

Determination of optimal alkaline treatment conditions for fique fiber bundles as reinforcement of composites materials

**Cristina Castro¹, Ana Palencia¹, Iván Gutiérrez², Gustavo Vargas³
and Piedad Gañán^{3*}**

¹Facultad de Ingeniería Química, Universidad Pontificia Bolivariana.
A.A 56006 Medellín, Colombia. cristinacastroherazo@yahoo.es.

²Microcellular Plastics Manufacturing Laboratory, Department of Mechanical and Industrial Engineering, University of Toronto. 5 King's College Road, Toronto, ON, Canada, M5S3G8.
ivan@mie.utoronto.ca. ³Grupo de Investigación sobre Nuevos Materiales, Universidad Pontificia Bolivariana. A.A. 56006 Medellín, Colombia.
Tel: 574 4159095. Fax: 574 4112371 piedad.ganan@upb.edu.co

Abstract

For the last decades, natural fibers have been used as reinforcement of friendly environmental polymeric composites, due to their technical, economical and environmental advantages that include: moderate mechanical and thermal properties. However, the OH groups in some of their chemical structures like cellulose, reduce the compatibility with hydrophobic polymeric matrices such as polyolefines. Natural fiber, usually are exposed to chemical and physical treatment to reduce their hydrophilic tendency and to enhance fiber/matrix adhesion. Alkalinization, alkali treatment or mercerization, is one of the most common procedures applied on natural fibers. This process introduces important changes on its mechanical properties, physical and morphological characteristics, and chemical composition. In spite of other studies, it is necessary define surface treatment conditions in accordance with industrial processing and environmental considerations. In this study, the influence of different alkali treatment conditions on the fique fiber tensile behavior has been evaluated. Treatment parameters as solution concentration, exposure time and dry conditions have been analyzed. Fourier transformation infrared spectrophotometry (FTIR) analysis, atomic force (AFM) and optical microscopies have been used to evaluate alteration on chemical and morphological characteristics. Treatment conditions that include low solution concentration bring a good enough quality in the mechanical behavior required by fique fiber bundles as polymeric reinforcement.

Key words: Alkaline treatment, fique fiber bundles, mechanical behavior, morphology, composites.

Determinación de condiciones óptimas para el tratamiento alcalino de fibras de fique empleadas como reforzantes de materiales compuestos

Resumen

Desde hace un par de décadas, las fibras naturales son en una importante alternativa como refuerzo de materiales compuestos reciclables e incluso biodegradables. Pese a combinar ventajas técnicas, económicas y ambientales, su carácter hidrofílico es su principal barrera al incorporarlas en matrices poliméricas hidrofóbicas como las poliolefinas. Algunas modificaciones superficiales de carácter físico y químico, se han empleado en las fibras. Estos tratamientos a la par que reducen la tendencia hidrofílica,

mejoran el desempeño de la interfase fibra/matriz. El tratamiento alcalino o mercerización se considera uno de los más importantes. Pese a los estudios que se han realizado sobre este proceso, persiste la necesidad de definir condiciones de aplicación para este tratamiento que brinden una adecuada combinación de desempeño mecánico con un reducido impacto sobre el medio ambiente a costos razonables. En el presente trabajo, se reporta una apropiada condición de tratamiento alcalino que equilibra bajas concentraciones de hidróxido de sodio con un buen comportamiento mecánico. Los parámetros considerados son: concentración de la solución, tiempo de exposición y tipo de secado. La espectroscopia infrarroja FTIR, la microscopía óptica (OM) y de fuerza atómica (AFM) indican que aún en estas condiciones de tratamiento la fibra experimenta cambios sobre su estructura y comportamiento.

Palabras clave: Tratamiento alcalino, fibras de fique, comportamiento mecánico, morfología, materiales compuestos.

Introducción

Cada vez más las fibras naturales, en particular las vegetales, se vienen constituyendo en una importante alternativa frente a los refuerzos sintéticos como la fibra de vidrio en el desarrollo de materiales compuestos reciclables y en algunos casos incluso biodegradables [1-3]. Esto se debe a su interesante combinación de ventajas técnicas, ambientales y económicas que incluyen: alta disponibilidad, biodegradabilidad, reciclabilidad, bajo costo, resistencia mecánica, baja densidad, buena estabilidad térmica durante las condiciones de procesamiento y baja abrasión [4-6]. Uno de los sectores en los cuales las cualidades de los materiales compuestos desarrollados a partir de fibras naturales es importante corresponde al transporte, específicamente en el campo automotriz [7], pues importantes reducciones en el peso de los vehículos debido a la presencia de piezas livianas desarrolladas en este tipo de materiales y ubicadas en su interior, por ejemplo, permiten disminuir el consumo de combustible y con ello la generación de emanaciones al ambiente. Pese a lo anterior, el carácter hidrofílico de las fibras naturales, se convierte en su principal barrera con miras a su incorporación en las matrices poliméricas generalmente hidrofóbicas como las poliolefinas empleadas en este tipo de aplicaciones. En este sentido múltiples tipos de tratamientos han sido evaluados, algunos de ellos incluyen reacciones como la esterificación [8], acetilación [9] o incluso tratamientos con plasma [10]. Uno de los más importantes es, sin lugar a dudas, la mercerización o tratamiento alcalino o alcalización, que tradicionalmente ha sido empleado por la industria textil en fibras como el algodón. Consiste esencialmente en su-

mergir la fibra en una solución de hidróxido de sodio por un determinado período de tiempo, elevando la temperatura o no, para luego neutralizarla a través de una solución ácida suave. Dentro de las características que presenta este proceso se encuentran las variaciones que se introducen sobre la estructura y las propiedades mecánicas de las fibras tratadas, y que generalmente contribuyen con el mejoramiento del desempeño mecánico, y en algunas incrementa el comportamiento térmico, del material compuesto [3-5, 10-13]. Este tratamiento ha sido probado tanto en materiales compuestos de matrices termoplásticas [13] como termorrígidas [14]. Diversas condiciones de trabajo han sido evaluadas [3, 15-18], pero en muchos de estos casos se emplean elevadas concentraciones en la solución de hidróxido de sodio, e incluso durante períodos de exposición largos, sin considerar los posteriores procesos de limpieza o purificación requeridos para el apropiado vertimiento de las soluciones una vez ha concluido el proceso. Esta circunstancia, puede convertirse en una barrera adicional con miras al desarrollo masivo de materiales compuestos elaborados a partir de fibras naturales. En este sentido, este trabajo aborda el efecto sobre el desempeño mecánico de fibras de fique sometidas a condiciones de tratamiento que incluyen principalmente bajas concentraciones y tiempos de exposición así como variaciones en las condiciones de secado que permitan disponer de un sistema factible, desde el punto de vista económico y ecológico, para su implementación a nivel industrial. Adicionalmente, las variaciones sobre la estructura química de las fibras tratadas han sido evaluadas a través de la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), en tanto que para la variación en aspectos morfoló-

gicos se han sido empleadas la microscopía óptica y de fuerza atómica AFM.

Parte Experimental

Materiales

Las fibras de fique en rama provenientes del municipio de Guarne (Antioquia) fueron empleadas en este estudio. Previo al tratamiento, la humedad presente en la fibra fue removida a través de un proceso de secado a 100°C durante 20 h. Este valor de temperatura fue empleado debido a que permite una apropiada remoción de la humedad presente en la muestra sin afectar la integridad de la muestra.

Tratamiento alcalino

Las variables consideradas para el tratamiento incluyen:

- Tiempo de exposición (min): 10, 30, 60, 90, 120 y 300
- Concentración de la solución alcalina (w/w): 2,5%, 3,7% y 5,0%
- Condiciones de secado: 25°C durante 72 h y en horno a 100°C por 20 h.

La relación en peso de fibra en la solución de hidróxido de sodio se mantuvo constante en todos los casos y corresponde a 50:1. Tras el tratamiento las fibras fueron sometidas a un intenso lavado con agua destilada y acetilada hasta alcanzar un pH neutro. Finalmente fueron sometidas al respectivo proceso de secado.

Métodos de ensayo

La evaluación del comportamiento a tracción fue realizada sobre al menos 30 muestras de cada tipo de tratamiento, con base a lo comentado en la norma *ASTM D1445*. Para ello fue empleada una máquina universal *Instron 5582*. Las muestras fueron acondicionadas según las especificaciones de la norma y las condiciones de trabajo empleadas son una distancia entre mordazas de 15 cm y una velocidad de desplazamiento de la cruceta de 5 mm/min. Para el adecuado manejo de las muestras, fueron empleadas mordazas neumáticas.

La microscopía óptica fue empleada para realizar el análisis morfológico de las fibras trata-

das y sin tratar, para ello fue empleado el equipo marca *Leica MLDL*. Para el análisis de las secciones transversales, diferentes muestras fueron embebidas en parafina para luego ser cortadas empleando un micrótopo. Para mejorar el contraste fueron pigmentadas con hematoxilina-eosina. En el caso de la microscopía por fuerza atómica fue empleado un AFM *NanoScope IIIa, Multimode™* de *Digital Instrument*. Las muestras fueron evaluadas en el modo *tapping*.

Para establecer algunas de las variaciones que sobre la estructura química de las fibras introducen las diferentes condiciones de tratamiento empleadas, un espectrofotómetro por transformada de Fourier marca *Nicolet* fue utilizado. Las muestras fueron realizadas empleando KBr como soporte. La resolución utilizada corresponde a 4 cm⁻¹, y fueron realizados 20 barridos sobre cada muestra.

Resultados y Discusión

En las Figuras 1 y 2 se presentan los resultados del comportamiento a tracción de fibras de fique sometidas a diferentes condiciones de tratamiento así como de los dos tipos de secado empleados. Las concentraciones seleccionadas para la solución de soda son relativamente bajas comparadas con condiciones de trabajo reportadas en anteriores trabajos [3]. Estos valores han sido seleccionados con miras a buscar un mejor manejo ambiental de los efluentes, pues pese a los altos comportamientos reportados a concentraciones mayores la utilización de soluciones de hidróxido de sodio superiores al 10% puede ocasionar serios inconvenientes en su vertimiento al requerir de una costosa inversión en su neutralización y respectiva disposición final.

Los resultados obtenidos en las Figuras 1 y 2 indican que el comportamiento a tracción se incrementa significativamente por efecto de todas las condiciones de tratamiento empleadas. La mayor concentración de solución empleada brinda la mejor respuesta mecánica, situación que se presenta en ambos tipos de secado, pese a que en la Figura 1 se observa que entre las muestras sometidas a soluciones al 2,5% y 3,7% existen pocas diferencias, sugiriendo un bajo efecto a estos niveles de concentración. Así mismo se aprecia en la figura 1 que la segunda condición de tiem-

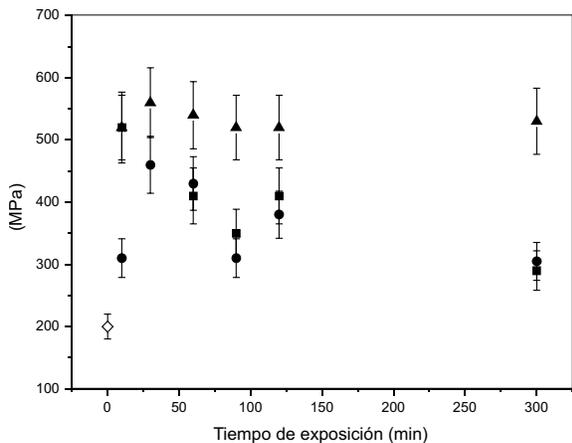


Figura 1. Comportamiento a tracción de fibras de fique sometidas a diferentes condiciones de tratamiento. Proceso de secado 25°C durante 72 h. (◇) fibra sin tratar; (■) solución al 2,5%; (●) solución al 3,7%; (▲) solución al 5,0%.

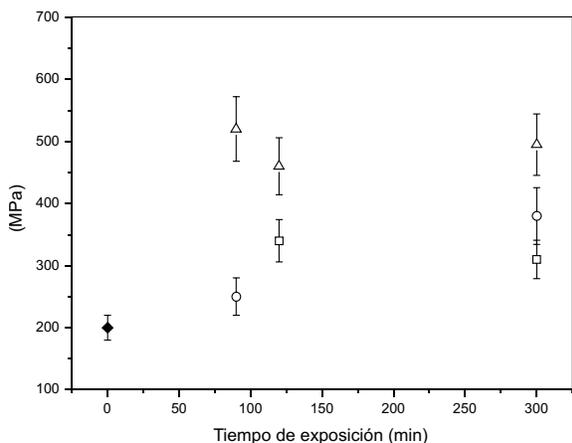


Figura 2. Comportamiento a tracción de fibras de fique sometidas a diferentes condiciones de tratamiento. Proceso de secado en horno a 100°C por 20 h. (◆) fibra sin tratar; (□) solución al 2,5%; (○) solución al 3,7%; (△) solución al 5,0%.

po, correspondiente a 30 min ofrece los mejores desempeños en todos los casos, y que a partir de dicho valor las diferencias que se aprecian son bajas. De acuerdo con estos resultados, una concentración del orden de 5% durante un tiempo de exposición de 30 min ofrece una adecuada combinación de condiciones de proceso frente al de-

sempño mecánico de la fibra y a la vez permite cumplir con las expectativas de incremento de desempeño que se espera obtener con este tipo de tratamiento y que por ende se deben reflejar en el comportamiento del composite elaborado con ellas. En cuanto a la variación con el tipo de secado, las diferencias que se aprecian entre las Figuras 1 y 2 no permiten establecer con claridad cual de los dos procesos condiciona de forma importante el desempeño mecánico de la fibra, en este caso la condición de operación podría estar regulada por el costo final de la operación.

El incremento en el desempeño mecánico de las fibras por efecto del tratamiento guarda relación con reducción tanto de impurezas como de componentes no celulósicos de las paredes vegetales, así como a variaciones en la morfología de la sección transversal de la fibra e incluso en la orientación molecular y en la cristalinidad [5]. Para analizar esta situación en las fibras de fique, la muestra tratada a la condición óptima de proceso seleccionada de acuerdo al comportamiento mecánico, esto es máxima concentración a un tiempo de 30 min, ha sido analizada empleando microscopía óptica. En la Figura 3, se aprecia que al comparar la micrografía de la fibra tratada con una sin tratar, se observa una reducción en el tamaño de los lúmenes de las fibras elementales, así como una mayor homogeneidad de la sección transversal unido una mayor regularidad en la forma de los lúmenes. En algunos casos, la disminución en el diámetro del lumen alcanza el 46% respecto a la fibra sin tratar. Este es uno de los cambios morfológicos que han sido apreciados por otros autores para diferentes concentraciones de la solución de soda [3-5]. Estos cambios se encuentran relacionados con la reorganización que experimentan las cadenas de celulosa al interior de la pared celular, sin embargo la disposición poligonal de las fibras elementales se mantiene.

Adicionalmente a las observaciones realizadas empleando microscopía óptica, en la Figura 4 se presentan las micrografías realizadas empleando microscopía de fuerza atómica (AFM). En la fibra sin tratamiento que se aprecia en la Figura 4a, es posible observar parte de los componentes no celulósicos de la fibra dispuestas sobre la superficie brindando una sensación de matriz continua, sin embargo en la fibra tratada, Figu-

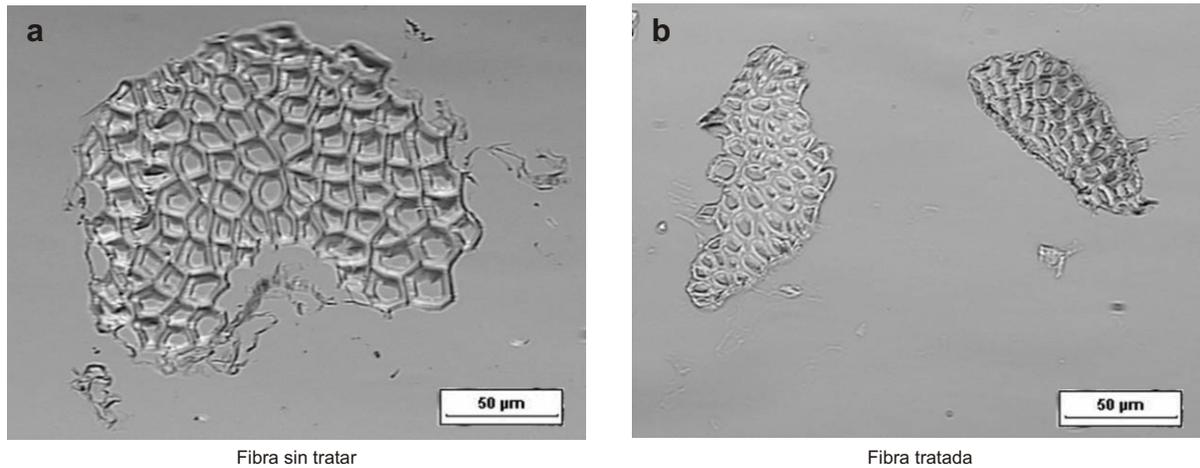


Figura 3. Micrografías de la sección transversal de fibras de fique tratadas y sin tratar. 200X.

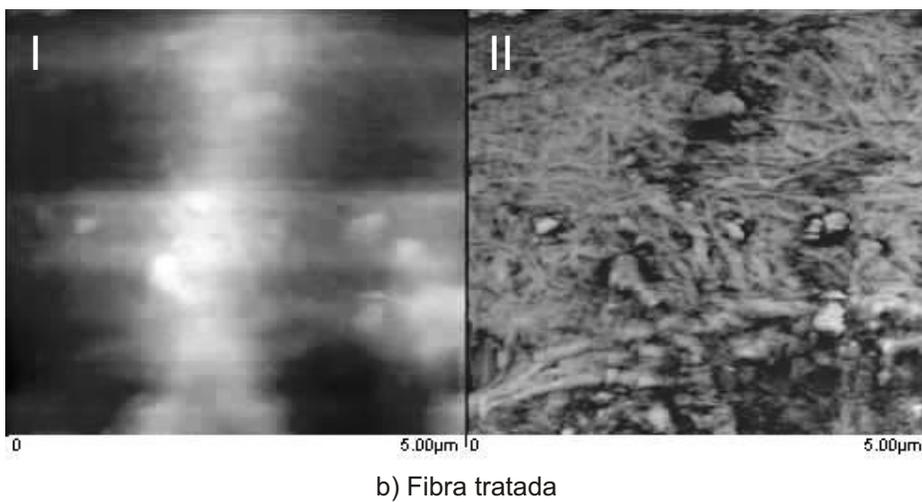
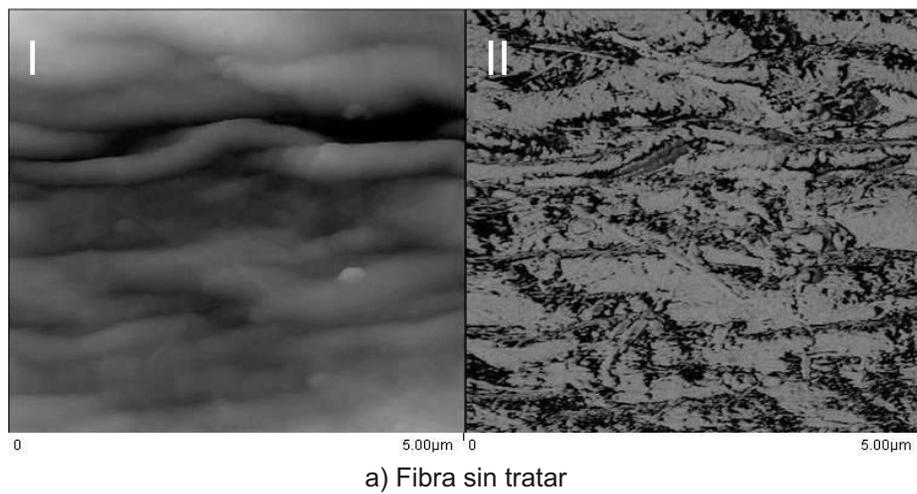


Figura 4. Micrografías por AFM de fibras de fique tratadas y sin tratar. 5 μm. (I: imagen topográfica; II: imagen de fase).

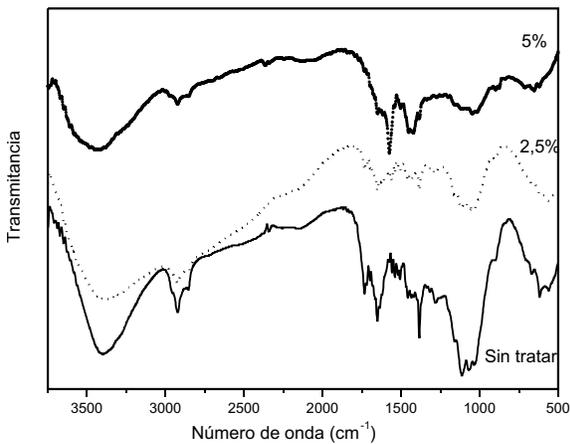


Figura 5. Espectros infrarrojos de fibra de fique sin tratar y tratada. Tiempo de exposición: 30 min. 100°C.

ra 4b, una porción de éstos ha sido removida y se aprecia, en la imagen topográfica, algún nivel de fibrilación. Esto indica que efectivamente en la condición de tratamiento empleada tiene lugar una remoción parcial de componentes no celulósicos como ligninas, hemicelulosas y pectinas.

Esta reducción se evidencia a través de las variaciones observadas en el espectro infrarrojo de la Figura 5, en donde se visualiza una marcada reducción en las vibraciones de los grupos ésteres en la región de 1740 cm^{-1} , los cuales se encuentran precisamente en los compuestos no celulósicos. Esta variación se aprecia también con el incremento de la concentración de la solución. Así mismo, se registran reducciones en la vibración a 1162 cm^{-1} que se encuentra relacionada con la hemicelulosa, acompañada de ligeras variaciones en bandas relacionadas con la lignina como 1056 cm^{-1} y 1037 cm^{-1} . Todo lo anterior indica que efectivamente la condición de tratamiento empleada introduce variaciones sobre la composición química de los haces o fibras de fique.

Conclusiones

En el presente trabajo se han analizado bajas concentraciones de soluciones de hidróxido de sodio y reducidos tiempos de exposición en el desarrollo del tratamiento alcalino, con miras a identificar condiciones de tratamiento que combinen aumento en el comportamiento mecánico

de los haces o fibras de fique como elementos de refuerzo para materiales compuestos de matriz polimérica con baja impacto ambiental a costos razonables. De acuerdo con los resultados de los ensayos a tracción se aprecia que efectivamente es posible lograrlos al observar aumentos significativos respecto a la fibra sin tratar cuando se emplea una condición de tratamiento que corresponde a una concentración del 5% NaOH, y un tiempo de exposición de 30 minutos. Los análisis de microscopía óptica y AFM unido a los espectros infrarrojos indican que durante el tratamiento los haces experimentan una reducción en la presencia de los componentes no celulósicos que podría afectar su naturaleza hidrofílica.

Referencias Bibliográficas

1. Yan L., Wing M. y Lin Y.: "Sisal fibre and its composites: a review of recent developments". *Comp. Sci. Techn.*, Vol. 60, No. 11 (2000) 2037-2055.
2. Wambua P., Ivens J. and Verpoest I.: "Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?". *Comp. Sci. Techn.*, Vol. 63, No. 9 (2003) 1259-1264.
3. Gañán, P. y Mondragón I.: "Surface modification of fique fibers: effects on their physico-mechanical properties". *Polym. Comp.*, Vol. 23, No. 3 (2002) 383-394.
4. Gassan, J. y Bledzki A.: "Possibilities for improving the mechanical properties of jute/epoxy composites by alkali treatment of fibres". *Comp. Sci. Techn.*, Vol. 59, No 9 (1999) 1303-1309.
5. Gassan, J. y Bledzki A.: "Alkali treatment of jute: relationship between structure and mechanical properties". *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 71, No. 4 (1999) 623-629.
6. Van de Weyenberg, I., Ivens J., De Coster A., Kino B., Baetens E. y Verpoest I.: "Influence of processing and chemical treatment of flax fibres on their composites". *Comp. Sci. Techn.*, 63, No. 9 (2003) 1241-1246.
7. Dweib, M. A., Hu B., O'Donnell A., Shenton H. W. y Wool R. P.: "All natural composite sandwich beams for structural applications". *Comp. Struct.*, Vol. 63, No.2 (2004) 147-157.

8. Wulin, Q., Endo T. y Hirotsu T.: "Structure and properties of composites of highly crystalline cellulose with polypropylene: Effects of polypropylene molecular weight". *Eur. Polym. J.*, Vol. 42, No. 5 (2006) 1059-1068.
9. Gañán P. y Mondragon I.: "Influence of Compatibilization Treatments on the Mechanical Properties of Figue Fiber Reinforced Polypropylene Composites". *Inter. J. Polym. Mat.*, Vol. 53, No. 11 (2004) 997-1013.
10. Marais, S., Gouanve F., Bonnesoeur A., Grenet J., Poncin-Epaillard F., Morvan C. y Metayer M.: "Unsaturated polyester composites reinforced with flax fibers: effect of cold plasma and autoclave treatments on mechanical and permeation properties". *Composites: Part A*, Vol. 36, No. 7 (2005) 975-986.
11. Colom, X. y Carrillo F.: "Crystallinity changes in lyocell and viscose-type fibres by caustic treatments". *Eur. Polym. J.*, Vol. 38, No. 11 (2002) 2225-2230.
12. Sharifah, H., Aziz M. y Ansell P.: "The effect of alkalization and fibre alignment on the mechanical and thermal properties of kenaf and hemp bast fibre composites: Part 1-polyester resin matrix". *Comp. Sci. Techn.*, Vol 64, No. 9 (2004) 1219-1230.
13. Ray, D. y Sarkar B. K.: "Characterization of alkali-treated jute fibers for physical and mechanical properties". *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol 80, No.7 (2001) 1013-1020.
14. Joseph, P. V., Joseph K., Thomas S., Pillai C. K. S., Prasad V. S., Groeninckx G. y Sarkissov M.: "The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites": *Composites: Part A*, Vol.34, No. 3 (2003) 253-266.
15. Mishra, S., Mohanty A. K., Drzal L. T., Misra M., Parija S., Nayak S. K. y Tripathy S. S.: "Studies on mechanical performance of biofibre/glass reinforced polyester hybrid composites". *Comp. Sci. Techn.*, Vol. 63, No. 10 (2003) 1377-1385.
16. Sreekala, M. S., Kumaran M. G., Joseph R. y Thomas S.: "Stress-relaxation behaviour in composites based on short oil-palm fibres and phenol formaldehyde resin". *Comp. Sci. Techn.*, Vol. 61, No. 9 (2001) 1175-1188.
17. Ray, D., Sarkar B. K., Das S y Rana A. K.: "Dynamic mechanical and thermal analysis of vinylester-resin-matrix composites reinforced with untreated and alkali-treated jute fibres". *Comp. Sci. Techn.*, Vol 62, No.7 (2002) 911-917.
18. Ray, D., Sarkar B. K., Rana A. K. y Bose N. R.: "The mechanical properties of vinylester resin matrix composites reinforced with alkali-treated jute fibres". *Composites, Part A*, Vol. 32, No. 1 (2001) 119-127.

Recibido el 30 de Octubre de 2006

En forma revisada el 09 de Abril de 2007