

# Desarrollo de un material compuesto de fibras de henequén utilizando una matriz termofija

## Development of Composite with Henequen's fibres and termofix matrix

Angel-A. Rodríguez-Soto<sup>I</sup>, José-Luís Valín-Rivera<sup>II</sup>, Daniel Díaz<sup>I</sup>,  
Viviane Muniz-Fonseca<sup>III</sup>, Lavinia-Maria Sanabio-Alves-Borges<sup>IV</sup>

I. Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría. Facultad de Ingeniería Mecánica. La Habana. Cuba  
Correo electrónico: [arodriguezs@mecanica.cujae.edu.cu](mailto:arodriguezs@mecanica.cujae.edu.cu)

II. Universidad Federal de São Paulo. São Paulo. Brasil

III. Universidad Federal de Rio Grande del Norte, Natal. Brasil

IV. Universidad Federal de Rio de Janeiro, Río de Janeiro. Brasil

Recibido: 23 de febrero de 2014

Aceptado: 17 de julio de 2014

---

### Resumen

En este trabajo fue obtenida la influencia de la proporción másica de las fibras de henequén como refuerzo sobre las propiedades mecánicas de resistencia a la tracción y al impacto de un material compuesto de matriz polimérica termoestable. Fueron encontradas muy semejantes, física y químicamente las fibras de dos regiones. Se analizaron las probetas mediante interferometría digital para detectar la presencia de defectos y se observaron las zonas de ruptura mediante microscopía electrónica de barrido. Fue determinado que el aumento de la inclusión de las fibras como refuerzo en el material aumenta las propiedades estudiadas llegando a su máximo en un 20 % de relación másica fibra-matriz. Se observó un aumento máximo del 53 % en la resistencia a la tracción y un aumento máximo del 88 % en el impacto respecto a la matriz pura.

**Palabras claves:** PRF: plásticos reforzados con fibras, fibras naturales, interferometría digital.

### Abstract

In this work was obtained the influence of the mass ratio of the henequen's fibers as reinforcing over the mechanical properties in traction an impact resistance of the composite with polymeric thermosetting matrix. Was found very similar physics and chemically, fibers from two regions of the country. Was analyzed the samples using digital interferometry searching for defects and was observed the region of rupture using electronic microscopy of sweeping. Was determined that the increase of the inclusion of the fiber as reinforcement in this material cause the increase of the study properties, raising a maximum over the 20 % of the mass ratio in the relation fiber-matrix. Was observed an increasing over the 53 % in the resistance to traction and over 88 % in the impact resistance compare to the matrix alone.

**Key words:** FRP: fiber reinforced plastics, natural fibers, digital interferometry.

## Introducción

La utilización de los materiales compuestos se ha generalizado a todos los aspectos de la vida humana. En los últimos sesenta años los materiales más diversificados y con mayores volúmenes de consumo a nivel mundial han sido los plásticos reforzados con fibras sintéticas: termoplásticos y termoestables reforzados con fibras de carbono, aramida (*kevlar*), fibras de vidrio, etc. Por causa de los aumentos de los precios de las materias primas y la generalización de una conciencia medio ambiental en los últimos años han venido ganando terreno los llamados "materiales verdes", muchos de los cuales son del tipo reforzados por fibras de origen vegetal [1]. Fibras tales como la juta, el sisal, la fibra de coco, el lino y algunos productos residuales de procesos agrícolas e industriales están siendo utilizados en un elevada cantidad de aplicaciones, ya que estas nos brindan un sinnúmero de ventajas sobre sus homologas sintéticas: fuentes abundantes, biodegradables, bajo peso específico, renovables, no tóxicas, mucho menor costo comparado con las fibras sintéticas, poco abrasivas para las máquinas con que se procesan y que presentan la posibilidad de modificar sus propiedades mediante tratamiento químico [2-4]. Otra ventaja que presentan estos plásticos reforzados con fibras o PRF, es que pueden ser procesados por casi todos los métodos clásicos: extrusión, inyección y prensado [5-7]. Por todas estas razones se están tomando como una alternativa para la sustitución de las fibras sintéticas en prestaciones bajo cargas poco severas.

Una de las dificultades que presentan estos materiales a la hora de efectuar el diseño de las piezas es la necesidad de diseñar el propio material con objetivo de lograr las propiedades requeridas [8-10]. Son muchos los factores que influyen significativamente en las propiedades mecánicas de estos compuestos, por ejemplo: la forma de las fibras, su orientación, las propiedades mecánicas de los componentes, la interacción con la matriz-refuerzo y las proporciones de los componentes dentro del material [9-11].

Debido a que es fundamental conocer las propiedades mecánicas de estos materiales a fin de predecir el comportamiento de las estructuras y piezas fabricadas con ellos, muchos son los trabajos dedicados al estudio de estos materiales. En la literatura encontramos varios trabajos relacionados con el estudio de estos plásticos reforzados con fibras naturales, incluyendo algunas que presentan características similares a las de las fibras de la especie de henequén aquí estudiada [9,13]. Algunos autores reportan excelentes resultado en el incremento de las propiedades de estos compuestos con la adición de las fibras naturales, tales como el aumento de la resistencia a la tracción con la inclusión de las fibras de hasta un 50 %, [2, 14], resultados logrados con la adición de sustancias como agentes compatibilizantes, tema no tratado en este trabajo. Así también aumento de otras cualidades como las propiedades tribológicas, mejora de la estabilidad térmica, resistencia al impacto y la resistencia a la flexión [15,16]

En el presente trabajo se realiza el estudio de un compuesto de matriz termoestable (poliéster isoftálico) reforzado con fibras largas con orientación aleatoria de henequén cubano. Se analizó la influencia de la proporción másica fibra/matriz sobre las propiedades de resistencia a la tracción y la resistencia al impacto así como la observación de las zonas de la rotura de las probetas sometidas a tracción. En los resultados obtenidos se observa el mismo patrón de comportamiento de materiales similares desarrollados con otras fibras vegetales de características similares [1, 9,15].

## Métodos y Materiales

### Materiales

Se empleó el método experimental para evaluar la influencia sobre la resistencia a la tracción y la resistencia al impacto, de diferentes niveles de porcentaje de fibra: 0, 10, 20 y 30 %, niveles escogidos como una aproximación inicial a esta influencia. Se mantuvieron fijas y controladas todas las variables, dejándose solo como variable independiente la masa de material de refuerzo incluido en la fabricación del material a fin de establecer su influencia en las características estudiadas. La resistencia a la tracción de las fibras utilizadas fue determinada mediante la norma ASTM C1557. Los valores de la resistencia a la tracción y al impacto de los materiales con los niveles de porcentaje de fibra testados fueron evaluados siguiendo las recomendaciones de las normas ASTM D-3039/3039M-08 y ASTM D 256-10, respectivamente.

La resina polimérica utilizada como matriz y el material utilizado como desmoldeante se describen a continuación:

- Material utilizado como matriz: resina poliéster insaturado isoftálico distribuido con el nombre comercial de *Palatal A-400*.
- Material catalizador para la resina: peróxido de metil-etil-cetona, distribuido con el nombre comercial de *Curox M-302*. Se usó la cantidad recomendada por el fabricante para agregar a la resina, una proporción de 25 % en peso/peso de resina+catalizador.
- Material utilizado como desmoldeante: crema a base de ceras naturales y colorantes sintéticos *Meltonian 6*.

- Molde para la fabricación de las placas de material compuesto de las que se cortaron las probetas para los experimentos de tracción e impacto: trece probetas de tracción y trece para impacto. La cantidad mínima recomendada por la norma de tracción, ASTM D3039-08, y por la norma de impacto ASTM D256-10 es de cinco probetas cuyos resultados se consideren aceptables. La cantidad mayor permite ajustar los resultados y desechar los considerados defectuosos. Por lo que estas cantidades ofrecen una buena calidad de los resultados obtenidos. El proceso escogido para la fabricación de las placas de material compuesto fue el proceso de compresión en frío, por ser simple y permitir establecer diferentes porcentajes en masa de fibra/matriz dentro del material compuesto utilizando para esto el mismo molde el cual asegura el espesor de 3 mm.
- Fibras de henequén utilizadas como refuerzo en el material compuesto. Están constituidas principalmente de celulosa y lignina. Se utilizaron fibras provenientes de recortes descartados de las fábricas de sogas y cordeles. Fueron previamente separadas, liberadas de desechos y suciedades, clasificadas y cortadas todas a una misma longitud, 60 mm promedio, medida que fue la máxima permitida por las dimensiones de las fibras disponibles.

Se fabricaron cuatro placas en total, cada una con un nivel del porcentaje en masa de la fibra a ser evaluado, 0, 10, 20 y 30 % cada una. Estos porcentajes se escogieron a fin de establecer una primera aproximación del problema, la influencia de la cantidad de fibra en la resistencia del material, lo que sirve como punto de partida para estudios posteriores. Otro factor importante a la hora de seleccionar estos niveles de porcentaje de fibra es el hecho de que en la literatura los valores de máximos de resistencia a la tracción e impacto alcanzados para materiales similares se encuentran entre 20 % y 30 %, [1, 2, 9].

Se cortaron 13 probetas de tracción e impacto de cada placa en varias direcciones siguiendo las recomendaciones de las normas ASTM antes mencionadas. Este procedimiento asegura que todos los cuerpos de prueba procedentes de cada placa presenten la misma historia de polimerización, aspecto fundamental a tener en cuenta debido a que las características mecánicas de los polímeros dependen del proceso de curado al que fueron sometidos.

Las fibras fueron distribuidas aleatoriamente, esta disposición logra un comportamiento, atendiendo a las propiedades efectivas globales del material, isotrópico en el plano de la placa, razón por la que se siguió la recomendación de las normas ASTM antes referidas. Es además, una de las distribuciones más utilizadas hoy en día en las aplicaciones prácticas con estos plásticos reforzados con fibras vegetales. Se colocaron dentro del molde por un proceso de caída de una torre hecha con las medidas del fondo del molde y una altura de 500 mm.

Primero el molde fue cubierto por el material desmoldeante, las fibras fueron colocadas con la distribución aleatoria requerida, la resina fue vertida y distribuida y el molde fue cerrado usando una presión sobre la tapa de 4 toneladas. La presión fue mantenida por 4 horas, tras las que se sacaron las placas y fueron puestas a curar al sol durante un período de 72 horas.

#### **Métodos de ensayo**

Para determinar las propiedades investigadas se realizaron los siguientes ensayos:

- Estudio de las topologías de las superficies de fibras de dos plantaciones y su comparación.
- Espectroscopía de energía dispersa de rayos X de dos fibras de dos plantaciones y su comparación.
- Interferometría digital de las probetas de tracción. Análisis de los espectros.
- Tracción de las probetas de material compuesto de diferentes porcentajes de masa de refuerzo.
- Impacto de las probetas de material compuesto de diferentes porcentajes de masa de refuerzo.
- Estudio mediante microscopía electrónica de barrido de las zonas de rotura de las probetas de tracción.

#### **Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersa (EDX) de las fibras de henequén**

Se analizaron fibras de dos plantaciones mediante espectroscopía de energía dispersa y microscopía electrónica de barrido.

#### **Ensayos de Tracción del material compuesto**

Estos ensayos se efectuaron siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM D3039-08. Se tomaron probetas de tracción de cada placa con los diferentes porcentajes de fibra y se efectuaron, de esta, doce réplicas. Para realizar los cálculos se utilizaron los valores promedios de la resistencia máxima a tracción de todas las probetas ensayadas.

#### **Ensayo de Impacto**

Se efectuaron siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM D 256-10. Se ensayaron trece muestras de cada nivel de porcentaje de fibra, o sea doce réplicas del ensayo. Con los datos obtenidos se calcularon los valores promedios de resistencia al Impacto para los materiales con cada nivel de inclusión de porcentaje en masa de fibra.

### Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Se analizaron las zonas de rotura de dos probetas rotas en los ensayos de tracción de cada nivel de porcentaje de fibra, ambas partes, lo que sumó un total de ocho especímenes analizados.

### Interferometría

Se inspeccionaron dos cuerpos de prueba de cada nivel de porcentaje de fibra/matriz a ser ensayados posteriormente en los experimentos de tracción, considerándose una muestra representativa del total de las probetas a ensayar.

## Resultados y Discusión

Como resultados del presente trabajo se obtuvieron los espectrogramas de energía dispersa de fibras de dos regiones diferentes, así también imágenes de las topologías de sus superficies donde se puede observar una elevada similitud de ambos grupos de fibras.

En ambas muestras se puede observar una gran similitud en su composición química (ver Fig. 1) y en su topografía superficial (ver Fig.2).

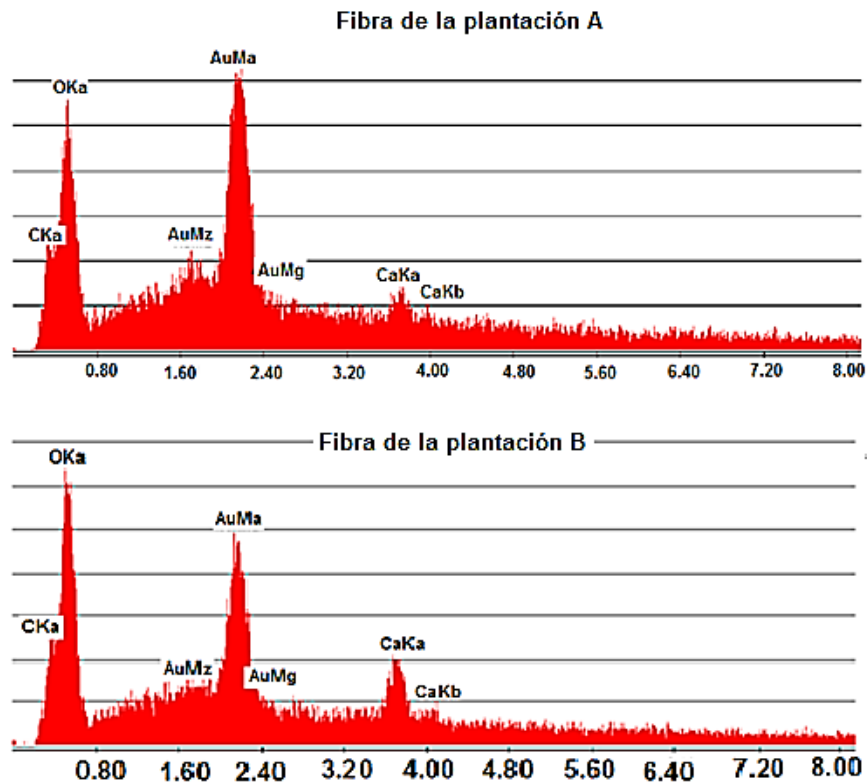


Fig. 1. EDX, cuantificación (no-estándar) de las fibras de las plantaciones A y B

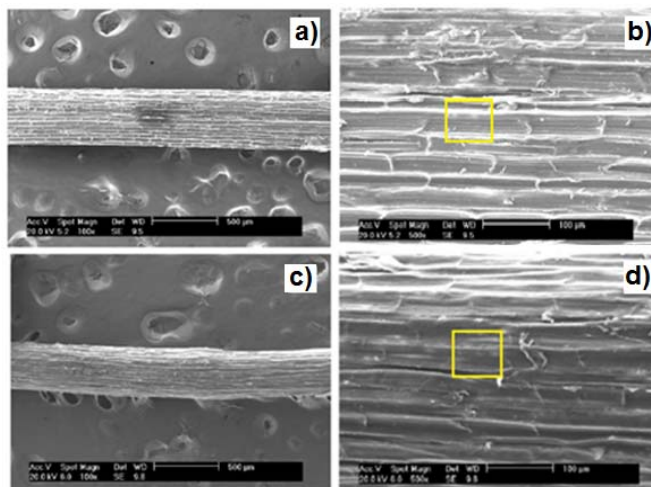
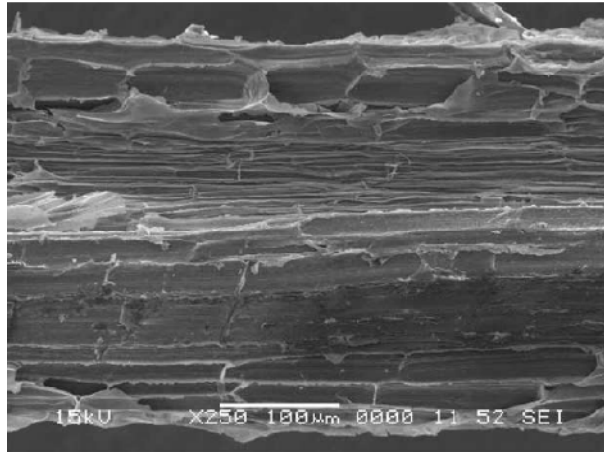


Fig. 2. Fibra de henequén de la plantación A: a) aumento de 100X b) aumento de 500X y fibra de henequén de la plantación B: c) aumento de 100X d) aumento de 500X

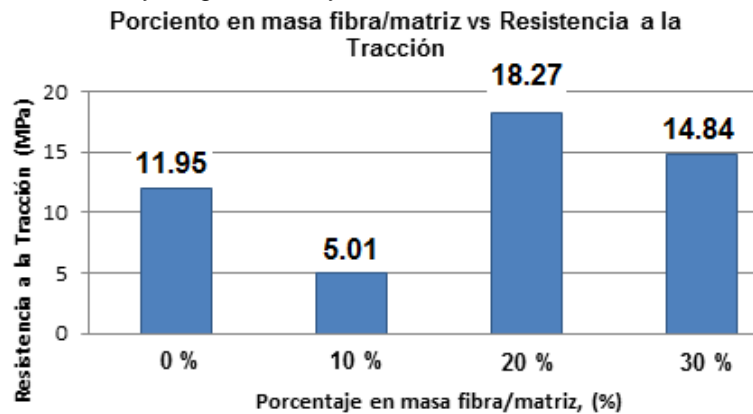
Similares topografías se pueden ver otras especies de henequén estudiadas en otros trabajos, [17], figura 3.



**Fig. 3.** Fibra de henequén de la región de Yucatán

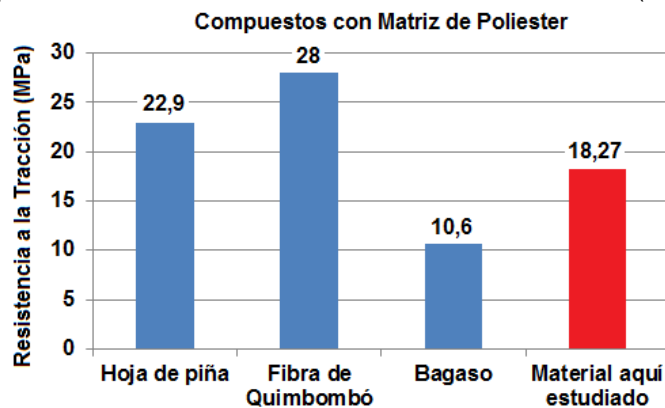
Se sometieron a ensayos de tracción muestras con cuatro niveles de porcentaje en masa de fibra/matriz, 0 %, 10 %, 20 % y 30 %. Mediante este ensayo se obtuvieron los valores de resistencia, hasta la rotura, observando la influencia del porcentaje de refuerzo en esta propiedad mecánica. Después de descartar las muestras consideradas erróneas no se obtuvieron variaciones de los resultados superiores al 12 %, por lo que se consideró aceptable la calidad de la repetitividad.

Obsérvese que la resistencia a la tracción disminuye respecto al material matriz puro con la adición del 10 % de fibra, para alcanzar un máximo con el 20 % y volver a disminuir con el valor más elevado del porcentaje, 30 %. Así también fue determinada la influencia del porcentaje de inclusión de fibra sobre el módulo de elasticidad, observando que para la cantidad de 10 % este disminuye y luego aumenta para encontrar un máximo en el 20 % y luego disminuye sobre el 30 % de adición de refuerzo, figura 4.



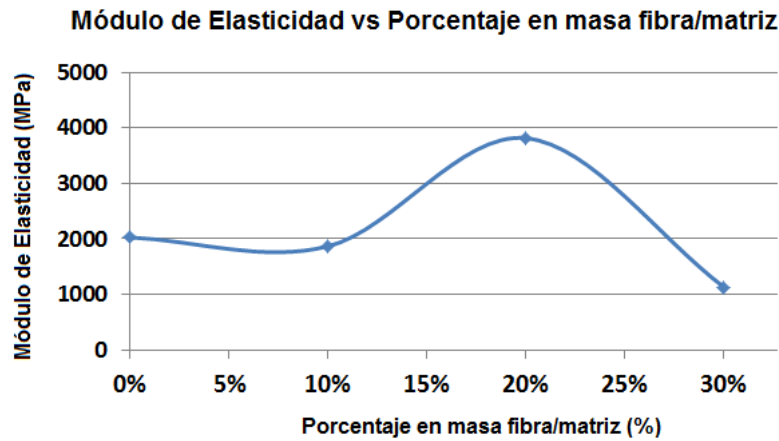
**Fig. 4.** Porcentaje en masa fibra- matriz vs Resistencia a la Tracción

Resultados similares se pueden observar en estudios de materiales similares, (ver Fig. 5), [6].



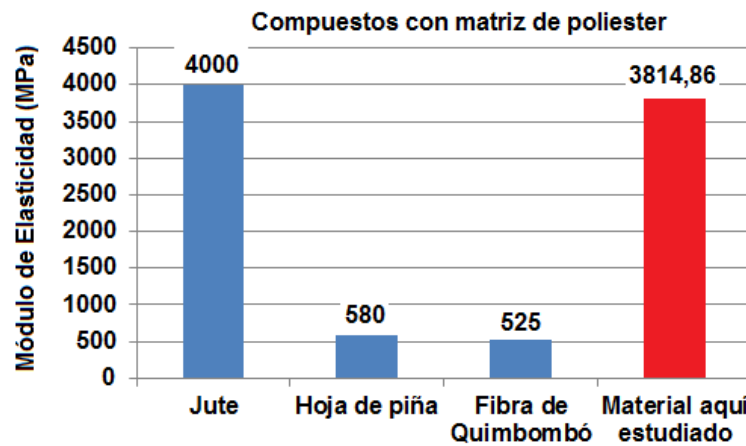
**Fig. 5.** Resistencia a la tracción de compuestos con matriz de poliéster y refuerzos de fibras de origen vegetal

De los experimentos a tracción fueron tomados los datos de las zonas elásticas de las gráficas y fueron calculados los valores promedios para los módulos de elasticidad correspondientes a cada uno de los cuatro niveles de porcentaje de masa de fibras. Fue determinada la influencia del porcentaje de inclusión de fibra sobre el módulo de elasticidad, observando que para la cantidad de 10 % este disminuye y luego aumenta para encontrar un máximo en el 20 % y luego disminuye sobre el 30 % de adición de refuerzo, (ver Fig. 6).



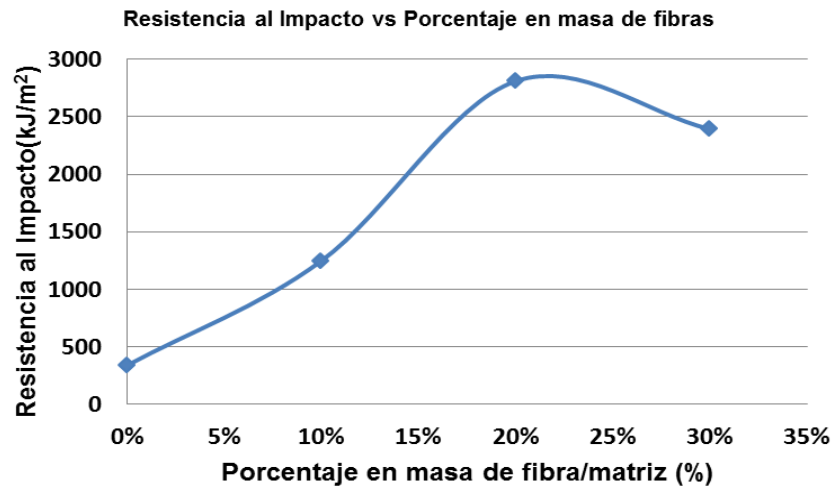
**Fig. 6.** Porcentaje en masa de fibra/matriz vs Módulo de Elasticidad Promedio

Resultados similares se pueden observar en estudios de materiales similares, (ver Fig. 7), [17].



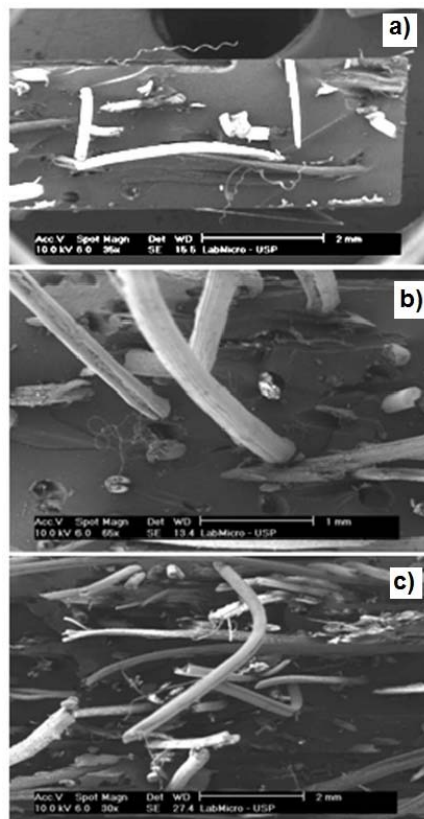
**Fig. 7.** Módulo de elasticidad de compuestos con matriz de poliéster y refuerzos de fibras de origen vegetal

Materiales con inclusión de fibra con los cuatro niveles de porcentaje en masa mencionados fueron testados mediante el ensayo a impacto obteniéndose la influencia de este porcentaje de inclusión sobre esta propiedad. Después de descartadas las muestras consideradas erróneas, no se encontraron variaciones superiores al 10 % en los valores obtenidos, por lo que fue tomada como aceptable la repetitividad de los experimentos. A partir de pequeño porcentaje de inclusión de fibra comienza a aumentar la resistencia al impacto, encontrando su máximo en el 20 % y volviendo a disminuir para el mayor porcentaje, 30 %, ver figura 8.



**Fig. 8.** Porcentaje en masa de fibra/matriz vs Resistencia al impacto (kJ/m<sup>2</sup>)

Mediante la observación de las zonas de rotura de las probetas sometidas a tracción se pudieron observar varios aspectos de interés. Las fibras presentan una distribución homogénea por toda la sección, condición deseada para estos ensayos y lo cual señala el proceso de fabricación seguido como correcto. Se observan agujeros y fibras fuera de la matriz, separación fibra-matriz, principal problema de este tipo de material con una matriz hidrofóbica y unas fibras como refuerzo hidrofílicas. No se observa la presencia de oquedades u otras inclusiones o defectos que provoquen errores en los resultados obtenidos. Se puede observar el fallo de ambas fases, la rotura de las fibras y de la matriz, así también la presencia de cavidades dejadas por fibras faltantes y la presencia de fibras íntegras fuera de la matriz, (ver Fig. 9).

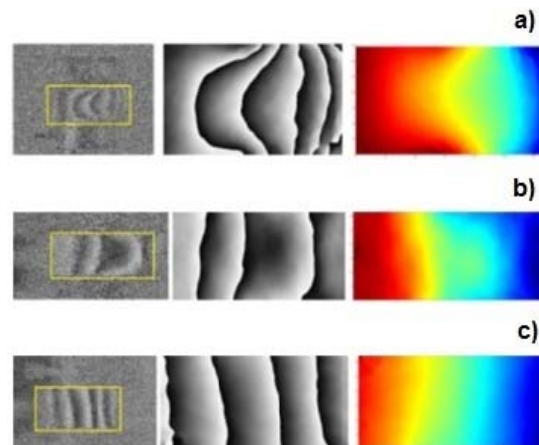


**Fig. 9.** a) Material compuesto con 10 % de fibra después del ensayo de tracción, foto a 35X, b) material compuesto con 20 % de fibra después del ensayo de tracción, foto a 65X, c) material compuesto con 30 % de fibra después del ensayo de tracción, foto a 30X

Se puede observar el fallo de ambas fases, la rotura de las fibras y de la matriz, así también la presencia de cavidades dejadas por fibras faltantes y la presencia de fibras íntegras fuera de la matriz.



Los ensayos de interferometría permitieron observar la ausencia de defectos o daños internos en las probetas sometidas a los ensayos mecánicos. Estos defectos provocarían la obtención de resultados erróneos de resistencia a la tracción y al impacto. Además mediante el estudio del gradiente de dislocamiento se aprecia un cambio significativo entre los diferentes comportamientos de los porcentajes de inclusión de fibra. Los cuerpos se sometieron a un ligero calentamiento (1 a 2 °C) provocado con una lámpara de alógeno. Producto del calentamiento se obtuvieron las variaciones dimensionales necesarias para obtener los interferogramas registrados por la cámara digital. A partir de estos, mediante el procesamiento computacional de las imágenes, el filtrado para la eliminación del ruido y el análisis del patrón de bandas se obtuvieron patrones de elevado contraste con gradientes de deformación homogéneos y suaves. O sea sin la presencia de distorsiones focalizadas, síntomas de defectos, inclusiones de materiales extraños, burbujas de aire o daños en el material, figura 10.



**Fig. 10.** Patrón speckle, mapa de fase y campo dislocamiento del gradiente de dislocamiento obtenido para muestras de 10 % a), de 20 % b) y 30 % c)

## Conclusiones

En el presente trabajo se determinó la similitud de las características superficiales y químicas de fibras de dos zonas del país. También las características mecánicas de resistencia a la tracción, al impacto y el módulo de elasticidad, como se puede constatar en las siguientes conclusiones.

Debido a que las propiedades físicas de las fibras vegetales están condicionadas por su composición química, las fibras estudiadas de ambas regiones presentan propiedades muy similares. La incompatibilidad química (entre la matriz hidrofóbica y las fibras hidrofílicas) provoca que las interacciones de unión sean puramente mecánicas. Por lo anterior, es la topografía superficial de las fibras la que determina el comportamiento de la interface entre la matriz y el refuerzo. De aquí que se puede afirmar que los compuestos reforzados por ambas fibras poseen propiedades similares pudiéndose extender las propiedades obtenidas en el estudio de uno al otro.

Se observó que la inclusión de refuerzo, en el material compuesto, influye en las propiedades de resistencia a la tracción, módulo de elasticidad y resistencia al impacto del poliéster insaturado isoftálico. Los mayores valores para los niveles estudiados se alcanzaron en el 20 % de inclusión de fibra: 153 %, 240 % y 470 %, para estas propiedades estudiadas respecto a la matriz sola. La disminución de estos parámetros para el 30 % se atribuye a la disminución de la capacidad cohesionadora y de distribuir cargas de la resina.

Los estudios mediante interferometría permitieron observar grandes diferencias en el comportamiento del campo de dislocamiento para los diferentes niveles de porcentaje de inclusión de fibra. Esto denota la influencia de la cantidad de refuerzo en la capacidad de dislocación térmica del material. Por otro lado, el comportamiento suave del campo de dislocamiento denota la ausencia de defectos e inclusiones que provocarían resultados erróneos en los experimentos mecánicos.



## Referencias

1. Ashori, A. y Amir, N. 2010. "Bio-based composites from waste agricultural residues". *Waste Management*. vol. 30, nº. 6, p. 680-684. ISSN 0956-053X.
2. Mano, J. R., Teixeira, G. M. y Spinacé, A. S. 2010. "Biomicrofibrilar composites of high density polyethylene reinforced with curauá fibers: Mechanical, interfacial and morphological properties". *Composites Science and Technology*. vol. 70, nº. 11, p. 1637-1644. ISSN 0266-3538.
3. Wanbua, P. y Ignaas Verpoest, J. I. 2003. "Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?". *Composites Science and Technology*. vol. 63, nº. 9, p. 1259 - 1264. ISSN 0266-3538.
4. Santos, A. M. y Amico, S. C. 2006. "Desenvolvimento de compósito híbrido polipropileno/fibras de vidro e coco para aplicações de engenharia". En: *17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. Brasil.
5. Li, Y., Mai, Y. W. y Ye, L. 2000. "Sisal fibre and its composites: a review of recent developments". *Composites Science and Technology*. vol. 60, nº. 11, p. 2037-2055. ISSN 0266-3538.
6. Begun, K. y Islamm, A. 2013. "Natural Fiber as a substitute to Synthetic Fiber in Polymer Composites". *Research Journal of Engineering Sciences*. vol. 2, nº. 3, p. 46-53. ISSN 2278 - 9472.
7. Faruka, O., Bledzka Andrzej, K. y Fink, H. P. 2012. "Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010". *Progress in Polymer Science*. vol. 37, nº. 11, p. 1552-1596. ISSN 0079-6700.
8. Yehong, Y. Y. L. 2008. "Interfacial studies of sisal fiber reinforced high density polyethylene (HDPE) composites". *Composites: Part A: Applied science and manufacturing*. vol. 39, nº. 4, p. 570-578. ISSN 1359-835X.
9. Ramesh-Palanikumar, M. K. y Hemachandra, R. K. 2013. "Mechanical property evaluation of sisal-jute-glass fiber reinforced polyester composites". *Composites*. vol. 48, nº. 0, p. 1-9. ISSN 1359-8368.
10. Sdrobis, A. y Nicoleta 'Darie, R. 2012. "Low density polyethylene composites containing cellulose pulp fibers". *Composites Part B: Engineering*. vol. 43, nº. 4, p. 1873-1880. ISSN 1359-8368.
11. Beg, M. D. H. y Pickering, K. L. 2008. "Mechanical performance of kraft fibre reinforced polypropylene composites: Influence of fibre length, fibre beating and hygrothermal ageing". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. vol. 39, nº. 11, p. 1748-1755. ISSN 1359-835X.
12. Silva, R. V. y Aquino, E. M. F. "Curauá Fiber: A New Alternative to Polymeric Composites". *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. vol. 27, nº. 1, p. 103-112. ISSN 0731-6844. DOI 0.1177/ 0731684407079496
13. Martin, A. R. y Martins, M. A. 2009. "Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade Agave sisalana". *Polímeros*. vol. 19, p. 40-46. ISSN 0104-1428.
14. Fernandes, E. M., Mano, J. F. y Reis, R. L. 2012. "Hybrid cork-polymer composites containing sisal fibre: Morphology, effect of the fibre treatment on the mechanical properties and tensile failure prediction". *Composite Structures*. vol. 105, nº. 0, p. 153-162. ISSN 0263-8223.
15. Kumar, B., Pramendra Singh, I. y Madaan, J. 2013. "Tribological behavior of natural fiber reinforced {PLA} composites". *Wear*. vol. 297, nº. 1-2, p. 829-840. ISSN 0043-1648.
16. Milanese, A. C., Hilário Cioffi, M. O. y Cornelis Voorwald, H. J. 2012. "Thermal and mechanical behavior of sisal/phenolic composites". *Composites Part B: Engineering*. vol. 43, nº. 7, p. 2843-2850. ISSN 1359-8368.
17. Herrera Franco, P. J. y Valadez González, A. 2005. "A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composite". *Composites. Part B: engineering*. vol. 36, p. 597-608. ISSN 1359-8368.