
Materiales compuestos termoplásticos cargados con residuos biogénicos de base proteínica: influencia del tamaño de partícula

A. Rahhali¹, F.Carrillo^{1,2}, J. Macanás¹, J. Cañavate¹, X.Colom^{*1}

¹Departamento de Ingeniería Química, Universitat Politècnica de Catalunya BarcelonaTECH. EET, Colom 1, Terrassa, 08222. ²INTEXTER, Universitat Politècnica de Catalunya - BarcelonaTECH, Colom 15, Terrassa 08222

Thermoplastic composite materials loaded with protein-based biogenic waste: influence of particle size

Materials compositos termoplàstics carregats amb residus biogènics de base proteica: influència de la mida de partícula

Recibido: 6 de junio de 2014; revisado: 19 de diciembre de 2014; aceptado: 19 de octubre de 2015

RESUMEN

Las plumas de pollo son un material de desecho biogénico, disponible en abundancia, ubicuo y de bajo coste procedente de la producción masiva de carne de pollo de la industria avícola que actualmente se estima en 925.000 ton/año en la UE. Consecuentemente, se ha suscitado la posibilidad de reutilizar estos residuos para el desarrollo de materiales compuestos más respetuosos con el medio ambiente como alternativa a otras fibras naturales tales como las celulósicas.

El presente trabajo plantea una propuesta preliminar de revalorización de residuos de plumas de pollo (Plu) para la preparación de materiales microcompuestos termoplásticos con matrices de Polietileno de Alta Densidad (HDPE), Polipropileno (PP) y Etilenvinilacetato (EVA). Concretamente, se ha estudiado el efecto del tamaño de partícula del residuo fibroso de queratina sobre las propiedades mecánicas, físicas, morfológicas y térmicas de los materiales compuestos obtenidos conteniendo un 20% v/v de plumas en disposición aleatoria. El residuo, una vez lavado y desinfectado, ha sido triturado y tamizado para obtener cinco fracciones de diferente tamaño de partícula (<100 µm, 100-250 µm, 250-500 µm, 500-1000 µm y 1000 µm) con las que se han preparado placas de materiales compuestos (160 x 160 x 2 mm³) en condiciones de temperatura, tiempo y velocidad de mezclado y presión establecidas. Los resultados obtenidos han demostrado que es viable técnicamente preparar materiales compuestos cargados con plumas para todos los tamaños de partícula estudiados. No obstante, las propiedades mecánicas de los materiales compuestos HDPE/Plu, PP/Plu y EVA/Plu disminuyen significativamente si las comparamos con las de las respectivas matrices puras. Sólo se ha observado una mejora del módulo de Young para el material compuesto EVA/Plu cuando se utiliza un tamaño de partícula de 100 µm ya que éste muestra la mejor adhesión en la interfase pluma-matriz tal y como se ha corroborado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Sin embargo, el estudio señala una baja compatibilidad entre la pluma y todas las matrices utilizadas que es coherente con las características fisicoquímicas del residuo pero

que podría mejorarse mediante la selección de agentes de acoplamiento adecuados. La densidad de los materiales obtenidos se mantiene en valores similares a los de las matrices puras confirmando la posibilidad de desarrollar materiales compuestos ligeros. Además, la estabilidad dimensional decrece cuando aumenta el tamaño de las partículas, sobre todo para los compuestos EVA/Plu que son los que absorben mayor cantidad de agua.

Palabras clave: materiales compuestos, plumas, biocompuestos, queratina, termoplásticos, propiedades mecánicas, densidad, estabilidad dimensional.

SUMMARY

Chicken feathers are cheap, available and a ubiquitous renewable waste material resulting from the massive production of chicken meat from the aviary industry which is estimated in 925.000 ton/year in EU. Consequently, its abundance and properties suggest that this waste can be re-used as an alternative material versus those natural fibres utilized nowadays such as cellulose based fibres. For these reasons, chicken feathers can be used in some cases in order to develop more environmentally friendly composite materials.

The present work proposes a preliminar study regarding the re-valorization of chicken feathers waste (Plu) for the preparation of thermoplastic microcomposite materials with matrixes of High Density Polyethylene (HDPE), Polypropylene (PP) and Ethylene Vinyl Acetate (EVA). Specifically, the effect of the particle size of the fibrous keratinic waste on mechanical, physical, morphological and thermal properties was studied in composite materials including a 20%v/v of chicken feathers in random distribution. The waste, once clean and disinfected, was ground and sieved in order to obtain five fractions with different particle size (<100 µm, 100-250 µm, 250-500 µm, 500-1000 µm and 1000 µm). These fractions were used to prepare sheets of composite materials of (160 x 160 x 2 mm³) at pre-esta-

Autor para la correspondencia: xavier.colom@upc.edu*

blished conditions of temperature, time, mixing speed and pressure. Obtained results show that production of composite materials by this process is feasible for all the sizes. On the other hand, mechanical properties of the composite materials HDPE/Plu, PP/Plu y EVA/Plu decrease significantly compared with the values of the neat matrixes. Only Young's Modulus increases slightly, especially for EVA/Plu composites with a particle size of 100 μm because they present the best adhesion at feather-matrix interface as it has been corroborated by Scanning Electronic Microscopy images. Anyway, in general terms, the study shows a low compatibility between the components what is consistent with the physic-chemical properties of the residue. However, this compatibility could be improved by using proper coupling agents. The composite materials are lightweight materials; their density has not increased, being similar to that of the matrices. Dimensional stability decreases with the size of the feather particles especially for EVA/Plu composites, which show higher water absorption.

Keywords: composite materials, feathers, bio-composites, keratin, thermoplastics, mechanical properties, density, dimensional stability.

RESUM

Les plomes de pollastre son un material de rebuig biogènic, molt abundants, ubico i de baix cost que provenen de l'alta producció de carn de pollastre per part de la indústria avícola que s'estima és a la UE de 950.000 tones/any. Degut a aquesta alta producció s'ha pensat en la possibilitat de reutilitzar aquest residus per el desenvolupament de materials compòsits respectuosos amb el medi ambient, com alternativa a d'altres fibres naturals com poden ser les cel·lulòsiques.

Aquest treball de recerca planteja una proposta preliminar de revalorització dels residus de ploma de pollastre per a la preparació de materials microcompòsits termoplàstics amb matrius de polietilè d'alta densitat (HDPE), polipropilè (PP), i etilè acetat de vinil (EVA). Concretament s'ha estudiat l'efecte de la grandària del residu queratínic en les propietats mecàniques, físiques, morfològiques i tèrmiques dels materials compòsits obtingudes amb un 20% v/v amb distribució aleatòria. El residu, una vegada rentat i desinfectat, ha esta molturat i garbellat per obtenir cinc fraccions de diferent grandària ($<100\mu\text{m}$, 100-250 μm , 250-500 μm , 500-1000 μm y 1000 μm), amb les que s'han preparat plaques de material compòsit de 160 x 160 x 2 mm³ en condicions de temperatura, temps i velocitat de barreja i pressió preestablertes. Els resultats obtinguts han demostrat que es factible tècnicament aconseguir materials compòsits incorporant plomes de diferents grandàries. Tot i això les propietats mecàniques obtingudes en tots el materials analitzats decreixen significativament si les comparem amb les pròpies de les respectives matrius pures. Tan sols el mòdul de Young millora lleugerament, sobretot per el compòsit EVA/Plu amb una grandària de partícula de 100 μm atès que aquest mostra una millor adhesió entre components tal com s'ha corroborat mitjançant SEM (Microscòpia electrònica d'Escombrat). Cal assenyalar que l'estudi mostra una baixa compatibilitat entre els components **que és coherent amb les característiques físico-químiques del residu però** que podria

millorar-se mitjançant la selecció d'agents d'acoblament adequats. La densitat dels materials compòsits és manté en valors semblants a les pròpies de les matrius, per tant es poden aconseguir compòsits lleugers. Tanmateix l'estabilitat dimensional dels compòsits decreix al augmentar la grandària de les partícules de ploma, principalment en els compòsits EVA/Plu que son els que absorbeixen major quantitat d'aigua.

Paraules clau: materials compòsits, plomes, bio-compòsits, queratina, termoplàstics, propietats mecàniques, densitat, estabilitat dimensional.

INTRODUCCIÓN

El uso de fibras naturales para el refuerzo de materiales compuestos se ha extendido considerablemente durante las últimas décadas como alternativa a los refuerzos sintéticos para determinadas aplicaciones [1-6]. Esta tendencia ha seguido una evolución creciente motivada por razones medioambientales [7] y por el deseo de reducir el coste de los materiales compuestos mediante la sustitución de los refuerzos sintéticos por refuerzos naturales renovables y más económicos, respectivamente. Además, las propiedades específicas de algunos de estos refuerzos naturales han favorecido el desarrollo de productos para aplicaciones donde se requiere: aislamiento térmico, eléctrico o acústico, ligereza y resistencia mecánica [8]. Respecto al impacto sobre el medio ambiente, los materiales compuestos que utilizan fibras naturales ofrecen ventajas como: una menor dependencia de las fuentes de energía no renovable y una reducción de las emisiones contaminantes y de gases de efecto invernadero [9].

Entre la gran variedad de fibras naturales que actualmente han sido propuestas para el desarrollo de materiales compuestos más respetuosos con el medio ambiente, las plumas de pollo procedentes de residuos de la industria avícola son una alternativa potencial que merece ser considerada por su disponibilidad, ubicuidad, bajo coste y propiedades. Concretamente, estos residuos son un material de desecho biogénico que se genera en gran cantidad ya que representan un 5-9 % de la masa total del pollo [10] y su producción anual en la Unión Europea es de aproximadamente 925.000 ton/año [11,12].

Recientemente han aparecido estudios que proponen el uso de residuos de plumas de pollo para el desarrollo de materiales compuestos demostrando que la presencia de fibras procedentes de plumas en materiales compuestos poliméricos determina su comportamiento mecánico [13-15], su morfología [16] y sus propiedades térmicas [17] y acústicas [18]. Aparte de las aplicaciones de las plumas en materiales compuestos, también se han desarrollado otros productos industriales tales como filtros [19,20].

Respecto a la incorporación de plumas en materiales compuestos, es importante destacar las posibles ventajas técnicas, medioambientales y económicas que se derivarían de una posible revalorización de estos residuos. La sustitución de parte de la matriz polimérica por un residuo ligero y biodegradable supondría, por un lado, un ahorro de matriz polimérica de origen no renovable y, por otro lado, una reducción de la cantidad de residuo a tratar por parte

de la industria avícola. Al mismo tiempo, esta propuesta representaría una reducción de costes en el procesado de la carne de pollo debido a que el aprovechamiento de un residuo sin valor [18-20] evitaría su gestión y tratamiento.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, el presente trabajo se centra en la caracterización de materiales compuestos de matriz termoplástica cargados con plumas pretratadas de distintos tamaños. Concretamente, se fabrican materiales compuestos con diferentes termoplásticos y se estudia el efecto del tamaño de partícula de las plumas en las propiedades físicas, mecánicas, morfológicas y térmicas de los materiales compuestos obtenidos.

METODOLOGÍA

2.1. Materiales

Las matrices termoplásticas utilizadas, suministradas por Repsol YPF (España) y disponibles comercialmente, fueron: Polietileno de Alta Densidad (HDPE, ALCUDIA® 4810-B), Polipropileno (PP, Isplen® 099 K2M) y el copolímero etilenvinilacetato (EVA, Alcludia® PA-539).

El residuo queratínico de plumas de pollo fue suministrado por un gestor de residuos autorizado de Cataluña (España). Las plumas de pollo fueron pretratadas para su limpieza, desinfección y estabilización. Primero, las plumas se lavaron a temperatura ambiente utilizando una solución acuosa con el 0,7% v/v de un tensioactivo catiónico (Tetranyl BC-80, Kao Corporation S.A., España). Después del lavado, las plumas se aclararon con agua destilada y se secaron en una estufa a 60 °C hasta masa constante. Finalmente, las plumas se almacenaron en un desecador a temperatura ambiente.

Las plumas así pretratadas presentan una longitud variable en un amplio rango que varía entre $2,5 \pm 0,7$ mm y $13,4 \pm 1,7$ mm, lo que *a priori* podría limitar las propiedades finales de los materiales compuestos que se quieren fabricar. Por este motivo se optó por uniformizar el tamaño de partícula a 1000 µm mediante el triturado mecánico (Retsch mod.SN100) y posterior tamizado (Retsch mod. AS200) de las plumas pretratadas. Posteriormente, diferentes fracciones de las plumas trituradas se molturaron en un molino de bolas (Retsch MM301) y se tamizaron nuevamente para conseguir fracciones de diferente tamaño de partícula (≤ 100 µm, 100-250 µm, 250-500 µm, 500-1000 µm y 1000 µm), con el objetivo de estudiar el efecto del tamaño de partícula en las propiedades de los materiales compuestos fabricados.

2.2. Preparación del material compuesto.

Los materiales compuestos fueron obtenidos mediante el mezclado de las diferentes fracciones de partículas de plumas pretratadas, previamente acondicionadas mediante secado en una estufa durante 4 h a 105 °C, con las distintas matrices de HDPE, PP y EVA. El mezclado se ha realizado utilizando una mezcladora Brabender (Brabender® mod. W50EHTPL, GmbH & Co. KG, Alemania) en condiciones óptimas preestablecidas [21]: temperatura de 160 °C, 170 °C y 120 °C para el HDPE, el PP y el EVA, respectivamente, tiempo de mezclado de 5 min y velocidad de los rodillos del cabezal de mezclado de 50 rpm. Posteriormente, la mezcla de componentes se consolidó por compresión en una prensa de placas calientes (Collin Mod. P 200E, Dr. Collin GmbH, Alemania) durante 5 minutos, a una presión de 100 kN y a las respectivas temperaturas de trabajo óp-

timas indicadas anteriormente, obteniéndose placas de material compuesto de 160 x 160 x 2 mm³.

Se prepararon mezclas de cada una de las matrices con cada una de las fracciones de diferente tamaño de partícula de las plumas pre-tratadas (100 µm, 100-250 µm, 250-500 µm, 500-1000 µm y 1000 µm) para una composición fija del 20 % en volumen de plumas [22]. En todos los casos se preparó una placa de referencia con las matrices poliméricas puras de HDPE, PP y EVA.

2.3. Análisis mecánico

Las curvas de esfuerzo-deformación de los materiales compuestos se determinaron mediante un ensayo de tracción uniaxial con una máquina universal de ensayos Instron mod. 3366 (Instron, Reino Unido), según las especificaciones del método ASTM D-638-84. Las probetas de ensayo se troquelaron en forma de probetas haltera según las especificaciones de la norma ASTM-D-412-98. La velocidad de ensayo fue de 20 mm/min y las condiciones de temperatura y humedad relativa de 23 ± 2 °C y $50 \pm 5\%$, respectivamente. A partir de las curvas esfuerzo-deformación obtenidas se determinó el módulo de Young (E), la resistencia máxima de tracción (σ), la deformación a rotura (ϵ) y la tenacidad (W) tanto del material compuesto sometido a ensayo (E_c , σ_c , ϵ_c , W_c) como de las matrices puras, mediante el programa de cálculo Bluehill v2 (Instron, Reino Unido). Se analizaron cinco muestras de cada material compuesto, representándose el promedio y la desviación estándar de dichas propiedades.

2.4. Análisis físico

2.4.1. Densidad

La densidad de los materiales compuestos se determinó mediante el método del picnómetro ASTM D 792-91 (método de ensayo A), utilizando alcohol isopropílico como líquido de ensayo. La densidad del material compuesto se calculó según la Ecuación 1:

$$\rho_c = \frac{m_a}{(m_a - m_i)} \rho_i \quad (1)$$

Donde ρ_c representa la densidad aparente del material compuesto (g/cm³), m_a representa la masa aparente de la muestra en aire (g), m_i representa la masa aparente de la muestra completamente inmersa en el líquido de ensayo (g) y ρ_i representa la densidad del líquido de ensayo (es este caso es alcohol isopropílico: 0,875 g/cm³). Se analizaron tres muestras de cada tipo de material compuesto y se calculó la correspondiente desviación estándar.

2.4.2. Estabilidad dimensional

La estabilidad dimensional del material compuesto se evaluó indirectamente mediante la determinación de la variación del espesor y de la absorción de agua según el método ASTM D570-99. Se prepararon probetas rectangulares (25,4 x 12,7 x 2 mm³) que se secaron con aire caliente a 60 °C durante 24 h y posteriormente se acondicionaron en un desecador a temperatura ambiente. Seguidamente, se sumergió la muestra en agua a 25 °C durante 24 h. Finalmente, la muestra se extrajo del baño, eliminando con un papel absorbente el exceso de agua superficial, y se determinó tanto la masa como el espesor final de la probeta de ensayo. El porcentaje de absorción de agua (WA en %) de la muestra del material compuesto se calculó según la Ecuación 2:

$$WA = \frac{(w - w_o)}{w_o} \times 100 \quad (2)$$

Donde w_0 y w representan la masa inicial y final de la muestra, respectivamente.

La variación porcentual de espesor de la muestra de la placa de material compuesto se calculó según la Ecuación 3:

$$\Delta e_s = \frac{(e - e_0)}{e_0} \times 100 \quad (3)$$

Donde Δe_s representa la variación porcentual del espesor de la muestra (%), mientras que e_0 y e representan el espesor inicial y final de la muestra (mm), respectivamente. Para esta caracterización se analizaron tres muestras de cada tipo de material compuesto.

2.5. Análisis morfológico de la superficie de rotura

Se caracterizó la superficie de rotura de las probetas sometidas al ensayo de tracción uniaxial para obtener una medida indirecta de la resistencia de unión de la interfase partículas de pluma-matriz. El análisis de la superficie se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con un microscopio JEOL 5610 (USA). Antes del análisis, las muestras seleccionadas se recubrieron con una capa de oro-paladio de aproximadamente 15 nm para mejorar su conductividad. Se analizó la superficie de rotura correspondiente a las muestras de los materiales compuestos preparados con cada una de las matrices utilizadas.

2.6. Análisis Térmico

El análisis termogravimétrico (TGA) se utilizó para analizar el comportamiento frente a la temperatura de los distintos materiales compuestos. El equipo utilizado fue el TGA/SD-TA850e Mettler Toledo. En un ensayo típico, la muestra se calienta en un rango de temperatura de 30-600 °C a 10 °C/min en atmósfera inerte (N_2), determinando la pérdida de masa en función de la temperatura.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Propiedades mecánicas

La Figura 1 muestra las curvas esfuerzo-deformación de las matrices HDPE, PP y EVA y de los compuestos cargados con un 20% v/v de plumas de 1000 μm . Se observa que las matrices puras de PP y HDPE presentan un Módulo de Young y una resistencia a tracción superior a las de la matriz EVA. Por el contrario, ésta última presenta mayor deformación a rotura, lo que es coherente con sus características de elastómero.

Asimismo, cuando se incorpora un 20% v/v de pluma en las matrices se produce en todos los casos una disminución significativa de la deformación a rotura comparada con la propia de las matrices puras tal y como puede apreciarse en el gráfico ampliado de la Figura 1. Estos resultados son coherentes con la hipótesis de partida, es decir, que la compatibilidad entre las matrices poliméricas y el residuo queratínico es baja. Sin embargo, la reducción de la resistencia a tracción de los materiales HDPE/Plu y PP/Plu fue moderada frente a las matrices puras, hecho que podría compensar en cierta medida la pérdida de otras propiedades mecánicas si se tiene en cuenta que estos nuevos materiales compuestos suponen una ventaja económica pues reducen el consumo de polímeros puros y pueden, además, suponer una ventaja ambiental por el hecho de valorizar el residuo.

De la misma forma, se apreció un incremento del módulo para los materiales compuestos obtenidos con plumas de

tamaño de partícula de 1000 μm . No obstante, se considera necesario evaluar en detalle estos resultados preliminares para determinar si la evolución de estas propiedades mecánicas depende del tamaño de partícula, tal y como se comentará más detalladamente en el siguiente apartado.

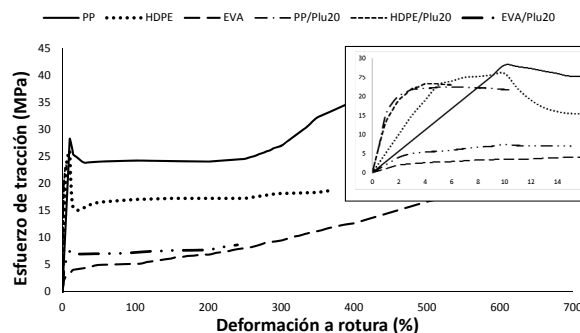


Figura 1. Curvas esfuerzo-deformación de las matrices de PP, HDPE y EVA y de los materiales compuestos PP/Plu HDPE/Plu y EVA/Plu cargados con un 20 % v/v de plumas de 1000 μm . También se muestra arriba a la derecha una ampliación de la zona de bajas deformaciones en el rango de 0 a 15%.

Las Figuras 2-5 muestran los resultados del comportamiento mecánico a tracción, calculados a partir de las curvas esfuerzo deformación, de los distintos materiales compuestos preparados con las diversas fracciones de plumas de diferente tamaño de partícula (HDPE/Plu, PP/Plu y EVA/Plu). En todos los casos, el porcentaje de plumas añadido fue del 20 % v/v.

En la Figura 2 se representan los valores de resistencia a tracción a máxima carga (σ_c) de los materiales compuestos HDPE/Plu, PP/Plu y EVA/Plu y de las correspondientes matrices puras. Se observa que la presencia de residuo de plumas provoca, tal y como era predecible, una reducción significativa de σ_c en todos los materiales compuestos comparada con σ_c de las matrices puras: $\sigma_{PP} > \sigma_{c_PP/Plu}$, $\sigma_{HDPE} > \sigma_{c_HDPE/Plu}$, $\sigma_{EVA} > \sigma_{c_EVA/Plu}$. Concretamente, σ_c ha disminuido un 25, 45 y un 55 % comparada con las resistencias de las matrices puras, PP, HDPE y EVA respectivamente. Por lo tanto, los resultados indican que la incorporación de residuo de plumas en el rango de tamaño de 100 a 1000 mm no actúa como refuerzo de ninguna de las matrices poliméricas termoplásticas utilizadas sino, más bien como carga. Además, se observa que el tamaño de partícula en el rango estudiado no tiene prácticamente influencia en la resistencia a tracción de los materiales compuestos.

No obstante, en los casos de las matrices poliolefinicas de HDPE y PP se observa un aumento de σ_c del 10%, comparativamente con el resto de fracciones de plumas de tamaño inferior cuando se utiliza la fracción de plumas de 1000 μm . Este ligero incremento puede estar relacionado con la longitud crítica de la fibra necesaria para que la fibra pueda alcanzar el esfuerzo máximo [21], ya que la eficacia de las mismas como refuerzo de la matriz disminuye en la medida como lo haga la longitud media de las fibras. En este sentido, se ha comprobado que para materiales compuestos HDPE/Plu los valores de longitud crítica son de 0,25 mm [15]. Además, debe considerarse el efecto positivo de otros factores que se hacen evidentes al aumentar el tamaño de partícula como: i) una mayor interacción

física por cierre de forma entre componentes por efecto de la mayor rugosidad de las fibras y ii) una mejor dispersión de las partículas de plumas en la matriz, evitando posibles aglomerados de fibras pequeñas de queratina. Los materiales HDPE/Plu y PP/Plu son los que muestran una mayor resistencia, con un valor de 22 MPa.

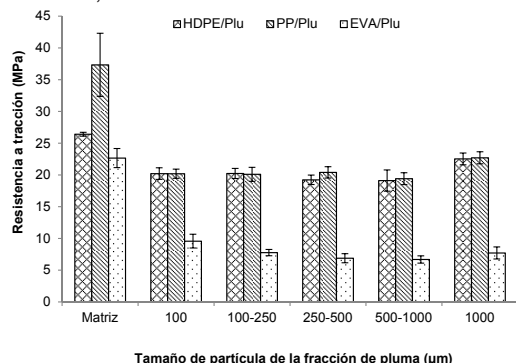


Figura 2. Resistencia a la tracción a máxima carga de los materiales compuestos HDPE/Plu, PP/Plu y EVA/Plu cargados con fracciones de diferente tamaño de residuo de pluma pretratado y de las correspondientes matrices puras.

En la Figura 3 se observa la evolución del Módulo de Young (E_c) de los materiales compuestos HDPE/Plu, PP/Plu y EVA/Plu. En este caso, la tendencia mostrada por E_c es distinta a la descrita por los valores de resistencia a la tracción. Concretamente, la incorporación de plumas en las matrices de HDPE y PP no afecta al valor de E_c , manteniéndose estable para tamaños de partícula inferiores a 1000 mm. A pesar de esto, para materiales compuestos reforzados con tamaños de partícula de 1000 mm se observa un ligero incremento de E_c , del 6 y el 8%, respecto al E_c de las matrices HDPE y PP puros, respectivamente. Por el contrario, la presencia de partículas de pluma en los materiales compuestos EVA/Plu sí que origina un incremento significativo del módulo, incrementándose entre 1300-1600%, en función del tamaño de partícula de fibra.

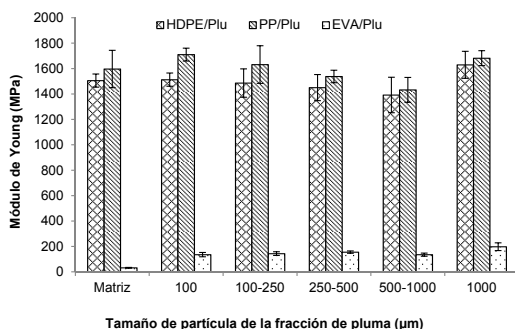


Figura 3. Módulo de Young de los materiales compuestos HDPE/Plu, PP/Plu y EVA/Plu cargados con fracciones de diferente tamaño de residuo de pluma pretratado y las correspondientes matrices puras.

En síntesis, se demuestra que los resultados de σ_c y E_c obtenidos (Figuras 2 y 3) indican que el residuo de plumas no actúa como refuerzo de las matrices poliméricas termoplásticas. Este comportamiento no se corresponde con el que podría estimarse a priori teniendo en cuenta las propiedades de los componentes y las aproximaciones micromecánicas utilizadas comúnmente para la predicción de propiedades elásticas de materiales compuestos

de fibra corta [21]. Bajo las premisas de que las partículas fibrosas de plumas (formadas por raquis, barbas y bárbulas) se comportan como fibras de un mismo diámetro y con una relación longitud/diámetro constante y de que se cumple la denominada “regla de las mezclas” el valor de la resistencia a tracción del material compuesto (σ_c) puede estimarse por medio de la Ecuación 4:

$$\sigma_c = kV_f\sigma_f + V_m\sigma_m \quad (4)$$

donde σ_c , σ_f , σ_m representan la resistencia a tracción del material compuesto, de las plumas y de la matriz polimérica, respectivamente, V_f y V_m representan la fracción en volumen de plumas y matriz, respectivamente y k es un término denominado “factor de eficiencia del esfuerzo” que es función de la adhesión entre las partículas fibrosas y la matriz. Teniendo en cuenta que la resistencia y módulo de las plumas son superiores a las de las matrices puras (Tabla 1), en condiciones ideales de buena adhesión y adecuada orientación de las partículas en la dirección del esfuerzo aplicado (es decir, $k=1$), los valores de resistencia esperados de los materiales compuestos deberían de ser superiores a los de las matrices puras y, por lo tanto, superiores a los que se han obtenido experimentalmente.

Tabla 1. Módulo, deformación a rotura y resistencia máxima a tracción de matrices y plumas utilizados para la fabricación del material compuesto.

Material	Densidad (g/cm ³)	Resistencia a tracción (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Deformación a rotura (%)
HDPE	0,96	26,0 ± 0,5	1,50 ± 0,15	300 ± 100
PP	0,90	37 ± 5	1,60 ± 0,15	440 ± 60
EVA	0,93	23,0 ± 1,5	3,2.10 ⁻² ± 3.10 ⁻³	690 ± 60
Barbas de las plumas [22]	0,90	180 ± 60	4,8 ± 1,5	7,7 ± 0,8

En consecuencia, se puede deducir que las diferencias entre los resultados teóricos y los experimentales se deben a la baja compatibilidad de los dos materiales utilizados, es decir, las matrices termoplásticas y el residuo queratínico. Por lo tanto, aunque las plumas tienen una resistencia y módulo superior a la matriz, éstas no son capaces de reforzar las matrices debido a su pequeña longitud y a la baja compatibilidad que existe entre ambos componentes, tal y como lo demuestran los bajos valores de k (~0,1-0,2) calculados con la Ec.4 y que se muestran en la Tabla 2. Se prevé que la incorporación de agentes de acoplamiento adecuados podría aumentar la compatibilidad de los materiales y aumentar, por tanto, las propiedades de los materiales compuestos.

Tabla 2. Factor de eficiencia del esfuerzo (k) para los materiales compuestos preparados con la fracción de tamaño de partícula de 1000 µm y una composición V_f del 20% v/v.

Material compuesto	k
HDPE/Plu	0,15
PP/Plu	0,20
EVA/Plu	0,12

De hecho, se puede observar que los valores de k son significativamente inferiores a 1, confirmando que la interacción entre las matrices poliolefínicas y las plumas es muy baja y que la orientación al azar de las fibras en la matriz no maximiza la resistencia del material que, por el contrario, sí podría mejorarse con una orientación de las

fibras en la dirección del esfuerzo, que sería otra posible vía para mejorar las prestaciones. Asimismo, la baja compatibilidad observada entre las matrices termoplásticas y las plumas viene a confirmar los resultados de otros trabajos publicados [22, 24].

Las Figuras 4 y 5 muestran el efecto del tamaño de partícula de las plumas sobre la deformación a la rotura y la tenacidad de los materiales compuestos HDPE/Plu, PP/Plu y EVA/Plu. Nuevamente, los valores de ambas propiedades mecánicas son significativamente inferiores a las de las matrices puras. Sin embargo, es destacable la gran diferencia entre el comportamiento de los materiales de matriz poliolefínica (HDPE/Plu y PP/Plu) y el fabricado con matriz de EVA. Estos últimos se ven menos afectados por la incorporación de plumas, mientras que los materiales HDPE/Plu y PP/Plu presentan decrecimientos de la deformación y tenacidad significativos, superiores al 95 % respecto al valor original de las matrices puras. En relación con la influencia del tamaño de partícula, cabe destacar que los materiales EVA/Plu muestran un decrecimiento inicial de la deformación a rotura del 692 % al 385 % para la fracción de tamaño de partícula de 100 μm , reduciéndose aún más para las siguientes tres fracciones. Finalmente, para tamaños de 1000 μm se observó un ligero incremento de la deformación, respecto a la fracción de 500-1000 μm , con un valor de elongación del 297 %. Asimismo, la evolución de la tenacidad de los materiales EVA/Plu define una tendencia muy parecida a la descrita para la elongación, reduciéndose desde el valor de 73 J de la matriz pura hasta valores de 22 J y 14 J al incorporar plumas de 100 μm y 1000 μm , respectivamente.

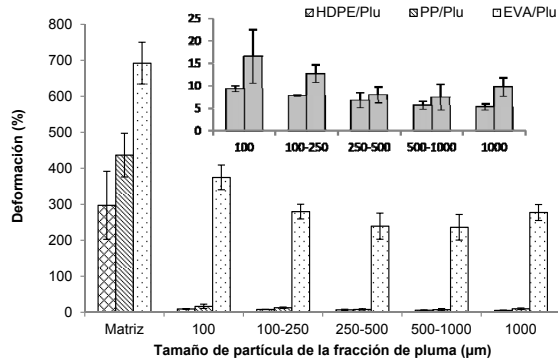


Figura 4. Deformación a la rotura de los materiales compuestos HDPE/Plu, PP/Plu y EVA/Plu cargados con fracciones de diferente tamaño de residuo de pluma pretratado y de las correspondientes matrices puras. Se muestra también una ampliación de la zona de bajas deformaciones en el rango de 0 a 25%.

A la vista de los resultados, puede destacarse el mejor comportamiento de la matriz de EVA frente a las matrices poliolefínicas (HDPE y PP) cuando se incorporan plumas. Este hecho es probablemente debido a la mayor compatibilidad entre el EVA y las plumas, tal y como se ha corroborado en estudios previos [23]. Concretamente, los mejores resultados se obtuvieron para tamaños de partícula de 100 μm debido a que para tamaños pequeños de partícula las microfisuras que se forman durante la deformación presentan un crecimiento individual menor con absorción de energía y en consecuencia la muestra sufre una deformación ligeramente superior antes de la rotura. Adicionalmente, la

mejora constatada para tamaños de partícula de 1000 μm , respecto del resto de fracciones de 250 y 500 μm es consecuencia de una mayor eficacia del refuerzo para longitudes medias de fibras alrededor del valor de longitud crítica [15], que a su vez contribuye a compensar la pérdida de propiedades por el incremento de propagación de fisuras.

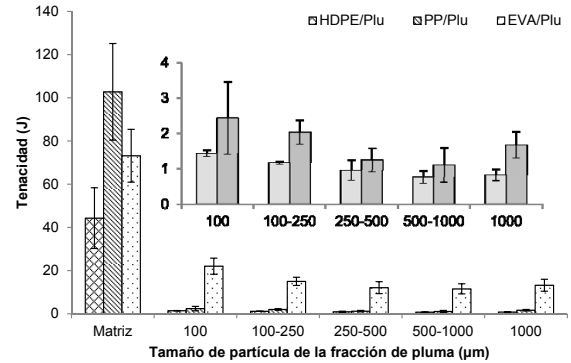


Figura 5. Energía a la rotura de los materiales compuestos HDPE/Plu, PP/Plu y EVA/Plu cargados con fracciones de diferente tamaño de residuo de pluma pretratado y las correspondientes matrices puras. Se muestra también una ampliación de la zona de baja tenacidad en el rango de 0 a 4 J.

3.2. Propiedades Físicas

Las Figuras 6, 7 y 8 muestran los resultados de las propiedades físicas determinadas mediante los ensayos de densidad, estabilidad dimensional y absorción de agua para diferentes tamaños de partícula de pluma.

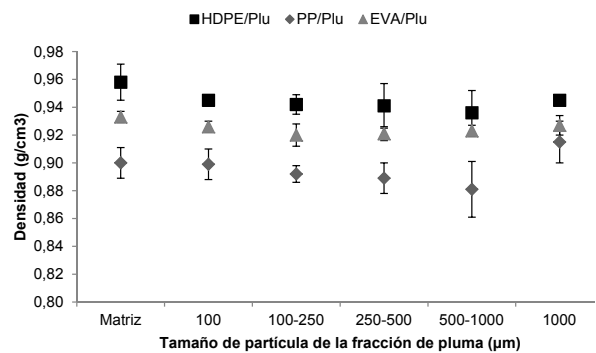


Figura 6. Densidad de los compuestos HDPE/Plu, PP/Plu y EVA/Plu y de las correspondientes matrices puras para diferentes tamaños de pluma.

Tal y como se observa en la Figura 6, los valores de la densidad para las matrices de HDPE, PP y EVA son 0,96 kg/m^3 , 0,90 kg/m^3 y 0,94 kg/m^3 , respectivamente. Teniendo en cuenta que la densidad de las plumas es de 0,9 g/cm^3 [25], la incorporación del 20% v/v de plumas debería producir una ligera disminución de la densidad en los tres tipos de materiales compuestos, independientemente del tamaño de plumas utilizado. Esto es justamente lo que se constata valorando los datos obtenidos. Sin embargo, es destacable que la presencia del 20% v/v de plumas afecta en mayor medida al HDPE y al EVA debido a que la diferencia de densidades entre la pluma y estas matrices (7,3 y 5 %, respectivamente).

respectivamente) es mayor comparada con la del PP y la pluma (1,3 %).

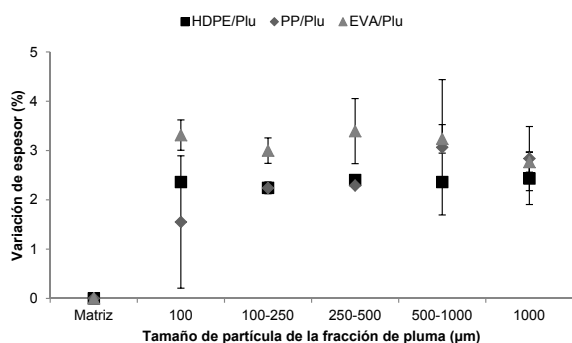


Figura 7. Variación de espesor de los materiales compuestos HDPE/Plu, PP/Plu y EVA/Plu para diferentes tamaños de partícula de pluma.

Las figuras 7 y 8 muestran los resultados del ensayo de estabilidad dimensional, representando la evolución de la variación de espesor (Figura 7) y de la absorción de agua (Figura 8) de los distintos materiales compuestos en función de la fracción de pluma. Para todos los materiales se produce un incremento del espesor de la muestra de ~ 3 % (disminución de la estabilidad dimensional) debido al carácter hidrofílico del material queratínico. La absorción de agua de los materiales compuestos de matriz poliolefínica es muy baja (0,6-0,7 %) e independiente del tamaño de la pluma, mientras que la de los materiales EVA/Plu es mayor (~ 1,5 %) y muestra una tendencia dependiente de la fracción de pluma utilizada.

Estos resultados ponen de manifiesto que el tamaño de fibra sólo afecta la estabilidad dimensional de los materiales compuestos EVA/Plu y de manera poco significativa. Esta diferencia en la tendencia es debida al mayor carácter hidrofílico de la matriz EVA respecto a las matrices poliolefínicas que permite una mayor accesibilidad del agua hacia los intersticios de la matriz que, a su vez, se ve favorecida por la mayor capacidad de retención de agua de las plumas de tamaño de partícula mayor.

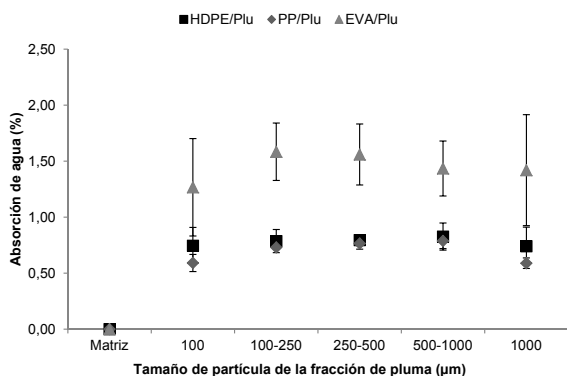


Figura 8. Absorción de agua de los materiales compuestos HDPE/Plu, PP/Plu y EVA/Plu para diferentes tamaños de partícula de pluma y las correspondientes matrices puras.

3.3. Análisis Termogravimétrico

Las Figuras 9-11 representan los termogramas obtenidos para cada una de las matrices de polímero puro junto con los obtenidos para los materiales compuestos preparados

con las fracciones de pluma de 100 µm y 1000 µm. En particular, la Figura 9 muestra los resultados obtenidos para la matriz HDPE, destacando una mayor absorción de agua para el compuesto HDPE/Plu cargado con la fracción de plumas de 1000 µm en comparación con los que contienen plumas de 100 µm. Concretamente, la absorción de agua de los compuestos con partículas de 1000 µm es el doble comparada con la de 100 µm (2,2 % frente al 0,9%). Además, se observa que el HDPE se descompone totalmente mientras que la descomposición del material compuesto HDPE/Plu no es total con un residuo del 3,2% y 2,8%, respectivamente. Este residuo se atribuye totalmente a los componentes inorgánicos contenidos en las plumas.

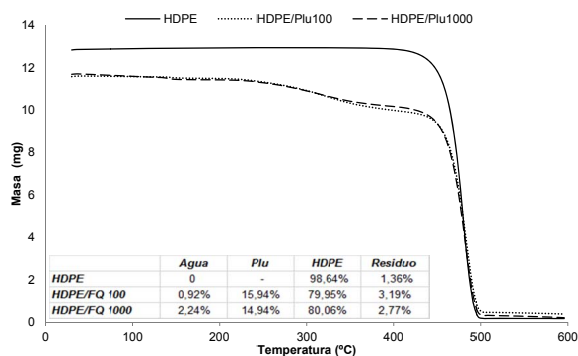


Figura 9. Datos del análisis termogravimétrico de las muestras HDPE/Plu para tamaños de pluma de 100 µm y 1000 µm y de la correspondiente matriz pura.

Por otra parte, los materiales PP/Plu muestran un comportamiento muy similar al de los HDPE/Plu (Figura 10). En la misma figura también se observa, aunque de manera menos acusada, una mayor absorción de agua para los materiales preparados con partículas de plumas más grandes. Al igual que para el caso del HDPE, la descomposición del PP es prácticamente total y la descomposición de los compuestos PP/Plu se mantiene sobre el 96% independientemente del tamaño de fibra. En este caso, el residuo final es ligeramente superior al obtenido para los materiales HDPE/Plu.

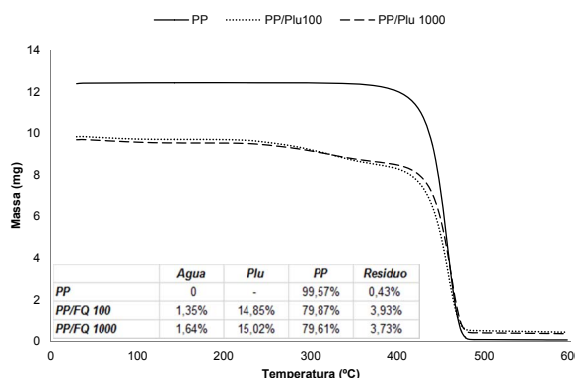


Figura 10. Datos del análisis termogravimétrico de las muestras PP/Plu para tamaños de pluma de 100 µm y 1000 µm y de la correspondiente matriz pura.

Tal y como se aprecia en los termogramas de las muestras de EVA/Plu (Figura 11), el inicio de la descomposición del EVA tiene lugar a una temperatura ligeramente inferior a la del PP y HDPE, debido a que la matriz EVA presenta

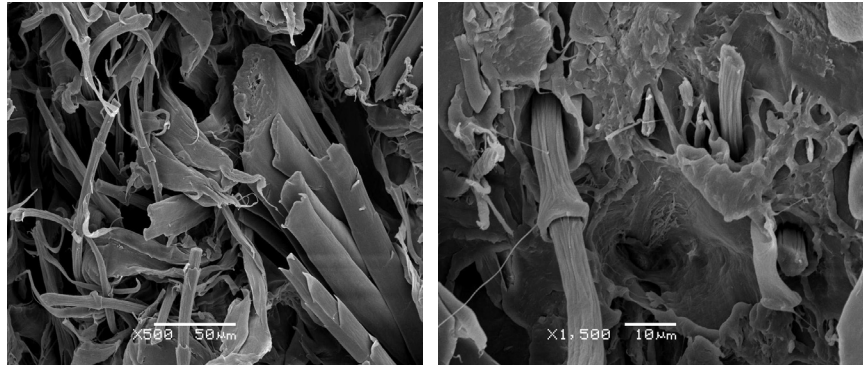


Figura 12. Microfotografías SEM de la superficie de fractura de probetas HDPE/Plu.

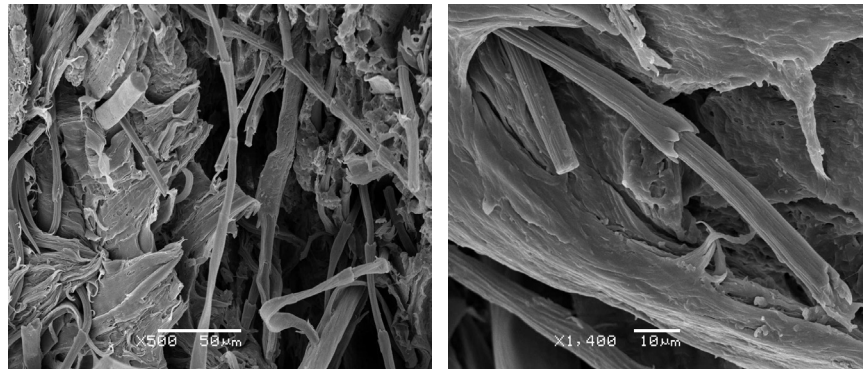


Figura 13. Microfotografías SEM de la superficie de fractura de probetas PP/Plu.

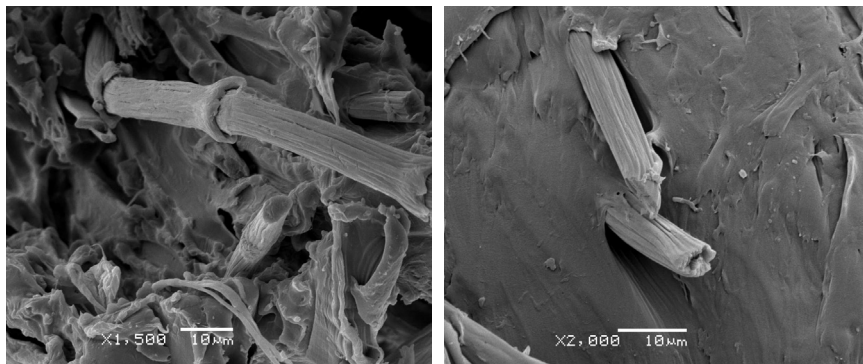


Figura 14. Microfotografías SEM de la superficie de fractura de probetas EVA/Plu.

el grupo acetato que descompone antes que las cadenas poliolefinicas del HDPE y PP. De igual forma, también se puede apreciar, como se ha mencionado anteriormente, la absorción de agua total del compuesto EVA/Plu es mayor que la de las muestras HDPE/Plu y PP/Plu. Igual que se observó con los compuestos HDPE/Plu y PP/Plu, el residuo que se obtiene en los compuestos EVA/Plu es atribuible completamente a las plumas y presenta un valor próximo al 3 %, de forma similar al del PP/Plu.

3.4. Microscopía electrónica de barrido

Para poder evaluar la compatibilidad de las matrices poliméricas con los residuos queratínicos, se tomaron microfotografías SEM de la superficie de fractura de las probetas utilizadas en los ensayos de esfuerzo-deformación (sección 3.1). Las Figuras 12-14 muestran una selección de dichas microfotografías SEM correspondientes a los materiales HDPE/Plu (Figura 12), PP/Plu (Figura 13) y EVA/Plu (Figura 14).

Todas las microfotografías confirman una pronunciada heterogeneidad de la distribución de tamaños, orientación y

morfología de las plumas en el interior de la matriz, que es consistente con los resultados obtenidos en la evaluación de las propiedades mecánicas. Consecuentemente, la anisotropía del material potencia la aparición de defectos y micro/macro fisuras en el material, reduciendo significativamente sus propiedades mecánicas tal y como se ha mencionado anteriormente. Además, si tenemos en cuenta la baja compatibilidad de los componentes del material compuesto debido a sus diferencias en naturaleza (biopolímeros naturales frente a polímeros sintéticos) y carácter hidrofílico/hidrofóbico (mayor hidrofobicidad de los polímeros sintéticos), todo ello explica la disminución de las propiedades mecánicas al incorporar las plumas. En síntesis, el resultado de la mezcla es una masa microgranulada, con un grado de dispersión amplio y características superficiales que no facilitan la cohesión entre las fases. En las figuras 12 y 13 que muestran las microfotografías de los compuestos de HDPE/Plu y PP/Plu, respectivamente, se observa la poca adhesión interfacial entre ambos componentes, independientemente del tamaño de partícula, lo

que provoca un aumento del número de huecos alrededor de la fibra. Cuando se fractura el compuesto, la superficie de las plumas aparece limpia y se puede deducir que éstas son fácilmente extraíbles, por lo que queda claro que la fractura se produce a través de la interfase de la matriz y no fracturando el propio refuerzo como sería óptimo para un material compuesto ideal.

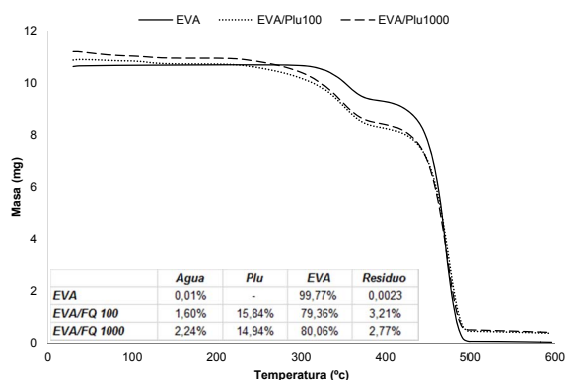


Figura 11. Datos del análisis termogravimétrico de las muestras EVA/Plu para tamaños de pluma de 100 μm y 1000 μm .

La Figura 14 muestra el compuesto EVA/Plu con tamaño de fibra de 100 μm . En este caso se observa que la fibra aparece más integrada en la matriz mostrando así una mejor adhesión interfacial, con pequeñas áreas con cortes limpios que indican que las fibras en algunos casos se han roto en lugar de separarse de la propia matriz. En el contorno de la partícula no aparecen huecos importantes, aunque tampoco suficientes fragmentos de la matriz dispersos sobre la superficie de las fibras queratínicas que confirmen una buena adhesión.

Finalmente, es importante destacar que el tamaño de partícula es efectivamente un parámetro que afecta de forma significativa a la interacción entre componentes y a las propiedades macroscópicas del material [26-28]. Tal y como se expuso anteriormente, las mejores propiedades mecánicas de los materiales compuestos se obtuvieron para las plumas de menor tamaño de partícula 100 μm ya que ofrecen una superficie específica mayor y aunque también generan micro-grietas su contribución al empeoramiento de las propiedades del material es inferior al que se produce cuando se trabaja con plumas de mayor tamaño. Al aumentar el tamaño de partícula se promueve la formación de grietas críticas y fallas de mayor consideración que empeoran las propiedades mecánicas del material (Figuras 4 y 5).

4. CONCLUSIONES

Con este trabajo se ha demostrado, por un lado, que es posible la revalorización de residuos de plumas de pollo pretratados para la obtención de materiales compuestos con matrices termoplásticas (HDPE, PP y EVA). Así, la mezcla de fracciones de plumas de diferente tamaño (100 – 1000 μm) con las matrices termoplásticas ha permitido preparar materiales compuestos con un contenido de pluma del 20% v/v. No obstante, las propiedades mecánicas de los compuestos HDPE/Plu, PP/Plu, en general e independientemente del tamaño de partícula, disminuyen significativamente si las comparamos con las de las respectivas matrices puras. Tan sólo se observan ligeras

mejoras del Módulo de Young cuando el tamaño de fibra utilizado es de 100 μm .

De entre las matrices estudiadas, los compuestos EVA/Plu muestran un mejor comportamiento mecánico comparado con los obtenidos con matrices poliolefinicas (HDPE, PP) debido a la mayor hidrofiliidad del EVA que propicia una mejor compatibilidad entre los componentes. Igual que en el caso de los compuestos HDPE/Plu y PP/Plu, los compuestos EVA/Plu muestran mejor comportamiento cuando se utilizan fracciones de plumas de tamaño más pequeño, debido fundamentalmente a la menor longitud de las microfibras que se forman durante la deformación que tiene lugar antes de la rotura.

Por lo que se refiere a otras propiedades, la densidad no varía en relación con el tamaño del residuo queratínico. Sin embargo, la estabilidad dimensional sí que empeora cuando se incrementa el tamaño de las plumas, especialmente para los compuestos EVA/Plu. Esto es debido a la mayor absorción de agua del material promovida por el carácter más hidrofílico de la matriz EVA y a la mayor capacidad de absorción de agua de las plumas de mayor tamaño tal y como ha sido corroborado por termogravimetría.

Si bien los resultados obtenidos con estos materiales, constituidos a partir de polímeros termoplásticos y de residuos biogénicos, indican que es posible la revalorización de estos residuos para obtener nuevos biocomposites con un posible menor impacto ambiental para aplicaciones industriales, solamente tendrían un nicho de aplicación real allí donde las exigencias de resistencia mecánica no fueran críticas. Es destacable que la fabricación de estos materiales podría ser positiva tanto para la reducción del volumen global de este tipo de residuo como para la reducción del consumo de materias primas poliméricas. Estos efectos positivos serían valiosos siempre y cuando se pudiera garantizar que las propiedades de los materiales compuestos fueran, como mínimo, comparables a las de las matrices puras, lo que se demuestra como inviable sin realizar modificaciones en el proceso de fabricación. En este sentido, se propone la incorporación de agentes de acoplamiento que contribuyan a mejorar efectivamente la compatibilidad entre los componentes, lo que podría aumentar las prestaciones de estos materiales y ampliar así el número de aplicaciones, limitadas por ahora a situaciones en las que la resistencia del material no es determinante.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación (España) y a FEDER el apoyo económico recibido (proyecto MAT 2010-17057) para la realización de este trabajo y a la AECID por la ayuda económica concedida al Sr. Ahmed Rahhali (MAEC-AECID 2011-2014.593407. III-3).

REFERENCIAS

1. K. Okubo, F. Fujii, Y. Yamamoto. "Development of bamboo-based polymer composites and their mechanical properties" *Composites Part A*. 35 (2004) 377-383.

2. K. Oksman, M. Skrifvars, J. F. Selin. "Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites" *Composites Science and Technology* 63 (2003) 1317-1324.
3. X. Colom, F. Carrasco, P. Pagès, J. Cañavate, "Effects of different treatments on the interface of HDPE/lignocellulosic fibere composites" *Composites Science and Technology* 63 (2003) 161-169.
4. X. Colom, J. Cañavate, P. Pagès, F. Carrasco. "Changes in cristallinity of the HDPE matrix in composites with cellulosic fiberf using DSC and FTIR" *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 19/10 (2000) 818-830.
5. P. R. Hornsby, E. Hinrichsen, K. Tarverdi, "Preparation and properties of polypropylene composites reinforced with wheat and flax straw fibres: Part I Fibre characterization" *Journal of Materials Science* 32/2 (1997) 443-449.
6. M.S Huda, L. T. Drzal, M. Misra, A. K. Mohanty, K. Williams, D. F. Mielewski "A study on biocomposites from recycled newspaper fiber and poly(lactic acid)" *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 593-601.
7. D. N Saheb, J. P. Jog "Natural fiber polymer composites: A review" *Advances in Polymer Technology* 18 (1999) 351-363.
8. K. Andrzej Bledzki, E. Volker Sperber. "Comportamientos Recientes y Aplicaciones de Polímeros Rellenos de Fibra Natural" *Universität Kassel, Alemania, 8th congreso iberoamericano de ingeniería mecánica* (2004).
9. S. V. Joshi, L. T. Drzal, A. K. Mohanty, S. Arora. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? *Composites: Part A* 35 (2004) 371-376.
10. M. M. Deyanera, Nady Carolina, Gerardo Cabrera. C. "Efecto de la temperatura y velocidad de la línea de colgado, en el porcentaje de Pluma y despigmentación de aves blanca y campesina, durante el proceso de escaldado" *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial* 9 (2011) 69-76.
11. AVEC. Annual Report of the Association of Poultry Processors and Poultry Trade in the EU countries, (2012).
12. Comisión Europea, Dirección general de agricultura "El sector cárnico en la Unión Europea 2011" http://europa.eu.int/comm/agriculture/index_es.htm.
13. E. Alexandra Ossa H, Felipa Cano M, Juliana Aragon M, Carolina Montoya. "Comparative study of the mechanical properties of glass and keratin fibers". *Scientia et Technica*, 36 (2007) .
14. A. L. Martínez, C. Velasco, M. de Icazaa, V. M. Castaño. "Mechanical properties evaluation of new composites with protein biofibers reinforcing poly(methyl methacrylate)". *Polymer* 46 (2005) 8233-8238.
15. J. R. Barone, W. F. Schmidt. "Polyethylene reinforced with keratin fibers obtained from chicken feathers". *Composites Science and Technology* 65 (2005) 173-181.
16. J. R. Barone "Polyethylene/keratin fiber composites with varying polyethylene cristallinity". *Composites: Part A* 36 (2005) 1518-1524.
17. A. L. Martínez-Hernández, C. Velasco-Santos, M. de Icaza, V. M. Castaño "Dynamical mechanical and thermal analysis of polymeric composites reinforced with keratin biofibers from chicken feathers" *Composites Part B*. 38 (2007) 405-410.
18. S. Huda, Y. Yang, "Composites from ground chicken quill and polypropylene", *Composites Science and Technology* 68 (2008) 790-798.
19. S. A. Sayed, S. M. Saleh, E. E. Hasan "Removal of some polluting metals from industrial water using chicken feathers". *Desalination* 181 (2005) 243-255.
20. Monroy Figueroa "Inmovilización de Fibra de Pluma de Pollo en Silica Gel para la Adsorción de Metales Pesados en Agua" *Conciencia Tecnológica* No. 33, (2007).
21. Derek Hull, "An Introduction to composite materials" New York Cambridge University Press, 1981.
22. N. Reddy, Y. Yang. Structure and Properties of Chicken Feathers Barbs as Natural Protein Fibers, *Journal of Polymer Environment* 15 (2007), 81-87.
23. X. Colom, A. Rahali, J. Cañavate, F. Carrillo "Properties and optimal manufacturing conditions of chicken feathers thermoplastic biocomposites" *Journal of Composite Materials*. Published online before print January 7, 2014, doi: 10.1177/0021998313518569.
24. F. Carrillo, A. Rahhali, X. Cañavate, X. Colom "Biocomposites using waste whole chicken feathers and thermoplastic matrices" *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 32/19 (2013) 1419-1429.
25. F. Carrillo, A. Rahalli, J. Cañavate, X. Colom "Composites from keratin biofibers. Study of compatibility using polyolephinic matrices" *ECCM15 - 15th European Conference On Composite Materials, Venice, Italy, 24-28 June 2012*.
26. F. Carrillo, X. Colom, X. Cañavate. "Properties of regenerated cellulose lyocell fibers reinforced composites" *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 29 (2010) 359-371.
27. R. Mujal-Rosas, J. Orrit-Prat, M. Marin-Genesca, A. Rahhali, X. Colom "Dielectric and mechanical properties of high density polyethylene (HDPE) reinforced with used tires (GTR)" *Afinidad* 67 (2010) 7-13.
28. X. Colom, J. Canavate, F. Carrillo, J. J. Suñol, "Effect of the Particle Size and Acid Pretreatments on Compatibility and Properties of Recycled HDPE Plastic Bottles Filled with Ground Tyre Powder" *Journal of Applied Polymer Science* 112 (2009) 1882-1890.