



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

# UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

## Escuela Politécnica Superior de Alcoy

Estudio de mejora de las propiedades adhesivas de Wood Plastic Composites con refuerzo de fibra de piña mediante la utilización de plasma atmosférico.

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Ingeniería, Procesado y Caracterización de Materiales

AUTOR/A: Bacete Barchín, Lucía

Tutor/a: García Sanoguera, David

Cotutor/a: Quiles Carrillo, Luis Jesús

CURSO ACADÉMICO: 2021/2022



# RESUMEN

## **“Estudio de la mejora de las propiedades adhesivas de Wood Plastic Composites con refuerzo de fibra de piña mediante la utilización de plasma atmosférico”**

El uso de wood plastic composites (WPC) está creciendo rápidamente en los últimos años acompañado del uso de plásticos de origen renovable, con el objetivo de disminuir los residuos generados por los plásticos convencionales, sustituyendo su naturaleza petroquímica y así hacer materiales más sostenibles y menos perjudiciales para el medio ambiente. En este estudio se han desarrollado varios compuestos, formados por una matriz de biopolietileno (Bio-HDPE) con una carga de fibra de piña del 5%, 10% y 20%, junto con polietileno-graft-maleico anhídrido (PE-g-MA) como compatibilizante para mejorar la interacción entre los dos componentes. Estos materiales se han tratado con plasma atmosférico a diferentes distancias (6 mm y 10 mm) con el objetivo de mejorar las propiedades adhesivas del material. Se ha analizado la variación del ángulo de contacto y la variación de la energía superficial antes y después del tratamiento. También, se ha estudiado el envejecimiento de los diferentes materiales después del tratamiento durante cinco días almacenados bajo unas condiciones de temperatura y humedad desfavorables, para cuantificar su recuperación hidrofóbica. Por último, una vez pegados los diferentes materiales con el adhesivo, mediante un ensayo de cizalla se ha analizado la mejora de las propiedades adhesivas tras el tratamiento superficial. Los resultados muestran una mejora de la humectabilidad y un aumento de la energía superficial tras el tratamiento de plasma. También muestran una recuperación hidrofóbica bastante rápida tras varias horas de almacenamiento de los materiales tratados, aunque la recuperación es más lenta cuanto más carga de fibra de piña hay. Y, por último, la fuerza máxima que soporta el adhesivo es mayor cuanto más agresivo es el tratamiento superficial del sustrato, notándose diferencias significativas entre las muestras tratadas y las no tratadas.

**Palabras clave:** Biopolietileno, wood plastic composites, fibra de piña, energía superficial, tratamiento superficial, plasma atmosférico.



# SUMMARY

**"Study of the improvement of the adhesive properties of Wood Plastic Composites with pineapple fiber reinforcement through the use of atmospheric plasma."**

The use of wood plastic composites (WPC) is growing rapidly in recent years accompanied by the use of plastics of renewable origin, with the aim of reducing the waste generated by conventional plastics, replacing their petrochemical nature and thus making more sustainable materials and less harmful to the environment. In this study, several composites have been developed, formed by a biopolyethylene matrix (Bio-HDPE) with a pinecone fiber content of 5%, 10% and 20%, together with polyethylene-graft-maleic anhydride (PE-g-MA) as a compatibilizer to improve the interaction between the two components. These materials have been treated with atmospheric plasma at different distances (6 mm and 10 mm) in order to improve the adhesive properties of the material. The variation of the contact angle and the variation of the surface energy before and after the treatment have been analyzed. Also, the aging of the different materials was studied after treatment for five days stored under unfavorable temperature and humidity conditions, in order to quantify their hydrophobic recovery. Finally, once the different materials had been bonded with the adhesive, the improvement of the adhesive properties after surface treatment was analyzed by means of a shear test. The results show an improvement in wettability and an increase in surface energy after plasma treatment. They also show a rapid hydrophobic recovery after several hours of storage of the treated materials, although the recovery is slower the more pinecone fiber loading there is. Finally, the maximum force supported by the adhesive is higher the more aggressive the surface treatment of the substrate, showing significant differences between treated and untreated samples.

**Keywords:** Biopolyethylene, wood plastic composites, pinecone fiber, surface energy, surface treatment, atmospheric plasma.



# RESUM

## **“Estudi de la millora de les propietats adhesives de Wood Plastic Composites amb reforç de fibra de pinya mitjançant la utilització de plasma atmosfèric”**

L'ús de “wood plastic composites” (WPC) està creixent ràpidament en els darrers anys acompanyat de l'ús de plàstics d'origen renovable, amb l'objectiu de disminuir els residus generats pels plàstics convencionals, substituint-ne la naturalesa petroquímica i així fer materials més sostenibles i menys perjudicials per al medi ambient. En aquest estudi s'han desenvolupat diversos compostos, formats per una matriu de biopolietilè (Bio-HDPE) amb una càrrega de fibra de pinya del 5%, 10% i 20%, juntament amb polietilè-graft-maleic anhidrid (PE-g-MA) com a compatibilitzant per millorar la interacció entre els dos components. Aquests materials han estat tractats amb plasma atmosfèric a diferents distàncies (6 mm i 10 mm) amb l'objectiu de millorar les propietats adhesives del material. S'ha analitzat la variació de l'angle de contacte i la variació de l'energia superficial abans i després del tractament. També s'ha estudiat l'envelliment dels diferents materials després del tractament durant cinc dies emmagatzemats baix unes condicions de temperatura i humitat desfavorables, per quantificar-ne la recuperació hidrofòbica. Per acabar, una vegada enganxats els diferents materials amb l'adhesiu, mitjançant un assaig de cisalla s'ha analitzat la millora de les propietats adhesives després del tractament superficial. Els resultats mostren una millora de la humectabilitat i un augment de l'energia superficial després del tractament amb plasma. També mostren una recuperació hidrofòbica molt ràpida després de diverses hores d'emmagatzematge dels materials tractats, encara que la recuperació és més lenta com més càrrega de fibra de pinya hi ha. I, finalment, la força màxima que suporta l'adhesiu és més gran com més agressiu és el tractament superficial del substrat, notant-se diferències significatives entre les mostres tractades i les no tractades.

**Paraules clau:** Polietilè, wood plastic composites, fibra de pinya, energia superficial, tractament superficial, plasma atmosfèric.



# TABLA DE CONTENIDOS

RESUMEN.....	2
SUMMARY .....	4
RESUM.....	6
ABREVIATURAS.....	12
LISTADO DE FIGURAS .....	14
LISTADO DE TABLAS.....	22
<b>I. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>24</b>
1. ANTECEDENTES.....	26
2. BIOPOLÍMEROS .....	29
2.1. BIOPOLÍMEROS SEGÚN SU ORIGEN .....	30
2.3. BIOPOLÍMEROS SEGÚN EL FINAL DE SU CICLO DE VIDA .....	32
2.4. APLICACIONES EN LA INDUSTRIA.....	35
2.5. BIO-POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (Bio-HDPE) .....	37
3. WOOD PLASTIC COMPOSITES (WPC).....	39
4. TEORÍA DE LA ADHESIÓN.....	40
5. TECNOLOGÍA DE PLASMA .....	42
<b>II. OBJETIVOS .....</b>	<b>45</b>
1. OBJETIVO GENERAL.....	47
2. OBJETIVOS PARTICULARES .....	47
<b>III. EXPERIMENTAL .....</b>	<b>49</b>
1. MATERIALES .....	51

1.1. BIOPOLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (Bio-HDPE).....	51
1.2. FIBRA DE PIÑA .....	52
1.3. POLIETILEN-GRAFT-MALEICO ANHÍDRIDO (PE-g-MA) .....	52
1.4. LÍQUIDOS DE CONTACTO.....	53
1.5. ADHESIVO.....	54
<b>2. MÉTODOS Y PROCEDIMIENTOS.....</b>	<b>56</b>
2.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	56
2.2. TRATAMIENTO CON PLASMA ATMOSFÉRICO .....	60
2.3. MEDICIÓN DE ÁNGULOS DE CONTACTO .....	62
2.4. CÁLCULO DE LAS ENERGÍAS SUPERFICIALES.....	65
2.5. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ADHESIVAS .....	66
2.6. ESTUDIO DE ENVEJECIMIENTO. CARACTERIZACIÓN DE LA RECUPERACIÓN HIDROFÓBICA.....	67
<b>3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN .....</b>	<b>68</b>
3.1. PROPIEDADES TÉRMICAS.....	68
3.2. TÉCNICAS MICROSCÓPICAS .....	71
3.3. OTRAS TÉCNICAS.....	71
 <b>IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	 <b>75</b>
 <b>1. ESTUDIO DE LOS EFECTOS DEL TRATAMIENTO DE PLASMA ATMOSFÉRICO EN LA SUPERFICIE DE LOS WPCs, EN FUNCIÓN DE LAS VARIABLES DE PROCESO.....</b>	 <b>77</b>
1.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS SUBSTRATOS SIN TRATAMIENTO MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).....	77
1.2. CARACTERIZACIÓN DE LA HUMECTABILIDAD DE LOS LOS WPC DE BIOPOLIETILENO TRATADOS CON PLASMA ATMOSFÉRICO .....	79
1.3. CARACTERIZACIÓN DE LA TOPOGRAFÍA DE LA SUPERFICIE DE LOS WPC DE BIOPOLIETILENO MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	88
1.4. CARACTERIZACIÓN DE LA ACTIVIDAD SUPERFICIAL DE LOS WPC DE BIOPOLIETILENO TRATADOS CON PLASMA ATMOSFÉRICO MEDIANTE ELECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) .....	94

2.	<b>ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ADHESIVAS DEL LOS WPCs EN FUNCIÓN DE LAS VARIABLES DE PROCESO DEL TRATAMIENTO CON PLASMA ATMOSFÉRICO.....</b>	<b>98</b>
2.1.	CARACTERIZACIÓN DE LAS UNIONES ADHESIVAS MEDIANTE ENSAYO DE CIZALLA.....	99
3.	<b>ESTUDIO DEL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO DE LA SUPERFICIE DE LAS MUESTRAS TRATADAS CON PLASMA ATMOSFÉRICO .....</b>	<b>110</b>
3.1.	ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DEL ÁNGULO DE CONTACTO Y LA ENERGÍA SUPERFICIAL DURANTE EL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO.....	111
<b>V.</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>121</b>
1.	CONCLUSIÓN GENERAL .....	123
2.	CONCLUSIONES PARTICULARES.....	123
2.1.	RESPECTO A LA OPTIMIZACIÓN DEL TRATAMIENTO Y LOS EFECTOS DEL TRATAMIENTO DE PLASMA ATMOSFÉRICO EN LA MEJORA DE LA HUMECTABILIDAD EN LA SUPERFICIE DE LOS WPCs.....	123
2.2.	RESPECTO A LA MEJORA DE LAS PROPIEDADES ADHESIVAS DE LOS WPCs TRAS EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL .....	124
2.3.	RESPECTO A EL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO DE LA SUPERFICIE DE LOS WPCs TRATADOS CON PLASMA ATMOSFÉRICO.....	125
<b>VI.</b>	<b>LÍNEAS FUTURAS.....</b>	<b>127</b>
1.	LÍNEAS FUTURAS DERIVADAS DEL TFM.....	129
<b>VII.</b>	<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>131</b>
	REFERENCIAS.....	133



# ABREVIATURAS

Bio-HDPE	Biopolietileno de alta densidad
Bio-PE	Biopolietileno
PBSA	Succinato de polibutileno
PC	Policarbonato
PE	Polietileno
PE-g-MA	Polietilen-graft-maleico anhídrido
PEA	Poli (adipato de etileno)
PHAs	Polihidroxicanoatos
PLA	Ácido poliláctico
PP	Polipropileno
PVC	Policloruro de vinilo
rpm	Revoluciones por minuto
T <sub>cc</sub>	Temperatura de recristalización en frío
T <sub>g</sub>	Temperatura de transición vítrea
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusión



# LISTADO DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Evolución de la producción del plástico en el mundo desde 1950 hasta 2020 en millones de toneladas métricas [6].....	27
<b>Figura 2.</b> Evolución de la producción del plástico en el mundo desde 1950 hasta 2020 en millones de toneladas métricas [6].....	28
<b>Figura 3.</b> Generación y eliminación acumulada de residuos de plástico en el mundo (en millones de toneladas métricas). En negro, residuos generados totales; en rojo, todos los residuos descartados; en verde, los residuos que son incinerados y en azul los residuos .....	29
<b>Figura 4.</b> Esquema representativo de la clasificación de los biopolímeros según su origen [9].....	32
<b>Figura 5.</b> Producción a nivel mundial de bioplásticos en el año 2021 diferenciando entre materiales biodegradables y materiales no biodegradables [Fuente: European Bioplastics, nova-Institute (2021)]......	34
<b>Figura 6.</b> Cantidad de bioplástico utilizado en las diferentes industrias a nivel mundial en el año 2021 [Fuente: European Bioplastics, nova-Institute (2021)]. .....	37
<b>Figura 7.</b> Producción del bio-polietileno a partir de fuentes naturales. ....	38
<b>Figura 8.</b> Representación de los mecanismos de cohesión y adhesión. ....	40
<b>Figura 9.</b> En esta imagen se puede ver el principio de humectación, siendo la gota A la que menos humectación presenta y por el contrario la gota C la que más. ....	41
<b>Figura 10.</b> Pellet de Bio-HDPE .....	51
<b>Figura 11.</b> Piña sin procesar.....	52
<b>Figura 12.</b> Fórmula del polietileno-graft-maleico anhídrido. ....	53
<b>Figura 13.</b> Cinta de doble tesa cara utilizada como adhesivo. ....	54
<b>Figura 14.</b> Aspecto visual de la piña sin procesar (a); la piña después del primer triturado (b).....	56
<b>Figura 15.</b> Piña después del molino centrífugo ZM 200 de Retsch.....	56
<b>Figura 16.</b> A la izquierda el molino centrífugo convencional utilizado y a la derecha la fibra de piña molida en la etapa final. ....	57

<b>Figura 17.</b> Extrusora de doble husillo (Construcciones Mecánicas Dupra, S.L.).....	58
<b>Figura 18.</b> Unidad de corte por aire (tritadora) .....	59
<b>Figura 19.</b> Inyectora Meteor 270/75 .....	59
<b>Figura 20.</b> Probetas WPC. De izquierda a derecha, 100% Bio-HDPE, Bio-HDPE/PE-g-MA/5PC, Bio-HDPE/PE-g-MA/10PC + Bio-HDPE/PE-g-MA/20PC.....	60
<b>Figura 21.</b> Equipo de tratamiento de plasma atmosférico donde se puede ver el actuador lineal y el bastidor.....	61
<b>Figura 22.</b> Representación del ángulo de contacto entre un líquido y una superficie sólida [20]. .....	63
<b>Figura 23.</b> Goniómetro. Equipo utilizado para la medición del ángulo de contacto en las muestras.....	64
<b>Figura 24.</b> Visualización del ángulo de contacto en el software del equipo.....	64
<b>Figura 25.</b> Máquina de tracción ELIB 50 (Ibertest) donde se pueden ver las mordazas utilizadas y la carga de 5kN empleada en la parte superior.....	67
<b>Figura 26.</b> Cámara de humedad HCP Memmert, Alemania.....	68
<b>Figura 27.</b> Calorímetro diferencial de barrido. Mettler-Toledo 821.....	70
<b>Figura 28.</b> Detalle del ATR del equipo de infrarrojos por transformada de Fourier Bruker, Vector 22. ....	72
<b>Figura 29.</b> Lupa estereoscópica OLYMPUS SZX7.....	73
<b>Figura 30.</b> Termograma de calorimetría diferencial de barrido. Análisis del segundo ciclo de calentamiento de los BioHDPE-pinecone composites. Relacionando su flujo de calor (mW) con su temperatura.....	78
<b>Figura 31.</b> Imágenes sacadas del goniómetro. Se representan los ángulos de contacto de cada líquido patrón en una probeta de BioHDPE 100%. Agua destilada (1), glicerol (2), diiodometano (3) y formamida (4). ....	80
<b>Figura 32.</b> A la izquierda ángulo de contacto con agua en una muestra de BioHDPE sin tratar y a la derecha el ángulo de contacto una vez tratada la muestra de BioHDPE..	81
<b>Figura 33.</b> A la izquierda ángulo de contacto con agua en una muestra de BioHDPE/PE-g-MA/5%PC sin tratar y a la derecha el ángulo de contacto una vez tratada la muestra de BioHDPE/PE-g-MA/5%PC. ....	81

<b>Figura 34.</b> A la izquierda ángulo de contacto con agua en una muestra de BioHDPE/PE-g-MA/10%PC sin tratar y a la derecha el ángulo de contacto una vez tratada la muestra de BioHDPE/PE-g-MA/10%PC. ....	81
<b>Figura 35.</b> A la izquierda ángulo de contacto con agua en una muestra de BioHDPE/PE-g-MA/20%PC sin tratar y a la derecha el ángulo de contacto una vez tratada la muestra de BioHDPE/PE-g-MA/20%PC. ....	81
<b>Figura 36.</b> Variación del ángulo de contacto para diferentes líquidos patrones en función de las superficies de las muestras de wood plastic composites de biopolietileno sin tratamiento superficial. ....	82
<b>Figura 37.</b> Variación del ángulo de contacto para diferentes líquidos patrones en función de las superficies de las muestras de wood plastic composites de biopolietileno tratadas a una distancia de 6 mm. ....	83
<b>Figura 38.</b> Variación del ángulo de contacto para diferentes líquidos patrones en función de las superficies de las muestras de wood plastic composites de biopolietileno tratadas a una distancia de 10 mm. ....	84
<b>Figura 39.</b> Representación de la energía superficial ( $\gamma_s$ ) y sus componentes polar ( $\gamma_s^p$ ) y dispersiva ( $\gamma_s^d$ ) en función de las superficies de las muestras de wood plastic composites de biopolietileno sin tratamiento. ....	85
<b>Figura 40.</b> Representación de la energía superficial ( $\gamma_s$ ) y sus componentes polar ( $\gamma_s^p$ ) y dispersiva ( $\gamma_s^d$ ) en función de las superficies de las muestras de wood plastic composites de biopolietileno tratadas a una distancia de 6 mm. ....	86
<b>Figura 41.</b> Representación de la energía superficial ( $\gamma_s$ ) y sus componentes polar ( $\gamma_s^p$ ) y dispersiva ( $\gamma_s^d$ ) en función de las superficies de las muestras de wood plastic composites de biopolietileno tratadas a una distancia de 10 mm. ....	87
<b>Figura 42.</b> Micrografía de la morfología superficial del BioHDPE 100% sin tratamiento. ....	88
<b>Figura 43.</b> Micrografía de la morfología superficial del BioHDPE/PE-g-MA/5%PC sin tratamiento. ....	88
<b>Figura 44.</b> Micrografía de la morfología superficial del BioHDPE/PE-g-MA/10%PC sin tratamiento. ....	89
<b>Figura 45.</b> Micrografía de la morfología superficial del BioHDPE/PE-g-MA/20%PC sin tratamiento. ....	89
<b>Figura 46.</b> Micrografía de la morfología superficial del BioHDPE 100% tratado a 6 mm. ....	90

<b>Figura 47.</b> Micrografía de la morfología superficial del BioHDPE/PE-g-MA/5%PC tratado a 6 mm.....	90
<b>Figura 48.</b> Micrografía de la morfología superficial del BioHDPE/PE-g-MA/10%PC tratado a 6 mm.....	91
<b>Figura 49.</b> Micrografía de la morfología superficial del BioHDPE/PE-g-MA/20%PC tratado a 6 mm.....	91
<b>Figura 50.</b> Micrografía de la morfología superficial del BioHDPE 100% tratado a 10 mm. ....	92
<b>Figura 51.</b> Micrografía de la morfología superficial del BioHDPE/PE-g-MA/5%PC tratado a 10 mm.....	92
<b>Figura 52.</b> Micrografía de la morfología superficial del BioHDPE/PE-g-MA/10%PC tratado a 10 mm. ....	93
<b>Figura 53.</b> Micrografía de la morfología superficial del BioHDPE/PE-g-MA/20%PC tratado a 10 mm. ....	93
<b>Figura 54.</b> Espectros FTIR de los diferentes compuestos sin tratamiento superficial plasma atmosférico. ....	95
<b>Figura 55.</b> Espectros FTIR de los diferentes espectros tras el tratamiento superficial mediante plasma atmosférico a 6 mm de distancia. ....	96
<b>Figura 56.</b> Espectros FTIR de los diferentes espectros tras el tratamiento superficial mediante plasma atmosférico a 10 mm de distancia. ....	96
<b>Figura 58.</b> Fuerza máxima de adhesión en función de la carga del sustrato de BioHDPE sin tratamiento superficial.....	99
<b>Figura 59.</b> Fuerza máxima de adhesión en función de la carga del sustrato de BioHDPE con tratamiento superficial a una distancia de 6 mm. ....	100
<b>Figura 60.</b> Fuerza máxima de adhesión en función de la carga del sustrato de BioHDPE con tratamiento superficial a una distancia de 10 mm. ....	100
<b>Figura 61.</b> Diagrama de barras que representa la fuerza máxima de los diferentes WPCs en función de su porcentaje de carga y en función de la distancia de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico.....	101
<b>Figura 62.</b> Gráfico que representa la fuerza máxima de los diferentes WPCs en función de su porcentaje de carga y en función de la distancia de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico. ....	102

<b>Figura 63.</b> Estado del adhesivo tras el ensayo de cizalla en los sustratos de BioHDPE puro. De izquierda a derecha: sin tratamiento, con tratamiento superficial a 6 mm y con tratamiento superficial a 10 mm. ....	103
<b>Figura 64.</b> Imagen aumentada del estado del sustrato de BioHDPE tras el ensayo de cizalla sin tratamiento superficial. ....	103
<b>Figura 65.</b> Imagen aumentada del estado del sustrato de BioHDPE tras el ensayo de cizalla con un tratamiento superficial a 6 mm. ....	103
<b>Figura 66.</b> Imagen aumentada del estado del sustrato de BioHDPE tras el ensayo de cizalla con un tratamiento superficial a 10 mm. ....	104
<b>Figura 67.</b> Estado del adhesivo tras el ensayo de cizalla en los sustratos de BioHDPE/PE-g-MA/5%PC. De izquierda a derecha: sin tratamiento, con tratamiento superficial a 6 mm y con tratamiento superficial a 10 mm. ....	105
<b>Figura 68.</b> Imagen aumentada del estado del sustrato de BioHDPE/PE-g-MA/5%PC tras el ensayo de cizalla sin tratamiento superficial. ....	105
<b>Figura 69.</b> Imagen aumentada del estado del sustrato de BioHDPE/PE-g-MA/5%PC tras el ensayo de cizalla con tratamiento superficial a 6 mm. ....	105
<b>Figura 70.</b> Imagen aumentada del estado del sustrato de BioHDPE/PE-g-MA/5%PC tras el ensayo de cizalla con tratamiento superficial a 10 mm. ....	106
<b>Figura 71.</b> Estado del adhesivo tras el ensayo de cizalla en los sustratos de BioHDPE/PE-g-MA/10%PC. De izquierda a derecha: sin tratamiento, con tratamiento superficial a 6 mm y con tratamiento superficial a 10 mm. ....	107
<b>Figura 72.</b> Imagen aumentada del estado del sustrato de BioHDPE/PE-g-MA/10%PC tras el ensayo de cizalla sin tratamiento superficial. ....	107
<b>Figura 73.</b> Imagen aumentada del estado del sustrato de BioHDPE/PE-g-MA/10%PC tras el ensayo de cizalla con tratamiento superficial a 6 mm. ....	107
<b>Figura 74.</b> Imagen aumentada del estado del sustrato de BioHDPE/PE-g-MA/10%PC tras el ensayo de cizalla con tratamiento superficial a 10 mm. ....	108
<b>Figura 75.</b> Estado del adhesivo tras el ensayo de cizalla en los sustratos de BioHDPE/PE-g-MA/5%PC. De izquierda a derecha: sin tratamiento, con tratamiento superficial a 6 mm y con tratamiento superficial a 20 mm. ....	109
<b>Figura 76.</b> Imagen aumentada del estado del sustrato de BioHDPE/PE-g-MA/20%PC tras el ensayo de cizalla sin tratamiento superficial. ....	109

<b>Figura 77.</b> Imagen aumentada del estado del sustrato de BioHDPE/PE-g-MA/20%PC tras el ensayo de cizalla con tratamiento superficial a 6 mm. ....	109
<b>Figura 78.</b> Imagen aumentada del estado del sustrato de BioHDPE/PE-g-MA/5%PC tras el ensayo de cizalla con tratamiento superficial a 10 mm. ....	110
<b>Figura 79.</b> Variación del ángulo de contacto en función del tiempo de almacenamiento de una muestra de BioHDPE tras ser tratada con plasma atmosférico y almacenada a 50 °C y 70% de humedad relativa.....	111
<b>Figura 80.</b> Variación del ángulo de contacto en función del tiempo de almacenamiento de una muestra de BioHDPE/PE-g-MA/5PC tras ser tratada con plasma atmosférico y almacenada a 50 °C y 70% de humedad relativa.....	112
<b>Figura 81.</b> Variación del ángulo de contacto en función del tiempo de almacenamiento de una muestra de BioHDPE/PE-g-MA/10PC tras ser tratada con plasma atmosférico y almacenada a 50 °C y 70% de humedad relativa.....	113
<b>Figura 82.</b> Variación del ángulo de contacto en función del tiempo de almacenamiento de una muestra de BioHDPE/PE-g-MA/20PC tras ser tratada con plasma atmosférico y almacenada a 50 °C y 70% de humedad relativa.....	114
<b>Figura 83.</b> Variación de la energía superficial en función del tiempo de almacenamiento de una muestra de BioHDPE tras ser tratada con plasma atmosférico y almacenada a 50 °C y 70% de humedad relativa.....	115
<b>Figura 84.</b> Variación de la energía superficial en función del tiempo de almacenamiento de una muestra de BioHDPE/PE-g-MA/5PC tras ser tratada con plasma atmosférico y almacenada a 50 °C y 70% de humedad relativa.....	116
<b>Figura 85.</b> Variación de la energía superficial en función del tiempo de almacenamiento de una muestra de BioHDPE/PE-g-MA/10PC tras ser tratada con plasma atmosférico y almacenada a 50 °C y 70% de humedad relativa.....	117
<b>Figura 86.</b> Variación de la energía superficial en función del tiempo de almacenamiento de una muestra de BioHDPE/PE-g-MA/20PC tras ser tratada con plasma atmosférico y almacenada a 50 °C y 70% de humedad relativa.....	118





# LISTADO DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Propiedades físicas proporcionadas por el fabricante del Bio-HDPE .....	52
<b>Tabla 2.</b> Propiedades físicas suministradas por el fabricante del PE-g-MA.....	53
<b>Tabla 3.</b> Energía superficial de los cuatro líquidos con sus componentes polar y dispersiva.....	54
<b>Tabla 4.</b> Propiedades técnicas del adhesivo .....	55
<b>Tabla 5.</b> Valores de la resistencia de adhesión en N/cm que presenta el adhesivo en distintos materiales sobre distintos sustratos. ....	55
<b>Tabla 6.</b> Resumen de las composiciones según el contenido en peso (wt%) del Bio-HDPE; fibra de piña (pinecone (PC)) y polietileno-graft-maleico anhídrido (PE-g-MA)..	57
<b>Tabla 7.</b> Ficha técnica del equipo de tratamiento de plasma.....	62
<b>Tabla 8.</b> Principales parámetros térmicos de los composites BioHDPE/pinecone, con los términos de temperatura de fusión ( $T_m$ ), entalpía de fusión normalizada ( $H_m$ ) y el porcentaje de cristalinidad ( $X_c$ ).....	78
<b>Tabla 9.</b> Asignación de las principales absorciones del polietileno en la región infrarroja (IR) [28].....	97



# **I. INTRODUCCIÓN**



# 1. ANTECEDENTES

En las últimas décadas es evidente la preocupación que existe alrededor del plástico debido al aumento del uso de recursos fósiles, las emisiones de gases de efecto invernadero, la contaminación, además, de los impactos en la salud humana asociados a los plásticos [1]. Es por ello, por lo que la industria y las tendencias de investigación se están basando en las últimas décadas en investigar cómo mejorar esta problemática y buscar alternativas, a la materia prima de origen petroquímico de este material, más sostenibles y menos perjudiciales con el medio ambiente, de ahí el creciente interés en el uso de biopolímeros.

El plástico es un material constituido por compuestos orgánicos o sintéticos, (denominados polímeros). Un polímero es una sustancia compuesta por macromoléculas unidas mediante enlaces covalentes por monómeros, que son unidades simples. Y en este caso, estos polímeros sintéticos son creados a partir de la polimerización de estos monómeros como son el nailon, poliestireno, polietileno, PVC etc. Que por lo general son sintetizados a partir de petroquímicos, es decir, derivados químicos del petróleo.

El desarrollo de polímeros sintéticos es considerado uno de los grandes avances del siglo XX. Estos polímeros se obtienen a partir de la modificación de los polímeros naturales para mejorar sus propiedades físicas y empezaron a fabricarse en la década de los 50. Este material supuso un antes y un después en la sociedad tal y como la conocemos. Una vida sin plástico supondría un retroceso para la humanidad, ya que la mayoría de los avances tecnológicos y científicos son gracias al descubrimiento de este material. Esto es gracias a que es un material muy versátil, con gran resistencia a la corrosión, antibacteriano, ligero, duradero, económico, aislante eléctrico y puede sustituir a otros materiales como la madera, la piedra o el metal [2]. Sin embargo, este material tiene muchas ventajas, pero también muchos inconvenientes, ya que, es un material muy resistente a la corrosión, a el agua y a la descomposición bacteriana, lo que lo hace muy difícil de eliminar y conlleva un gran impacto medioambiental [3].

Este impacto medioambiental de los materiales poliméricos sintéticos es un problema real hoy en día y lleva siendo un problema desde hace varias décadas. Vivimos en una sociedad consumista, donde a cada año se producen millones de

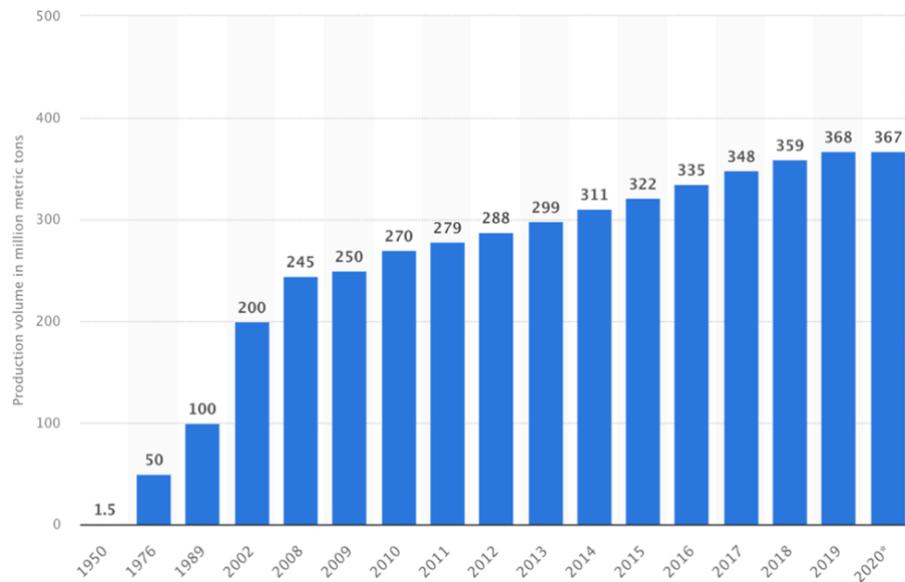
toneladas de productos de un solo uso, la mayoría de estos hechos de plástico. En algunos estudios se estima que en el mundo se consumen un millón de bolsas de plástico por minuto y se producen más de 380 millones de toneladas de plástico anualmente, donde tres cuartas partes es basura, un porcentaje muy pequeño se recicla, otro se incinera y el mayor porcentaje resultante se acumula en vertederos y océanos [4]. Y este porcentaje aumenta exageradamente cada año. Esto supone un grave problema para el medio ambiente, ya que, no solo es un problema el residuo de plástico generado, el cual tardará décadas o centenas de años en degradarse en el mejor de los casos, ya que el residuo que finalmente se incinera es el responsable de las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmosfera y el encargado de que aumente el calentamiento global. Sino que, para producir ese objeto de plástico, previamente se ha tenido que obtener el polímero sintético usando como materia prima petroquímicos. Por ello se lleva investigando desde hace varias décadas la obtención de polímeros a partir de materiales orgánicos o semi-sintéticos, conocidos como bio-polímeros, con el objetivo de reducir la huella de carbono desencadenada por las emisiones que se emiten al obtenerlo y al incinerarlo y aumentar la biodegradabilidad de los polímeros para que el efecto tras su uso sea menor [5].

En la Figura 1 se muestra la evolución de la producción de plásticos en el mundo en millones de toneladas métricas desde 1950 hasta 2020 y claramente se comprueba como año tras año la producción ha ido aumentando considerablemente sobre todo las primeras cinco décadas y esta producción no ha dejado de aumentar hasta 2020, donde bajó aproximadamente un 0,3% comparado con el año anterior, 2019, debido al impacto en la industria del COVID-19. [6] .

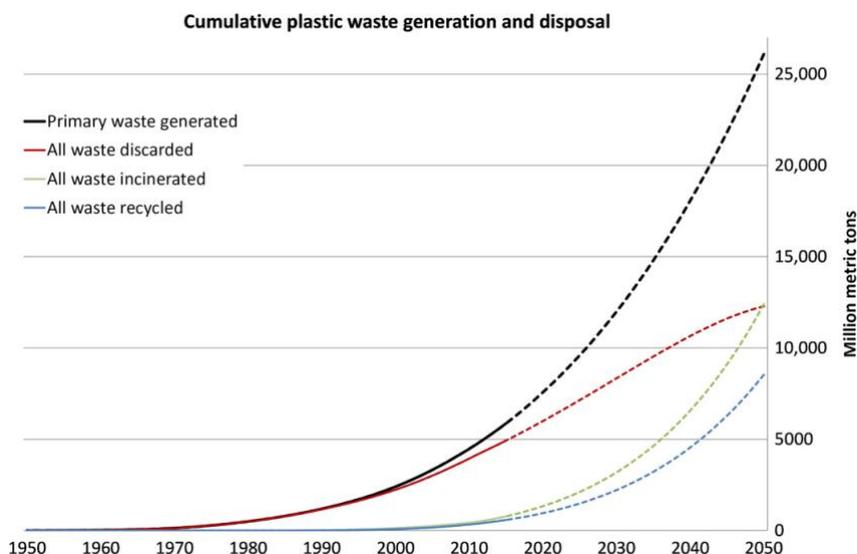
En la Figura 2 [7] se puede observar como la generación de residuos de plástico aumenta exponencialmente con el paso de los años y este aumento se dispara entre el 2000 y 2010. Esta figura muestra en las líneas continuas los datos históricos de 1950 a 2015 y en las líneas discontinuas muestran las proyecciones de las tendencias históricas hasta 2050 y los datos previstos soy muy malos, ya que, aunque parte de estos residuos se reciclan, y se ve como aumenta la tendencia del reciclaje a partir de estos últimos años, esta cantidad es inferior a la que se descarta o incinera. Por lo tanto, la solución del problema de los plásticos no solo se va a resolver con el reciclaje, sino que hay que

**Figura 1.** Evolución de la producción del plástico en el mundo desde 1950 hasta 2020 en millones de toneladas métricas [6]

seguir investigando en nuevos métodos que nos ayuden a reducir esa cantidad de residuo que le dejamos al planeta día tras día.



**Figura 2.** Evolución de la producción del plástico en el mundo desde 1950 hasta 2020 en millones de toneladas métricas [6]



**Figura 3.** Generación y eliminación acumulada de residuos de plástico en el mundo (en millones de toneladas métricas). En negro, residuos generados totales; en rojo, todos los residuos descartados; en verde, los residuos que son incinerados y en azul los residuos

Con estas gráficas se puede entender con más claridad lo comentado anteriormente, que los recursos son limitados y estamos abusando de ellos, en este caso los recursos fósiles, el petróleo y el gas natural, por lo que es indispensable cambiar esta situación. Y una manera de cambiar esta situación es cambiar la materia prima del plástico, es decir dar paso en la industria a los biopolímeros.

## 2. BIOPOLÍMEROS

Como se ha comentado en el apartado anterior, los biopolímeros son una alternativa para sustituir a los polímeros sintéticos o los polímeros obtenidos a partir de fuentes no renovables. En los cuales se ha pronosticado un crecimiento del 20% hasta el año en el que nos encontramos (2022) y se espera que vaya aumentando con el paso de los años.

Los biopolímeros o polímeros naturales son compuestos que son sintetizados por los seres vivos en la naturaleza [8]. Estos además cumplen funciones biológicas (como las proteínas o ácidos nucleicos), estructurales (polisacáridos) y de mantenimiento de la actividad acuosa (biopelículas) [8]. Las fuentes naturales donde se

encuentran son dentro de diferentes grupos biológicos como en algas, plantas, animales, bacterias y hongos [8].

Estos materiales tienen una gran ventaja sobre los polímeros sintéticos ya que, aunque depende del tipo de polímero natural que sea, generalmente son materiales biocompatibles, biodegradables y renovables.

Y estas no son las únicas ventajas que presentan para sustituir a los polímeros sintéticos, ya que hay que añadir la ventaja frente a la inestabilidad de la industria del petróleo y la limitación de este en la naturaleza. Lo que contribuiría significativamente al desarrollo sostenible.

Estos materiales se pueden clasificar según su origen y según el final de su ciclo de vida.

## 2.1. BIOPOLÍMEROS SEGÚN SU ORIGEN

Dependiendo del origen, los biopolímeros se pueden clasificar dentro de tres grupos: biopolímeros naturales extraídos de la biomasa, biopolímeros sintéticos a partir la producción microbiana o la fermentación y biopolímeros petroquímicos biodegradables[9].

- **Biopolímeros naturales extraídos de la biomasa:** Los biopolímeros a partir de la biomasa residual ha sido un tema de interés a lo largo del tiempo y actualmente su uso es como materia prima para el uso de compost, combustible, alcohol y papel. Debido a sus propiedades fisicoquímicas el más utilizado es la celulosa y sus derivados, ya que se utiliza en muchas industrias como la papelera, la farmacéutica y la energética. Este material es un polisacárido lineal polidisperso, es el polímero con glucosa natural más abundante y se encuentra como el principal constituyente de las paredes celulares de las plantas. También podemos encontrar biopolímeros en el ecosistema marino, varios crustáceos, son las principales fuentes de materia prima para la producción de quitina, la cual pertenece a los polímeros naturales más abundantes después de la celulosa. También, el quitosán, que es un derivado del polisacárido natural comentado anteriormente, la quitina, tiene una biocompatibilidad ideal, además de una alta bioactividad y

biodegradabilidad, se usa mucho en la industria farmacéutica. Por último, el biopolímero cutina, componente de la cutícula vegetal, es el tercer biopolímero vegetal más abundante después de la lignina y la celulosa. Es un biopoliéster insoluble de alto peso molecular y biodegradable [9].

- **Biopolímeros artificiales a partir de la producción microbiana o fermentación:** En esta categoría como su propio nombre indica, los biopolímeros están hechos a partir de la producción microbiana o a partir de la fermentación de las moléculas que se encuentran a continuación:
  - **Polisacáridos:** Son hidratos de carbono compuestos por la unión de varias moléculas de azúcar que tienen una función estructural o energética y que los más comunes son el almidón y la celulosa.
  - **Polipéptidos:** Son macromoléculas con secuencias de aminoácidos y estructura molecular específicas. Son básicamente biopolímeros de proteínas artificiales modificados genéticamente.
  - **Polinucleótidos:** Estos biopolímeros son los basados en el ADN. Tienen propiedades únicas, como una alta conductividad y estabilidad térmica. Además, el ADN se deriva de los desechos, lo que los hace biodegradables, abundantes, reemplazables y económicos [9].
  - **Lípidos y poliésteres:** Son unos polímeros con potencial para reemplazar los recursos fósiles en muchos procesos industriales, esto debido a la utilización de aceites como materia prima alternativa y sostenible [9]. En general son poliésteres producidos por la naturaleza debido a la fermentación del azúcar o lípidos por las bacterias.

En este grupo se encuentran los plásticos biodegradables producidos por microorganismos [10].

- **Biopolímeros petroquímicos biodegradables:** Son los polímeros sintetizados químicamente de forma convencional o química a partir de monómeros de procedencia natural o bio. A partir de la biomasa se obtiene por ejemplo el ácido poliláctico y a partir del petróleo se puede obtener los poliésteres alifáticos como el polibutilen succinato (PBS). Son biopolímeros a partir de materias primas petroquímicas, pero obtienen la clasificación de biopolímero no por el origen de su materia prima, sino por su biodegradabilidad, ya que se pueden desintegrar en condiciones de compostaje y esto es lo que los hace bio.

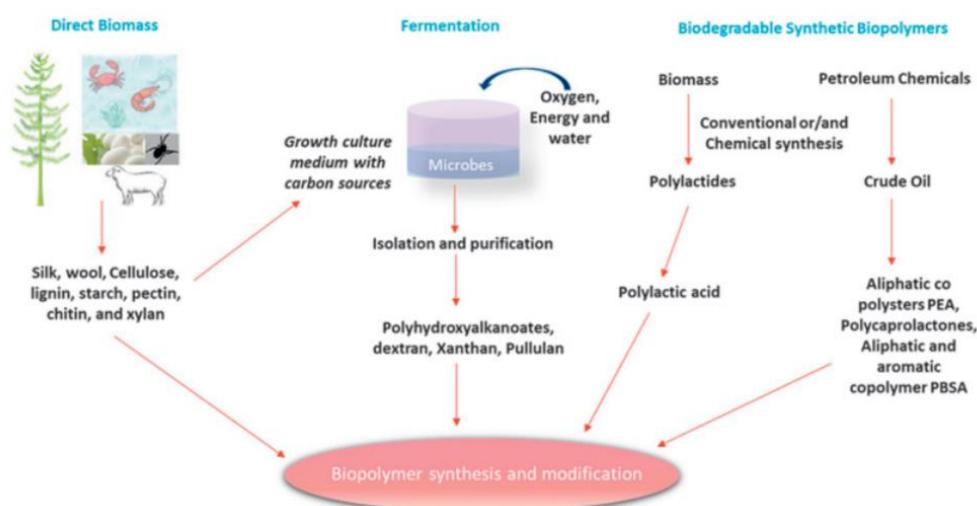


Figura 4. Esquema representativo de la clasificación de los biopolímeros según su origen [9].

### 2.3. BIOPOLÍMEROS SEGÚN EL FINAL DE SU CICLO DE VIDA

Como se ha comentado en el apartado anterior, los biopolímeros se deben clasificar de distintas maneras ya que no todos los biopolímeros son biodegradables ni compostables, ni todos los biopolímeros provienen de materias primas naturales, como se ha visto en el apartado anterior, hay biopolímeros que provienen a partir de materias primas petroquímicas pero que su biodegradabilidad los hace pertenecer a los biopolímeros. Pues resulta igual, pero con la biodegradabilidad, no porque un biopolímero provenga de una materia prima natural lo hace a este biodegradable, ya que este factor depende de la estructura química del biopolímero. Pero antes de distinguir a los biopolímeros entre biodegradables y no biodegradables hay que

distinguir entre varios términos que ocasionalmente presentan confusión. Estos términos son la biodegradabilidad, biodegradación y biocompostable.

La biodegradabilidad es la relacionada con la estructura química y consiste en la descomposición a través de microorganismos (hongos y bacterias) sobre la materia. Esto se debe a que las enzimas que segregan rompen los enlaces químicos formando productos de menor peso molecular que pueden ser utilizados por otros organismos hasta degradarse por completo. Este término está relacionado a la estructura química y a la posibilidad de ser potencialmente degradado por un ataque biológico [8].

La biodegradación es la relacionada con la acción de organismos vivos, pero refiriéndose al proceso de la degradación, el cual se llevará a cabo bajo ciertas condiciones de temperatura, pH, humedad, etc haciendo que pierdan sus propiedades fisicoquímicas [8].

Como conclusión ante estos dos últimos párrafos un polímero puede ser considerado biodegradable, pero presentar una limitada biodegradabilidad si las condiciones ambientales no son las adecuadas [8].

El compostaje es un proceso natural donde el material orgánico se descompone en una sustancia llamada humus, que es una sustancia parecida al suelo. Esto se debe a la acción de microorganismos que utilizan esta materia orgánica como fuente de alimento generando CO<sub>2</sub> y humus, pero un biopolímero es considerado biocompostable si se degrada a la misma velocidad que los materiales biocompostables naturales como las hojas, madera, etc. [8]. Por lo tanto, la diferencia entre biodegradable y biocompostable está en el residuo final ya que un biopolímero biocompostable no debe dejar fragmentos tras 12 semanas de residuo, es decir, se debe desintegrar y no puede contener metales pesados ni tóxicos.

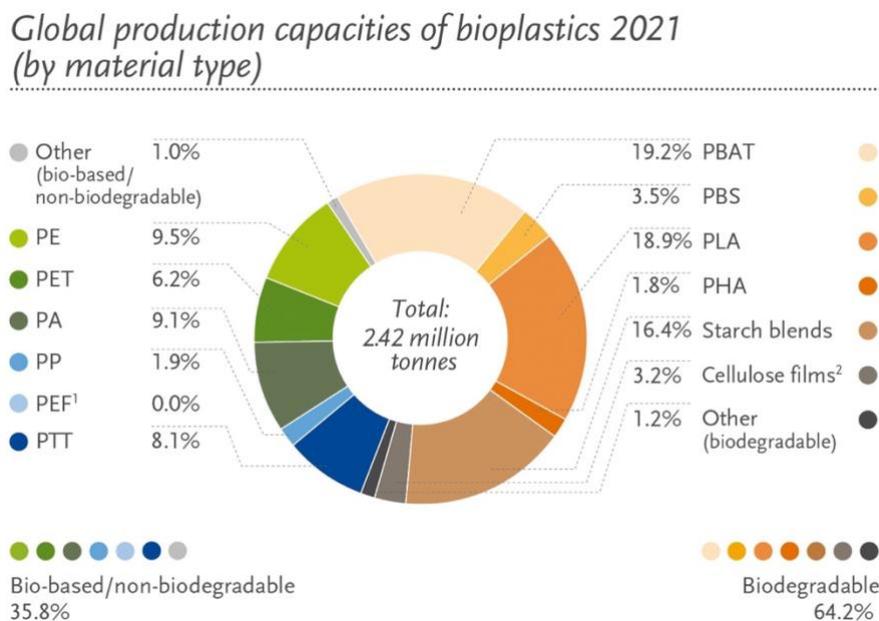
Una vez aclarado el término biodegradación, los biopolímeros se pueden clasificar en biopolímeros biodegradables y biopolímeros no biodegradables:

- **Biopolímeros biodegradables:** Como se ha comentado anteriormente son los biopolímeros capaces de biodegradarse a través de mecanismos de degradación como la degradabilidad de organismos vivos (bacterias y hongos) o mediante la hidrólisis en condiciones de humedad (que consiste en la reducción del peso molecular). La mayoría de los biopolímeros son

biodegradables como por ejemplo el ácido poliláctico (PLA), los polihidroxicanoatos (PHAs), la quitina, el quitosan, la celulosa, etc

- **Biopolímeros no biodegradables:** Por el contrario, estos biopolímeros no son capaces de degradarse en condiciones de biodegradabilidad. Los más conocidos son el biopolietileno (Bio-PE) y las poliamidas.

En la siguiente figura se puede observar la producción de bioplásticos en el año 2021 a nivel mundial distinguiendo por biopolímeros biodegradables o no biodegradables:



<sup>1</sup>PEF is currently in development and predicted to be available at commercial scale in 2023. <sup>2</sup>Regenerated cellulose films

**Figura 5.** Producción a nivel mundial de bioplásticos en el año 2021 diferenciando entre materiales biodegradables y materiales no biodegradables [Fuente: European Bioplastics, nova-Institute (2021)].

Esta clasificación se basa según en las normas internacionales para determinar la biodegradabilidad de los materiales plásticos, alguna de ellas son las siguientes:

- **UNE-EN-ISO 14852:2005:** Determinación de la biodegradabilidad aeróbica final de materiales plásticos en medio acuoso. Método según el análisis de dióxido de carbono generado (ISO 14852:1999).

- **UNE-EN-ISO 14855:2005:** Determinación de la biodegradabilidad aeróbica final y desintegración de materiales plásticos en condiciones de compostaje controladas. Método según el análisis del dióxido de carbono generado (ISO14855:1999).
- **UNE-EN-ISO 17556:2005** Plásticos: Determinación de la biodegradabilidad aeróbica última en el suelo mediante la medición de la demanda de oxígeno en un respirómetro o bien mediante la cantidad de dióxido de carbono generada (ISO 17556:2003).

## 2.4. APLICACIONES EN LA INDUSTRIA

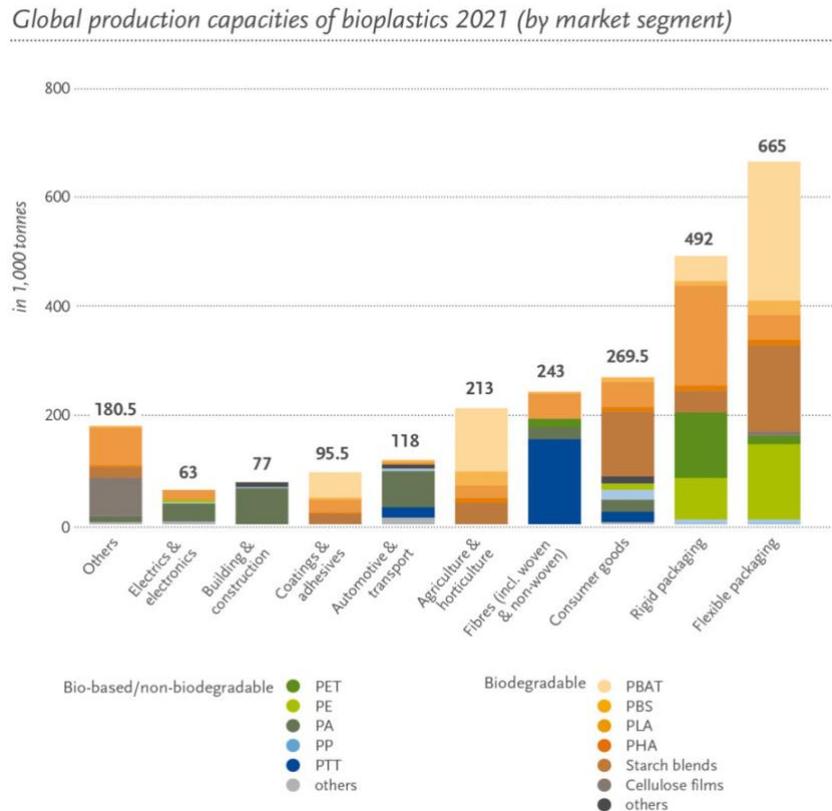
Las aplicaciones de los biopolímeros en la industria se pueden clasificar de la siguiente manera:

- **Packaging:** Es la industria donde más biopolímeros se utilizan, ya que esta industria es muy amplia, tanto en el packaging de alimentos como de cosméticos y suelen ser productos de un tiempo de vida muy reducido, por lo que interesa utilizar este tipo de materiales en ella. Y dentro del food packaging interesa sobre todo este tipo de material para evitar el uso de cualquier tóxico con el que se pueda contaminar la comida envasada.
- **Industria textil:** En esta industria sobre todo se utiliza para la producción de fibras a partir de estos biopolímeros y de esta forma producir ropa de forma más sostenible.
- **Agricultura:** En esta industria el uso de biopolímeros se utiliza por ejemplo para el revestimiento de plantas, para ofrecer un sistema de efecto invernadero o para cubrir campos de cultivo y que estos no se retiren al finalizar su uso optimizando así el proceso.
- **Industria del automóvil y el transporte:** En esta industria los biopolímeros se han implantado para sustituir piezas del automóvil en base a polímeros sintéticos, estos materiales ofrecen las mismas características que los convencionales, pero de una manera más sostenible.
- **Bienes de consumo, industria del adhesivo y revestimiento, industria de la construcción, Industria eléctrica y electrónica:** En estas industrias

básicamente se usan los biopolímeros para reducir el impacto medioambiental y producir de la misma manera que con un polímero convencional, pero evitando así el uso de materiales no sostenibles.

- **Industria médica:** En esta industria el uso de los biopolímeros es más específico, ya que se estos materiales se usan por su gran biocompatibilidad, y más específicamente se usan los PHAS (poliésteres) como material para implantes médicos, en la ingeniería de tejidos de conductos cardiacos, vasculares, óseos, cartílagos, etc. También para parches cardiovasculares, barreras de adhesión cartílagos articulares, guías nerviosas, andamios de medula ósea, etc.
- **Industria farmacéutica:** En esta industria se usan como recubrimientos de medicamentos, excipientes de forma de dosificación oral o membranas para la liberación controlada de fármacos (matriz portadora de fármacos), productos para el cuidado de heridas (apósitos), etc.

Como podemos observar en la Figura 5, los biopolímeros dentro de la industria de los bioplásticos donde más se utilizan es en la industria del packaging seguida de los bienes de consumo.



**Figura 6.** Cantidad de bioplástico utilizado en las diferentes industrias a nivel mundial en el año 2021 [Fuente: European Bioplastics, nova-Institute (2021)].

## 2.5. BIO-POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (Bio-HDPE)

Este apartado se va a centrar en describir el Bio-HDPE ya que es el material utilizado como matriz polimérica en este estudio. Este biopolímero se clasifica dentro de las poliolefinas, obtenido a partir de la polimerización de alquenos [11]. Este polímero es un polímero artificial de origen renovable, pero no es biodegradable. Su estructura química está formada por cadenas de carbono con átomos de hidrógeno, por lo que la polaridad de la molécula es casi nula, debido a que la electronegatividad entre el átomo de carbono y el de hidrógeno es muy baja [11]

El Bio-HDPE utilizado en este estudio ha sido producido por polimerización convencional del etileno, el cual se obtiene por deshidratación catalítica a partir del bioetanol [12]. Y este bioetanol se ha obtenido a partir de fuentes naturales, en este caso se ha obtenido mediante un proceso de fermentación de la caña de azúcar [13].

Pero se puede obtener a partir de diferentes fuentes naturales como se muestra en la siguiente imagen:



**Figura 7.** Producción del bio-polietileno a partir de fuentes naturales.

Una de las ventajas de utilizar este material a parte de su origen de fuentes naturales es que el Bio-HDPE tiene unas propiedades físicas idénticas a el PE convencional, pero emitiendo menos gases de efecto invernadero en su producción. Las emisiones de gases de efecto invernadero asociadas a la producción del Bio-HDPE es de  $-0,75 \text{ Kg}_{CO_2}/\text{Kg}_{polietileno}$ , es decir, un 140% menor que la producción del polietileno convencional [11].

Por último, cabe mencionar que el polietileno está presente en la mayoría de las industrias mundiales, aplicándose en multitud de objetos y servicios de nuestro día a día, ya sea en la alimentación a través de la industria del embalaje como en los juguetes, muebles, etc. Pero la opción renovable, como el Bio-HDPE es más difícil de implantar en estas industrias debido a su alto coste de producción, por ello, actualmente se investiga en la búsqueda de opciones donde se reduzca la cantidad de este polímero, una de las corrientes de investigación actuales y en las que se basa este estudio es en la producción de “wood plastic composites” es decir, un material con una base de Bio-HDPE pero con diferentes porcentajes de cargas de materiales naturales en la naturaleza, como es en este caso, la fibra de piña.

### 3. WOOD PLASTIC COMPOSITES (WPC)

Los “Wood plastic composites” (WPC) es un grupo de materiales que está creciendo en los últimos años debido a su gran potencial para ser aplicados en la industria.

Los WPCs son fabricados a partir de una matriz polimérica termoplástica (polietileno, polipropileno o policloruro de vinilo), por fibra de madera o polvo de madera, o residuos naturales con las características de la madera y aditivos [14]. En general, los composites son la combinación de dos materiales para obtener unas mejores propiedades en comparación con los materiales originales [15].

En la última década ha tenido un crecimiento en el mercado considerable debido a su bajo coste, su carácter renovable, su biodegradabilidad y su alta resistencia y rigidez específicas [16]. Este crecimiento se ha notado en Norte América donde la matriz principal de este material para aplicaciones de construcción es el polietileno (PE) [17]. También en Europa, sin embargo, en Europa la matriz más utilizada en este material es el polipropileno (PP) para su uso en la industria del automóvil [17]. Los plásticos más usados en los wood plastic composites son el PVC (policloruro de vinilo), PE (polietileno) y PP (polipropileno).

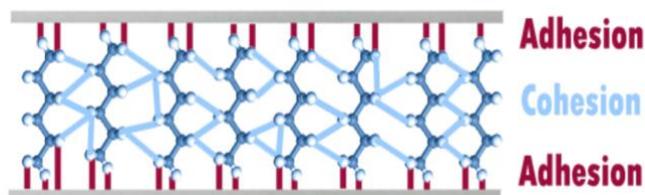
Se ha descubierto que los WPCs tienen propiedades superficiales similares a las del plástico, lo que significa que son hidrofóbicos y sus características superficiales están dominadas por la matriz polimérica de ellos. Las bajas energías superficiales del PE y el PP y su carácter no polar deriva de su hidrocarburo no polar y de la falta de grupos funcionales reactivos que impiden la adhesión en los WPCs [16].

Por lo que, en las últimas décadas se ha estado investigando en diferentes técnicas para resolver este problema de adhesión de los WPCs, alguna de estas técnicas son el tratamiento mediante el uso de ácidos, tratamiento de llama, tratamientos tratamiento de agua y de lijado, pero todas ellas generan un residuo y algunas de ellas no son sostenibles con el medio ambiente, por ejemplo, en la técnica mediante el uso de ácido, estamos generando un residuo perjudicial. Por tanto, una técnica que combine con este material de forma sostenible sería el tratamiento mediante plasma. Ya que este tratamiento genera grupos polares en la superficie hidrofóbica del polímero mejorando así su humectabilidad, sin generar residuos.

## 4. TEORÍA DE LA ADHESIÓN

La adhesión es la interacción interatómica e intermolecular en la interfaz de dos superficies. Es un tema que incluye química de superficies, física, química de polímeros, análisis de tensiones, etc. El mecanismo de adhesión depende de las características de las superficies de los materiales. Y en los últimos años el interés por los mecanismos de adhesión ha aumentado debido a la búsqueda de alternativas más ligeras y económicas en comparación con los mecanismos de adhesión convencionales [18].

Un adhesivo puede definirse como un material que cuando se aplica a las superficies del sustrato puede unirlos y provocar una resistencia a la separación [19]. El adhesivo es un material capaz de unir dos sustratos mediante el mecanismo de adhesión (es el desarrollado entre el adhesivo y el sustrato) y el mecanismo de cohesión (es el que aparece en el interior del propio adhesivo).



**Figura 8.** Representación de los mecanismos de cohesión y adhesión.

El adhesivo es un término general que se aplica a el cemento, pegamento, etc.

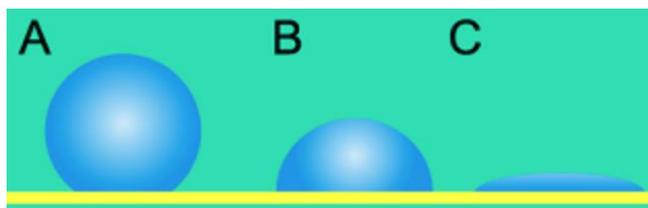
La unión mediante adhesivos ofrece ventajas frente a métodos convencionales como la soldadura, el remachado, atornillado, etc. Algunas de las **ventajas** en las uniones adhesivas son:

- La capacidad de unir materiales distintos, como por ejemplo metales con plásticos.
- La capacidad de unir chapas finas eficientemente.
- Una mejor distribución de la tensión en la unión, es decir, un aumento de la resistencia a la fatiga.
- Aumento de la flexibilidad del diseño.
- Mejora estética del producto
- Reducción del número de componentes

Y algunas de sus **desventajas** son:

- La dificultad en su desmontaje
- Se necesita preparar la superficie donde se quiere utilizar el adhesivo
- No existen ensayos que no sean destructivos

Para entender la adhesión, hay que entender la humectabilidad, que es la capacidad del adhesivo para mantener el contacto con la superficie. Los adhesivos deben tener una buena humectabilidad para lograr la máxima adhesión. Y hay que asegurar una alta humectabilidad por toda la zona de adhesión ya que si existen zonas con una baja humectabilidad provoca el riesgo a que el adhesivo rompa por esa zona.



**Figura 9.** En esta imagen se puede ver el principio de humectación, siendo la gota A la que menos humectación presenta y por el contrario la gota C la que más.

El adhesivo mojará al substrato cuando la tensión superficial de este sea mayor que el del adhesivo. O también pueden estar en equilibrio estable (tienen la misma energía) o en equilibrio metaestable (separado del estado de equilibrio por barreras energéticas) [10]. En este estudio se cuantificará la tensión superficial a partir de la medición del ángulo de contacto. Esta medición puede ser de tipo estático o dinámico, pero en este caso se utilizará la medición de tipo estático.

Existen métodos de adhesión químicos y físicos. En la adhesión física, existen técnicas como la adhesión mecánica, la teoría de la difusión y la teoría eléctrica mientras que en el método químico existe la teoría de la absorción termodinámica o mojado superficial.

#### **4.1. LA ADHESIÓN EN POLÍMEROS**

En los últimos años las líneas de investigación en el sector de la adhesión se han inclinado hacia los polímeros y las resinas epoxi debido a sus grandes ventajas en cuanto a propiedades de volumen y superficie, su bajo coste y las buenas propiedades mecánicas que presentan.

La adhesión de polímeros está presente en la industria del automóvil, en la construcción, en la ingeniería y en la biomédica.

La desventaja de la adhesión en los polímeros es su baja energía superficial, es decir su gran hidrofobicidad. Pero este problema se puede mejorar ya que la adhesión se puede mejorar modificando la superficie del sustrato mediante una serie de técnicas, como por ejemplo un tratamiento con llama, añadiendo un modificador de la adhesión como por ejemplo una poliolefina clorada, con la tecnología de plasma atmosférico, etc.

Pero la mayoría de las metodologías es que las técnicas requieren el uso de compuestos químicos, generando residuos (modificación con agentes químicos). O son demasiado energéticas y pueden degradar considerablemente el polímero (exposición a diferentes radiaciones). Por ello se busca una tecnología que modifique las propiedades de la superficie del sustrato, pero sin modificar las propiedades intrínsecas del material. La tecnología de plasma es una buena alternativa de modificación superficial ya que es respetuosa con el medio ambiente, tiene bajo coste y modifica la superficie a nivel microscópico. Con esta tecnología solo se modifica una pequeña capa de la superficie del material, ya que esta tecnología usa la ionización de moléculas del aire al aplicar una descarga eléctrica de alto voltaje entre dos electrodos, las partículas que se generan, que están cargadas colisionan contra la superficie del sustrato modificándola [10].

### **5. TECNOLOGÍA DE PLASMA**

Primero de todo, el plasma se considera el cuarto estado de la materia. No se encuentra de forma natural en la tierra, pero está presente en el 99% de la materia del universo y tiene una carga eléctrica neta nula [20].

El plasma es generado por energía eléctrica. El campo eléctrico transmite energía a la nube electrónica del gas activado, generando movimiento en las especies cargadas [20]. El plasma es un material gaseoso ionizado, donde al menos un electrón de un átomo no está unido, lo que se convierte en iones cargados positivamente [17]. El estado de plasma de la materia ocurre a temperaturas por encima de la fase gaseosa de las moléculas. Cuando el gas se calienta, la energía térmica excede la energía que une las moléculas y libera electrones. En el plasma completamente ionizado, los electrones tienen movimiento libre. Esta transición de gas a plasma no se considera una fase termodinámica y es gradual [17].

Por colisión se transmite esa energía a otras especies neutras del gas. Estas colisiones pueden ser elásticas (no hay intercambio de energía con las especies neutras, aumenta la energía cinética) e inelásticas (con las colisiones se crean especies o iones excitados).

Su funcionamiento consiste en pasar el sustrato por debajo de la tobera emisora del plasma a una velocidad y distancia determinada. Dentro de esta tobera es producida una descarga eléctrica controlada que a través de un chorro de aire se separan los componentes reactivos del arco voltaico y salen hacia fuera [20]. Quedándose en el interior de esta la alta tensión producida.

Varios estudios muestran que el tratamiento con las técnicas de plasma atmosférico en polímeros, mejoran la humectabilidad y la adhesión en la superficie de los polímeros hidrofóbicos. Esto es porque mediante el tratamiento del plasma, se activa la superficie, que es inducida por la colisión de diferentes gases de reacción del aire como el nitrógeno, oxígeno y amoníaco con electrones e iones. La relación O/C aumenta por la formación de grupos hidroxilo y carboxilo, lo que provoca un aumento en la polaridad de la superficie y puede compensar en parte la pérdida de grupos funcionales por el calor del tratamiento [21], [22]. Además de este aumento en la polaridad, también hay un arrancamiento del material, lo que también modifica físicamente la superficie. Este comportamiento es aplicable a los WPCs ya que se ha comprobado que se comportan como los polímeros en el proceso de activación superficial [23].

Para cuantificar la modificación realizada por el tratamiento de plasma atmosférico, se determina la energía libre superficial y la adhesión.



## **II. OBJETIVOS**



## 1. OBJETIVO GENERAL

El objetivo principal del presente trabajo final de máster es la utilización de la tecnología de plasma atmosférico para modificar la superficie de los substratos de wood plastic composites (WPC) compuestos por una matriz de biopolietileno de alta densidad (Bio-HDPE), fibra de piña y PE-g-MA como compatibilizante, para mejorar sus propiedades humectantes y en consecuencia mejorar su adhesión.

## 2. OBJETIVOS PARTICULARES

Para alcanzar el objetivo principal de este estudio, los objetivos particulares propuestos son:

- Estudio del estado de arte de la temática del presente trabajo, abarcando desde la explicación de la problemática y alternativas renovables de los polímeros, hasta la teoría de la adhesión y la tecnología de plasma atmosférico.
- Optimización del tratamiento, se estudiarán dos distancias diferentes entre la muestra y la tobera generadora de plasma a una misma velocidad de pasada de la muestra.
- Estudio de la energía superficial antes y tras el tratamiento con plasma atmosférico de las muestras para cuantificar la mejora de la humectabilidad.
- Cuantificación de la mejora de las propiedades adhesivas tras unir las muestras con el adhesivo en ensayos de cizalla para observar la relación entre la mejora de la humectabilidad con la mejora de las propiedades adhesivas.
- Estudio del envejecimiento. Observar la durabilidad del tratamiento superficial con plasma atmosférico con el paso del tiempo para determinar si se mantienen las propiedades iniciales.



## **III. EXPERIMENTAL**



# 1. MATERIALES

Los materiales de este estudio tienen como base una matriz polimérica de biopolietileno de alta densidad (Bio-HDPE) con diferentes porcentajes de fibra de piña o pinecone (5, 10 y 20 wt.% ) como carga. Y para mejorar la interacción entre las fibras y el biopolietileno se ha usado el polietilen-graft-maleico anhídrido (PE-g-MA) como compatibilizante.

También son materiales de este estudio los líquidos de contacto usados en la medición del ángulo de contacto del material para poder hallar la energía superficial de los diferentes materiales y el adhesivo utilizado para la unión de las probetas.

## 1.1. BIOPOLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (Bio-HDPE)

Se ha usado en el presente estudio como sustrato el Bio-HDPE de grado SHA7260, suministrado en forma de pellet (Tabla 1) por Kunststoff GmbH (Willich, Germany) y fabricado por Braskem (São Paulo, Brasil). Este Bio-HDPE se ha obtenido a partir de polimerización convencional del etileno por deshidratación catalítica del bioetanol, que es extraído de la caña de azúcar en este caso [12], [24]



**Figura 10.** Pellet de Bio-HDPE

Las propiedades del Bio-HDPE especificadas por el fabricante se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 1.** Propiedades físicas proporcionadas por el fabricante del Bio-HDPE

Propiedades físicas	Valor	Método ASTM
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0,955	D792
Índice de fluidez a 190 °C (g/10 min)	20	D1238
Tensión a rotura (MPa)	26	D638
Módulo de flexión (MPa)	1150	D790
Dureza Shore D	63	D2240

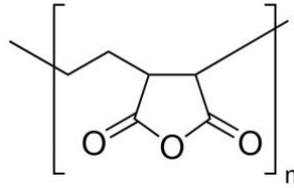
## 1.2. FIBRA DE PIÑA

La fibra de piña utilizada como carga en este material se ha obtenido del fruto (Figura 11) de un *Pinus Halapensis*, que es un árbol originario de la región Mediterránea tanto del norte como del sur.

**Figura 11.** Piña sin procesar

## 1.3. POLIETILEN-GRAFT-MALEICO ANHÍDRIDO (PE-g-MA)

El polietilen-graft-maleico anhídrido es un copolímero utilizado como compatibilizante para mejorar la interacción entre el Bio-HDPE y la fibra de piña ha sido suministrado por Sigma-Aldrich S.A (Madrid, España), con número CAS 9006-26-2. El PE-g-MA ha sido suministrado en forma de pellet al igual que el bio-HDPE. Las propiedades especificadas por el fabricante de este material se muestran en la Tabla 2.



**Figura 12.** Fórmula del polietileno-graft-maleico anhídrido.

**Tabla 2.** Propiedades físicas suministradas por el fabricante del PE-g-MA

Propiedades	Valor
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0,92
Índice de fluidez a 190 °C (g/10 min)	5
Viscosidad (cP)	500
Solubilidad	Tolueno y Xileno
Contenido mínimo (%)	100
Temperatura de transición vítrea (°C)	235

## 1.4. LÍQUIDOS DE CONTACTO

Para poder hallar la energía superficial de los diferentes materiales es necesario medir el ángulo de contacto de las diferentes muestras con cuatro líquidos diferentes, esto es porque cada líquido tiene una polaridad distinta para así poder determinar la componente polar y la componente dispersiva de la energía superficial. Los líquidos utilizados son los siguientes:

- **Agua destilada**
- **Glicerol 99%**, extra puro, E442 proporcionado por Scharlau Chemie S.A.
- **Diiodometano 99%**, estabilizado de Acros Organics
- **Formamida** para análisis (reagent grade), suministrado por ACS de Scharlau Chemie S.A.

En la siguiente tabla se muestran las componentes polares y dispersivas de estos cuatro líquidos, donde se observa que la polaridad de cada uno de ellos es muy diferente. La energía superficial total de cada líquido es la suma de su componente polar y dispersiva.

**Tabla 3.** Energía superficial de los cuatro líquidos con sus componentes polar y dispersiva.

Líquido de contacto	$\gamma_s^d$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_s^p$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_s$ (mJ/m <sup>2</sup> )
Agua destilada	22,0	50,2	72,2
Glicerol	34,0	30,0	64
Diiodometano	48,5	2,3	50,8
Formamida	32,3	26,0	58,3

## 1.5. ADHESIVO

Como adhesivo se ha utilizado una cinta de doble cara proporcionada por Tesa SE (A Beiersdorf Company) compuesta por un film de PP (polipropileno) blanco y una masa adhesiva de caucho sintético (hotmelt), con unas dimensiones de 10 x 50 mm. Es un adhesivo comercial, fácil de encontrar y además con una aplicación muy rápida y sencilla. Además, no necesita tiempo de curado. Las propiedades técnicas y las del adhesivo se muestran en la Tabla 4 y 5 respectivamente.

**Figura 13.** Cinta de doble Tesa cara utilizada como adhesivo.

**Tabla 4.** Propiedades técnicas del adhesivo

<b>Propiedades técnicas</b>	
Elongación a la rotura	80%
Material de soporte	Film PP
Tipo de adhesivo	Caucho sinténico
Espesor total	185 $\mu\text{m}$
Espesor del protector	75 $\mu\text{m}$

**Tabla 5.** Valores de la resistencia de adhesión en N/cm que presenta el adhesivo en distintos materiales sobre distintos sustratos.

<b>Propiedades del adhesivo</b>	<b>N/cm</b>
Adhesión al acero (inicial)	11
Adhesión al PE (inicial)	6,5
Adhesión al PP (inicial)	10
Adhesión al PVC (inicial)	9
Adhesión sobre el acero (después de 14 días)	17
Adhesión sobre PE (después de 14 días)	9,5
Adhesión sobre PP (después de 14 días)	13,5
Adhesión al PVC (después de 14 días)	12,5

## 2. MÉTODOS Y PROCEDIMIENTOS

### 2.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

#### 2.1.1 ÉTAPAS PREVIAS

Para poder obtener las probetas primero hay que obtener el relleno de fibra de piña, esto se ha llevado a cabo en tres etapas. Primero se hizo un triturado inicial de la piña en un molino de Maype mil (Valencia, Manises) para obtener lo que se muestra en la siguiente imagen:



**Figura 14.** Aspecto visual de la piña sin procesar (a); la piña después del primer triturado (b).

En la segunda etapa se volvió a triturar en un molino centrífugo ZM 200 de Retsch (Düsseldorf, Alemania) a una velocidad de 12 000 rpm (Figura 7).



**Figura 15.** Piña después del molino centrífugo ZM 200 de Retsch.

En la última etapa para la obtención de la fibra de piña, esta, se molió en un molino centrífugo convencional (Figura 8) a 28 000 rpm durante 2 minutos, obteniendo

1 kg de fibra de piña con el aspecto que se muestra en la Figura 8 que como se puede comprobar se obtuvieron unas partículas de piña muy pequeñas con las que se ha hecho más fácil trabajar a la hora de fabricar probetas ya que este tamaño ha facilitado la compactibilidad con el Bio-HDPE.



**Figura 16.** A la izquierda el molino centrífugo convencional utilizado y a la derecha la fibra de piña molida en la etapa final.

### 2.1.2. DEFINICIÓN DE FORMULACIONES

En la Tabla 3 se especifican las diferentes composiciones de las muestras que se han utilizado en este estudio. Se han preparado aproximadamente 1 kg (100%) de cada una de las mezclas, añadiendo el PE-g-MA como porcentaje adicional respecto a la masa total (parts per hundred resin (phr)), para no disminuir la cantidad de los otros dos componentes.

**Tabla 6.** Resumen de las composiciones según el contenido en peso (wt%) del Bio-HDPE; fibra de piña (pinecone (PC)) y polietilén-graft-maleico anhídrido (PE-g-MA).

Mezclas	BioHDPE (wt.%)	Fibra de piña (wt.%)	PE-g-MA (phr)
Bio-HDPE	100	0	0
Bio-HDPE/5PC/PE-g-MA	95	5	2
Bio-HDPE/10PC/PE-g-MA	90	10	2
Bio-HDPE/20PC/PE-g-MA	80	20	2

### 2.1.3. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Para poder procesar los materiales el Bio-HDPE y el polvo de piña se secaron por separado a 60 °C durante 48 horas en el secador deshumificador (MDEO, Industrial Marsé, Barcelona, España) para así eliminar cualquier humedad residual antes del procesado.

Una vez que los materiales estaban secos, se realizaron las diferentes mezclas que han sido especificadas en la Tabla 3. Para ello se mezclaron homogéneamente cada una de las formulaciones y seguidamente se extruyeron en una extrusora de doble husillo cortante de Construcciones Mecánicas Dupra, S.L. (Alicante, España) (Figura 9), esta extrusora tiene un diámetro de 25 mm y una ratio de longitud respecto a diámetro (L/D) de 24. El proceso de extrusión se ha llevado a cabo con una velocidad de rotación de 20 rpm, ajustando el perfil de temperaturas de la siguiente manera: 140-145-150-155 °C.



**Figura 17.** Extrusora de doble husillo (Construcciones Mecánicas Dupra, S.L.).

Los diferentes compuestos se extruyeron a través de una matriz redonda para producir filamentos que después de enfriarse, estos filamentos se “peletizaron”, es decir, se cortaron en forma de pellet, con una unidad de corte por aire (Figura 10). El tiempo de residencia en todos los casos fue de aproximadamente 1 minuto.



**Figura 18.** Unidad de corte por aire (trituradora).

Este pellet obtenido se organizó en bolsas según su formulación y se pasó a la inyección de los diferentes materiales en una inyectora Meteor 270/75 de Mateu & Solé (Barcelona, España) (Figura 11).

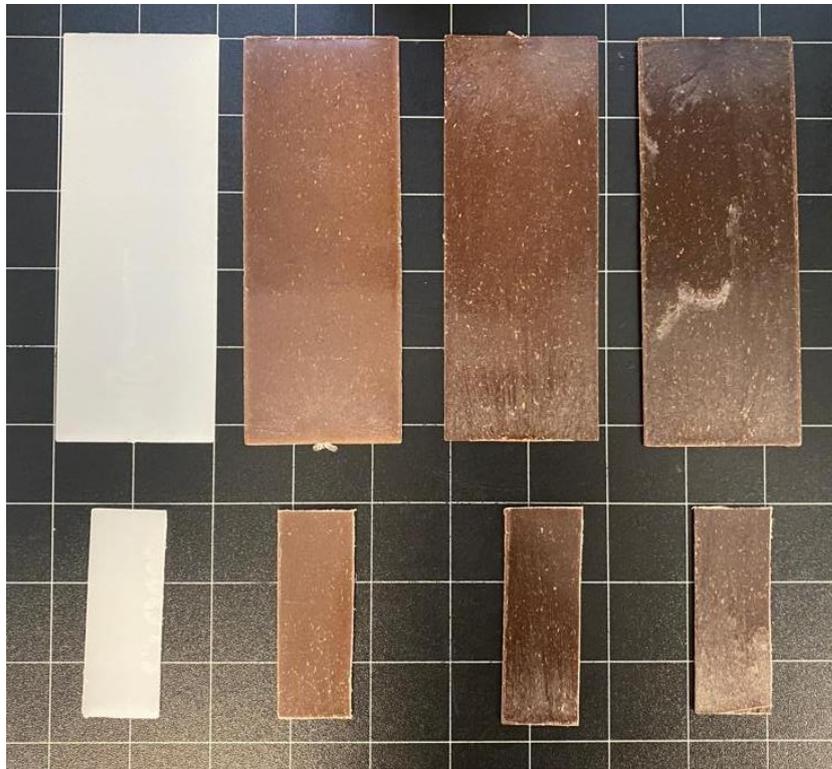


**Figura 19.** Inyectora Meteor 270/75

El perfil de temperatura en la unidad de moldeo por inyección fue de 140 °C (tolva), 150°, 155°, 160 °C (boquilla de inyección). Se aplicó una fuerza de cierre de 75

toneladas y los tiempos de llenado y enfriamiento de la cavidad se fijaron en 1 y 10 segundos.

De esta manera se obtuvieron planchas rectangulares de dimensiones (155x60x2 mm), en un molde con acabado brillo espejo (Figura). Pero para poder ser tratadas superficialmente en el plasma atmosférico, ya que la boquilla de este tiene un diámetro de 20 cm, se cortaron en cuatro partes iguales con un tamaño de cada probeta de (77,5x30x2 mm). Obteniendo aproximadamente 120 probetas de cada material, es decir, 480 probetas en total.



**Figura 20.** Probetas WPC. De izquierda a derecha, 100% Bio-HDPE, Bio-HDPE/PE-g-MA/5PC, Bio-HDPE/PE-g-MA/10PC + Bio-HDPE/PE-g-MA/20PC.

## 2.2. TRATAMIENTO CON PLASMA ATMOSFÉRICO

Para el tratamiento superficial de las muestras, el cual nos va a ayudar a obtener los resultados requeridos de mejora en la superficie de los diferentes materiales se ha realizado con un equipo de plasma atmosférico formado por una tobera de plasma, un transformador de alta tensión, un generador de plasma y un generador de aire

comprimido. Consta de una tobera que es la que normalmente se utiliza en la industria para los tratamientos superficiales, esta tobera y el equipo es del modelo “Plasma Jet RD1004” provista por Plasmatreat GmbH, Alemania.

Las condiciones de trabajo son idénticas a las que se utilizan en la industria para así obtener unos resultados reales. Por lo tanto, se ha utilizado una tobera circular, con una velocidad de sustrato de hasta 40 mm/min y con un rango de distancia entre la tobera y el sustrato entre 2 y 45 mm.

Se necesita un enchufe de red (230V/400V), un compresor de aire y un equipo de aspiración de aire para la utilización del equipo, el cual suministra una potencia de 1 kW. Además, cuenta con un bastidor con la velocidad de avance controlada para así garantizar que la probeta es tratada homogéneamente. En la imagen se puede observar que para controlar la distancia entre la tobera y el plasma se utilizan soportes de diferente grosor para poder variar esta distancia como se desee.

Las condiciones y características técnicas del equipo de plasma se muestran en la tabla siguiente:



**Figura 21.** Equipo de tratamiento de plasma atmosférico donde se puede ver el actuador lineal y el bastidor.

**Tabla 7.** Ficha técnica del equipo de tratamiento de plasma.

---

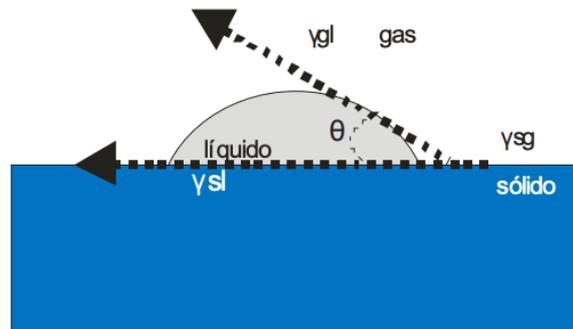
Frecuencia de trabajo	16 a 20 kHz
Voltaje del electrodo	5 a 10 kW
Generador de plasma, unidades de alto voltaje	Mínimo FG1001 con 1 kW
Rotación	> 2000 rpm
Anchura del tratamiento	> 50 mm
Velocidad relativa a la superficial	22 m/min
Distancia eficiente a la superficie	4 a 15 mm
Peso	4,2 Kg
Gas de trabajo	Aire comprimido libre de agua (2m <sup>3</sup> /h)

---

Por lo tanto, para obtener los resultados finales en los diferentes métodos experimentales realizados, las probetas antes de realizar cada ensayo se han tratado en este equipo de plasma atmosférico a una velocidad fija de 100 mm/s y a diferentes distancias del sustrato, a 6 mm y a 10 mm. De esta manera se establecen que las condiciones ensayadas con plasma atmosférico han sido: velocidad fija de 100 mm/s a una distancia de 6 mm y a una distancia de 10 mm para cada WPC.

### 2.3. MEDICIÓN DE ÁNGULOS DE CONTACTO

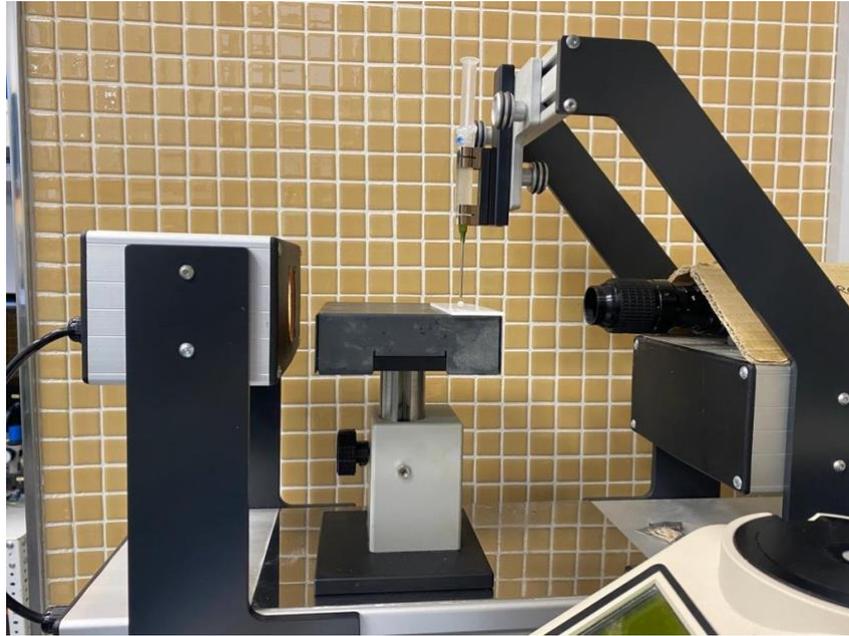
Para medir la activación superficial de los polímeros se utiliza el concepto de humectabilidad con diferentes líquidos con distintas polaridades. La humectabilidad es la tendencia de un líquido a extenderse y penetrar en una superficie sólida y esta humectabilidad se mide generalmente a través del ángulo de contacto entre el líquido y la superficie de la muestra sólida [20]. Para interpretar los resultados correctamente hay que saber que la relación entre el ángulo de contacto y la energía superficial es inversamente proporcional, es decir que cuando el ángulo de contacto aumenta, la energía superficial decrece. Un ángulo de contacto grande significa que el líquido no se expande por la superficie del sólido y que esa muestra es hidrofóbica, por lo tanto, tiene una baja energía superficial y una baja humectabilidad. Se considera que un ángulo mayor de 90° corresponde a un material hidrófobo y un ángulo menor de 90° a un material hidrofílico.



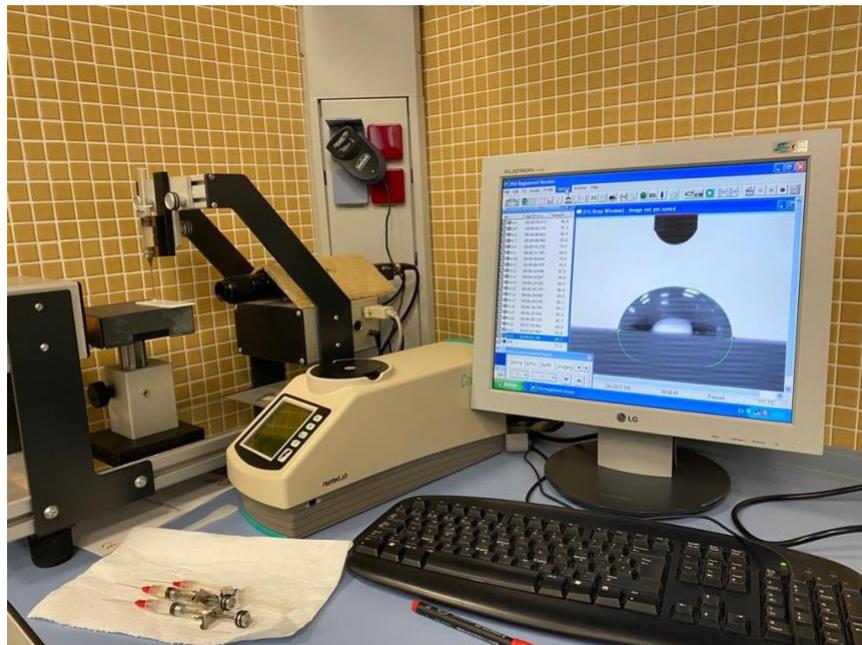
**Figura 22.** Representación del ángulo de contacto entre un líquido y una superficie sólida [20].

Para la medición del ángulo de contacto en los diferentes materiales de Bio-HDPE de este estudio se ha utilizado un equipo llamado goniómetro, específicamente el EASYDROP STANDARD, de la amrca KRÜSS, modelo FM140 110/220 V, 50/60 Hz. Este modelo tiene un rango de medidas entre  $1-180^\circ$  con una precisión de  $\pm 0,1^\circ$ . El equipo cuenta con una cámara con un zoom de hasta 6 aumentos y un software DROP SHAPE ANALYSIS SW21 DSA1. El equipo funciona con una fuente de luz frente a la cámara y a través de la pantalla se ve la señal captada por la cámara.

Por lo tanto, para medir el ángulo de contacto de las muestras se ha realizado el siguiente procedimiento: Primero, se deja caer una gota mediante una jeringuilla dosificadora del líquido deseado, una vez se ha dejado caer la gota, se enfoca la cámara para ver la gota en la pantalla de una forma nítida y enfocada. Después, en el ordenador se establece una línea base en la gota automática o manualmente (seleccionando mediante dos puntos el principio y fin de la línea base de la gota) para calcular el ángulo. En las imágenes se puede ver como se deja caer la gota en la muestra y como esta se ve en la pantalla.



**Figura 23.** Goniómetro. Equipo utilizado para la medición del ángulo de contacto en las muestras.



**Figura 24.** Visualización del ángulo de contacto en el software del equipo.

Para cada muestra se realizan 5 mediciones de cada líquido y se halla la media de estas 5 gotas para así tener el ángulo de contacto de ese líquido en ese tipo de material. Este procedimiento se ha repetido en todas las muestras con cada líquido

intentando obtener una desviación estándar no superior al 10%, salvo alguna excepción, para poder calcular posteriormente la energía superficial de cada muestra.

La normativa de este ensayo es: ASTM D570 - 98(2018).

## 2.4. CÁLCULO DE LAS ENERGÍAS SUPERFICIALES

La energía superficial es el valor que se le da para describir la interacción de la superficie de una fase sólida o líquida con el ambiente que le rodea, se expresa normalmente en  $\text{mJ/m}^2$ ,  $\text{mN/m}$ . La energía superficial define la capacidad de recubrimiento o de pegado de un material y esta se puede modificar para aumentarla y que las propiedades de adhesión del material mejores, para ello se usan métodos de tratamientos superficiales, como el utilizado en este estudio, el tratamiento mediante plasma atmosférico.

Los valores de las energías superficiales de las materias sólidas van desde los  $20 \text{ mJ/m}^2$ , hasta los  $1000 \text{ mJ/m}^2$  [25].

Para calcular los valores de la energía superficial de los sólidos hay que emplear ecuaciones o modelos matemáticos que contemplen los componentes polares y no polares, pero primero hay que medir los ángulos de contacto como se ha mencionado en el apartado anterior, esta medición se realiza con varios líquidos de diferente polaridad. Hay varios métodos matemáticos con los cuales se puede hallar la energía superficial de las muestras. El método matemático empleado en este estudio ha sido el de Owens-Wendt debido a su sencillez, por contemplar la componente dispersiva (no polar)  $\gamma_s^d$  y la polar  $\gamma_s^p$  de la energía superficial y también porque se han empleado cuatro líquidos de distinta polaridad: el agua, el glicerol, el diiodometano y la formamida.

La ecuación de este método es la siguiente:

$$\gamma_l * (1 + \cos(\theta)) = 2 * (\gamma_s^d * \gamma_l^d)^{\frac{1}{2}} + 2 * (\gamma_s^p * \gamma_l^p)^{\frac{1}{2}}$$

Donde  $\gamma_s$  y  $\gamma_l$  corresponden a la energía superficial del sólido y del líquido respectivamente.

Y para representar gráficamente la ecuación de tipo  $y = a + bx$  es:

$$\gamma_l * \frac{1 + \cos(\theta)}{2(\gamma_l^d)^{\frac{1}{2}}} = (\gamma_s^d)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_s^p)^{\frac{1}{2}} * [(\gamma_l^p)^{\frac{1}{2}} / (\gamma_l^d)^{\frac{1}{2}}]$$

Donde  $\theta$  es el ángulo de contacto y  $\gamma_s$  y  $\gamma_l$  corresponden a la energía superficial del sólido y del líquido respectivamente y los subíndices d y p se refieren a la componente dispersiva y polar de cada fase. Por lo tanto, la pendiente de la recta será  $(\gamma_s^d)^{\frac{1}{2}}$  y la energía superficial total será la suma de las dos componentes.

## **2.5. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ADHESIVAS**

### **2.6.1. ENSAYO DE CIZALLA**

Para determinar la mejoría de las muestras tras tratar su superficie con plasma atmosférico se han realizado ensayos de cizalla en las muestras tratadas con las condiciones que se han comentado anteriormente. Estos ensayos se han llevado a cabo siguiendo la normativa UNE-EN ISO 13445, “Determinación de la resistencia a la cizalla de las uniones adhesivas entre sustratos rígidos mediante el método de cizalla en bloque”.

Por lo tanto, para obtener la fuerza máxima de resistencia a la cizalla del adhesivo, se han unido dos probetas, tratadas previamente mediante plasma atmosférico, con el adhesivo, con una longitud de adhesivo de 15 mm. Se han ensayado las probetas a una velocidad de 10 mm/min, con una carga de 5 kN y unos 15 mm de adhesión entre los dos sustratos. Y estos ensayos se han realizado con una máquina electromecánica de tracción ELIB 50 S.A.E Ibertest, (Madrid, España).



**Figura 25.** Máquina de tracción ELIB 50 (Ibertest) donde se pueden ver las mordazas utilizadas y la carga de 5kN empleada en la parte superior.

## **2.6. ESTUDIO DE ENVEJECIMIENTO. CARACTERIZACIÓN DE LA RECUPERACIÓN HIDROFÓBICA**

Una vez tratadas las muestras con la tecnología de plasma atmosférico es necesario cuantificar si este tratamiento es duradero en el tiempo, es decir, si modifica la superficie del material permanentemente o con el paso del tiempo el WPC recupera esa hidrofobicidad que presentaba antes de ser tratada.

Para realizar esta cuantificación se ha necesitado una cámara de temperatura y humedad relativa controlada ya que este ensayo se va a realizar a unas condiciones desfavorables controladas para obtener unos resultados más reales. Esta cámara es una cámara de humedad HCP, cuyo fabricante es Memmert GmbH + Co. (Büchenbach, Alemania). Estas condiciones desfavorables son una temperatura de 50 °C y una humedad relativa del 70%. Y solamente se van a estudiar las probetas tratadas con plasma atmosférico a una altura de 6 mm, ya que son las probetas con las

características más favorables. Por tanto, las muestras una vez tratadas se van a almacenar en esta cámara y se van a hacer mediciones cada día durante 5 días y tras 1, 2, 4 y 8 horas.



**Figura 26.** Cámara de humedad HCP Memmert, Alemania.

Tras este ensayo y con el cálculo de la energía superficial es posible cuantificar el efecto del plasma sobre la superficie ya que cuantificando su recuperación hidrofóbica logramos saber la componente polar y dispersiva, siendo la componente dispersiva la deformación de la superficie permanente que el tratamiento le ha realizado al material.

## **3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN**

### **3.1. PROPIEDADES TÉRMICAS**

#### **3.1.1. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)**

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica termoanalítica que nos permite cuantificar las propiedades térmicas de los materiales poliméricos. Su funcionamiento se basa en registrar el cambio de entalpía entre la muestra del material y la referencia con el tiempo o la temperatura. Con esta técnica se pueden identificar la

temperatura de transición vítrea, la temperatura de recristalización en frío y la temperatura de fusión.

- La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) nos indica la temperatura a la que el material pasa de un estado vítreo (duro) a un estado viscoso. Es una transición reversible y esta temperatura se indica con un salto de la línea base en el equipo.

- La temperatura de recristalización en frío ( $T_{cc}$ ) es la temperatura en la que las cadenas del polímero se ordenan de forma cristalina y liberan calor, produciendo un pico exotérmico.

- La temperatura de fusión ( $T_m$ ) es la temperatura que indica los cambios en la ordenación de las cadenas poliméricas con un pico endotérmico, es decir que necesita energía para cambiar de fase a estado líquido.

Por tanto, el ensayo de calorimetría diferencial de barrido nos permite cuantificar la cristalinidad de los WPCs, este parámetro está relacionado con las entalpías de fusión y recristalización. Estas entalpías se hallan en el área bajo la curva del diagrama DSC. Y para calcular la cristalinidad se utiliza la siguiente ecuación:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ(1 - w)} * 100$$

Donde  $\Delta H_m$  es la entalpía de fusión de la muestra (J/g),  $\Delta H_m^\circ$  es la entalpía teórica de fusión del HDPE (J/g) con un valor de 293 J/g y w es la fracción en peso de carga en el compuesto.

El equipo utilizado en este ensayo es un calorímetro diferencial de barrido (DSC) modelo Mettler-Toledo 821 (Schwerzenbach, Switzerland).



**Figura 27.** Calorímetro diferencial de barrido. Mettler-Toledo 821.

Para realizar los ensayos se han preparado las muestras, para ello hay que introducir fragmentos del cada material de entre 5 y 10 mg dentro de un crisol de aluminio, intentando no tocar la muestra para así no alterar los resultados y sellando bien el crisol, realizando dos agujeros en la tapa para facilitar la salida de los gases generados en el ensayo. Y el mismo procedimiento para otro crisol, pero en este no se introduce la muestra, para usarlo de referencia. Una vez introducidos los dos crisoles en el equipo se programa el ensayo en el ordenador. Para este estudio se ha generado un ciclo, compuesto de 3 ciclos dinámicos, compuestos por dos ciclos de calentamiento y uno de enfriamiento. Este estudio se realiza en tres ciclos para eliminar posibles enfriamientos rápidos anteriores y así generar un enfriamiento lento que nos aporte unos resultados con la máxima cristalinidad. El primer ciclo es un calentamiento de 25 ° a 160 °C, el segundo ciclo es un enfriamiento de 160° a 0 °C y el tercer ciclo es un calentamiento de 0° a 250°.

Los ensayos se han realizado a una velocidad de 10°/min, en una atmósfera de nitrógeno con un flujo de 66 ml/min.

Las normas para este ensayo son: UNE-EN ISO 11357- 1:2017, UNE-EN ISO 11357-2:2015, UNE-EN ISO 11357-7:2016, UNE-EN ISO 11357- 5:2015, UNE-EN ISO 11357-4:2014, UNE-EN ISO 11357-3:2018 y UNE-EN ISO 11357- 6:2018.

## **3.2. TÉCNICAS MICROSCÓPICAS**

### **3.2.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)**

La microscopía electrónica de barrido es una técnica muy útil para determinar la morfología de las muestras. Este equipo muestra la imagen en función a los electrones que rebotan sobre la superficie del material al incidir un haz de electrones a gran velocidad sobre la muestra.

En este caso se utilizará para ver la morfología de la superficie de los materiales antes y después de ser tratados mediante plasma atmosférico.

Para realizar este ensayo, las muestras se tienen que metalizar por “sputtering” con una aleación de oro-paladio. El equipo utilizado es un EMITECH modelo SC7620 de Quorum Technologies, Ltd. (East Sussex, UK).

## **3.3. OTRAS TÉCNICAS**

### **3.3.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER POR REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA (FTIR-ATR)**

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier es una herramienta analítica y es esencial en todas las fases del ciclo de vida de los polímeros y es un ensayo rápido y sencillo. Este equipo hace pasar una radiación IR a través del material, parte de esta radiación la absorbe la muestra y la otra parte la transmite. El espectro de luz absorbido nos indica la estructura molecular de la muestra.

En este ensayo se emplea un interferómetro de Michelson, el cual hace incidir la mitad de un haz hacia un espejo fijo y la otra mitad hacia un espejo móvil. La señal registrada el detector es sinusoidal en el tiempo y aplicando la transformada de Fourier se pasa esta señal al dominio de las longitudes de onda, obteniendo el espectro transmitancia/longitud de onda, donde podemos observar en que longitud de onda se produce la absorción del infrarrojo. En este caso la técnica usada fue por reflectancia total atenuada (ATR), que consiste en incidir un haz infrarrojo sobre un cristal óptico con alto índice de refracción, creando una onda evanescente que se extiende hasta la

muestra. Esta onda evanescente se atenuará en las zonas del espectro donde la muestra absorba radiación.

Con este ensayo podemos conocer si el tratamiento con plasma atmosférico que se le ha aplicado a las muestras influye en un cambio de estructura del material, si hay nuevas especies en la superficie del Bio-HDPE y si existe degradación.

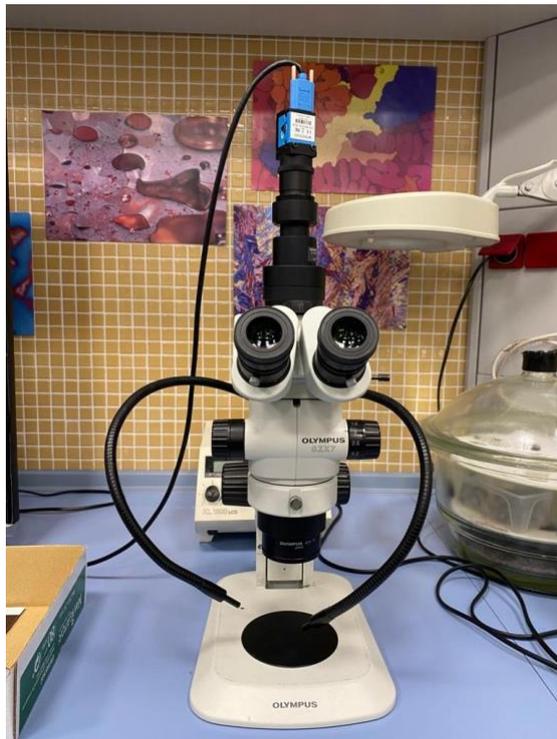
Para realizar el ensayo hay que tener en cuenta que se debe realizar un background, para eliminar parámetros en el aire como por ejemplo el CO<sub>2</sub> ya que pueden falsear los resultados, generando interferencias entre los componentes que se encuentren en el ambiente. El equipo utilizado es un espectrofotómetro Bruker S.A. Vector 22 (Madrid, España) y un accesorio ATR PIKE MIRacle™ de diamante, (Madison, Wisconsin, USA). Las mediciones se han realizado en un rango de número de onda entre 4000 y 500 cm<sup>-1</sup> con una resolución de 2 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 28.** Detalle del ATR del equipo de infrarrojos por transformada de Fourier Bruker, Vector 22.

### 3.3.2. LUPA ESTEREOSCÓPICA

Para caracterizar la unión adhesiva después del ensayo de cizalla se ha usado una lupa estereoscópica o también llamado microscopio estereoscópico OLYMPUS SZX7. Esta técnica se ha usado para hallar imágenes de la morfología del adhesivo después de los ensayos de cizalla y así poder comprobar de forma cualitativa la adhesión del adhesivo.



**Figura 29.** Lupa estereoscópica OLYMPUS SZX7.



# **IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**



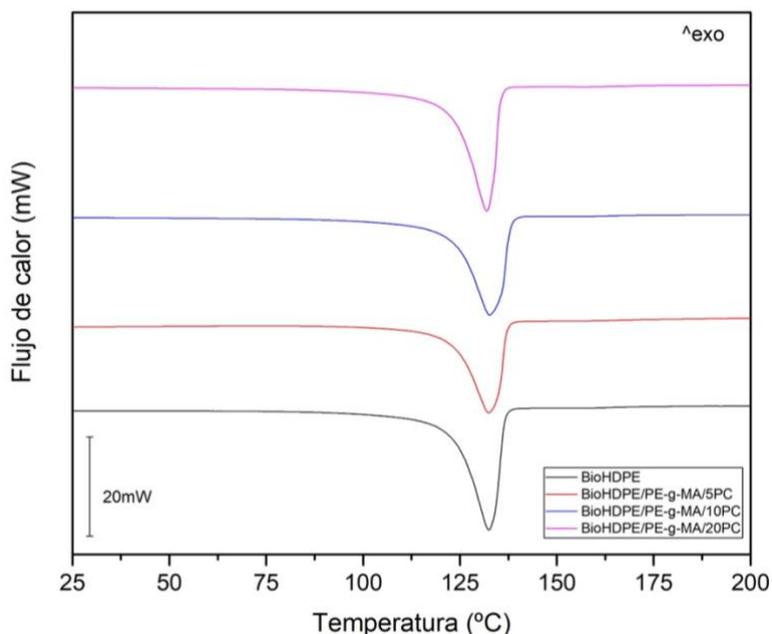
# **1. ESTUDIO DE LOS EFECTOS DEL TRATAMIENTO DE PLASMA ATMOSFÉRICO EN LA SUPERFICIE DE LOS WPCs, EN FUNCIÓN DE LAS VARIABLES DE PROCESO**

En los WPCs empleados en el presente estudio, las propiedades hidrofóbicas de la matriz de Bio-HDPE prevalecen a las propiedades de la carga de fibra de piña, por lo que la tecnología de plasma atmosférico se ha utilizado para modificar la superficie de estos materiales y mejorar la humectabilidad y por tanto la adhesión. En este apartado se van a cuantificar las modificaciones de humectabilidad, cambios de la energía superficial y los cambios morfológicos de las muestras tras ser tratadas con plasma atmosférico.

## **1.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS SUBSTRATOS SIN TRATAMIENTO MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)**

Para ver el comportamiento térmico de los BioHDPE-pinecone composites la técnica de calorimetría diferencial de barrido es muy útil, ya que nos muestra las variaciones de entalpía del material cuando este cambia de fase y cuando sus cadenas se mueven, pudiendo así obtener, el punto de fusión y el porcentaje de cristalización que presentan.

Para realizar este ensayo se han realizado 3 ciclos diferentes, un ciclo de calentamiento inicial, seguido de un enfriamiento lento y finalmente otro ciclo de calentamiento. Se realiza de esta manera para asegurar unos resultados óptimos del segundo calentamiento, evitando que aparezcan datos falsos de la memoria térmica del polímero por posibles enfriamientos rápidos. El primer ciclo de calentamiento va desde los 25 °C hasta los 160 °C, el ciclo de enfriamiento va desde los 160 °C hasta los 0 °C de forma lenta y finalmente el segundo ciclo de calentamiento va desde los 0 °C hasta los 200 °C. Este último calentamiento está representado en el termograma de la Figura 30.



**Figura 30.** Termograma de calorimetría diferencial de barrido. Análisis del segundo ciclo de calentamiento de los BioHDPE-pinecone composites. Relacionando su flujo de calor (mW) con su temperatura.

En la figura anterior se muestran los 4 termogramas obtenidos durante el segundo ciclo de calentamiento de los compuestos Bio-HDPE/PC. Las curvas obtenidas muestran la temperatura de fusión de los wood plastic composites de BioHDPE, que corresponden con los picos endotérmicos, ya que requieren de energía para producirse. No se observa temperatura de transición vítrea, porque esta temperatura es muy baja, entorno a los  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  y por ello no se observa el cambio de la línea base en los termogramas. El BioHDPE presenta un pico de fusión ( $T_m$ ) a los  $131\text{ }^{\circ}\text{C}$  aproximadamente, correspondiente al pico endotérmico, que es donde esta temperatura es la más alta, con un valor de cristalinidad de  $63,65\%$  [26].

**Tabla 8.** Principales parámetros térmicos de los composites BioHDPE/PE-g-MA/PC, con los términos de temperatura de fusión ( $T_m$ ), entalpía de fusión normalizada ( $H_m$ ) y el porcentaje de cristalinidad ( $X_c$ ).

Muestras	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)
Bio-HDPE	131,81	170,53	58,2
Bio-HDPE/5PC/PE-g-MA	132,02	154,16	55,38
Bio-HDPE/10PC/PE-g-MA	132,09	161,32	61,18
Bio-HDPE/20PC/PE-g-MA	131,27	160,74	68,58

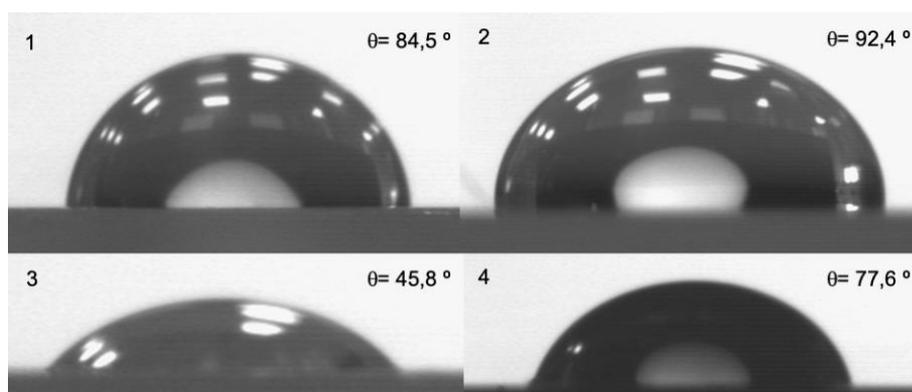
En la Tabla 8 se observa que los compuestos estudiados no presentan diferencias significativas en cuanto a sus propiedades térmicas, ya que la temperatura de fusión es prácticamente la misma en las 4 muestras. En cuanto a la entalpía de fusión sí que se ve diferencia entre la entalpía de fusión del BioHDPE al 100% con respecto a las demás, disminuyendo notablemente del Bio-HDPE a él Bio-HDPE/5PC/PE-g-MA, debido a la inclusión del PE-g-MA y la fibra de piña en el Bio-HDPE, lo que hace que se note la diferencia entre el puro y los compuestos, ya que entre los compuestos la entalpía es prácticamente la misma. En cuanto a el porcentaje de cristalinidad, este disminuye del BioHDPE al BioHDPE con compatibilizante y 5% de fibra de piña del 58,2 al 55,38% ya que al añadir 5% de piña la entalpía se reduce unos 15 J/g aproximadamente lo que provoca que la cristalinidad sea inferior, esto puede ser ya que el contacto partícula-partícula disminuye con la inclusión de la fibra de piña. La tendencia de la cristalinidad de los compuestos a partir del 5% de piña es de un aumento progresivo por lo que ahora, al añadir la fibra de piña induce un efecto de nucleación heterogénea facilitando la formación de cristales en el enfriamiento. Esto podría ser, ya que las 3 muestras tienen la misma cantidad de compatibilizante, debido a que cuanto más cantidad de fibra, esta se distribuye más uniformemente, facilitando la nucleación heterogénea. Sin embargo, esta tendencia se rompe con el compuesto formado por 5% de fibra de piña, que como se ha comentado anteriormente disminuye debido a la disminución de la variación de la entalpía, aunque con una diferencia no demasiado significativa. Por lo general los resultados son muy similares en cada una de las muestras, siendo la variación más notable entre el Bio-HDPE y el Bio-HDPE con un 20% de fibra de piña, donde aumenta un 10% su cristalinidad.

## **1.2. CARACTERIZACIÓN DE LA HUMECTABILIDAD DE LOS WPC DE BIOPOLIETILENO TRATADOS CON PLASMA ATMOSFÉRICO**

En este apartado se va a estudiar la variación de la humectabilidad tras tratar las muestras de los wood plastic composites de biopolietileno con el plasma atmosférico. Para ello, se halla el ángulo de contacto de las diferentes muestras utilizando los cuatro líquidos patrones de distinta polaridad para poder calcular la energía superficial de cada muestra. Este estudio se ha realizado para cada tipo de muestra a dos distancias diferentes entre la tobera y la muestra, ya que la potencia del equipo de plasma se

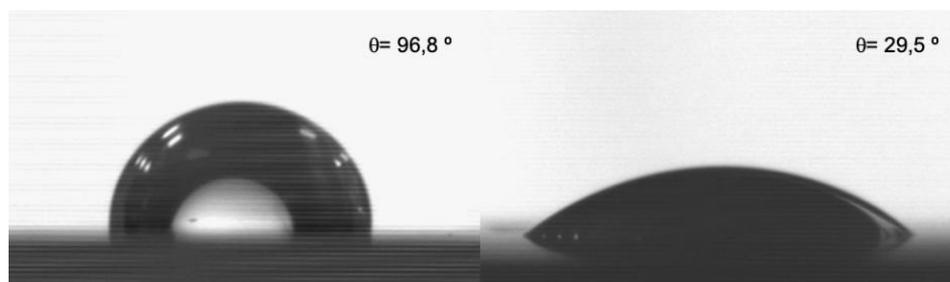
mantiene fija y la velocidad de pasada de la muestra también se mantiene fija a 100 mm/min. Se han medido 5 ángulos de contacto de cada líquido patrón en cada una de las muestras.

En la siguiente imagen se ha observado cuatro ángulos de contacto diferentes en la misma muestra de BioHDPE antes del tratamiento con plasma atmosférico. Cada ángulo corresponde a un líquido de contacto diferente (agua, glicerol, diiodometano y formamida), ya que para calcular la energía superficial es necesario la utilización de los líquidos patrones, líquidos con diferentes polaridades para así, más tarde poder calcular con el método matemático de Owens-Wendt la componente dispersiva (no polar)  $\gamma_s^d$  y la polar ( $\gamma_s^p$ ) de la energía superficial y en consecuencia la energía superficial total ( $\gamma_s$ ), que es la suma de estas dos componentes, la que servirá de referencia para evaluar los cambios que sufrirán las muestras tras ser tratadas con plasma atmosférico.

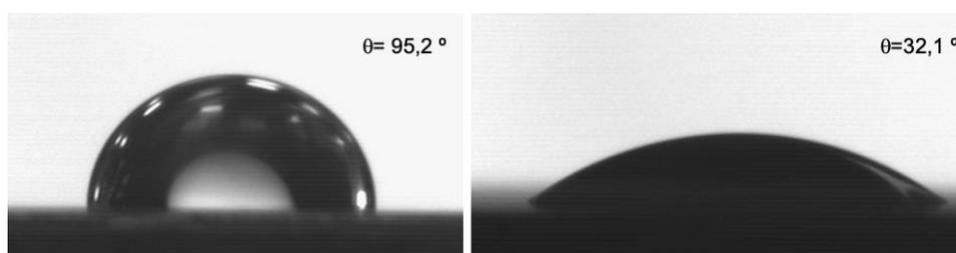


**Figura 31.** Imágenes sacadas del goniómetro. Se representan los ángulos de contacto de cada líquido patrón en una probeta de BioHDPE 100%. Agua destilada (1), glicerol (2), diiodometano (3) y formamida (4).

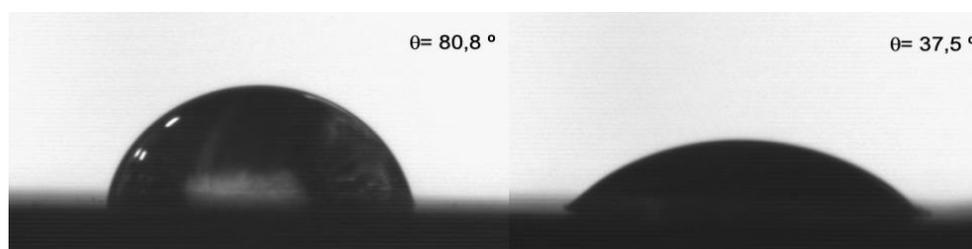
En las imágenes anteriores se muestran visualmente los ángulos de contacto de los diferentes líquidos patrones en una muestra de BioHDPE sin tratamiento. Como se ha mencionado en la Tabla 3, el agua destilada y el glicerol presentan una energía superficial más alta que el diiodometano y la formamida. Siendo el agua el líquido que mayor componente polar tiene con un valor de 50,2 mJ/m<sup>2</sup>. Y el diiodometano el líquido con mayor componente dispersiva, con un valor de 48,5 mJ/m<sup>2</sup>.



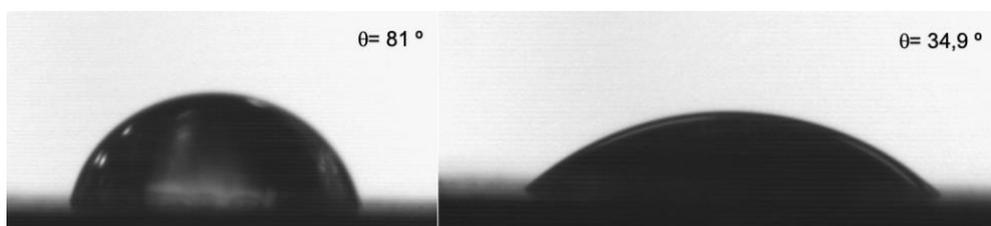
**Figura 32.** A la izquierda ángulo de contacto con agua en una muestra de BioHDPE sin tratar y a la derecha el ángulo de contacto una vez tratada la muestra de BioHDPE.



**Figura 33.** A la izquierda ángulo de contacto con agua en una muestra de BioHDPE/PE-g-MA/5%PC sin tratar y a la derecha el ángulo de contacto una vez tratada la muestra de BioHDPE/PE-g-MA/5%PC.



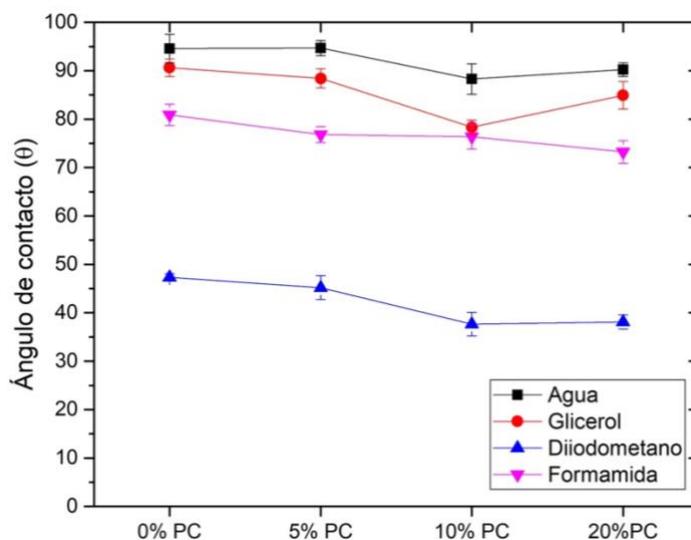
**Figura 34.** A la izquierda ángulo de contacto con agua en una muestra de BioHDPE/PE-g-MA/10%PC sin tratar y a la derecha el ángulo de contacto una vez tratada la muestra de BioHDPE/PE-g-MA/10%PC.



**Figura 35.** A la izquierda ángulo de contacto con agua en una muestra de BioHDPE/PE-g-MA/20%PC sin tratar y a la derecha el ángulo de contacto una vez tratada la muestra de BioHDPE/PE-g-MA/20%PC.

En las imágenes anteriores (Figura 32 – Figura 35) se observa el cambio del ángulo de contacto en cada una de las muestras sin tratar y tratadas inmediatamente con agua como líquido patrón. Se observa claramente la disminución del ángulo de contacto en todos los WPCs una vez realizado el tratamiento, por lo que se puede comprobar solamente observando las imágenes sin necesidad de calcular la energía superficial que esta aumenta en cada una de las muestras.

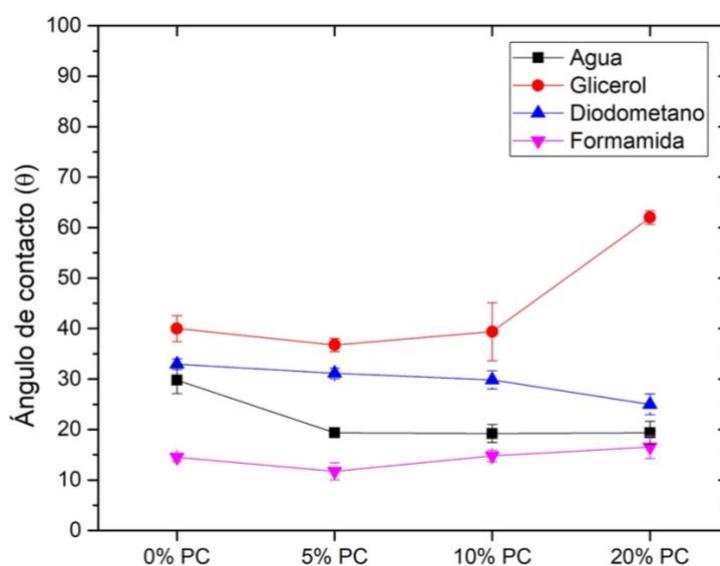
Hay que comentar, que un ángulo de contacto cercano a  $0^\circ$  tiene una total mojabilidad. Mientras que el ángulo de contacto cercano a  $180^\circ$  tiene una nula mojabilidad. Por lo tanto, como se observa en las Figuras 32, 33, 34 y 35, el BioHDPE tiene una mojabilidad intermedia antes de ser tratado y una buena mojabilidad una vez tratado con plasma atmosférico. Las imágenes anteriores sirven para ver de forma visual la variación del ángulo de contacto antes y después de ser tratado el BioHDPE y así poder comprender de manera más fácil las gráficas que se presentan a continuación. Donde se representan los ángulos de contacto de cada líquido patrón en cada una de las muestras para poder analizar el efecto de la variable en el proceso (sin tratamiento, tratado a una altura de 6 mm y tratado a una altura de 10 mm).



**Figura 36.** Variación del ángulo de contacto para diferentes líquidos patrones en función de las superficies de las muestras de wood plastic composites de biopolietileno sin tratamiento superficial.

Gráficamente se observa como los ángulos de contacto de cada líquido casi no varían con el aumento de carga en el biopolietileno, ya que, sin el tratamiento, las

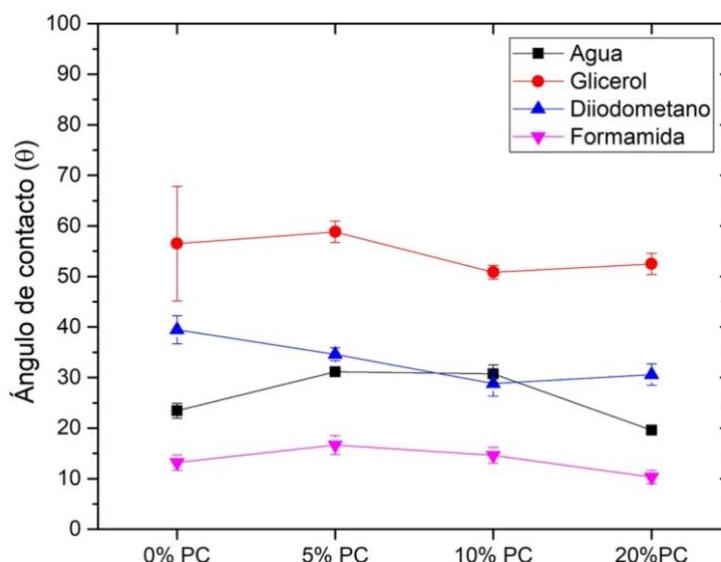
propiedades poliméricas opacan a las propiedades de la fibra de piña. Los ángulos de contacto de todos los líquidos presentan unos valores altos (por encima de los  $80^\circ$ ), sobre todo los del agua, glicerol y formamida, por lo que las muestras se pueden considerar hidrofóbicas antes del tratamiento. Cabe destacar la diferencia entre el ángulo de contacto del diiodometano y el ángulo de contacto del resto de líquidos, ya que se comprueba en la Figura 36, como el diiodometano obtiene un ángulo de contacto más bajo que el resto debido a su baja polaridad como se comprueba en la Tabla 3, por lo que se puede considerar no polar al diiodometano.



**Figura 37.** Variación del ángulo de contacto para diferentes líquidos patrones en función de las superficies de las muestras de wood plastic composites de biopolietileno tratadas a una distancia de 6 mm.

Una vez tratadas las muestras a una distancia entre la muestra y la tobera de emisión del plasma de unos 6 mm, se observa como los ángulos de contacto han disminuido en orden de  $60-70^\circ$ , tomando como referencia en este análisis el agua, se puede observar cómo tras el tratamiento de plasma atmosférico los valores del ángulo de contacto del agua han disminuido de unos  $95^\circ$  a unos  $22^\circ$ , aproximadamente una reducción del ángulo de contacto del 77%, convirtiéndose la muestra en hidrofílica, ya que los ángulos de contacto son menores de  $90^\circ$ . Esto es debido al aumento de la polaridad de la superficie, es decir, el plasma en contacto con el substrato rompe las cadenas que existen en la superficie del polímero, desordenándolas y generando con el ambiente puntos de inserción para la creación de nuevas especies polares. Por otro

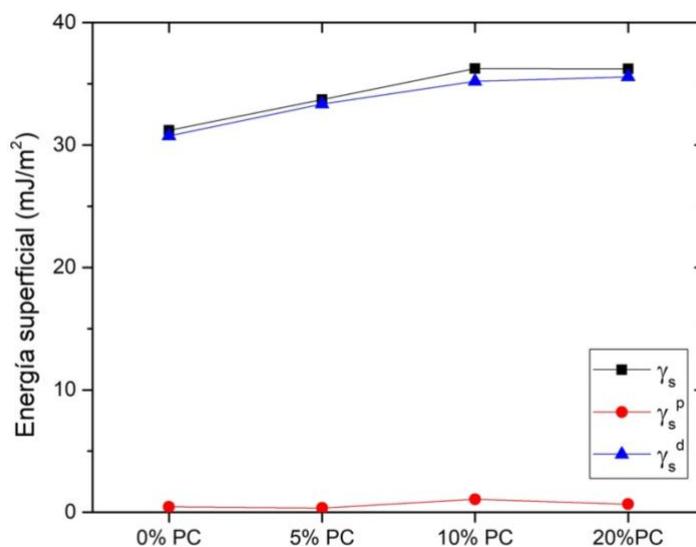
lado, observando la línea negra, perteneciente al agua, se observa cómo hay un salto del sustrato de BioHDPE 100% a los sustratos que contienen fibra de piña. Este salto es de unos  $10^\circ$  aproximadamente, lo que nos lleva a concluir que la incorporación de fibra de piña a el BioHDPE y tras ser tratado con plasma, mejora la humectabilidad en un 33%. Esto puede es debido a que, la fibra de piña es un material hidrofílico, por tanto, al incorporar este material al BioHDPE ayudamos a contrarrestar la propiedad hidrofóbica del BioHDPE, pero también se puede tratar ya que al modificar la superficie de los sustratos de fibra de piña, el polímero sufre microarranques exponiendo una mayor cantidad de fibra, la cual, es hidrofílica y por ello, mejoraría esta propiedad.



**Figura 38.** Variación del ángulo de contacto para diferentes líquidos patrones en función de las superficies de las muestras de wood plastic composites de biopolietileno tratadas a una distancia de 10 mm.

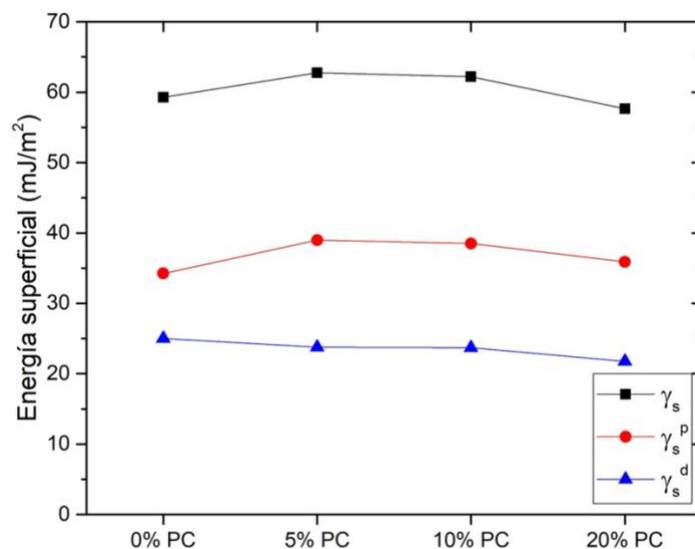
En esta gráfica, se representan los ángulos de contacto una vez tratadas las muestras a 10 mm de distancia y observando la línea correspondiente al agua se observa un aumento del ángulo de contacto en las muestras con fibra de piña del 5% y 10% de unos 10 grados, es decir un aumento del 33,33%. Sin embargo, en el sustrato con 0% de fibra de piña se observa un descenso del 20,7%, de  $29^\circ$  a  $23^\circ$  y el sustrato con un 20% de pinecone se mantiene en el mismo rango, de  $19,36^\circ$  a  $19,62^\circ$ . Esto se podría deber a que ahora el área de trabajo del plasma ha aumentado al ampliar la distancia entre la tobera y el sustrato, haciendo así que el BioHDPE puro mejore las condiciones superficiales, aunque el tratamiento sea menos agresivo al haber menos

distancia. Mientras que en los substratos con fibra de piña las empeore debido a que el tratamiento es menos agresivo que el anterior, al existir 4 mm más de distancia entre el substrato y la superficie. Lo que provoca que haya menos microarranques superficiales y menos interacción superficial. Esto se podrá comprobar en los siguientes apartados, donde se habla de la energía superficial y sus componentes polar y dispersiva.



**Figura 39.** Representación de la energía superficial ( $\gamma_s$ ) y sus componentes polar ( $\gamma_s^p$ ) y dispersiva ( $\gamma_s^d$ ) en función de las superficies de las muestras de wood plastic composites de biopolietileno sin tratamiento.

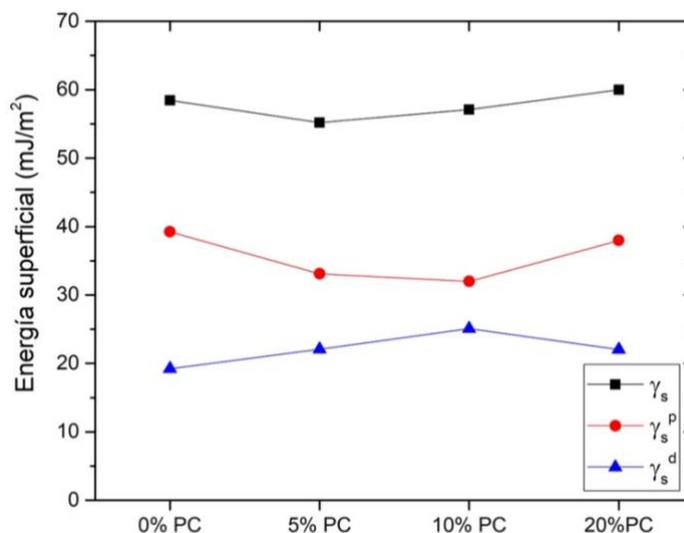
En esta gráfica se ha representado la energía superficial ( $\gamma_s$ ) y sus componentes polar ( $\gamma_s^p$ ) y dispersiva ( $\gamma_s^d$ ) en función de las superficies de las muestras de wood plastic composites de biopolietileno sin tratamiento y se puede comprobar fácilmente como ninguna de las muestras presenta la componente polar de la energía superficial. Esto se debe a que el funcionamiento del plasma atmosférico se basa en la ionización de las especies presentes en el aire, que por su inestabilidad interaccionan con las cadenas poliméricas superficiales del substrato provocando la rotura de las cadenas, formando radicales libres. Por lo que los radicales libres actúan como puntos de inserción de especies polares que son los responsables del incremento de la energía superficial [20], [27]. Sin tratamiento superficial, no se han generado estos puntos de inserción de especies polares, por tanto, prácticamente la componente polar de la energía superficial no existe.



**Figura 40.** Representación de la energía superficial ( $\gamma_s$ ) y sus componentes polar ( $\gamma_s^p$ ) y dispersiva ( $\gamma_s^d$ ) en función de las superficies de las muestras de wood plastic composites de biopolietileno tratadas a una distancia de 6 mm.

En esta gráfica en cambio, ya se pueden observar las dos componentes de la energía superficial, ya que, en estos substratos, tras el tratamiento, se ha modificado la superficie generando radicales libres ayudando a la interacción con las cadenas poliméricas. La componente polar de la energía superficial ha aumentado de 0 mJ/m<sup>2</sup> a una media de 35 mJ/m<sup>2</sup>, mientras que la componente dispersiva ha disminuido, ya que la energía superficial es la suma de estas componentes y para que una componente aumente, la otra debe de bajar.

Más específicamente se observa que los substratos con un 5% y 10% de fibra de pinya tienen una mayor energía superficial ya que eran los substratos que en la Figura 37 tenían un menor ángulo de contacto, pero este aumento es poco significativo. Lo que se observa es que la energía superficial polar aumenta de 34 mJ/m<sup>2</sup> a 39 mJ/m<sup>2</sup> con la inclusión de fibra de pinya. Y esta misma aumenta hasta esos valores después del tratamiento, por lo que se corrobora que el tratamiento es efectivo.

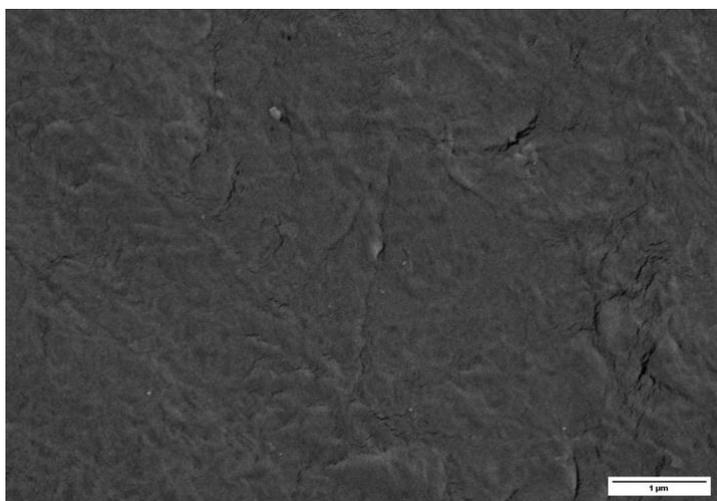


**Figura 41.** Representación de la energía superficial ( $\gamma_s$ ) y sus componentes polar ( $\gamma_s^p$ ) y dispersiva ( $\gamma_s^d$ ) en función de las superficies de las muestras de wood plastic composites de biopolietileno tratadas a una distancia de 10 mm.

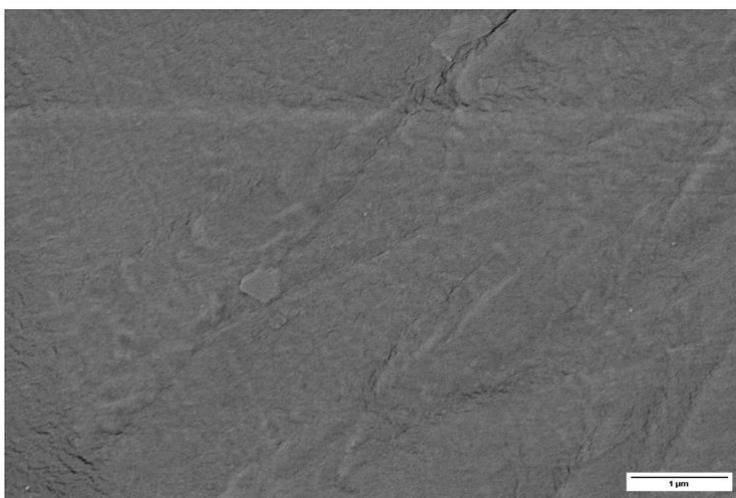
En esta gráfica correspondiente a la energía superficial tras el tratamiento a 10 mm de distancia se observa al igual que en la Figura 38, pero de forma inversa, un aumento de la componente polar en el BioHDPE 100% y en el compuesto por 20% de fibra de pino y una disminución de esta en los compuestos de 5% y 10% de fibra de pino. Esto significa que los compuestos de un 5 y 10% de pino presentan un aumento de la componente dispersiva, ya que aumenta la alteración de la superficie físicamente y disminuye la modificación química. Por lo que la fibra de pino disminuiría esa rotura de cadenas poliméricas, lo que se contradice con el aumento de esta componente en el sustrato con más cantidad de fibra de pino, el de un 20%. La variable que podría afectar a estos resultados sería la distancia del 10 mm, ya que, al aumentar la distancia, aumentaría la superficie tratada y el salto del 10% más de fibra de pino, modificaría la tendencia a una mayor interacción entre especies polares. De todas formas, estas variaciones serían poco significativas, ya que el compuesto del 20% aumenta solamente 3 mJ/m<sup>2</sup> en la energía superficial total con respecto al compuesto del 10% de fibra de pino.

### 1.3. CARACTERIZACIÓN DE LA TOPOGRAFÍA DE LA SUPERFICIE DE LOS WPC DE BIOPOLIETILENO MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

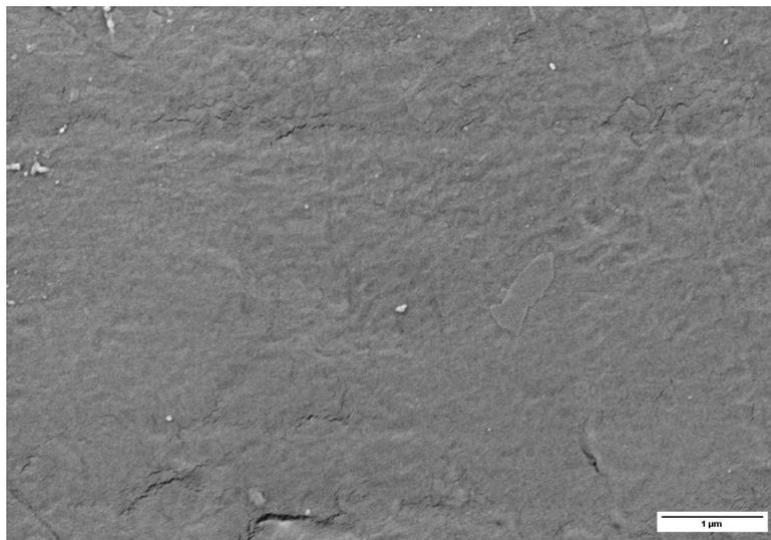
La caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se ha realizado con el objetivo de visualizar a escala de micrómetros la modificación superficial provocada por el tratamiento de plasma atmosférico. Con esta técnica solo podremos obtener información cualitativa. Las imágenes que se presentan a continuación se han obtenido a través de un microscopio electrónico de barrido a 15 000 aumentos.



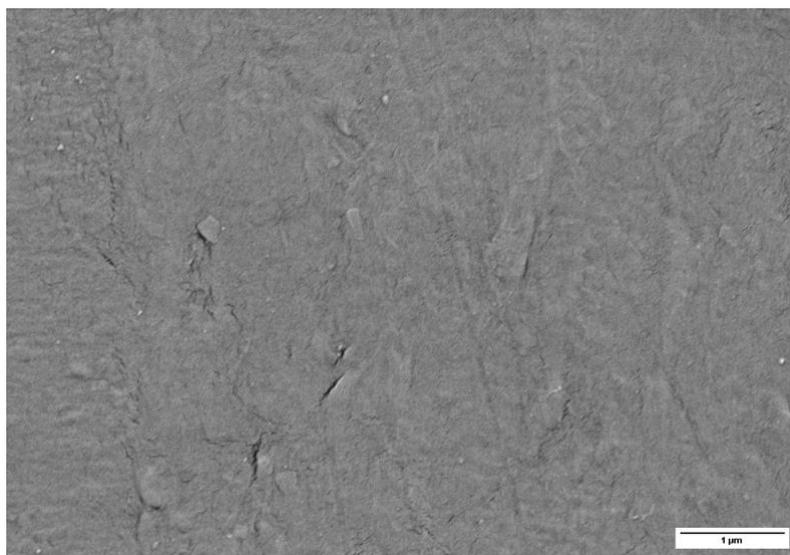
**Figura 42.** Micrografía de la morfología superficial del BioHDPE 100% sin tratamiento.



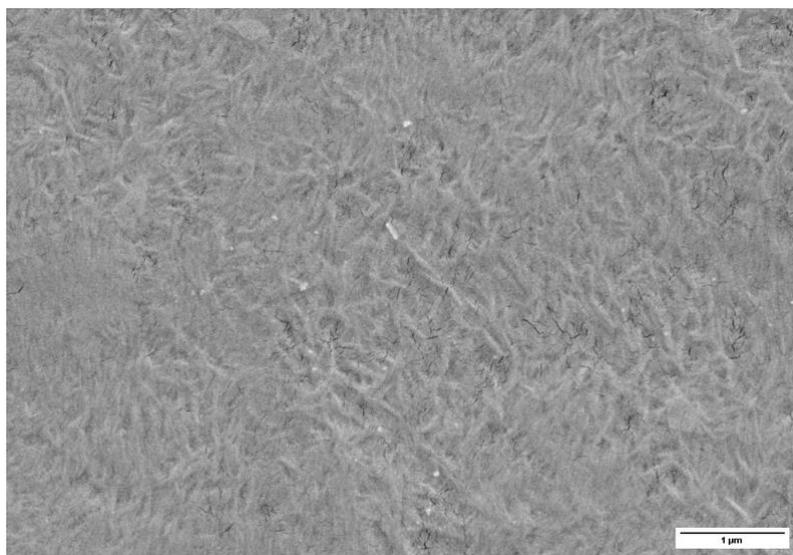
**Figura 43.** Micrografía de la morfología superficial del BioHDPE/PE-g-MA/5%PC sin tratamiento.



**Figura 44.** Micrografía de la morfología superficial del BioHDPE/PE-g-MA/10%PC sin tratamiento.



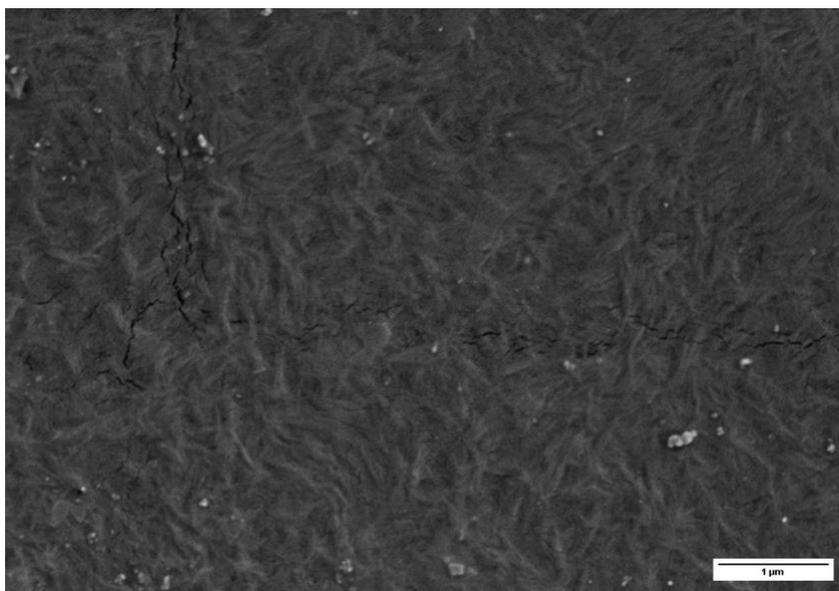
**Figura 45.** Micrografía de la morfología superficial del BioHDPE/PE-g-MA/20%PC sin tratamiento.



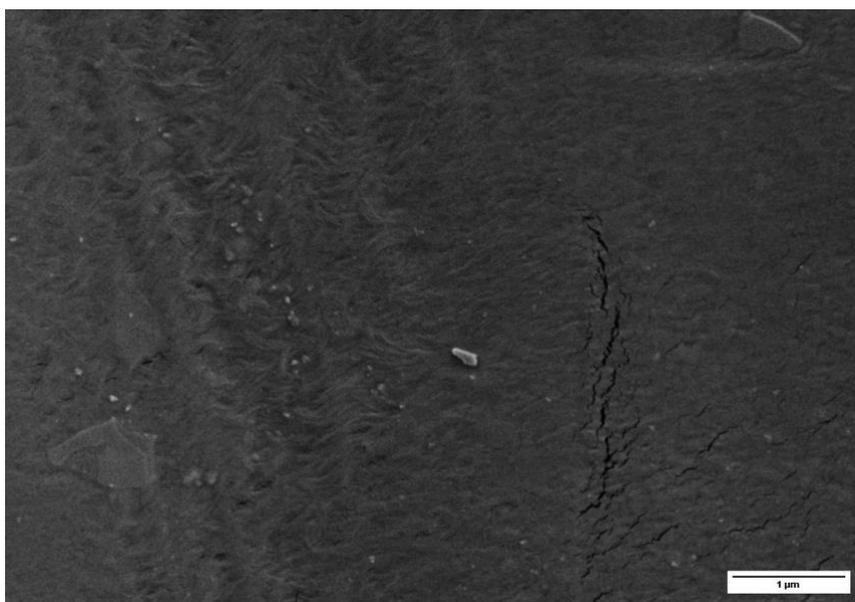
**Figura 46.** Micrografía de la morfología superficial del BioHDPE 100% tratado a 6 mm.



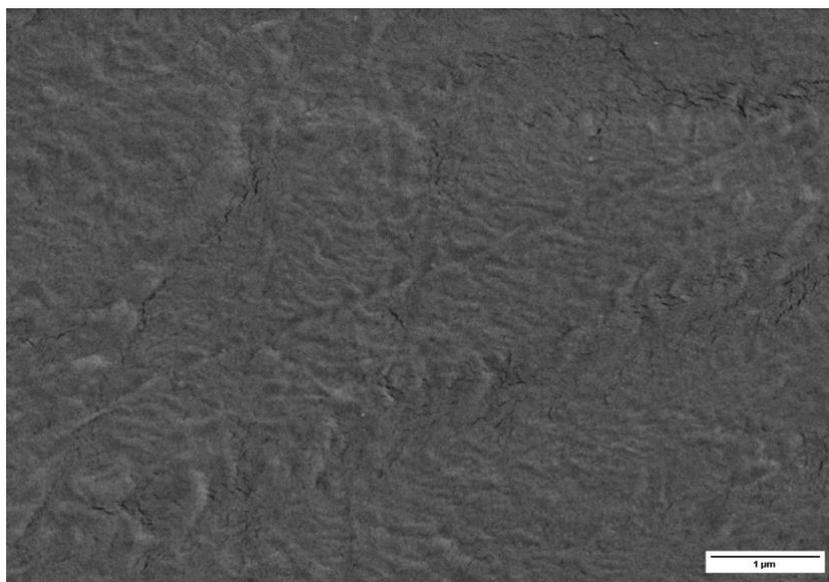
**Figura 47.** Micrografía de la morfología superficial del BioHDPE/PE-g-MA/5%PC tratado a 6 mm.



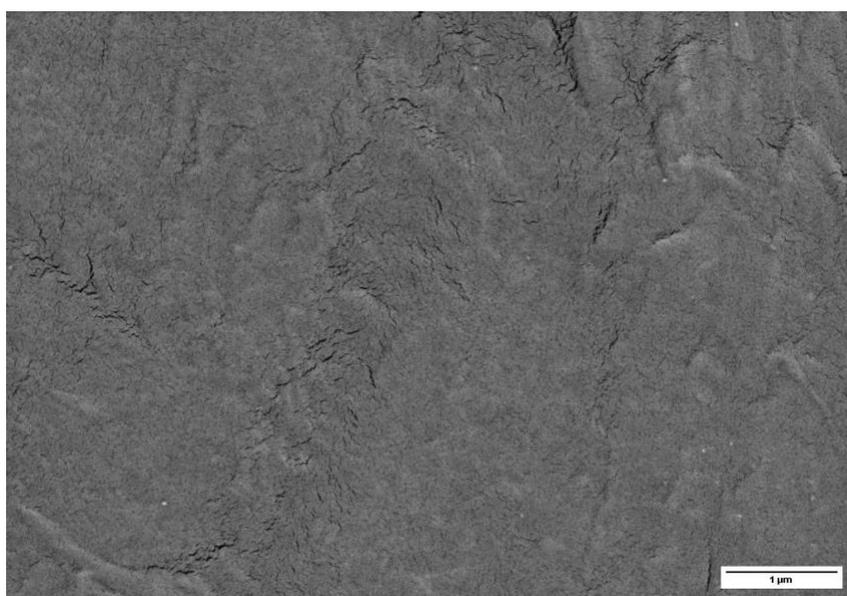
**Figura 48.** Micrografía de la morfología superficial del BioHDPE/PE-g-MA/10%PC tratado a 6 mm.



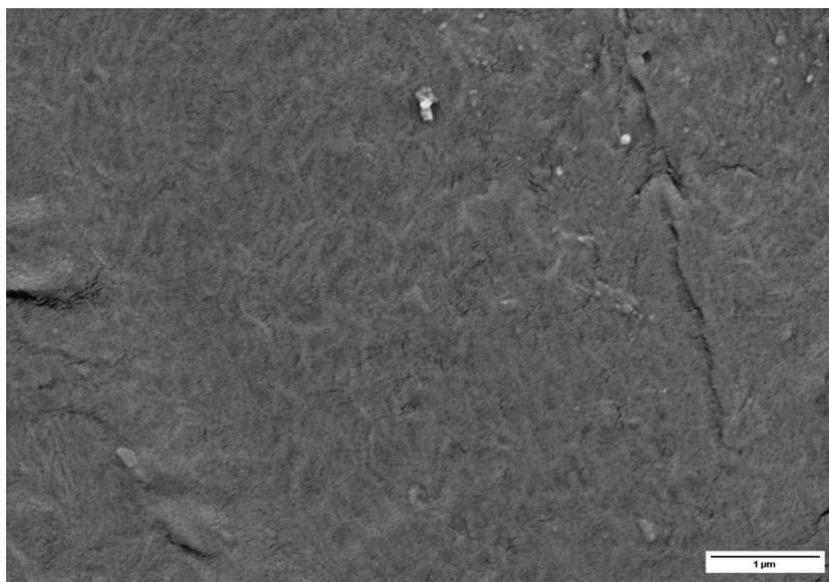
**Figura 49.** Micrografía de la morfología superficial del BioHDPE/PE-g-MA/20%PC tratado a 6 mm.



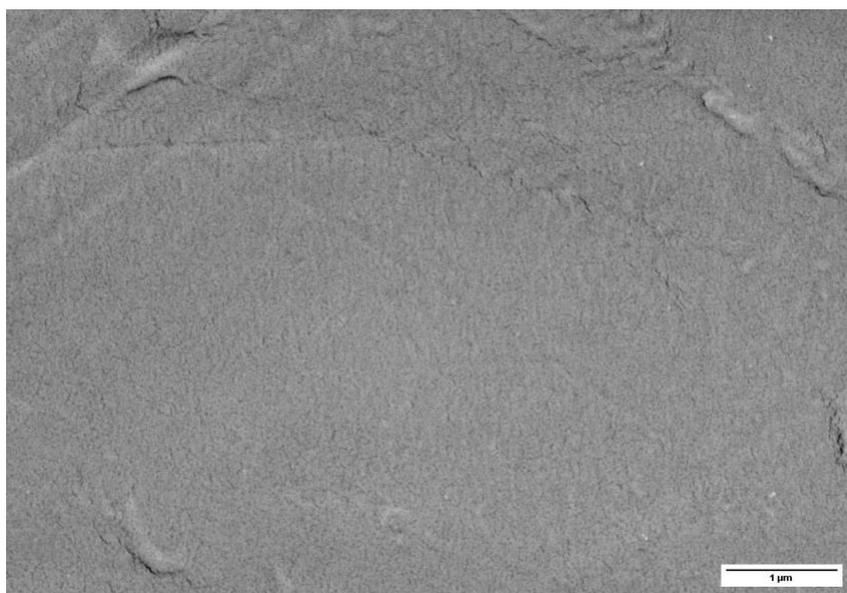
**Figura 50.** Micrografía de la morfología superficial del BioHDPE 100% tratado a 10 mm.



**Figura 51.** Micrografía de la morfología superficial del BioHDPE/PE-g-MA/5%PC tratado a 10 mm.



**Figura 52.** Micrografía de la morfología superficial del BioHDPE/PE-g-MA/10%PC tratado a 10 mm.



**Figura 53.** Micrografía de la morfología superficial del BioHDPE/PE-g-MA/20%PC tratado a 10 mm.

Las cuatro primeras imágenes son microscopías de los diferentes materiales sin ningún tratamiento, que por sí solas, no aportan nada de información, pero si cuando se comparan con las imágenes de después de los tratamientos.

En las imágenes del BioHDPE 100% se puede observar con claridad el cambio superficial entre la Figura 42 y la Figura 46, ya que tras el tratamiento a una distancia

de 6 mm se observan unos surcos en la superficie que nos indican la modificación superficial del material, es decir, la modificación de la rugosidad de la superficie, estos surcos también están presentes en la Figura 50 correspondiente al tratamiento de 10 mm, pero con menos intensidad. Estos surcos que se observan corresponden a la transformación física de la superficie del material tras aplicar el tratamiento con plasma atmosférico, el cual genera un micro arrancamiento del material en su proceso.

En el WPC compuesto de un 5% de piña, se observan en las Figuras 47 y 51 como unos surcos en la superficie que no están presentes en la Figura 43, pero en este caso, los surcos aparecen con menos intensidad que en el material anterior.

En el BioHDPE/PE-g-MA/10% PC sucede igual que en los materiales anteriores, se observa una clara modificación superficial, esta vez, con más intensidad, en las imágenes 48 y 52 comparadas con la imagen inicial (Figura 44).

Por último, en el compuesto formado por un 20% de fibra de piña, se observa el cambio de la imagen 45 a la imagen 49, pero con el tratamiento de 10 mm no se observa cambio superficial aparente en la imagen 53. Esto puede ser debido como hemos visto en la Figura 41, por la pérdida de energía superficial dispersiva en la superficie de este material a 10 mm de distancia en el tratamiento, que es la componente relacionada con los cambios físicos. Se puede concluir de esta manera, ya que esta caracterización mediante SEM solo nos muestra las propiedades cualitativas, por lo que, si en las imágenes se observa la pérdida de tratamiento, está perdida corresponde a la energía superficial dispersiva, ya que es la que se puede observar en el material. Sin embargo, la componente polar con este método no es posible determinarla.

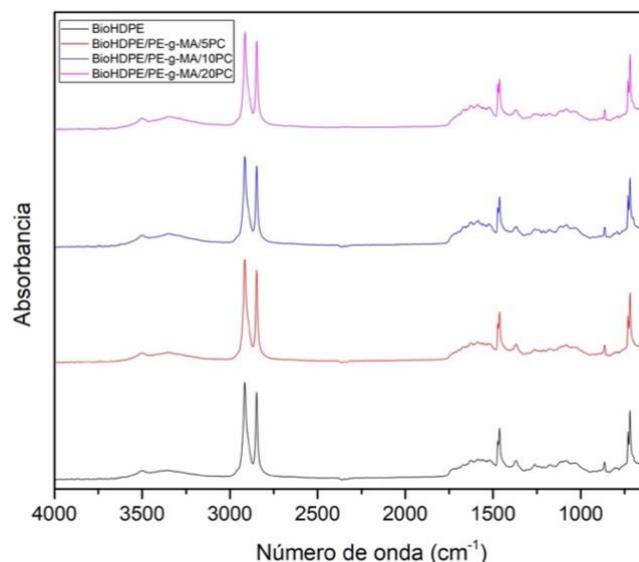
#### **1.4. CARACTERIZACIÓN DE LA ACTIVIDAD SUPERFICIAL DE LOS WPC DE BIOPOLIETILENO TRATADOS CON PLASMA ATMOSFÉRICO MEDIANTE ELECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)**

La electroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se usa para saber la estructura del material, este estudio es útil para comprobar si el material ha sufrido cambios en su química de la superficie después del tratamiento con plasma atmosférico, estos cambios pueden ser la generación de nuevas especies, degradación, presencia de aditivos, etc. Se han analizado cada una de las muestras de WPCs sin tratamiento,

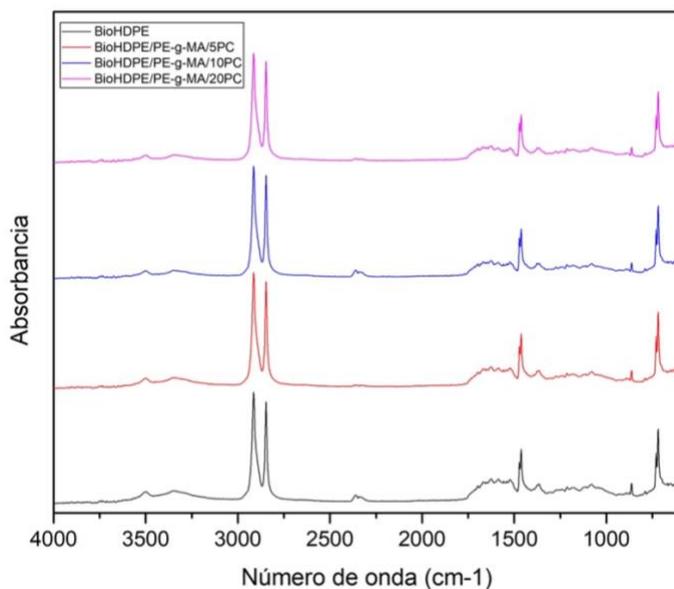
con un tratamiento a 6 mm de distancia y a 10 mm de distancia para comprobar si existen diferencias significativas en la estructura del material.

Cada material tiene un espectro infrarrojo IR, que nos da información sobre su estructura mediante picos en el espectro, esta información, es la energía infrarroja que puede ser en función de la absorbancia o en función de la transmitancia. La absorbancia es el logaritmo decimal del cociente entre la intensidad de luz incidente y la intensidad de luz transmitida y la transmitancia es el cociente entre la intensidad de luz transmitida por la muestra y la intensidad incidente [20].

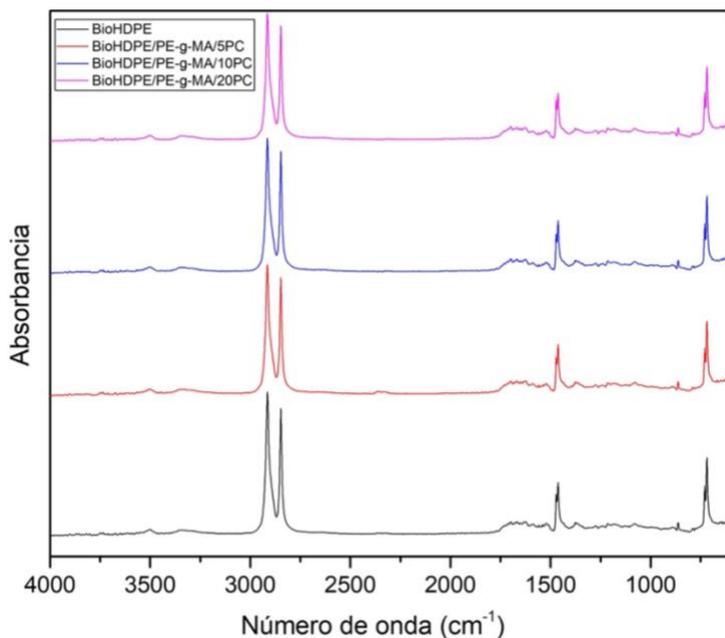
Este ensayo es más fiable si las muestras de los materiales están en forma de film, pero en este estudio no ha sido posible la realización de más muestras, por lo que el estudio está realizado con las probetas fabricadas de la forma que se comenta en apartados anteriores con un espesor de 2 mm. Se ha usado el FTIR con la técnica ATR, reflectancia total atenuada, para unos mejores resultados con estas probetas. Por ello, en las siguientes gráficas se observa un poco de ruido en los resultados entre los 2000 y 500  $\text{cm}^{-1}$ , debido a que la forma de la muestra no es la más adecuada.



**Figura 54.** Espectros FTIR de los diferentes compuestos sin tratamiento superficial plasma atmosférico.



**Figura 55.** Espectros FTIR de los diferentes espectros tras el tratamiento superficial mediante plasma atmosférico a 6 mm de distancia.



**Figura 56.** Espectros FTIR de los diferentes espectros tras el tratamiento superficial mediante plasma atmosférico a 10 mm de distancia.

En los tres espectros (Figuras, 54,55,56) se observa inicialmente el BioHDPE puro, se observan 4 picos de número de onda característicos 2915, 2847, 1462 y 718 cm<sup>-1</sup>, la correspondencia de estos picos es provocada por la tensión y deformación por

flexión y balanceo de grupos metileno  $\text{CH}_2$  y otros con una intensidad menor a 1377 y  $1176 \text{ cm}^{-1}$  que corresponden a la deformación por traslación y deformación simétrica del grupo  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$ . El resumen de los picos de absorbancia se muestra en la tabla 9. Y estos picos no varían en ningún material en los 3 espectros, ya que la presencia del aditivo PE-g-MA no varía los resultados debido a que tiene la misma naturaleza que el BioHDPE y, por lo tanto, su espectro es similar.

**Tabla 9.** Asignación de las principales absorciones del polietileno en la región infrarroja (IR) [28].

Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Correspondencia	Intensidad
2915	$\text{CH}_2$ , estiramiento asimétrico	Fuerte
2847	$\text{CH}_2$ estiramiento simétrico del grupo $\text{CH}_2$	Fuerte
1462	Deformación por flexión	Fuerte
1377	$\text{CH}_3$ , deformación simétrica	Débil
1350	Deformación por torsión	Débil
1176	Deformación por agitación	Muy débil
718	Deformación por balanceo	Media

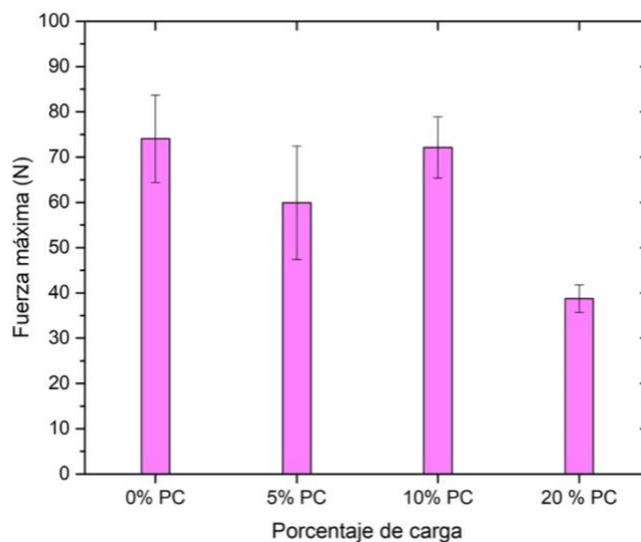
Comparando las 3 gráficas con respecto a la variable del tratamiento de plasma atmosférico a mayor o menor distancia, se observa que, en los espectros de los materiales sin tratar (Figura 54), la absorbancia tiene una menor intensidad que en los tratados superficialmente mediante plasma atmosférico (Figura 55 y 56) y entre las tratadas a 6 mm y 10 mm, se observa una mayor intensidad en la absorbancia del tratamiento a 10 mm (Figura 56). Para cuantificar este aumento, la absorbancia del primer pico ( $2915 \text{ cm}^{-1}$ ) de la Figura 54 sin tratamiento, es de 0,25. En la figura 55, con un tratamiento de plasma a una distancia de 6 mm, el valor de la absorbancia para el primer pico es de 0,27 y por último el valor de este pico tras un tratamiento a 10 mm es de 0,32.

Por lo que se puede concluir con que el tratamiento de plasma atmosférico incrementa la intensidad de la absorbancia en los WPCs, sin variar sus picos en la región infrarroja, ya que prevalecen las características del BioHDPE.

## **2. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ADHESIVAS DEL LOS WPCs EN FUNCIÓN DE LAS VARIABLES DE PROCESO DEL TRATAMIENTO CON PLASMA ATMOSFÉRICO**

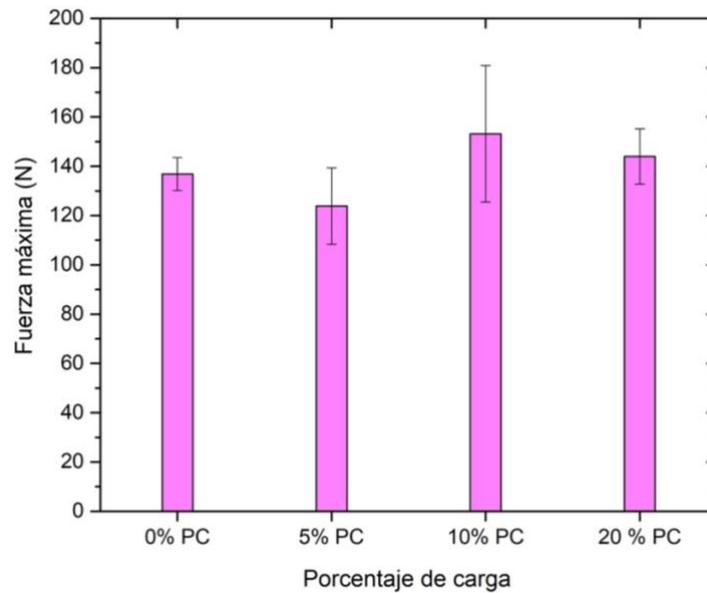
Para obtener la fuerza máxima que resiste el adhesivo se han realizado varios métodos de caracterización, el primero es mediante la máquina de tracción un ensayo de cizalla, aquí se cuantifica numéricamente la fuerza máxima que presenta el adhesivo en cada uno de los materiales antes de ser tratados y una vez tratados. Después de este ensayo, para observar la deformación del adhesivo una vez forzada su rotura, se caracteriza mediante la lupa estereoscópica. Las condiciones de adhesión han sido las mismas en cada una de las muestras, pegando unos 15 mm de ancho de adhesivo en uno de los substratos y uniéndolo a otro substrato, después se ha aplicado un peso de 4 kg a cada unión durante 1 minuto, para determinar de alguna manera que cada una de las muestras presentaba las mismas condiciones de adhesión. Y para las muestras tratadas mediante plasma atmosférico, el adhesivo se pegaba justamente tras el tratamiento en los dos substratos.

## 2.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS UNIONES ADHESIVAS MEDIANTE ENSAYO DE CIZALLA

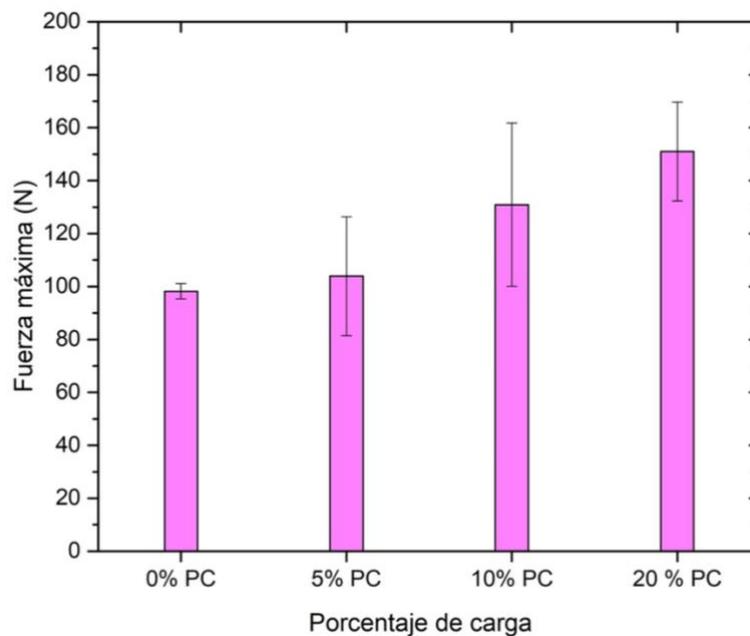


**Figura 57.** Fuerza máxima de adhesión en función de la carga del sustrato de BioHDPE sin tratamiento superficial.

Sin tratamiento superficial, en la Figura 58 se observan unos valores de 74,06  $\pm$ 9,6 para el BioHDPE puro, 59,92 $\pm$ 12,5 en BioHDPE/PE-g-MA/5%PC, 72,12 $\pm$ 6,8 en BioHDPE/PE-g-MA/10%PC y 38,74 $\pm$ 3 en BioHDPE/PE-g-MA/20%PC.



**Figura 58.** Fuerza máxima de adhesión en función de la carga del sustrato de BioHDPE con tratamiento superficial a una distancia de 6 mm.

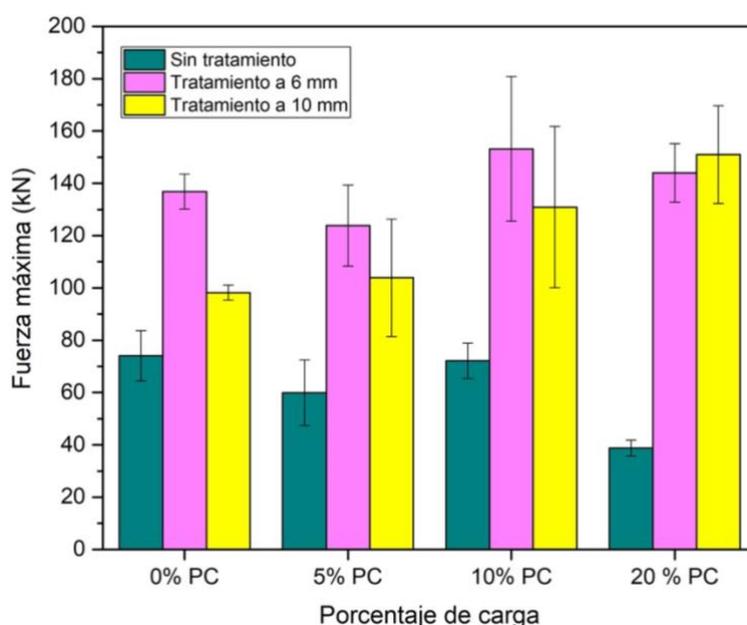


**Figura 59.** Fuerza máxima de adhesión en función de la carga del sustrato de BioHDPE con tratamiento superficial a una distancia de 10 mm.

Tras el tratamiento superficial de 6 mm, se observa un aumento de la fuerza máxima en cada uno de los materiales. El BioHDPE y el compuesto por 5% de fibra de piña aumentan aproximadamente 60 N, mientras que el WPC compuesto por 10% de

piña aumenta 81 N y el compuesto por un 20% 105,22 N. Estos datos fijándonos en las Figuras 39 y 40, correspondientes a la variación de la energía superficial tras el tratamiento a una distancia de 6 mm corresponden, ya que, con el aumento de la energía superficial, aumenta la humectabilidad, por lo que el adhesivo se adhiere mejor al material obteniendo una fuerza máxima de rotura a cizalla mayor que sin tratamiento.

En la Figura 60, ocurre lo mismo, se observa mejora en comparación con las no tratadas, pero obteniendo una fuerza máxima menor que en los ensayos de las muestras tratadas a 6 mm de distancia, ya que a 10 mm el tratamiento es menos agresivo.

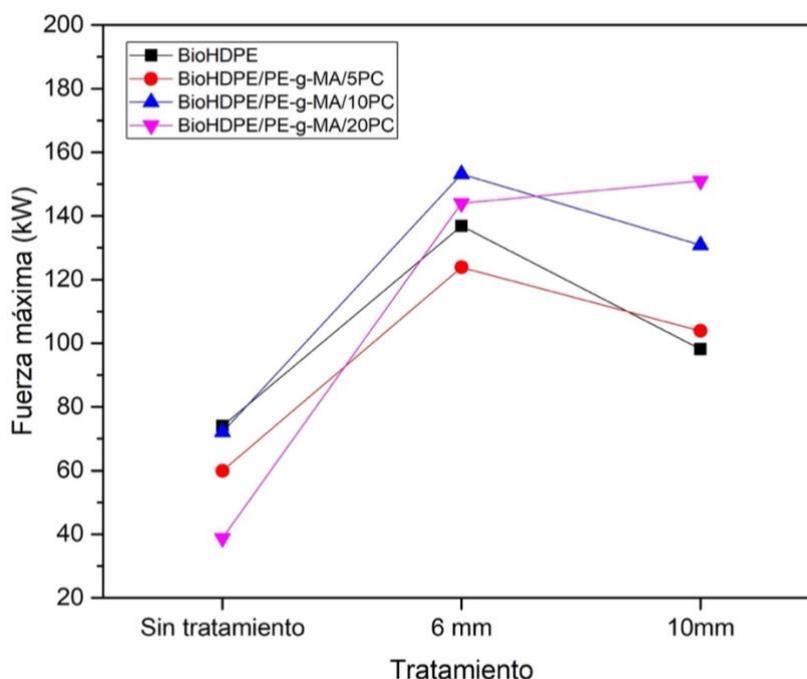


**Figura 60.** Diagrama de barras que representa la fuerza máxima de los diferentes WPCs en función de su porcentaje de carga y en función de la distancia de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico.

A través de este ensayo se comprueba la mejoría de la humectabilidad de las muestras tratadas a 10 mm más claramente ya que como se ha podido ver en la Figura 41, la energía superficial a una distancia de 10 mm disminuye en los compuestos de 5% y 10% de fibra de piña en comparación con la de 6 mm pero no se aprecia una notable disminución de esta energía superficial.

Lo que si cabe destacar es que el WPC compuesto por 20% de fibra de piña presenta una fuerza máxima similar en cada uno de los tratamientos, pudiéndose

confirmar los resultados de energía superficial prácticamente idéntica que se obtuvieron en las Figuras 40 y 41.



**Figura 61.** Gráfico que representa la fuerza máxima de los diferentes WPCs en función de su porcentaje de carga y en función de la distancia de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico.

En esta gráfica se vuelve a confirmar lo comentado anteriormente, es decir, la mejora de humectabilidad de los WPCs una vez realizado el tratamiento de plasma atmosférico, notándose la diferencia entre el tratamiento a una distancia de 6 mm, más agresivo, por lo tanto, más efectivo, con respecto al tratamiento a una distancia de 10 mm, que también mejora la humectabilidad, pero en menor medida. Por tanto, se confirma que el tratamiento con plasma atmosférico da resultados favorables en cuanto a la mejora de la humectabilidad.

En las siguientes imágenes se van a visualizar los adhesivos a través de una lupa estereoscópica después del ensayo de cizalla, comprobándose así, la deformación que presenta el adhesivo, en cada una de las situaciones.



**Figura 62.** Estado del adhesivo tras el ensayo de cizalla en los substratos de BioHDPE puro. De izquierda a derecha: sin tratamiento, con tratamiento superficial a 6 mm y con tratamiento superficial a 10 mm.



**Figura 63.** Imagen aumentada del estado del substrato de BioHDPE tras el ensayo de cizalla sin tratamiento superficial.

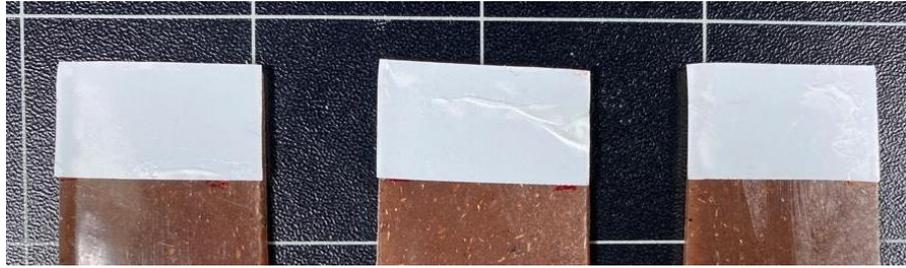


**Figura 64.** Imagen aumentada del estado del substrato de BioHDPE tras el ensayo de cizalla con un tratamiento superficial a 6 mm.



**Figura 65.** Imagen aumentada del estado del sustrato de BioHDPE tras el ensayo de cizalla con un tratamiento superficial a 10 mm.

Tras la visualización de las imágenes anteriores, se puede observar como el adhesivo en la Figura 64 presenta zonas muy pequeñas donde este ha sido adherido al otro sustrato. Y en la Figura 65, se comprueba como tras el tratamiento estas zonas son mayores, presentando incluso arrugas, donde se comprueba el aumento de la humectabilidad de las muestras tras el tratamiento. En la Figura 66, la intensidad de estas zonas disminuye con respecto a la anterior, ya que el tratamiento es menos agresivo.



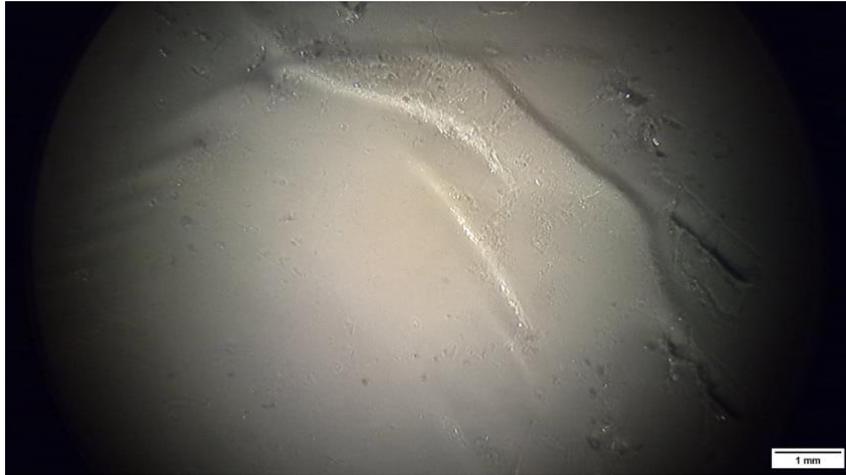
**Figura 66.** Estado del adhesivo tras el ensayo de cizalla en los substratos de BioHDPE/PE-g-MA/5%PC. De izquierda a derecha: sin tratamiento, con tratamiento superficial a 6 mm y con tratamiento superficial a 10 mm.



**Figura 67.** Imagen aumentada del estado del substrato de BioHDPE/PE-g-MA/5%PC tras el ensayo de cizalla sin tratamiento superficial.



**Figura 68.** Imagen aumentada del estado del substrato de BioHDPE/PE-g-MA/5%PC tras el ensayo de cizalla con tratamiento superficial a 6 mm.



**Figura 69.** Imagen aumentada del estado del sustrato de BioHDPE/PE-g-MA/5%PC tras el ensayo de cizalla con tratamiento superficial a 10 mm.

En este material ocurre lo mismo que en el anterior, tras el tratamiento, la morfología del adhesivo ya no es lisa y pasa a presentar arrugas debido a la separación del adhesivo por la gran humectabilidad de los sustratos. En este material, se observa unos mejores resultados en la muestra tratada a 10 mm de distancia (Figura 70), ya que en el BioHDPE puro, presentaba una morfología igual de lisa que en la muestra sin tratar y, sin embargo, en este material, tanto el tratamiento a 6 mm como a 10 mm presentan una buena adhesión del adhesivo observando su morfología.



**Figura 70.** Estado del adhesivo tras el ensayo de cizalla en los substratos de BioHDPE/PE-g-MA/10%PC. De izquierda a derecha: sin tratamiento, con tratamiento superficial a 6 mm y con tratamiento superficial a 10 mm.



**Figura 71.** Imagen aumentada del estado del substrato de BioHDPE/PE-g-MA/10%PC tras el ensayo de cizalla sin tratamiento superficial.



**Figura 72.** Imagen aumentada del estado del substrato de BioHDPE/PE-g-MA/10%PC tras el ensayo de cizalla con tratamiento superficial a 6 mm.



**Figura 73.** Imagen aumentada del estado del sustrato de BioHDPE/PE-g-MA/10%PC tras el ensayo de cizalla con tratamiento superficial a 10 mm.

En el WPC con un contenido de fibra de piña del 10% se observa una mejoría de la adhesión en la Figura 73, tras el tratamiento de 6 mm, ya que la morfología del adhesivo varía mucho con respecto a la Figura 72. Y en este caso tras el tratamiento de 10 mm, se nota una mejoría de la adhesión con respecto a sin tratamiento, pero una gran disminución con respecto al tratamiento de 6 mm. Con gran disminución, nos referimos a morfológicamente en la visualización del adhesivo, ya que este método no nos permite cuantificar los valores de la fuerza máxima del adhesivo, sino solamente el comentario de los resultados de forma cualitativa.



**Figura 74.** Estado del adhesivo tras el ensayo de cizalla en los substratos de BioHDPE/PE-g-MA/5%PC. De izquierda a derecha: sin tratamiento, con tratamiento superficial a 6 mm y con tratamiento superficial a 20 mm.



**Figura 75.** Imagen aumentada del estado del substrato de BioHDPE/PE-g-MA/20%PC tras el ensayo de cizalla sin tratamiento superficial.



**Figura 76.** Imagen aumentada del estado del substrato de BioHDPE/PE-g-MA/20%PC tras el ensayo de cizalla con tratamiento superficial a 6 mm.



**Figura 77.** Imagen aumentada del estado del sustrato de BioHDPE/PE-g-MA/5%PC tras el ensayo de cizalla con tratamiento superficial a 10 mm.

Finalmente, en el material BioHDPE/PE-g-MA/5%PC, se observa la misma tendencia que en los casos anteriores en cuanto a la mejora tras el tratamiento, pero en este caso se observa una morfología del adhesivo más arrugada en el adhesivo tras el tratamiento a 10 mm (Figura 78) que tras el tratamiento a 6 mm (Figura 77).

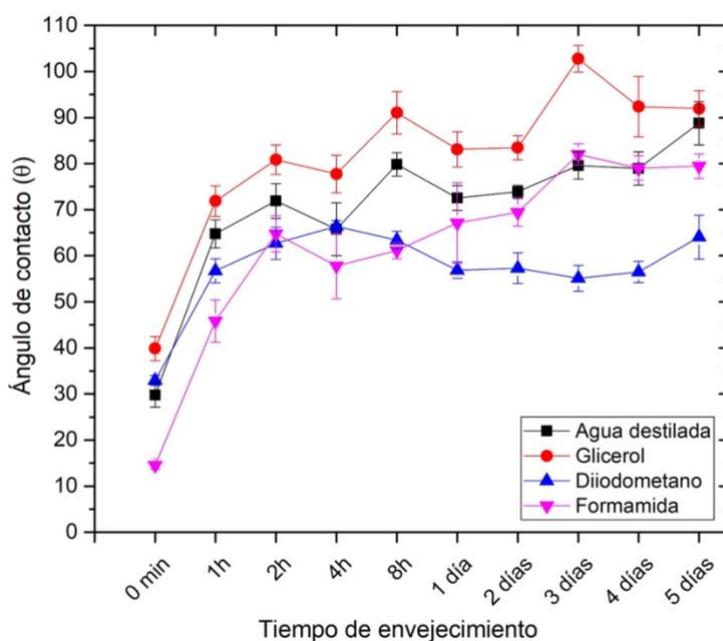
### **3. ESTUDIO DEL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO DE LA SUPERFICIE DE LAS MUESTRAS TRATADAS CON PLASMA ATMOSFÉRICO**

En los apartados anteriores se ha podido comprobar la efectividad del tratamiento superficial con plasma atmosférico en la mejora de la humectabilidad en las superficies de los WPCs. Sin embargo, ese tratamiento no es duradero en el tiempo, ya que según las condiciones de temperatura y humedad en las que se almacene, estas modificaciones en la estructura de la superficie disminuirán más o menos rápido. Ya que, una vez realizado el tratamiento, cuanto más tiempo esté el material en contacto con el aire, mayor será el reordenamiento de las moléculas polares que se han insertado en la superficie en el tratamiento de plasma. Para cuantificar esta recuperación hidrofóbica de la superficie, se ha realizado un estudio del envejecimiento de cada uno de los materiales después del tratamiento. Para ello, una vez tratadas las muestras, se

han almacenado en una cámara de temperatura y humedad controladas. Las condiciones han sido una temperatura de 50 °C y una humedad relativa del 70%, se han utilizado estas condiciones para ver la recuperación hidrofóbica en las condiciones más desfavorables de exposición del material. Una vez almacenadas las muestras se ha ido midiendo su ángulo de contacto pasadas 1 hora, 2 horas, 4 horas, 8 horas, 1 día, 2 días, 3 días 4 días y 5 días. Estas mediciones se han realizado con los cuatro líquidos patrones para seguidamente hallar la energía superficial.

### 3.1. ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DEL ÁNGULO DE CONTACTO Y LA ENERGÍA SUPERFICIAL DURANTE EL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO

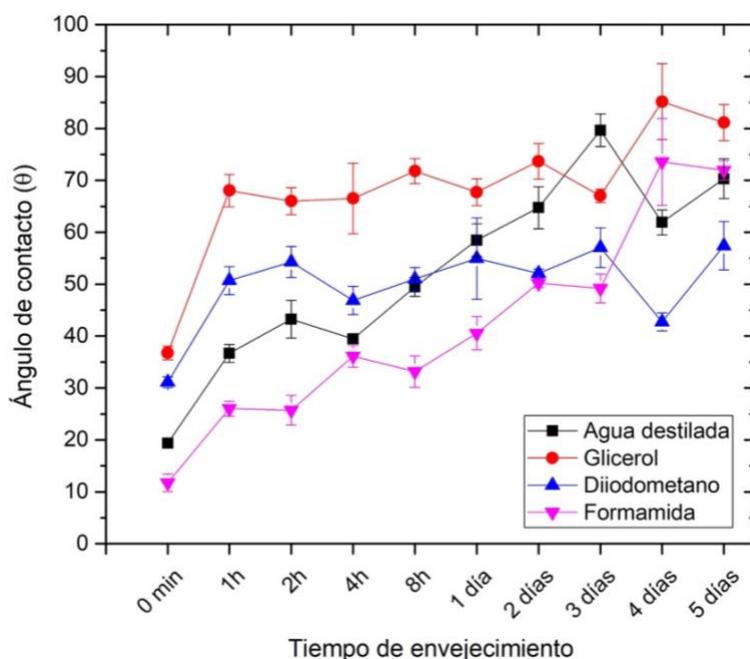
#### 3.1.1. VARIACIÓN DEL ÁNGULO DE CONTACTO



**Figura 78.** Variación del ángulo de contacto en función del tiempo de almacenamiento de una muestra de BioHDPE tras ser tratada con plasma atmosférico y almacenada a 50 °C y 70% de humedad relativa.

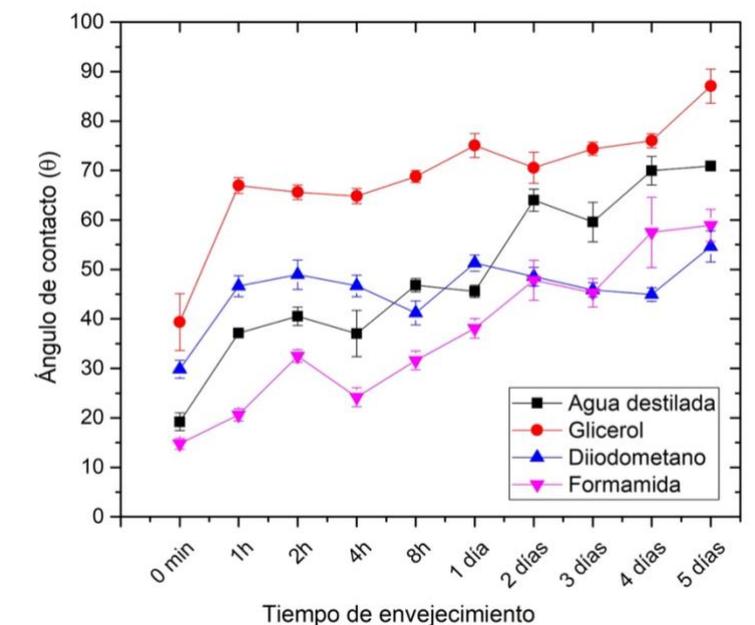
En la gráfica anterior observando los resultados correspondientes al ángulo de contacto del agua se observa que tras tan solo una hora almacenada la muestra, el ángulo de contacto aumenta más de 30°, con un valor de 64,76°. Aumentando progresivamente hasta los 80° grados durante 4 días y finalmente a los 5 días habiendo aumentado con respecto a la medida inicial 60°. Este aumento del ángulo de contacto

es muy grande, llegando a un ángulo  $88,76^\circ$ , por lo que se puede decir que recupera las propiedades hidrofóbicas a los 5 días. Pero lo más importante de destacar es la recuperación tan rápida que presenta con tan solo una hora de almacenamiento. Lo que nos indica que habría que usar el material inmediatamente tras su tratamiento, para obtener las máximas propiedades proporcionadas por el tratamiento superficial. Tanto en esta gráfica como en las siguientes, se van a analizar los resultados teniendo en cuenta solamente el ángulo de contacto del agua, para poder tener una referencia más clara y simple. Ya que el estudio del ángulo de contacto con los otros líquidos patrones se ha realizado para el cálculo posterior de la energía superficial, ya que, para estudiar la variación del ángulo de contacto, con el agua sería suficiente.



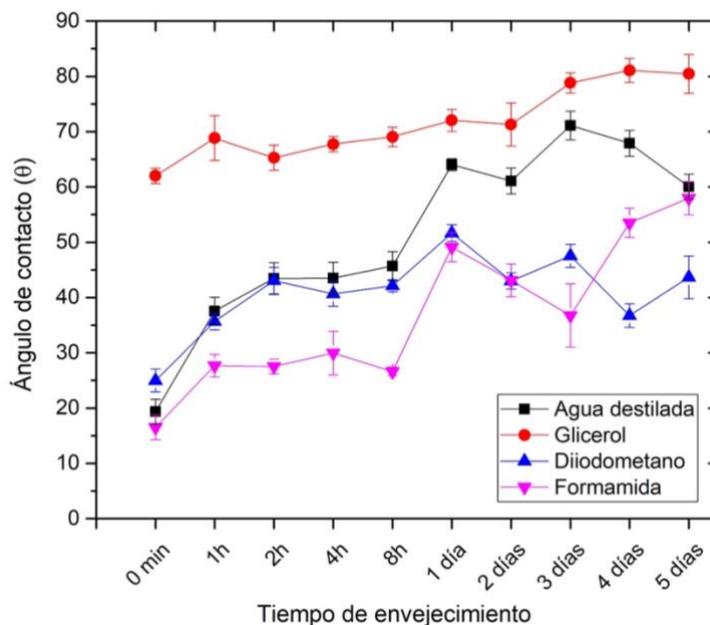
**Figura 79.** Variación del ángulo de contacto en función del tiempo de almacenamiento de una muestra de BioHDPE/PE-g-MA/5PC tras ser tratada con plasma atmosférico y almacenada a  $50^\circ\text{C}$  y 70% de humedad relativa.

En las muestras con un contenido del 5% de fibra de piña se observa en las primeras horas una recuperación menor que en el BioHDPE puro, ya que, con el contenido de fibra de piña, el material es más hidrofílico. En este caso la recuperación tras la primera hora también es menor, siendo un aumento de  $20^\circ$ , pasando de  $19,36^\circ$  a  $37^\circ$ . El ángulo de contacto tras esta hora va aumentando progresivamente hasta alcanzar a los 3 días un ángulo de contacto de 85 grados, recuperando las propiedades hidrofóbicas con unos valores similares al BioHDPE puro.



**Figura 80.** Variación del ángulo de contacto en función del tiempo de almacenamiento de una muestra de BioHDPE/PE-g-MA/10PC tras ser tratada con plasma atmosférico y almacenada a 50 °C y 70% de humedad relativa.

En este material, con un 10% de fibra de piña se observa una recuperación hidrofóbica menor tanto en las primeras horas como al final del estudio que en los casos anteriores, debido al aumento de contenido de fibra de piña. En la primera hora el aumento del ángulo de contacto es de menos de 20°, aumentando de 19,22° a 37,12° aumentando con respecto la medida inicial 50°, obteniendo tras 5 días de almacenamiento un ángulo de contacto de 70° que, es el alcanzado ya en el día 3, por lo que la máxima recuperación ya se obtiene al tercer día, aunque es una disminución de las propiedades hidrofílicas importantes, el ángulo es menor de 90° por lo que se puede considerar el material hidrofílico tras su almacenamiento.

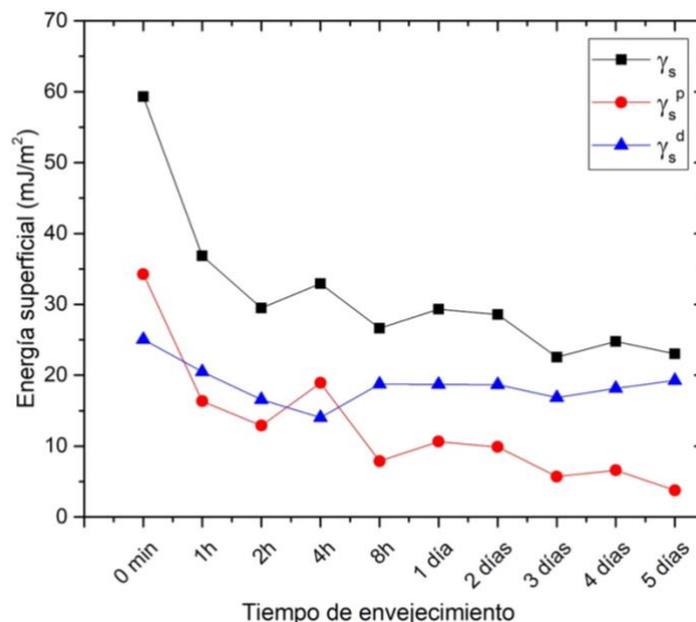


**Figura 81.** Variación del ángulo de contacto en función del tiempo de almacenamiento de una muestra de BioHDPE/PE-g-MA/20PC tras ser tratada con plasma atmosférico y almacenada a 50 °C y 70% de humedad relativa.

En la figura anterior, se comprueba como aumentando otro 10% el contenido de fibra de piña de la muestra, la recuperación hidrofóbica es menor que en las muestras anteriores. En este caso la recuperación tras una hora de almacenamiento sigue siendo de 20° aproximadamente, pero la recuperación tras 5 días es menor que en todos los casos anteriores siendo esta de 40°, con un ángulo de contacto final tras 5 días de 60°, pero en mi opinión, el valor final de recuperación hidrofóbica debería ser el mayor valor, por lo tanto, de 70°, que como en el caso anterior, tras el almacenamiento se mantienen las propiedades hidrofílicas del material.

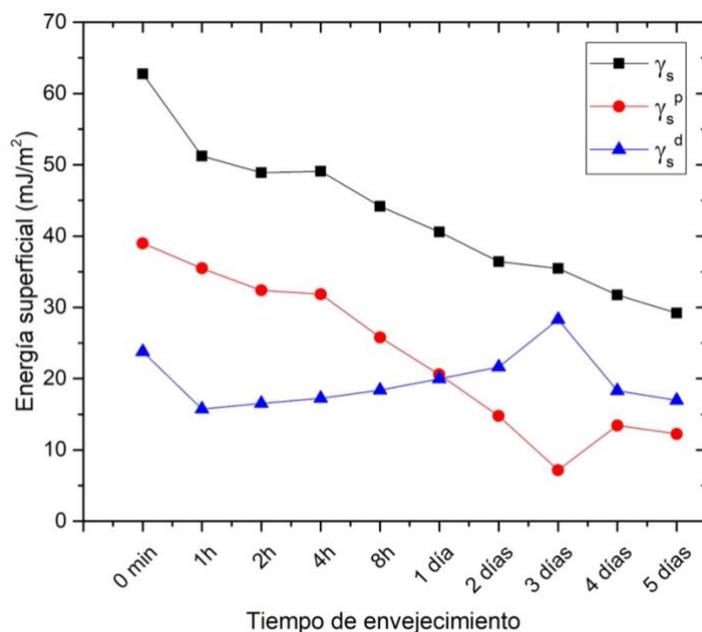
### 3.1.2. VARIACIÓN DE LA ENERGÍA SUPERFICIAL

Por tanto, con el estudio de envejecimiento a través de las mediciones del ángulo de contacto, se han obtenido resultados de la recuperación de la hidrofobicidad de cada uno de los materiales. Pero para obtener unos resultados más detallados y poder cuantificar la recuperación de la componente polar y dispersiva, es necesario el estudio del envejecimiento de la energía superficial.



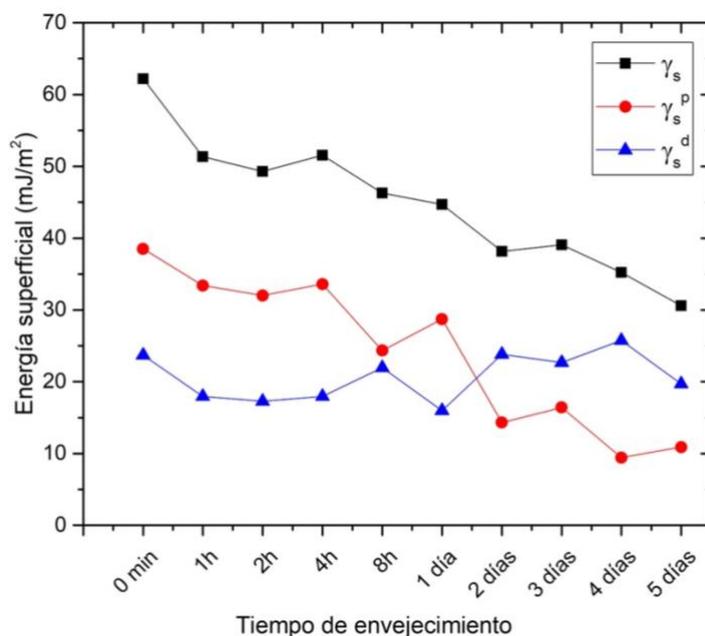
**Figura 82.** Variación de la energía superficial en función del tiempo de almacenamiento de una muestra de BioHDPE tras ser tratada con plasma atmosférico y almacenada a 50 °C y 70% de humedad relativa.

En esta primera gráfica del estudio de la energía superficial, se puede observar cómo esta disminuye un 38% tras ser almacenada solamente durante una hora. Después, disminuye más lentamente hasta llegar a un valor final de 23 mJ/m<sup>2</sup>, que corresponde a una disminución de la energía superficial del 61%. Se puede comprobar que la componente dispersiva de la energía superficial se mantiene constante, con 25 /m<sup>2</sup> al inicio del envejecimiento y 19 mJ/m<sup>2</sup> tras los 5 días de envejecimiento, esto se debe a que la componente dispersiva corresponde a la modificación física de la superficie del material, es decir a la rugosidad generada en la superficie, por lo tanto, esta rugosidad, tras ser almacenada no va a presentar cambios. Sin embargo, es la componente polar la que presenta esta disminución, como se puede comprobar en la línea roja de la Figura 83, disminuyendo hasta casi valores de 0 mJ/m<sup>2</sup>. Por lo que la reordenación de las moléculas polares es casi al completo tras su almacenamiento.



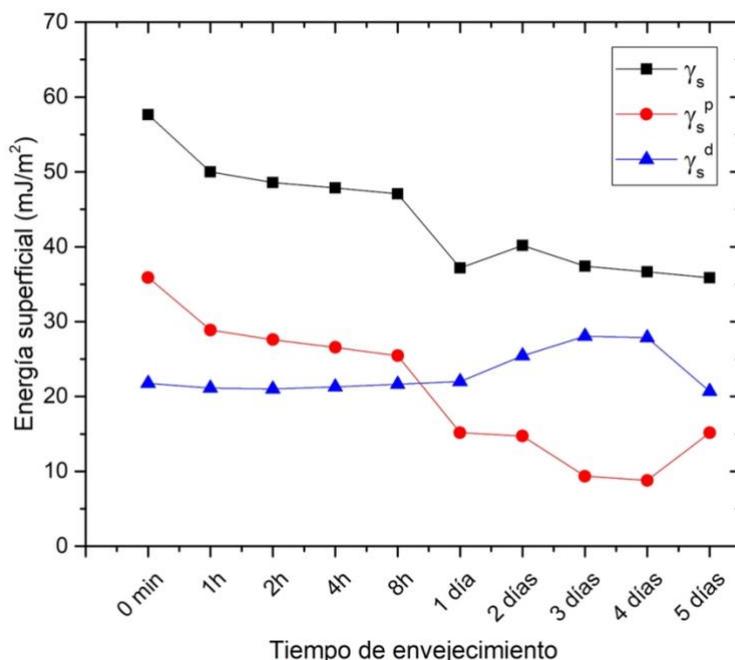
**Figura 83.** Variación de la energía superficial en función del tiempo de almacenamiento de una muestra de BioHDPE/PE-g-MA/5PC tras ser tratada con plasma atmosférico y almacenada a 50 °C y 70% de humedad relativa.

En este material, BioHDPE/PE-g-MA/5PC, durante la primera hora, la energía superficial disminuye un 18%, un 20% menos que en el BioHDPE, pasando de 62° a 51°. La recuperación final es de un 53%. Por lo tanto, tras 5 días de envejecimiento se obtienen valores de energía superficial mayores (30 mJ/m<sup>2</sup>) a los obtenidos en la muestra de BioHDPE (23 mJ/m<sup>2</sup>). En cuanto a las componentes polar y dispersiva, ocurre lo mismo que en lo comentado anteriormente, la que disminuye es la componente polar, pero en este caso disminuye hasta 10 mJ/m<sup>2</sup> sin llegar a valores de 0 mJ/m<sup>2</sup>.



**Figura 84.** Variación de la energía superficial en función del tiempo de almacenamiento de una muestra de BioHDPE/PE-g-MA/10PC tras ser tratada con plasma atmosférico y almacenada a 50 °C y 70% de humedad relativa.

En esta gráfica correspondiente a un contenido de fibra de piña en el BioHDPE del 10%, la energía superficial durante la primera hora de almacenamiento se ve reducida en un 17%. Y tras los 5 días de almacenamiento, la energía superficial es de 30,6 mJ/m<sup>2</sup>, un 50% de recuperación. La componente polar disminuye hasta el mismo valor que en el material anterior, hasta 10 mJ/m<sup>2</sup>.



**Figura 85.** Variación de la energía superficial en función del tiempo de almacenamiento de una muestra de BioHDPE/PE-g-MA/20PC tras ser tratada con plasma atmosférico y almacenada a 50 °C y 70% de humedad relativa.

Y por último en el BioHDPE/PE-g-MA/20PC, se observa una disminución de la energía superficial durante la primera hora del 13% y una disminución tras los 5 días de almacenamiento de 37,8%. Siendo en este caso donde se obtienen los valores de energía superficial más bajos con respecto a los materiales anteriores ya que inicialmente tiene una energía superficial de 57,7 mJ/m<sup>2</sup>, tras una hora, 50 mJ/m<sup>2</sup>, y finalmente, tras 5 días 35,9 mJ/m<sup>2</sup> que este valor sería mayor a los demás materiales. Por tanto, la disminución de este material es la menor tras estudiar el envejecimiento en los 4 materiales. Además, la componente polar presenta el mayor valor final, siendo este de 15 mJ/m<sup>2</sup>, que indica que en este compuesto, aún después de su almacenamiento sigue quedando modificación superficial y no se ha llegado a la completa reordenación de las especies polares.

Por tanto, como conclusión de este apartado se obtiene que conforme se va añadiendo fibra de piña la recuperación de la energía superficial es menor. Pasando de una recuperación final de 61% en el BioHDPE a una disminución del 37,8% en el BioHDPE con un 20% de fibra de piña. Aun así, en todos los materiales, tras la primera hora de almacenamiento, la recuperación de energía superficial es muy grande, por lo

que todos los materiales tienen una recuperación hidrofóbica muy rápida, aunque esta disminución sea menor conforme vamos aumentando el porcentaje de fibra de piña.



# **V. CONCLUSIONES**



# 1. CONCLUSIÓN GENERAL

En este trabajo se han planteado una serie de objetivos que junto con los resultados obtenidos a lo largo del presente estudio se pueden llegar a las siguientes conclusiones:

El tratamiento superficial de plasma atmosférico realizado sobre las superficies de los compuestos de BioHDPE y diferentes concentraciones de fibra de piña (5%, 10% y 20% en peso), mejora las condiciones de humectabilidad que en consecuencia aumenta la energía superficial de los compuestos, debido a la modificación física de la superficie y a la creación de especies polares en la superficie.

Con el ensayo de cizalla se puede ver como el tratamiento superficial de plasma atmosférico mejora y aumenta las propiedades adhesivas de los substratos. Siendo una distancia de 6 mm entre substrato y tobera la variable que mejor resultados ofrece en cuanto a la mejora de humectabilidad y mejora de propiedades adhesivas.

Y que la modificación superficial mediante el plasma atmosférico no es un tratamiento permanente ya que se cuantificado mediante el estudio de envejecimiento la recuperación hidrofóbica de los diferentes compuestos tras su tratamiento.

## 2. CONCLUSIONES PARTICULARES

### 2.1. RESPECTO A LA OPTIMIZACIÓN DEL TRATAMIENTO Y LOS EFECTOS DEL TRATAMIENTO DE PLASMA ATMOSFÉRICO EN LA MEJORA DE LA HUMECTABILIDAD EN LA SUPERFICIE DE LOS WPCs

En este estudio se ha estudiado el efecto del plasma atmosférico a dos distancias diferentes (6 mm y 10 mm) en 3 diferentes concentraciones de fibra de piña (5%, 10% y 20% en peso) y en el BioHDPE puro.

Principalmente en el estudio por calorimetría diferencial de barrido (DSC), se han obtenido unos resultados que no dependen del tratamiento. En estos resultados se concluye que la cristalinidad aumenta un 10% del BioHDPE puro al compuesto con 20% de fibra de piña, debiéndose esto al aumento de la formación de cristales en el

enfriamiento por la inducción del efecto de nucleación heterogénea conforme aumenta la concentración de fibra de piña, a excepción de la concentración de un 5% que disminuye el porcentaje de cristalinidad de un 58,2 % a un 55,38%.

En cuanto al ángulo de contacto, este disminuye un 77% de los compuestos sin tratar, a el tratado a 6 mm de distancia. Y aumenta un 33% en los compuestos tratados a 10 mm en comparación con los tratados a 6 mm en las concentraciones de 5% y 10% de fibra de piña. Ya que en el BioHDPE puro el ángulo de contacto disminuye un 33,33% con respecto al tratado a 6 mm de distancia y el compuesto de 20% de fibra de piña se mantiene estable.

Lo que se refleja en los resultados de la energía superficial, ya que aumenta la componente polar de 0 mJ/m<sup>2</sup> a 35 mJ/m<sup>2</sup> al tratar a 6 mm los compuestos. Concluyendo que los compuestos de un 5% y 10% de fibra de piña presentan un aumento de la componente dispersiva a una distancia de 10 mm del tratamiento, ya que aumenta la modificación física de la superficie en comparación con la química. Y un aumento de la componente polar en el BioHDPE puro y 20% de fibra de piña. Lo que concluye en la modificación de los materiales hidrofóbicos a materiales hidrofílicos tras el tratamiento.

En cuanto a las topografías de las superficies halladas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se puede concluir con que los efectos de la modificación superficial del tratamiento son notables ya que se observan diferencias en las micrografías entre los materiales no tratados y los tratados.

Y finalmente, se ha hallado una variación de la actividad superficial mediante electroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), entre los compuestos sin tratar y tratados, hallando un incremento de la intensidad de la absorbancia en los WPCs mayor cuanto más grande es la distancia del tratamiento, sin modificar sus picos en la región infrarroja.

## **2.2. RESPECTO A LA MEJORA DE LAS PROPIEDADES ADHESIVAS DE LOS WPCs TRAS EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL**

A través del ensayo de cizalla se ha podido cuantificar la fuerza máxima que resisten los substratos una vez pegados con el adhesivo. Y se ha comprobado la mejora

de la humectabilidad de las muestras una vez realizado el tratamiento de plasma atmosférico, notándose la diferencia entre el tratamiento a una distancia de 6 mm (más agresivo), con respecto al tratamiento a una distancia de 10 mm, que también existe una mejora de la humectabilidad, pero en menor medida.

A través de la observación del estado del adhesivo tras el ensayo se ha podido concluir de la misma manera que lo comentado anteriormente. Ya que la morfología del adhesivo pasa de un estado uniforme y liso en los substratos sin tratar, a presentar arrugas y desprendimientos en los substratos tratados.

### **2.3. RESPECTO A EL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO DE LA SUPERFICIE DE LOS WPCs TRATADOS CON PLASMA ATMOSFÉRICO**

Para comprobar si el tratamiento mediante plasma atmosférico da unos resultados permanentes en el tiempo o no, se ha estudiado la variación del ángulo de contacto en unas condiciones de humedad y temperatura controladas donde se comprueba, que, tras 5 días de almacenamiento, los materiales recuperan sus propiedades hidrofóbicas de una manera muy rápida, alcanzando los valores máximos del ángulo de contacto incluso en el día 3. Se ha comprobado que conforme aumentamos el contenido de fibra de piña, esta recuperación hidrofóbica es menor. Con la variación de la energía superficial ocurre lo mismo, se concluye que a medida que el porcentaje de fibra de piña aumenta, la disminución de la energía superficial es menor. Pasando de una disminución del 61 % en el BioHDPE a una disminución del 37,8% en el compuesto por un 20% de fibra de piña.

Aun así, la recuperación hidrofóbica tras una hora después del tratamiento en todos los compuestos es muy rápida. Por lo que este tratamiento debería ser utilizado en una aplicación que permita su utilización inmediatamente tras el tratamiento. Ya que se ha comprobado que en el almacenamiento se pierde un porcentaje muy alto de las propiedades adhesivas generadas en el tratamiento superficial.



## **VI. LÍNEAS FUTURAS**



# 1. LÍNEAS FUTURAS DERIVADAS DEL TFM

Tras la realización del presente trabajo, para completar los resultados y tener más ensayos que nos ayuden a cuantificar la modificación superficial de los compuestos una vez tratados con plasma atmosférico, sería interesante realizar los ensayos de espectroscopía foto electrónica de rayos x (XPS) y microscopía de fuerza atómica (AFM). Que por falta de tiempo y de equipamiento ha sido imposible incluirlos en este estudio.

El ensayo XPS nos aportaría información específica acerca de las especies químicas de la superficie de los compuestos. Es decir, sobre la composición química y la estructura de la superficie. Pudiendo comprobar si esas especies cambian, varían o si se generan nuevas especies en la superficie tras el tratamiento superficial de los materiales.

Por otro lado, la microscopía de fuerza atómica (AFM) aportarían resultados cuantitativos sobre la topografía de los materiales completando los resultados cualitativos observados con la microscopía electrónica de barrido (SEM), ya que esta técnica nos da información acerca de la rugosidad superficial y el perfil topográfico de la superficie de los materiales. Aportando así, información cuantitativa acerca de la variación de la componente dispersiva de la energía superficial.

Además, sería interesante también aportar un estudio de envejecimiento, pero esta vez de los materiales una vez adheridos con el adhesivo. Para así comprobar la durabilidad a lo largo del tiempo de las propiedades adhesivas una vez que el adhesivo ha sido pegado a los substratos y poder cuantificar si finalmente el tratamiento superficial con plasma atmosférico aumenta la humectabilidad de forma permanente o si, por el contrario, la fuerza máxima que resiste el adhesivo va disminuyendo con el paso del tiempo.



## **VII. REFERENCIAS**



## REFERENCIAS

- [1] T. A. Hottle, M. M. Bilec, and A. E. Landis, “Biopolymer production and end of life comparisons using life cycle assessment,” *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 122, pp. 295–306, 2017.
- [2] M. Fernando Valero-Valdivieso, Y. Ortegón, and Y. Uscategui, “BIOPOLÍMEROS: AVANCES Y PERSPECTIVAS BIOPOLYMERS: PROGRESS AND PROSPECTS,” vol. 80, no. 181, pp. 171–180, 2013.
- [3] M. NIAOUNAKIS, *Biopolymers: reuse, recycling, and disposal*. William Andrew, 2013.
- [4] M. Buteler, D. En, and C. Ambientales, “EL PROBLEMA DEL PLÁSTICO ¿Qué es la contaminación por plástico y por Qué nos afecta a todos?,” vol. 16, pp. 56–60, 2019.
- [5] T. A. Hottle, M. M. Bilec, and A. E. Landis, “Biopolymer production and end of life comparisons using life cycle assessment,” *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 122, pp. 295–306, 2017.
- [6] Ian Tiseo, “Annual production of plastics worldwide from 1950 to 2020 (in million metric tons),” Jan. 2022.
- [7] R. Geyer, J. R. Jambeck, and K. L. Law, “Production, use, and fate of all plastics ever made,” *Science Advances*, vol. 3, no. 7, 2017.
- [8] D. RODRIGUEZ-GOMEZ, V. LÓPEZ-RAMÍREZ, A. G. ALPIZAR-NEGRETE, and Ma. E. CALIXTO-OLALDE, “Biopolímeros: de principio a fin,” in *Mujeres en la Ciencia Biología*, ECORFAN, 2020, pp. 107–129.
- [9] Sabu Thomas, Sreeraj Gopi, and Augustine Amalraj, *Biopolymers and their industrial applications. From plant, animal, and marine sources, to functional products.*, 1st ed. Amsterdam: Matthew Deans, 2021.
- [10] A. J. Vilaplana, “Optimización de las propiedades de uniones adhesivas de polímeros biodegradables de ácido poliláctico (PLA) con adhesivos de carácter

- natural mediante el empleo de tecnologías de plasma atmosférico,” Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España, 2013.
- [11] J. G. Caturla, “Desarrollo, compatibilización y caracterización de plásticos que imitan la madera con matriz de biopolietileno y harina de cáscara de argán,” Alcoy, 2021.
- [12] G. Chen, S. Li, F. Jiao, and Q. J. C. T. Yuan, “Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over TiO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in microchannel reactors,” vol. 125, pp. 111–119, 2007.
- [13] A. Mohsenzadeh, A. Zamani, and M. J. Taherzadeh, “Bioethylene Production from Ethanol: A Review and Techno-economical Evaluation,” *ChemBioEng Reviews*, vol. 4, no. 2. Wiley-Blackwell, pp. 75–91, 2017.
- [14] B. Nečasová, P. Liška, and J. Kelar, “Study on Surface Treatments of Modified Wood Plastic Composite (WPC) to Improve Adhesion,” *Applied Mechanics and Materials*, vol. 861, pp. 96–103, Dec. 2016.
- [15] M. Kim, H. S. Kim, and J. Y. Lim, “A study on the effect of plasma treatment for waste wood biocomposites,” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2013, 2013.
- [16] A. Wolkenhauer, G. Avramidis, E. Hauswald, H. Militz, and W. Viöl, “Plasma treatment of wood-plastic composites to enhance their adhesion properties,” *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 22, no. 16, pp. 2025–2037, Oct. 2008.
- [17] K. Hämäläinen and T. Kärki, “Effects of atmospheric plasma treatment on the surface properties of wood-plastic composites,” in *Advanced Materials Research*, 2013, vol. 718–720, pp. 176–185.
- [18] F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox, and P. J. Pigram, “Adhesion of polymers,” *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 34, no. 9. pp. 948–968, Sep. 2009.
- [19] A. J. Kinloch, “Review The science of adhesion Part 1 Surface and interfacial/ aspects,” Essex, UK, 1980.

- [20] Fombuena Borràs Vicent, "Investigación en los mecanismos de mejora de la adhesión superficial de polietileno mediante técnicas de alto rendimiento medioambiental basadas en plasma atmosférico," Universidad Politècnica de València, Alcoy, 2012.
- [21] A. Sokołowska<sup>1</sup> *et al.*, "Plasma-chemical surface engineering of wood," 2009.
- [22] A. Wolkenhauer, G. Avramidis, H. Militz, and W. Viöl, "Plasma treatment of heat treated beech wood - Investigation on surface free energy," *Holzforschung*, vol. 62, no. 4, pp. 472–474, Jul. 2008.
- [23] B. Hünnekens, A. Krause, H. Militz, and W. Viöl, "Hydrophobic recovery of atmospheric pressure plasma treated surfaces of Wood-Polymer Composites (WPC)," *European Journal of Wood and Wood Products*, vol. 75, no. 5, pp. 761–766, Sep. 2017.
- [24] S. Rojas-Lema, D. Lascano, J. Ivorra-Martinez, J. Gomez-Caturla, R. Balart, and D. Garcia-Garcia, "Manufacturing and Characterization of High-Density Polyethylene Composites with Active Fillers from Persimmon Peel Flour with Improved Antioxidant Activity and Hydrophobicity," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 306, no. 11, Nov. 2021.
- [25] S. Yang and H. Yin, "Two atmospheric-pressure plasma sources for polymer surface modification," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 27, no. 1, pp. 23–33, Feb. 2007.
- [26] M. D. C. Morcillo, R. Tejada, D. Lascano, D. Garcia-Sanoguera, and D. Garcia-Garcia, "Manufacturing and characterization of environmentally friendly wood plastic composites using pinecone as a filler into a bio-based high-density polyethylene matrix," *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 24, Dec. 2021.
- [27] W. Zhou, X. C. Ma, Z. Y. Yuan, and E. G. Wang, "XPS and surface resistivity measurements of plasma-treated LDPE and ageing effects," in *Surface and Interface Analysis*, Aug. 2001, vol. 32, no. 1, pp. 148–153.
- [28] J. v Gulmine, P. R. Janissek, H. M. Heise, and L. Akcelrud, "Test method Polyethylene characterization by FTIR," 2002.

