sobre todo, proyectándose a futuro cuando el petróleo como materia prima de los polímeros tradicionales comience a escasear. Entre esta familia de materiales se destacan, por la abundancia y bajo costo del almidón, los almidones termoplásticos [2,4].

Para convertir un almidón nativo en un material bioplástico es necesario romper y fundir la estructura granular semicristalina del mismo [5]. En este sentido, el almidón sin los aditivos adecuados (plastificantes) no tiene las propiedades necesarias para trabajar como un termoplástico, caracterizándose por ser susceptible al envejecimiento y la recristalización, además de presentar alta absorción de agua. Los plastificantes incrementan la flexibilidad del almidón debido a su habilidad para reducir la interacción de los enlaces de hidrógeno internos en la cadena del polímero, además de aumentar el espacio molecular [6].

Cuando son calentados en presencia de un exceso de agua, los gránulos de almidón padecen una transición de fase orden-desorden llamada gelatinización; esta transición se da por encima de un intervalo de temperaturas que es característico de la fuente de almidón. Dependiendo de condiciones de procesamiento y almacenamiento como la temperatura y la humedad, el almidón amorfo sufre cambios estructurales después del enfriamiento, basados en: recristalización de la amilosa y la amilopectina en diferentes estructuras cristalinas, separación de fase y reorientación del polímero. Las interacciones moleculares (principalmente enlaces de hidrógeno entre las cadenas de almidón) que ocurren después del enfriamiento son llamadas retrogradación [5].

Para compensar las deficiencias del almidón termoplástico, desde el punto de vista de la resistencia mecánica, se han llevado a cabo investigaciones en torno al mejoramiento de los plastificantes usados para su modificación, la mezcla con polímeros biodegradables más estables y/o la incorporación de fibras naturales. De aquí que la incorporación de fibras naturales duras, como por ejemplo las fibras de fique, en matrices de almidón termoplástico es una alternativa que luce atractiva para el mejoramiento en

las propiedades mecánicas del material; sin embargo es necesario estudiar la zona interfacial formada entre el TPS y las fibras, con el fin de entender la naturaleza de sus interacciones y procurar aprovechar la capacidad de reforzamiento mecánico del fique.

Debido a la factibilidad de incrementar el desempeño mecánico del almidón termoplástico, con la incorporación de un refuerzo fibroso, sin perder el carácter renovable del material, en este trabajo se estudian algunas propiedades físico-químicas y mecánicas de un TPS de yuca, y adicionalmente se efectúa una primera aproximación a la naturaleza de la zona interfacial entre este TPS y fibras naturales de fique (en estado nativo y con un proceso de modificación superficial por alcalinización), mediante el empleo de la técnica de zafado de una fibra (*pull-out*).

MÉTODO

Materiales. El almidón nativo de yuca (*manihot sculenta Crantz*) utilizado para la obtención del almidón termoplástico (TPS), fue de la variedad CM 4919 con un contenido de amilosa entre 22 – 26% y de amilopectina de 78 – 74%. Este material fue suministrado por la empresa Industrias del Maíz de Cali, Colombia y se trabajó en forma de partículas semicristalinas con geometría esférica y un diámetro promedio de 14.4 μm . El Glicerol fue grado industrial y se adquirió en Farmacias Comercio en Mérida Yucatán, este material presentó una pureza del 98%. La fibra de fique nativa perteneció al género *Furcraea spp*, variedad uña de águila (blanca) y fue proporcionada por la empresa Empaques del Cauca de Popayán Colombia. El hidróxido de sodio empleado en el tratamiento alcalino de las fibras fue adquirido en Técnica Química S.A.

Preparación del almidón termoplástico. De manera similar a procesos reportados en la literatura [1,7], el almidón de yuca después de ser sometido a un proceso de secado por 24 h a 80°C, fue premezclado con glicerol a una relación 70:30 en masa. Este proceso se llevó a cabo por 5 min, hasta que el material no presentó grumos, usando un mezclador de alta velocidad marca Black and Decker. Posteriormente, la mezcla se almacenó en recipientes cerrados de polipropileno durante 72 horas. Finalmente, el material se plastificó

en un equipo de extrusión mono husillo, acoplado a un Plasticorder marca Brabender modelo PLE-330, provisto con un tornillo de un diámetro de 19 mm, una relación de compresión 4:1 y una relación L/D de 25. La rapidez de giro se mantuvo en 45 RPM y el perfil de temperaturas fue de: 115, 125, 130 y 135°C para las tres zonas del tornillo y el cabezal respectivamente.

El almidón termoplástico (TPS) obtenido fue peletizado y luego molido hasta pasar por un tamiz con una abertura promedio de 1 mm. Los especímenes de ensayo se conformaron en una prensa semiautomática marca Carver, provista de platos calefactores y sistema de enfriamiento por circulación de agua. Para el conformado se utilizaron moldes de acero inoxidable, con el fin de generar placas cuadradas de TPS con un ancho y un espesor de 120 y 1 mm, respectivamente. El moldeo se realizó a una temperatura de 160°C, una fuerza de cierre de 7000 libras y un ciclo de trabajo de 50 min, que comprendió 30 min de calentamiento y 20 min de enfriamiento bajo presión. Finalmente, las placas fueron desmoldadas y ajustadas a las dimensiones estandarizadas, según la norma para ensayos de tensión ASTM D-638 [8], con ayuda de una prensa neumática provista con un troquel normatizado.

Tratamiento de alcalinización de las fibras de fique. Tal como lo realizan Valadez *et al.* [9] con fibras de henequén, el proceso seguido para el tratamiento superficial de alcalinización consistió en presecar las fibras de fique a 100°C por 24 horas, tiempo después del cual se sumergieron los filamentos en una disolución de NaOH al 2% (masa/volumen) por un periodo de 1 hora a temperatura ambiente (25°C). Al finalizar el proceso de modificación superficial, las fibras se enjuagaron con agua destilada parcialmente acidulada con ácido acético, repitiendo el proceso de lavado hasta conseguir un pH neutro en el agua de enjuague. Por último se secó el material a 100°C por 24 horas y se sometieron los especímenes a análisis físico-químico y mecánico.

Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR). Las muestras de las fibras de fique con y sin tratamiento alcalino se evaluaron con un equipo de espectro-fotometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) marca Protege 460 magna IR Technology utilizando la técnica de la pastilla de KBr. El análisis fue realizado a 100 barridos y una resolución de 4 cm⁻¹.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). La morfología de las partículas de almidón sin plastificar, la sección transversal de las fibras de fique y la superficie de fractura del almidón termoplástico, se observaron en un microscopio electrónico de barrido JEOL SEM Modelo LV 5400 operado a 20 keV. Las muestras fueron recubiertas previamente con oro.

Isotermas de Absorción de Humedad. Las muestras de los TPS y las fibras de fique se secaron en un horno a 80°C durante 12 horas y posteriormente se introdujeron en un desecador con nitrato de magnesio hexahidratado para que se mantuvieran a una humedad relativa del 54 ± 2%. Se fueron tomando datos de ganancia de masa en función del tiempo (P_t) para una temperatura de 25 ± 1°C, la absorción de humedad (H) se calculó en forma de porcentaje tomando como valor de masa inicial el obtenido después del secado en horno (P_s), tal como se especifica en la ecuación 1.

$$H_{(\%)} = \left(\frac{P_t - P_s}{P_s} \right) \times 100 \quad (\text{Ec. 1})$$

Propiedades Mecánicas. Se determinaron las propiedades mecánicas a tensión de las muestras de almidón termoplástico y las fibras de fique con y sin proceso de alcalinización, después de 15 días de acondicionamiento a una humedad relativa del 54% y una temperatura de 25°C. Para los TPS la prueba se llevó a cabo en una máquina de ensayos universales Shimadzu Modelo AG1 equipada con una celda de carga de 500 N y operada a una rapidez de desplazamiento entre las mordazas de 5 mm/min con especímenes de ensayo tipo IV y de acuerdo al estándar de la ASTM D-638 [8]; en el caso de las fibras se trabajó con una máquina de ensayos universales modelo Minimat provista de una celda de carga de 200 N. La evaluación se realizó con una rapidez de desplazamiento de las mordazas correspondiente al 10% de la longitud de ensayo, siguiendo la norma ASTM D-3822-07 [10].

Análisis Mecánico-Dinámico (DMA). El módulo de almacenamiento y la tangente delta en el almidón termoplástico se obtuvieron en un equipo de Análisis Mecánico-Dinámico Perkin Elmer DMA 7 a una frecuencia de 1 Hz, una rapidez de calentamiento de 5 °C/min y con un flujo de nitrógeno de 20 ml/min. El

accesorio empleado para el ensayo fue el de extensión y se manejaron especímenes de sección transversal rectangular de 2x1 mm y una longitud calibrada de 6 mm aproximadamente.

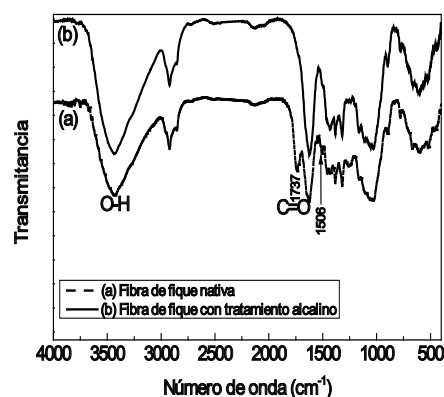
Caracterización mediante ensayos de zafado de una fibra (pull-out). Se fabricaron placas de almidón termoplástico mediante el moldeo por compresión en caliente de la mezcla extruida, esto se hizo a una temperatura de 165°C y una presión de 2.2 MPa, luego se acomodaron 5 fibras de fique (con y sin tratamiento) paralelas sobre cada placa de almidón y después de tensar se ubicó una segunda placa y se adhirió por compresión en caliente, igualmente a 165°C y un 10% de la presión aplicada para el moldeo de las placas individuales. Después de esto, los especímenes con la fibra sobresaliente se ensayaron a diferentes longitudes embebidas en una máquina de ensayos universales modelo Minimat equipada con una celda de carga de 200 N.

RESULTADOS

Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR). Los espectros FTIR de las fibras de fique con y sin tratamiento se presentan en la Figura 1, y la asignación correspondiente a las bandas registradas se resumen en el Cuadro 1.

En el caso del fique sin tratamiento se observan los principales enlaces característicos de la celulosa, lignina y hemicelulosa que son los constituyentes fundamentales de la fibra. Después del tratamiento superficial del material en la disolución alcalina, el espectro se conservó en la mayoría de las bandas y solo se presentaron corrimientos prácticamente despreciables. El cambio principal se dio en la desaparición del pico a 1736 cm⁻¹ relacionado con el estiramiento en tensión de los enlaces carbonilo -C=O asociados a uniones de tipo éster que usualmente se presentan en la estructura de la hemicelulosa; lo anterior sugirió que se presentó la remoción superficial de dicho componente en la fibra; este fenómeno relacionado con la pérdida de la banda del carbonilo también ha sido reportado por Cyras [11] quien realizó tratamientos de alcalinización en fibras de sisal. Por otro lado, en el espectro se notó una disminución significativa en la intensidad del pico a

Figura 1. FTIR fibras de fique con y sin tratamiento.



Cuadro 1. Bandas FTIR de las fibras de fique con y sin tratamiento.

Fibra de fique nativa		Fibra de fique alcalinizada	
Banda (cm-1)	Enlace correspondiente	Banda (cm-1)	Enlace correspondiente
3433	Enlace Hidroxilo (-OH)	3433	Enlace Hidroxilo (-OH)
2916	Estiramiento del enlace C-H de la celulosa y la hemicelulosa	2922	Estiramiento del enlace C-H de la celulosa y la hemicelulosa
2861	Enlace -OCH3 de la lignina	2855	Enlace -OCH3 de la lignina
1737	Estiramiento del enlace carbonilo (-C=O)	-	-
1503	Esqueleto aromático de la lignina	1505	Esqueleto aromático de la lignina
1433	Deformación asimétrica del enlace -CH de la celulosa	1433	Deformación asimétrica del enlace -CH de la celulosa
1382	Deformación simétrica del enlace -CH de la celulosa	1383	Deformación simétrica del enlace -CH de la celulosa
1318	Enlace -CH de la lignina	1320	Enlace -CH de la lignina
900	Estiramiento antisimétrico de los enlaces b de los anillos de glucosa	897	Estiramiento antisimétrico de los enlaces b de los anillos de glucosa

1506 cm^{-1} , lo cual podría implicar una reducción en la concentración superficial de la lignina.

Las bandas evidenciadas en la Figura 1 igualmente han sido referenciadas por Gañan y Mondragón [12] para fibras de fique. Además, debido a la similitud en la composición de las diferentes fibras naturales, el espectro perteneciente al fique tiene señales típicas que coinciden con otras fibras de la misma familia, esto se puede concluir a partir de la consulta de espectros presentados por Valadez *et al.* [13] y Liu [14] en fibras de henequén y pasto, respectivamente.

Microscopía Electrónica de Barrido. En la Figura 2(a) se presenta una micrografía correspondiente a las partículas de almidón de yuca nativo empleadas en el proceso de plastificación, de acuerdo con lo expresado por Wurzburg [15], la morfología de este tipo de almidones es esférica, diferenciándose de otras fuentes botánicas para las cuales dicha forma tiende a ser elíptica, ovalada, lenticular ó poligonal. Así mismo, la presencia del plastificante y los esfuerzos de cizallamiento típicos del proceso de plastificación por extrusión condujeron al rompimiento de la estructura granular del almidón. No obstante, según la micrografía 2(b), aún se presentan algunos visos de gránulos que no fueron totalmente fragmentados; indicando esto que es posible mejorar las condiciones de proceso seguidas en la producción del material.

La sección transversal de una fibra de fique nativa se muestra en la Figura 3(a), aquí se puede observar la

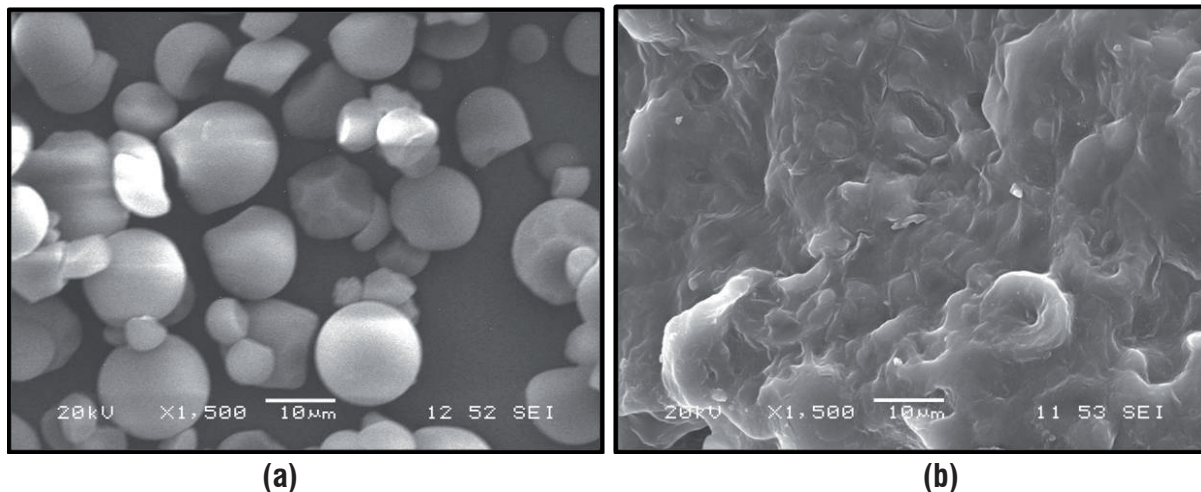
porosidad continua que presentan las fibras en el interior y que contribuyen a su absorción de humedad.

Así mismo, se puede apreciar que el contorno de las fibras no es del todo circular tal como ha sido especificado por Gañan y Mondragón [12]. Por otro lado, en la Figura 3(b) se muestra una vista lateral de las fibras de fique.

Propiedades Mecánicas. La resistencia máxima a tensión obtenida en el almidón termoplástico, presentó un valor bajo en comparación con los 5.5 MPa referenciado por Huang *et al.* [1], para un almidón de maíz con contenidos de glicerol similares, aunque es importante resaltar que estos investigadores evaluaron el material a una mayor rapidez (10 mm/min) y menor humedad relativa (50%) que las empleadas en el presente estudio (5 mm/min y 54%). Así mismo, se encuentran en la literatura trabajos como el de Mathew [16], quien para un almidón de maíz con contenidos de glicerol similares, registra una resistencia a tensión, módulo de elasticidad y deformación de 0.23 MPa, 38 MPa y 14%, respectivamente; y Ruiz [17], quien para un almidón termoplástico (empleando 65% de almidón de yuca modificado y 35% de glicerol) obtuvo valores de 0.38 MPa y 68.88% para la resistencia máxima y la deformación en el punto de ruptura.

Es importante resaltar que las propiedades mecánicas de los TPS varían con el tiempo, la temperatura y la humedad relativa a las que estén expuestos, debiéndose

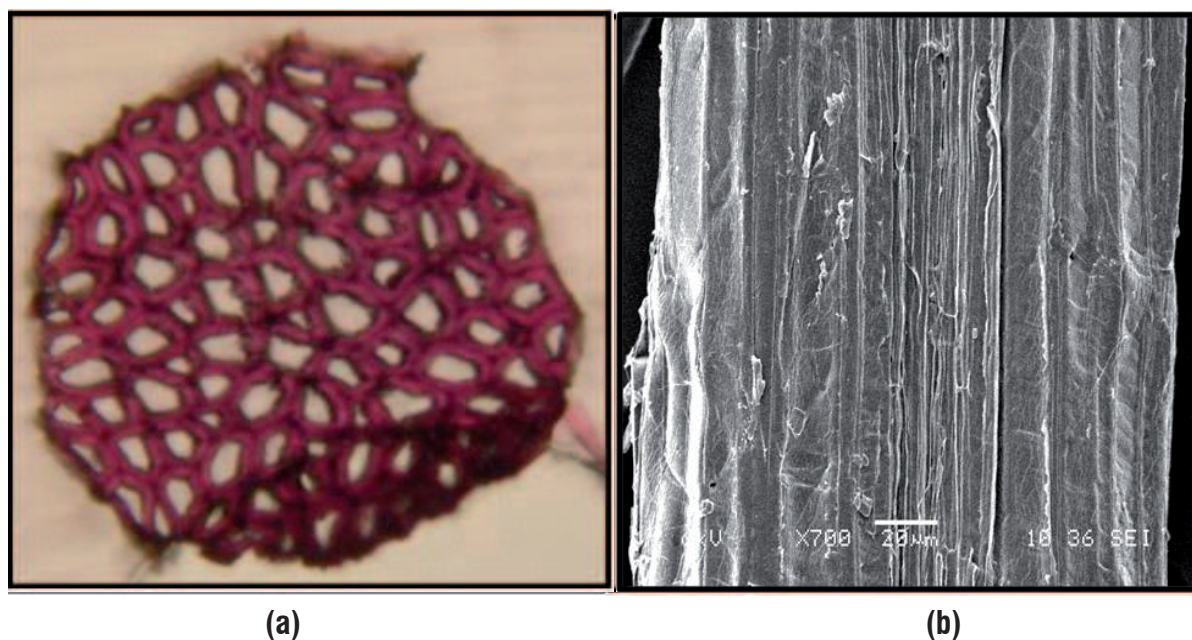
Figura 2. Micrografías SEM de: (a) partículas de almidón y (b) superficie de fractura en tensión de un TPS.



(a)

(b)

Figura 3. Micrografías SEM de: (a) sección transversal y (b) vista lateral, de una fibra de fique.



esto a los fenómenos de plastificación por agua y retrogradación por reacomodamientos estructurales que ellos experimentan [18]; siendo esta la razón principal por la cual en la literatura se presentan diferencias significativas en los valores reportados para este tipo de caracterización.

La fibra de fique presentó un diámetro promedio de $237 \mu\text{m}$ con una distribución con tendencia Gaussiana y fracciones con tamaños menores y mayores de 160 y $390 \mu\text{m}$, respectivamente; la resistencia mecánica, el módulo de elasticidad y la deformación estuvieron conformes a los reportados por Gañan [12]. Con el proceso de alcalinización, el diámetro promedio de las fibras descendió en un 25% aproximadamente, debido a la pérdida de algunos componentes que fueron extraídos o removidos con el tratamiento superficial. De igual manera, esta modificación química en las fibras de fique condujo a un incremento en las propiedades mecánicas de los filamentos trabajados, siendo este fenómeno coherente con resultados reportados en trabajos similares [11], donde atribuyeron el incremento al cambio en la estructura de la celulosa del tipo I al tipo II, repercutiendo en un empaquetamiento más compacto de las cadenas y por consiguiente a un aumento en el grado de orientación molecular. En la Figura 4 se presentan las curvas esfuerzo – deformación para el TPS y las fibras de fique con y sin tratamiento alcalino;

así mismo, en el cuadro 2 se registran los valores promedios de esta caracterización mecánica.

Isotermas de Absorción de Humedad. En la Figura 5 se presentan las curvas correspondientes a las isotermas de absorción del almidón termoplástico y las fibras de fique con y sin tratamiento. Para el TPS la absorción de humedad, en las condiciones de trabajo seguidas, fue del orden del 10%, siendo este valor similar al 9% reportado por Curvelo *et al.* [19] para un almidón de maíz plastificado con 30% de glicerol y acondicionado a una humedad relativa y temperatura de 43% y 25°C , respectivamente.

Cuadro 2. Resistencia mecánica a tensión del TPS y las fibras de fique nativas y alcalinizadas.

Material	Resistencia Máxima (MPa)	Deformación de rotura (mm/mm)	Módulo de elasticidad (MPa)
Almidón termoplástico	$1,418 \pm 0,01$	$0,261 \pm 0,05$	$42,5 \pm 5,5$
Fibra de fique natural	$261,82 \pm 31,93$	$0,063 \pm 0,02$	8390 ± 1540
Fibra de fique alcalinizada	$340,31 \pm 52,32$	$0,080 \pm 0,03$	12500 ± 4410

Figura 4. Curvas esfuerzo vs deformación para el TPS y las fibras de fique nativas y alcalinizadas.

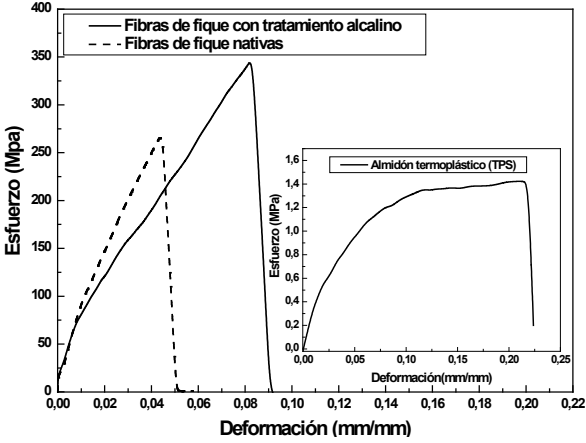
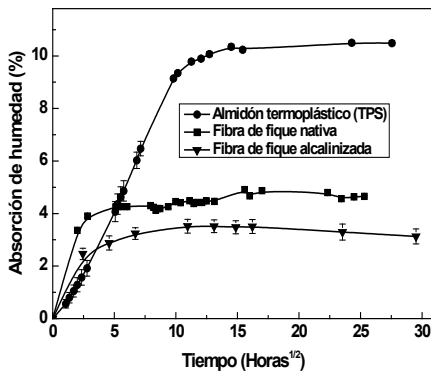


Figura 5. Isotermas de absorción del TPS y las fibras de fique con y sin tratamiento.



Adicionalmente, se observó que las fibras absorbieron menos humedad que el almidón termoplástico, presentándose diferencias del orden de un 6% menos en ganancia de masa. A pesar de la similitud entre la estructura del almidón y la de la celulosa contenida parcialmente en la fibra, la diferencia en la absorción entre estos materiales se debió en primer instancia a la morfología fibrilar de la celulosa en el fique, que generó un mayor bloqueo al acceso de la humedad; por otro lado, hay que tener presente que las fibras tienen contenidos importantes de lignina y hemicelulosa, que presentan niveles de absorción de humedad diferentes, así como componentes de naturaleza hidrofóbica (ceras, pectinas, etc.) que se encuentran en menor proporción. Con el tratamiento alcalino las fibras tienden a absorber menos humedad, asociándose esto en parte al cambio en la estructura de la celulosa (del tipo I al

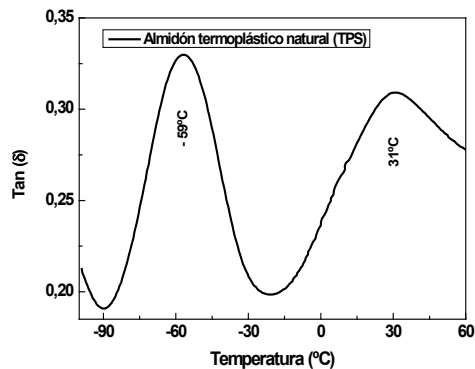
tipo II), la cual adquiere una morfología más compacta, como ya se había comentado anteriormente.

Análisis Mecánico-dinámico (DMA). En la Figura 6 se presentan los termogramas correspondientes a la tangente delta, determinados a partir del análisis mecánico-dinámico (DMA) del TPS. Aquí se evidenciaron dos transiciones de segundo orden, que han sido ampliamente reportadas por otros investigadores [20] como β y α , debido a su posición en el termograma.

El primer pico se asocia a movimientos locales atribuidos a las fases ricas en glicerol, mientras que la segunda transición es la comúnmente denominada transición vítrea y esta relacionada con movimientos a mayor escala, en los cuales la energía es suficiente para generar cambios conformacionales a nivel de cadenas. En un trabajo similar [21] evaluaron diferentes plastificantes (etilenglicol, sorbitol, polietilenglicol, 1-4 butanodiol, etc.) empleados como aditivos para almidones termoplásticos, preparados a partir de almidón de maíz; encontraron transiciones en intervalos similares al registrado en la Figura 6 para termogramas hechos por medio de DMA.

Zafado de una fibra (pull-out). Mediante la evaluación micro-mecánica realizada con la técnica de zafado de una fibra (*pull-out*) se encontró, como era de esperarse, que la carga máxima registrada en el ensayo para los diferentes desplazamientos, se incrementó de manera proporcional a la longitud embebida de los filamentos, tal como se muestra en la Figura 7.

Figura 6. Tangente delta en un termograma de DMA para el TPS.



Así mismo, se puede observar que en todos los casos los valores mayores de esta carga máxima se presentaron para las muestras ensayadas con las fibras que tenían un tratamiento alcalino previo; este aumento se debió, principalmente, a que la rugosidad generada con la modificación superficial realizada en las fibras, generó un mayor anclaje de tipo mecánico con la matriz, lo cual repercutió en la necesidad de la aplicación de una mayor fuerza con el fin de poder conseguir el desplazamiento de las fibras embebidas en la matriz.

Mediante el modelo de Kelly & Tyson [22] presentado en la ecuación 2.

$$\tau = \frac{F_{\max}}{\pi D} \quad (\text{Ec.2})$$

Donde:

τ = Resistencia Cortante Interfacial (RCI).

F_{\max} = Carga a tensión máxima medida antes del desprendimiento de la fibra.

D = Diámetro de la fibra empleada.

L = Longitud embebida de la fibra en la matriz.

Se estimó la resistencia cortante interfacial (RCI) empleando los datos de las cargas (F_{\max}) obtenidas con los ensayos de *pull-out*, efectuados para el TPS y las fibras de fique con y sin tratamiento alcalino. Los valores de la RCI en función de la longitud embebida se presentan en la Figura 8.

Debido a que la RCI es un parámetro que se encuentra relacionado con el nivel de adherencia generado entre la fibra y la matriz, es claro que el sistema compuesto por el TPS y las fibras de fique alcalinizadas exhibió la mayor interacción para todas las longitudes de fibras trabajadas. De igual manera, en la Figura 8 también se puede observar que la matriz de TPS con los filamentos alcalinizados presentó una disminución de la RCI con el aumento de la longitud de la fibra embebida, este comportamiento de acuerdo a Stamboulis *et al.* [23] es típico cuando se presentan fallas interfaciales de naturaleza predominantemente rígida. Por otro lado, en el caso de las fibras sin tratamiento la RCI tendió a mantenerse para las diferentes longitudes en un valor constante de aproximadamente 1.1 Mpa, indicando la presencia de una interface más dúctil.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido correspondientes a los fragmentos extraídos en los ensayos de *pull-out*, para los dos sistemas trabajados, se presentan en la Figura 9. Aquí se puede observar que la fibra alcalinizada exhibió fragmentos de la matriz en su superficie, indicando esto que se generó una mayor interacción interfacial con respecto a las fibras sin tratamiento, para las cuales en las micrografías no se apreciaron residuos considerables de matriz sobre los filamentos. Lo anterior corrobora que se alcanza una mayor adhesión cuando se efectúa el tratamiento de alcalinización en las fibras, tal como se había observado con los valores de RCI previamente comentados.

Figura 7. Curvas de carga vs longitud embebida para el TPS con fibras de fique nativas y alcalinizadas.

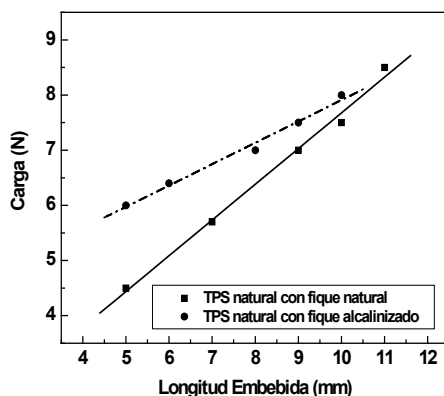


Figura 8. Curvas de RCI vs longitud embebida para el TPS con fibras de fique nativas y alcalinizadas.

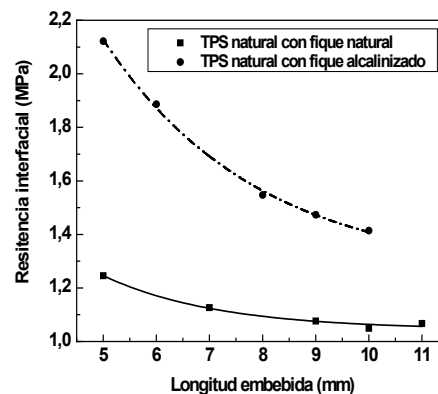
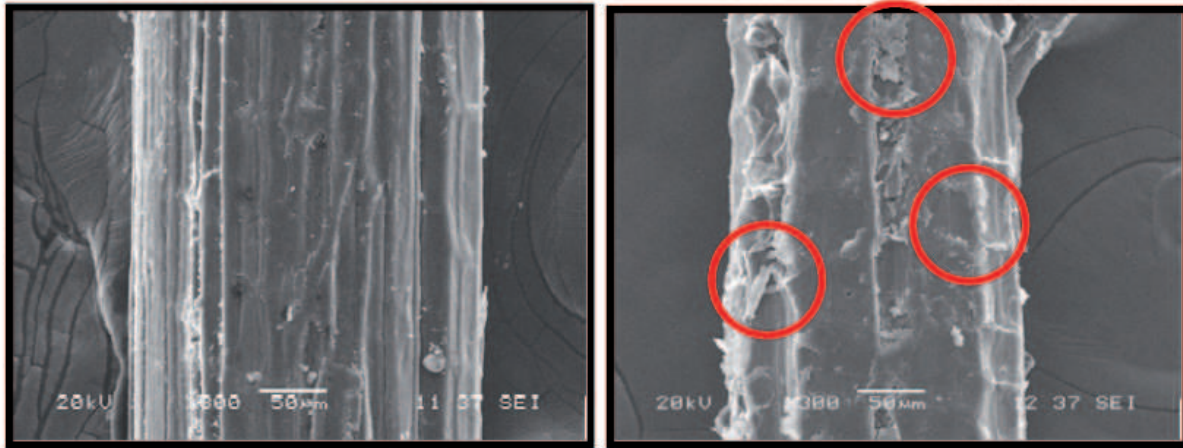


Figura 9. Imágenes SEM de las fibras (a) nativas y (b) alcalinizadas, extraídas en ensayos de *pull-out*.



CONCLUSIONES

De acuerdo a las propiedades fisicoquímicas y mecánicas encontradas en esta investigación, las fibras de fique se proyectan como una alternativa viable para el reforzamiento mecánico de almidones termoplásticos. Con el proceso de alcalinización realizado en las fibras de fique, se obtuvieron mejores propiedades mecánicas y una menor absorción de humedad, con respecto a las fibras sin tratamiento. Así mismo, los resultados de micromecánica indicaron que la adherencia entre las fibras y la matriz se vio incrementada con la modificación superficial, por lo cual se espera que el uso de fibras tratadas repercuta positivamente desde el punto de vista del desempeño mecánico, cuando se elabore el material compuesto fibroreforzado.

AGRADECIMIENTOS

El trabajo se llevó a cabo con el soporte del Centro de Investigación Científica de Yucatán de México y la Universidad del Valle de Colombia; adicionalmente el autor expresa su agradecimiento a las empresas Industrias del Maíz y Empaques del Cauca por suministrar el almidón y las fibras trabajadas, así como a la Q.I. Tanit Toledano Thompson por las micrografías del SEM.

REFERENCIAS

- [1] HUANG, M., YU, J. and MA, X. Ethanolamine as a novel plasticizer for thermoplastic starch. *Polymer Degradation and Stability*, 90, 2005, p. 501-507.
- [2] GUAN, J., ESKRIDGE, K. and HANNA, M. Acetylated starch-poly(lactic acid) loosefill packaging materials. *Industrial Crops and Products*, 22, 2004, p. 109-123.
- [3] VILLADA, H. Influencia de mezclas de almidón agro, perfil de temperatura y velocidad de tornillo de un extrusor sencillo en la producción de almidón termoplástico, su caracterización fisicoquímica, mecánica, microestructural y comportamiento durante el almacenamiento. [Ph.D. Tesis Doctorado en Ingeniería]. Cali (Colombia): Universidad del Valle, Facultad de Ingeniería, 2005, p. 27.
- [4] LAI, S-M., DON, T-M. and HUANG, Y-C. Preparation and Properties of Biodegradable Thermoplastic Starch/Poly(hydroxyl butyrate) Blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 2006, p. 2371-2379.
- [5] THIRE, R., SIMAO, R. and ANDRADE, C. Investigation of the Surface Morphology of Plasticized Corn starch Films, *Act Microscopic*, 12 (1), 2003, p. 175-179.
- [6] MALI, L., SAKANAKA, F. and YAMASHITA, M. Water sorption and mechanical properties of cassava

- starch films and their relation to plasticizing effect. *Carbohydrate Polymers*, 60, 2005, p. 283-289.
- [7] MA, X., YU, G. and WAN, J. Urea and ethanolamine as a mixed plasticizer for thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*, 64, 2006, p. 267-273.
- [8] American Society Testing for Materials – ASTM. (2008). Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. ASTM D-638.
- [9] VALADEZ, A., CERVANTES, J-M., OLAYO, R. and HERRERA, P-J. Effect of fiber surface treatment on the fiber–matrix bond strength of natural fiber reinforced composites. *Composites: Part B*, 30, 1999, p. 309-320.
- [10] AMERICAN SOCIETY TESTING FOR MATERIALS – ASTM. (2007). Standard Test Method for Tensile Properties of Single Textiles Fibers. ASTM D-3822.
- [11] CYRAS, V., VALLO, C., KENNY, J. and VASQUEZ, A. Effect of Chemical Treatment on the Mechanical Properties of Starch-based Blends Reinforced with Sisal Fibre. *Journal of Composite Materials*, 38 (16), 2004, p. 1387-1399.
- [12] GAÑAN, P. and MONDRAGON, I. Surface Modification of Fique Fibers. Effects on their Physico-Mechanical Properties. *Polymer Composites*, 23 (3), 2002, p. 383-394.
- [13] VALADEZ, A. CERVANTES, J-M., OLAYO, R. and HERRERA, P-J. Chemical modification of henequen fibers with an organosilane coupling agent. *Composites: Part B*, 30, 1999, p. 321-331.
- [14] LIU, W., MOHANTY, A-K., DRZAL, L-T., ASKEL, P. and MISRA, M. Effects of alkali treatment on the structure, morphology and thermal properties of native grass fibers as reinforcements for polymer matrix composites. *Journal of Materials Science*, 39, 2004, p. 1051-1054.
- [15] WURZBURG, O. (2000). *Modified Starches: Properties and Uses*. CRC Press.
- [16] MATHEW, A. and DUFRESNE, A. Plasticized Waxy Maize Starch: Effect of Polyols and Relative Humidity on Material Properties. *Biomacromolecules*, 3, 2002, p. 1101-1108.
- [17] RUIZ, G. Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca, *Ingeniería y Ciencia*, 2 (4), 2006, p. 5-28.
- [18] MINA, J., VALADEZ, A., HERRERA, P-J. and TOLEDANO, T. Influencia del tiempo de almacenamiento en las propiedades estructurales de un almidón termoplástico de yuca (TPS). *Ingeniería y Competitividad*, 11 (2), 2009, p. 95-106.
- [19] CURVELO, A., DE CARVALHO, A. and AGNELLI, J. Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results. *Carbohydrate Polymers*, 45, 2001, p. 183-188.
- [20] LOURDIN, D., BIZOT, H. and COLONNA, P. Antiplasticization in Starch–Glycerol Films?. *Journal of Applied Polymer Science*, 63 (8), 1997, p. 1047-1053.
- [21] DA RÓZ, A-L., CARVALHO, A., GANDINI, A. and CURVELO, A. The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. *Carbohydrate Polymers*, 63, 2006, p. 417-424.
- [22] KELLY, A. and TYSON, W-R. Tensile properties fibre-reinforced metals copper/tungsteng and copper/molybdenum. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 13, 1965, p. 989-991.
- [23] STAMBOULIS, A., BAILLIE, C. and SCHULZ, E. Interfacial characterization o flax fibre – thermoplastic polymer composites by the pull-out test. 2nd International Wood and Natural Fibre Composites Symposium, 1999, p. 1-6.