



13^{er} Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales 2013

SIMPOSIO INTERNACIONAL SOBRE MATERIALES LIGNOCELULOSICOS

BIOCOMPOSITES DE FIBRAS DE KRAFT LINER RECICLADO, REFORZADO CON NANOFIBRAS DE CELULOSA: DETERMINACIÓN DEL FACTOR DE ACOPLAMIENTO Y DEL FACTOR DE EFICACIA DEL MÓDULO DE YOUNG

A. R. Saucedo⁽¹⁾, J. Turrado⁽¹⁾, F. X. Espinach⁽²⁾, M. Alcalá⁽²⁾, M.A. Pèlach⁽³⁾, I. González⁽³⁾, F. Vilaseca⁽³⁾, P. Mutjé⁽³⁾

⁽¹⁾Departamento de Madera, Celulosa y Papel “Ing. Karl Augustin Grellmann”. Universidad de Guadalajara, 45020 Zapopan, Jalisco, México.

⁽²⁾Design, Development and Product Innovation, Dept. of Organization, Business, Universitat de Girona, 17071, Spain

⁽³⁾Grupo de investigación LEPAMAP. Departamento de ingeniería química, Universitat de Girona, c/ M.Aurèlia Capmany, 61, 17071 Girona-Spain
Correo Electrónico (José Turrado): jturrado@dmcyp.cucei.udg.mx

RESUMEN

El papel fabricado con fibras recicladas y reforzado con nanofibras de celulosa (NFC) puede considerarse un composite. La matriz son las fibras recicladas y el refuerzo la NFC. Al ser un material compuesto, es posible aplicar la regla de las mezclas modificada para determinar la eficacia del refuerzo, tanto para la resistencia a tracción como para el módulo de Young. Partiendo de fibras recicladas de papel liner se han preparado biocomposites al 0, 1.5, 3 y 4.5% en peso de NFC. Como en los composites, una buena interface depende de la dispersión del refuerzo. En este caso se generarán enlaces de Van Der Waals y de hidrógeno en la interface. La mayor o menor extensión de estos enlaces incrementa o disminuye la resistencia. El conocimiento de la resistencia y módulo intrínsecos de la NFC ha permitido calcular el factor de acoplamiento (f_c) y factor de eficiencia (η_c), parámetros que caracterizan la calidad del refuerzo, observándose una evolución favorable de estos a medida que mejoraba la dispersión.

Palabras clave: nanofibrillas de celulosa (NFC), materiales compuestos, propiedades intrínsecas

ABSTRACT

A paper manufactured with recycled fibers and reinforced with cellulose nanofibers may be considered a composite. The role of matrix is assumed by the recycled fibers and the reinforcement is assumed by the cellulose nanofibers. Being a composite, it is possible to use the modified rule of mixtures to estimate the efficiency parameters of the reinforcement to both, the tensile strength and the stiffness or Young's modulus. Starting from paper liner recycled fibers, composites with 0, 1.5, 3 and 4.5wt% of NFC inside the matrix were prepared. As in the case of composite materials, the dispersion of the reinforcement inside the matrix has a relevant role to create a good interface. In the present case, Van Der Waals and hydrogen bonds were created in the interface. The greater or lesser extension of the bonds affects the increasing decreasing of the mechanical properties of the composite.

Keywords: nanofibrillated cellulose (NFC), composites, intrinsic properties

1. INTRODUCCIÓN

En el campo de los materiales compuestos elaborados con matrices termoplásticas y refuerzos inorgánicos y orgánicos, es habitual modelar el comportamiento de estos materiales mediante ecuaciones o modelos matemáticos que permiten predecir el comportamiento de las propiedades del material compuesto sin necesidad de experimentar físicamente con los materiales. La regla de las mezclas modificada a partir de

la ecuación de Kelly-Tyson (CB) [1] es el origen de la regla de las mezclas modificada. Simplificada queda representada de la siguiente manera.

$$\sigma_t^C = f_c \cdot \sigma_t^F \cdot V^F + (1 - V^F) \cdot \sigma_t^{m*}$$

Donde σ_t^C , σ_t^F y σ_t^{m*} son la resistencia a tracción del composite, de la fibra refuerzo y la aportación de la matriz, respectivamente. V^F es la fracción en volumen de la fibra refuerzo y f_c el factor de acoplamiento. En el campo del papel, utilizando las NFC como aditivo para aumentar su resistencia, la matriz puede estar representada por la hoja de papel sin refinar o refinada, siendo el refuerzo la NFC. A partir de aquí se puede determinar el factor de acoplamiento del “biocompuesto” formado por papel+NFC. A su vez, conociendo el factor de acoplamiento, es posible determinar las propiedades finales del “biocompuesto” o papel. Es idéntica forma se puede predecir el módulo a tracción del material compuesto, papel+NFC, a partir del factor de eficacia de la siguiente ecuación:

$$E_t^C = \eta_e \cdot E_t^F \cdot V^F + (1 - V^F) \cdot E_t^m$$

Donde E_t^C , es el módulo intrínseco de la NFC en este caso. En el presente estudio se determina el factor de acoplamiento y de eficacia de un papel elaborado a partir de pulpa Kraft liner sin refinar y reforzada con porcentaje crecientes de NFC.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL / METODOLOGÍA

2.1 Materiales

Para la preparación de las nanofibras de celulosa (NFC) se utilizó pulpa blanqueada de eucalipto suministrada por La Montañesa (Grupo Torraspapel, España). Como matriz para la fabricación de los composites se utilizó polivinil alcohol (PVA) comprado a Sigma-Aldrich, con un peso molecular de 30,000 a 70,000 y un 87 a 90% de hidrolización. Para la fabricación de las hojas de papel se utilizó papel Kraft liner reciclado de 180 g/m² adquirido a la empresa SAICA. Este material fue pulpeado previamente a una consistencia del 10% en una solución al 1% de NaOH durante 10 minutos a 50°C. Para el proceso de oxidación de la celulosa se utilizaron los reactivos 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxi-radical (TEMPO), solución de hipoclorito de sodio al 15% (NaClO) y bromuro de sodio (NaBr). Los reactivos fueron adquiridos de Sigma-Aldrich y se utilizaron tal como se recibieron.

2.2 Fabricación de la NFC

La pulpa de eucalipto fue primero desintegrada en agua y refinada a 4000 revoluciones en un molino PFI (NPMI 02 Metrotec S.A.); esto permite incrementar la superficie específica disponible para el tratamiento químico. A continuación la pulpa fue tratada mediante la oxidación controlada por TEMPO a pH 10 y temperatura ambiente, según una metodología publicada anteriormente. En un experimento típico se dispersaron 10 gr de pulpa de eucalipto en 1 litro de agua destilada que contenía, por cada gramo de celulosa, 0.016 gr de TEMPO y 0.1 gr de NaBr. La suspensión formada se mantuvo en agitación por 30 minutos. A continuación se agregó, gota a gota, una solución de NaClO al 15% con pH ajustado a 10, equivalente a 4 mmoles de NaClO. Una vez agotada la solución de NaClO, se adicionó gota a gota una solución de NaOH 0.1 M para mantener el pH constante a 10. La reacción se da por terminada cuando el pH ya no varía. A continuación la suspensión es filtrada y lavada con agua destilada. Las fibras recuperadas son dispersadas en agua destilada para formar una suspensión al 1-2% y almacenadas a 4°C antes de proceder al tratamiento mecánico. El proceso de desfibrilación se lleva a cabo en un homogeneizador a alta presión modelo NS1001L 2K GEA. La presión de trabajo fue de 600 bares y la temperatura 60-70°C. La suspensión fue pasada 10 veces hasta obtener un gel transparente. El producto fue finalmente almacenado a 4°C para su posterior uso.

2.3 Fabricación de los materiales compuestos y de las probetas para ensayos mecánicos

Los materiales se mezclaron, en sus diferentes formulaciones, en un mezclador cinético Gelimat. Las mezclas se granularon en un molino de cuchillas, se secaron y se almacenaron a 80°C por lo menos

durante las 24 horas previas a su uso. Los materiales compuestos obtenidos se usaron para la preparación de las probetas normalizadas para el ensayo a tracción. Los pellets se introdujeron en una Máquina inyectora Meteor 40 de Mateu & Sole (Barcelona, España). Se fabricaron al menos 5 probetas normalizadas s/ASTM D638 para cada formulación.

2.4 Determinación de las propiedades mecánicas a tensión

Las probetas normalizadas se almacenaron en una cámara climática (Dycometal) a 23°C y una humedad relativa del 50% durante 48 horas anteriores a los ensayos a tracción, de acuerdo con la norma ASTM D618. A continuación, las probetas se ensayaron en una máquina de ensayos universal INSTRON 1122, provista de una célula de carga de 5kN y trabajando a 2mm/min. El módulo de Young se obtuvo mediante un extensómetro. Todas las medidas se realizaron de acuerdo con la norma ASTM D638. Se evaluaron al menos 5 probetas para cada formulación.

2.5 Preparación de las muestras de papel para el ensayo a tracción

La pulpa de Kraft liner fue dispersada juntamente con la NFC en un desintegrador a 180000 revoluciones. La cantidad de NFC aplicada fue calculada para obtener papeles con un contenido en peso del 0, 1.5, 3 y 4.5% de NFC. A continuación la suspensión fue agitada a 500 rpm y adicionada con almidón catiónico y sílice coloidal como agentes de retención, agitando durante 30 más. Las hojas se fabricaron en un formador de hojas tipo Rapid Köthen (ISP modelo 786FH) y secadas al vacío de acuerdo a la norma ISO 5269-2:2004, presentando un gramaje promedio de 75 gr/m². Finalmente las hojas fueron acondicionadas en una cámara climática según la norma ISO 187:1990.

2.6 Caracterización mecánica de las muestras de papel

Los ensayos se realizaron en una máquina universal Hounsfield 42 equipada con una célula de carga de 2.5kN. Los ensayos se realizaron de acuerdo con la norma ISO 1924-2. La distancia entre mordazas se situó a 150mm y la velocidad de ensayo se estableció en 2mm/min. La precarga fue de 2N. Las probetas se cortaron en tiras de 15mm de ancho por 210mm de longitud. Los resultados obtenidos son el promedio de al menos 5 probetas ensayadas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Propiedades intrínsecas de las NFC

Como propiedades intrínsecas de las NFC se entienden la resistencia media máxima a tracción (σ_t^{NFC}) y el módulo intrínseco a tracción o módulo de Young (E_t^{NFC}). En la tabla 1 se muestran las propiedades mecánicas a tracción de los materiales compuestos de PVA reforzados con NFC. En la tabla, v_t^{NFC} es la fracción en volumen de las NFC en el material compuesto, σ_t^C y E_t^C son la resistencia a tracción y el módulo de Young de los materiales compuestos. σ_t^{NFC} es la resistencia intrínseca de la NF, calculada mediante la regla de las mezclas, y E_t^{NFC} es el módulo intrínseco a tracción de las NFC, calculado mediante el modelo de Hirsch [2].

Tabla 1. Propiedades a tracción de los materiales compuestos PVA/NFC y propiedades intrínsecas a tracción de las NFC.

NFC (%w/w)	V^{NFC} (v/v)	σ_t^C (MPa)	σ_t^{NFC} (MPa)	E_t^C (GPa)	E_t^{NFC} (GPa)
0.000	-	52.40	-	5.10	-
2.250	0.0190	77.65	7552	6.35	162.0
3.375	0.0275	83.80	6201	6.85	154.5
4.500	0.0368	99.70	7004	7.60	166.7

Los resultados muestran que la adición de NFC a la matriz de PVA aumenta la resistencia a tracción y el módulo de Young de los materiales compuestos respecto a los valores de la matriz virgen. El incremento de las propiedades se produce de forma lineal con el incremento del contenido de NFC. Una buena interface es crucial para asegurar una buena transmisión de las cargas entre la matriz y los refuerzos. En este caso es de esperar que se genere una buena interface cuando el PVA y las NFC entren en contacto, debido a la naturaleza hidrofílica tanto de la matriz como de la NFC. Como ambos componentes disponen de grupos OH se espera la formación de puentes de hidrógeno. Como prueba de esta buena

interacción se constata que, al aumentar el contenido de NFC, la resistencia del material compuesto se incrementa, un 48, 60 y 90% respecto a la matriz virgen. A título de ejemplo de la competitividad de la NFC cabe señalar que el material compuesto con un 1.5% (w/w) de NFC tiene una resistencia del mismo orden que la de un material compuesto con un 40% (w/w) de fibras de madera (stone groundwood). Las resistencias intrínsecas obtenidas para la NFC se reflejan en la tabla 1, y su resistencia intrínseca media resulta ser de 6919 MPa, valor compatible con los resultados bibliográficos. Los valores intrínsecos de la resistencia de la NFC se calcularon mediante la regla de las mezclas modificada [3,4]. Su formulación para la resistencia a tracción es:

$$\sigma_t^c = f_c \cdot \sigma_t^{NFC} \cdot V^{NFC} + (1 - V^{NFC}) \cdot \sigma_t^{m*} \quad (1)$$

Donde σ_t^c , σ_t^{NFC} y σ_t^{m*} son la resistencia a tracción del material compuesto, de la NFC de refuerzo y de la matriz en el punto de ruptura del material compuesto, respectivamente, y V^{NFC} es la fracción en volumen del refuerzo. El factor de compatibilidad f_c está relacionado con el grado de adhesión en la interface entre la fibra y la matriz, y representa la capacidad de refuerzo de las fibras en el material compuesto [5]. Valores de f_c próximos a la unidad representarían una capacidad máxima, aunque los valores habituales se sitúan entre 0.17 y 0.2 [6]. En este trabajo se ha considerado un valor de 0.2 para f_c . El valor de σ_t^{m*} se interpoló de la curva de ensayo a tracción del PVA. Por lo que respecta al módulo intrínseco a tracción de la NFC (E_t^{NFC}), se puede calcular utilizando el modelo de Hirsch:

$$E_t^c = \beta \cdot (E_t^{NFC} \cdot V^{NFC} + E_t^m \cdot (1 - V^{NFC})) + (1 - \beta) \cdot \frac{E_t^{NFC} \cdot E_t^m}{E_t^m \cdot V^{NFC} + E_t^{NFC} \cdot (1 - V^{NFC})} \quad (2)$$

Donde E_t^c , E_t^{NFC} y E_t^m son los módulos de Young del material compuesto, de la fibra de refuerzo y de la matriz, respectivamente, y V_t^{NFC} es la fracción en volumen de refuerzo, β es un parámetro que determina la transmisión de esfuerzos a cizalladura entre la fibra y la matriz. Su valor depende del ángulo de orientación de las fibras, la longitud de las mismas y el efecto de amplificación de las cargas en los extremos de las fibras. Los valores de la tabla 1 se calcularon con un valor $\beta = 0.4$ [7]. Los resultados obtenidos conducen a un valor medio de 161.05 GPa, algo superior a los encontrados en la bibliografía. Si este valor se substituye en la formulación para el módulo de Young de la regla modificada de las mezclas (Eq. 3) se puede calcular el valor del factor de eficiencia η_e :

$$E_t^c = \eta_e \cdot E_t^{NFC} \cdot V^{NFC} + (1 - V^{NFC}) \cdot E_t^m \quad (3)$$

Se obtuvieron valores para el factor de eficiencia η_e de alrededor de 0.44 y otros autores han publicado valores para dicho factor en un rango de 0.34 a 0.51 [5,8].

3.2 Factores de acoplamiento y eficacia del biocomposite

Conocidas las propiedades intrínsecas de la NFC, se puede abordar el estudio del papel fabricado con pulpa de Kraft liner reciclado y reforzado como un biocomposite. En este caso, la matriz está constituida por fibras recicladas de Kraft liner industrial y el refuerzo lo forma la NFC. En la tabla 2 se reflejan las propiedades del papel biocomposite sin adición de NFC y con porcentajes crecientes de NFC.

Tabla 1. Resistencia a tracción y factor de acoplamiento.

NFC (%w/w)	ρ^{bc} (gr/cm ³)	V^{NFC} (v/v)	σ_t^{bc} (MPa)	σ_t^{m*} (MPa)	σ_t^{NFC} (MPa)	f_c^{bc}
0	0.60	-	-	19.7	-	-
1.5	0.62	0.0057	24.55	19.7	6919	0.126
3	0.64	0.0116	27.10	19.7	6919	0.095
4.5	0.66	0.0180	32.05	19.7	6919	0.100

En la tabla se expresa el porcentaje de NFC en peso, fracción en volumen y densidad del "biocomposite", así como las resistencias máximas a tracción (σ_t^{bc}) aportación de la matriz (σ_t^{m*}), la cual

es constante, la resistencia media intrínseca a tracción (σ_t^{NFC}) y el factor de acoplamiento, f_c^{bc} , entre el refuerzo (NFC) y la matriz (papel). En la tabla se constata que los valores de f_c^{bc} en el entorno de 0.1, están lejos de 0.2 que es el valor típico de los materiales compuestos elaborados por inyección con una excelente interface y más cerca de los materiales compuestos elaborados por termocompresión, los cuales presentan una f_c^{bc} igual a 0.1 y con una distribución de fibra aleatoria.

No obstante el incremento del nivel de dispersión de la NFC de 180000 a 240000 revoluciones hace que para un 3% en peso de NFC la resistencia máxima a tracción pase de 27.1 a 31.15 MPa, con incremento de densidad de 0.64 a 0.66 gr/cm³. Ello hace que, si se recalcula f_c^{bc} , este pase a 0.145. Por tanto la optimización del nivel de dispersión de la NFC juega un papel importante en las propiedades finales del biocomposite. De la misma manera, pero aplicando la ecuación 3, se han obtenido los factores de eficacia, η_{bc} , que se reflejan en la tabla 3.

Tabla 3. Módulo a tracción y factores de eficacia.

NFC (%w/w)	ρ^{bc} (gr/cm ³)	V^{NFC} (v/v)	E_t^{bc} (GPa)	E_t^m (GPa)	E_t^{NFC} (GPa)	η_e^{bc}
0	0.60	0	-	2.8	-	-
1.5	0.62	0.0057	3.25	2.8	161.05	0.50
3	0.64	0.0116	3.65	2.8	161.05	0.470
4.5	0.66	0.018	4.10	2.8	161.05	0.465

Se constata que los factores de eficacia, η_e^{bc} , se sitúan entre 0.45 y 0.5, valores típicos de los materiales compuestos a base de matriz termoplástica y fibras naturales. No obstante si se incrementa el nivel de dispersión de las NFC hasta 240000 revoluciones, el módulo de Young resultante llega a 4.15 GPa y en este caso el factor de eficacia alcanza 0.74 para el biocomposite de densidad 0.66.

4. CONCLUSIONES

Se han preparado materiales compuestos con una matriz de PVA y porcentajes crecientes de NFC para determinar las propiedades intrínsecas de NFC. La aplicación de estas propiedades intrínsecas al biocomposite permite, a través de la regla de las mezclas, evaluar el factor de acoplamiento y el factor de eficacia para la resistencia a tracción y el módulo de Young, respectivamente. El conocimiento de estos factores permite predecir las propiedades, indicadas anteriormente, del biocomposite (papel). Un aspecto fundamental en la incorporación de la NFC es el nivel de individualización y dispersión en el seno de la matriz, al igual que ocurre en los materiales compuestos de matriz plástica.

REFERENCIAS

1. A. Kelly, W.R. Tyson, "Tensile properties of fibre-reinforced metals: Copper/tungsten and copper/molybdenum". J Mech Phys Solids, 13 (1965), pp. 329–338
2. T. Hirsch, "Modulus of elasticity of concrete affected by elastic moduli of cement paste matrix and aggregate", Journal of American Concrete Institute, Vol. 3 (1962), p. 427-451
3. J.L. Thomason, "The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene: 5. Injection molded long and short fibre PP", Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, Vol. 12 (2002), p. 1641-1652.
4. J. L. Thomason, "Interfacial strength in thermoplastic composites - at last an industry friendly measurement method?", Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, Vol. 10 (2002), p. 1283-1288.
5. F. Vilaseca et al., "Biocomposites from abaca strands and polypropylene. Part I: Evaluation of the tensile properties", Bioresources Technology, Vol. 1 (2010), p. 387-395.
6. S.Y. Fu, B. Lauke, "Effects of fiber length and fiber orientation distributions on the tensile strength of short-fiber-reinforced polymers", Composites Science and Technology, Vol. 10 (1996), p. 1179-1190.
7. G. Kalaprasad et al., "Theoretical modeling of tensile properties of short sisal fibre-reinforced low-density polyethylene composites", Journal of Materials Science, Vol. 16 (1997), p. 4261-4267.
8. J. Girones et al., "Biocomposites from Musa textiles and polypropylene: Evaluation of flexural properties and impact strength", Composites Science and Technology, Vol 2 (2011), p. 122-128.