



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA Y  
PRODUCCIÓN INDUSTRIAL

## TESIS DOCTORAL

“Desarrollo y optimización de wood plastic composites con  
matriz biopolimérica y fibras naturales”

**Autor**

Celia Dolça Camáñez

**Dirigida por**

Dr. Rafael Antonio Balart Gimeno

Dr. Luís Jesús Quiles Carrillo

Julio 2022





UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA Y  
PRODUCCIÓN INDUSTRIAL

## TESIS DOCTORAL

“Desarrollo y optimización de wood plastic composites con  
matriz biopolimérica y fibras naturales”

**Celia Dolça Camáñez**



## **Agradecimientos.**

En primer lugar, me gustaría dar las gracias a mis directores Rafael Balart y Luis Quiles, por ayudarme y guiarme durante todo el proceso para hacer posible este trabajo. También, a Lourdes Sánchez por toda su ayuda. Y a todo vuestro equipo. Muchas gracias a todos.

Al Instituto de Tecnología de Materiales (ITM) y al Campus de Alcoy de la Universitat Politècnica de València, donde se ha realizado el presente trabajo.

A AITEX por brindarme la oportunidad de llevar a cabo este trabajo, a Eduardo Fages y a Eloi Gongga del grupo de I+D+I.

Agradecer al Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) de la Unión Europea por cofinanciar el proyecto “NABITEX – Textiles técnicos innovadores basados en fibras naturales SUDOE para ser aplicados en el Sector del Hábitat” a través del Programa SUDOE de Interreg (SOE2/P1/ P0524).

En especial dar las gracias a mis compañeros del departamento de Comportamiento al Fuego. Por supuesto a David Marset, compañero y apoyo en este camino que hemos andado juntos.

Finalmente, a mi familia, sin vosotros nada sería posible. Sabeu que sou el vent que mou el meu molí<sup>3</sup>.



## Resumen.

### **“Desarrollo y optimización de wood plastic composites con matriz biopolimérica y fibras naturales”**

Debido a la preocupación por la contaminación derivada del uso de los plásticos y la gran cantidad de residuos generados a nivel mundial, se desarrollaron diferentes compuestos plásticos reforzados con fibras naturales respetuosos con el medio ambiente (WPC) para su caracterización y optimización.

En primer lugar, se utilizó polietileno de alta densidad de base biológica (BioHDPE) como matriz polimérica y diferentes fibras cortas naturales como el cáñamo, el lino y el yute. Se mezclaron mediante extrusión de doble husillo y se moldearon en piezas mediante moldeo por inyección, se añadió un copolímero de injerto de etileno con anhídrido maleico (PE-g-MA) a dos partes por cien de resina al WPC durante el proceso de extrusión para reducir la falta de compatibilidad entre las fibras lignocelulósicas y la matriz polimérica. Como resultado, se observó en el análisis térmico, una ligera mejora de la estabilidad térmica de los compuestos reforzados con las tres fibras, aumentado la temperatura de fusión y de degradación del compuesto. Además, también aumentó la absorción de agua de los compuestos. Se obtuvo, especialmente, un aumento drástico del módulo de Young y de la resistencia al impacto de los compuestos con refuerzo de fibra de cáñamo.

Debido a estos resultados, a continuación, se realizó un estudio con la misma matriz polimérica (BioHDPE) y diferentes porcentajes (2,5 a 40,0% en peso) de fibras cortas de cáñamo (HF) como refuerzo natural, utilizando la misma técnica por fusión y extrusión de doble husillo del compuesto que se moldeó por inyección. También se utilizó como agente compatibilizante, el copolímero maleinizado, de injerto de etileno con anhídrido maleico (PE-g-MA) para mejorar la escasa compatibilidad entre la matriz de BioHDPE altamente no polar y las fibras lignocelulósicas altamente hidrofílicas. El 40% en peso de fibra dio como resultado un aumento importante del módulo de Young y la resistencia al impacto del BioHDPE, obteniendo valores de 5275 MPa y 3,6 kJ/m<sup>2</sup>, respectivamente, en comparación con el bioHDPE puro de 826 MPa y 2,0 kJ/m<sup>2</sup>. En cuanto al cambio de color de las muestras inyectadas, se observó que el aumento de fibra generó una clara modificación en las tonalidades finales de las piezas, alcanzando colores muy similares a las maderas oscuras para porcentajes superiores al 20%

Finalmente, se desarrollaron nuevos composites de alto rendimiento mediomambiental utilizando un 30% de fibra corta de cáñamo y como matriz polimérica copolímero de polibutilén succinato-co-adipato paracialmente de origen renovable (BioPBSA). En este caso, para mejorar la interacción entre la fibra y la matriz no solo se empleó el injerto copolímero de PBSA injertado con anhídrido maleico (PBSA-g-MA), sino que se utilizaron diferentes aditivos por extrusión reactiva al composite como aditivos derivados del ácido itacónico de base biológica, como el dibutil itaconato (DBI) y un copolímero de PBSA injertado con ácido itacónico (PBSA-g-IA). La introducción de fibras de cáñamo, dieron como resultado una mejora en la rigidez del polímero base, el módulo de tracción del BioPBSA puro 281 MPa aumentó considerablemente alcanzando valores de 3482 MPa. Los compuestos con DBI obtuvieron una mejora en la ductilidad y una disminución en las propiedades de tracción, en contraste con las muestras compatibles con copolímeros que mejoraron la resistencia a la tracción.



## **Abstract.**

### **“Development and optimization of wood plastic composites with biopolymeric matrix and natural fibers”**

Due to the concern about the pollution derived from the use of plastics and the large amount of waste generated worldwide, different environmentally friendly natural fiber reinforced plastic compounds (WPC) were developed for their characterization and optimization.

First, bio-based high-density polyethylene (BioHDPE) was used as the polymer matrix and different natural short fibers such as hemp, flax and jute. They were fused by twin screw extrusion and molded into pieces by injection molding. Polyethylene graft maleic anhydride (PE-g-MA) was added at two parts per hundred resin to the WPC during the extrusion process to reduce the lack of compatibility between the lignocellulosic fibers and the polymeric matrix. As a result, a slight improvement in the thermal stability of the composites reinforced with the three fibers was observed in the thermal analysis, increasing the melting temperature and degradation of the composite. In addition, it also increased the water absorption of the compounds. In particular, a drastic increase in the Young's modulus and the impact resistance of the hemp fiber reinforced composites was obtained.

Due to these results, a study was then carried out with the same polymeric matrix (bioHDPE) and different percentages (2,5 to 40,0% by weight) of short hemp fibers (HF) as natural reinforcement, using the same technique by melt compounding and extrusion with a twin screw extruder, followed by injection moulding. The maleinized copolymer, polyethylene graft maleic anhydride (PE-g-MA) was also used as a compatibilizing agent to improve the poor compatibility between the highly non-polar BioHDPE matrix and the highly hydrophilic lignocellulosic fibers. The 40 wt% fiber resulted in a significant increase in Young's modulus and impact strength of BioHDPE, obtaining values of 5275 MPa and 3.6 kJ/m<sup>2</sup>, respectively, compared to pure bioHDPE of 826 MPa and 2.0 kJ/m<sup>2</sup>. Regarding the color change of the injected samples, it was observed that the increase in fiber generated a clear change in the final shades of the pieces, reaching colors very similar to dark wood for percentages greater than 20%.

Finally, new green composites were developed using 30% short hemp fiber and a partially biobased polybutylene succinate-co-adipate copolymer (BioPBSA) as polymeric matrix. In this case, to improve the interaction between

the fiber and the matrix, not only was the PBSA graft copolymer grafted with maleic anhydride (PBSA-g-MA) used, but different additives were used by reactive extrusion to the composite as additives derived from the Bio-based itaconic acid, such as dibutyl itaconate (DBI) and a copolymer of PBSA grafted with itaconic acid (PBSA-g-IA). The introduction of hemp fibers resulted in an improvement in the stiffness of the base polymer, the tensile modulus of pure BioPBSA 281 MPa increased considerably, reaching values of 3482 MPa. Composites with DBI obtained an improvement in ductility and a decrease in tensile properties, in contrast to samples compatible with copolymers that improved tensile strength.

## Resum.

### **“Desenvolupament i optimització de wood plastic composites amb matriu biopoliméricas i fibres naturals”**

Degut a la preocupació per la contaminació derivada de l'ús dels plàstics i la gran quantitat de residus generats a nivell mundial, es desenvoluparen diferents compostos reforçats amb fibres naturals respectuoses amb el medi ambient (WPC) per a la seva caracterització i optimització.

En primer lloc, es va utilitzar polietilè d'alta densitat de base biològica (BioHDPE) com a matriu polimèrica i diferents fibres curtes naturals com el cànem, el lli i jute. Es van fondre mitjançant extrusió de doble tornavís i es moldejaren en peces mitjançant moldejat per injecció, es va afegir un copolímer d'empelt d'etilè i anhídrid maleic (PE-g-MA) a dues parts per cent de resina al WPC durant el procés d'extrusió per a reduir la falta de compatibilitat entre les fibres lignocel·lulòsiques i la matriu polimèrica. Com a resultat, es va observar en l'anàlisi tèrmica, una lleugera millora de l'estabilitat tèrmica dels compostos reforçats amb les tres fibres, augmentant la temperatura de fusió i de degradació dels compostos. Es va obtenir, especialment, un augment dràstic del mòdul de Young i de la resistència a l'impacte dels compostos amb reforç de fibra de cànem.

Degut a aquestos resultats, a continuació es va realitzar un estudi amb la mateixa matriu polimèrica (BioHDPE) i diferents percentatges (2,5 a 40,0% en pes) de fibra curta de cànem (HF) com a reforç natural, utilitzant la mateixa tècnica per fusió i extrusió de doble tornavís del compost que es va moldejar per injecció. També es va utilitzar com agent compatibilitzant, el copolímer meleinitzat, anhídrid maleic d'empelt de polietilè (PE-g-MA) per millorar l'escassa compatibilitat entre la matriu de BioHDPE altament no polar i les fibres lignocel·lulòsiques altament hidrofíliques. El 40% en pes de fibra va donar com a resultat un augment important del mòdul de Young i la resistència a l'impacte del BioHDPE, obtenint valors de 5275 MPa i 3,6 kJ/m<sup>2</sup>, respectivament, en comparació amb el bioHDPE pur de 826 MPa i 2,0 kJ/m<sup>2</sup>. En quant al canvi de color de les mostres injectades, es va observar que l'augment de fibra va generar una clara modificació en les tonalitats finals de les peces, aconseguint colors molt similars a les fustes fosques per a percentatges superiors al 20%.

Finalment, es van desenvolupar nous composites d'alt rendiment medioambiental utilitzant un 30% de fibra curta de cànem i com a matriu polimèrica copolímer de polibutilè succinat-co-adipat paracialment d'origen

renovable (BioPBSA). En aquest cas, per millorar la interacció entre la fibra i la matriu no només es va emprar l'empelt copolímer de PBSA empeltat amb anhídrid maleic (PBSA-g-MA), sinó que es van utilitzar diferents additius per extrusió reactiva al composite com a additius derivats de l'àcid itacònic de base biològica, com el dibutil itaconat (DBI) i un copolímer de PBSA empeltat amb àcid itacònic (PBSA-g-IA). La introducció de fibres de cànem, van donar com a resultat una millora en la rigidesa del polímer base, el mòdul de tracció del BioPBSA pur 281 MPa va augmentar considerablement aconseguint valors de 3482 MPa. Els compostos amb DBI van obtenir una millora en la ductilitat i una disminució en les propietats de tracció, en contrast amb les mostres compatibles amb copolímers que van millorar la resistència a la tracció.

# TABLA DE CONTENIDOS

<b>I.</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>25</b>
I.1	MATERIALES POLIMÉRICOS E IMPACTO MEDIOAMBIENTAL.....	27
I.2	POLÍMEROS Y MEDIO AMBIENTE.....	30
I.2.1	<i>Clasificación de polímeros según criterios medioambientales.</i> .....	30
I.2.2	<i>Biopolímeros de origen renovable, no biodegradables.</i> .....	36
I.2.3	<i>Biopolímeros de origen petroquímico biodegradables.</i> .....	40
I.2.4	<i>Biopolímeros de origen renovable y biodegradables.</i> .....	44
i.	Polímeros derivados de polisacáridos.....	44
ii.	Polímeros derivados de proteínas.....	48
iii.	Polímeros derivados de poliésteres bacterianos. Polihidroxialcanoatos.....	50
I.3	TECNOLOGÍA DE TERMOPLÁSTICOS REFORZADOS CON FIBRA.....	54
I.3.1	<i>Materiales compuestos con matriz termoplástica.</i> .....	54
I.3.2	<i>Procesado de compuestos con matriz termoplástica.</i> .....	55
i.	Moldeo por inyección.....	55
ii.	Extrusión.....	55
iii.	Termoconformado.....	56
iv.	Moldeo por compresión.....	56
I.3.3	<i>Matrices termoplásticas para compuestos reforzados.</i> .....	56
i.	Compuestos con matriz de polipropileno (PP).....	57
ii.	Compuestos con matrices de polietileno (PE).....	58
iii.	Compuestos con matrices de policloruro de vinilo (PVC).....	58
I.3.4	<i>Aplicaciones de compuestos con matriz termoplástica.</i> .....	58
i.	Sector construcción.....	59
ii.	Sector eléctrico/electrónico.....	59
iii.	Sector automoción.....	59
iv.	Sector energético.....	60
v.	Sector ocio y deporte.....	60
vi.	Sector médico.....	60
I.3.5	<i>Aprovechamiento de residuos fibrosos.</i> .....	61
I.3.6	<i>Fibras de refuerzo procedentes de residuos de la industria textil.</i> .....	65
i.	Fibra de cáñamo.....	66
ii.	Fibra de yute.....	67
iii.	Fibra de lino.....	69
iv.	Fibra de sisal.....	70
I.3.7	<i>Compuestos de fibra con matrices de biopolímeros.</i> .....	71
I.4	FENÓMENOS DE INTERACCIÓN FIBRA-MATRIZ.....	74
I.4.1	<i>Utilización de copolímeros.</i> .....	75
I.4.2	<i>Tratamientos superficiales sobre las fibras.</i> .....	79
i.	Tratamiento con silanos. Silanización.....	80
ii.	Tratamiento alcalino.....	80
iii.	Tratamiento de acetilación.....	81
iv.	Tratamiento plasma.....	81
v.	Otros tratamientos físicos.....	82
vi.	Tratamientos enzimáticos.....	82
I.4.3	<i>Otras técnicas de compatibilización.</i> .....	83
I.4.4	REFERENCIAS.....	86
<b>II.</b>	<b>OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN</b> .....	<b>97</b>

II.1	HIPÓTESIS.....	99
II.1.1	Objetivo general.....	99
II.1.2	Objetivos parciales.....	100
II.2	PLANIFICACIÓN.....	101
<b>III.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>107</b>
	RESUMEN DE CONTENIDOS POR COMPENDIO DE ARTÍCULOS.....	109
III.1	ADAPTACIÓN DEL ARTÍCULO “DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF ENVIRONMENTALLY FRIENDLY WOOD PLASTIC COMPOSITES FROM BIOBASED POLYETHYLENE AND SHORT NATURAL FIBERS PROCESSED BY INJECTION MOULDING”.....	113
	ABSTRACT.....	113
	KEYWORDS.....	113
III.1.1	INTRODUCTION.....	114
III.1.2	MATERIALS AND METHODS.....	117
	i. Materials.....	117
	ii. Sample preparation.....	118
	iii. Material characterization.....	119
III.1.3	RESULTS.....	122
	i. Mechanical properties of BioHDPE-Natural fiber composites.....	122
	ii. Morphology of BioHDPE-Natural fiber composites.....	126
	iii. Thermal properties of BioHDPE-Natural fiber composites.....	129
	iv. Thermomechanical properties of BioHDPE/Natural fiber composites.....	133
	v. Color measurement and visual appearance.....	135
	vi. Water uptake characterization.....	137
	vii. Fire behavior of BioHDPE-Natural fiber composites.....	138
III.1.4	DISCUSSION.....	140
III.1.5	CONCLUSIONS.....	141
	FUNDING.....	141
	ACKNOWLEDGEMENTS.....	141
III.1.6	REFERENCES.....	142
III.2	ADAPTACIÓN DEL ARTÍCULO “THE EFFECT OF VARYING THE AMOUNT OF SHORT HEMP FIBERS ON MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF WOOD-PLASTIC COMPOSITES FROM BIOBASED POLYETHYLENE PROCESSED BY INJECTION MOLDING”.....	151
	ABSTRACT.....	151
	KEYWORDS.....	152
III.2.1	INTRODUCTION.....	152
III.2.2	MATERIALS AND METHODS.....	154
	i. Materials.....	154
	ii. Sample preparation.....	155
	iii. Material characterization.....	156
III.2.3	RESULTS.....	159
	i. Mechanical properties of BioHDPE-Hemp fiber composites.....	159
	ii. XRD analysis.....	163
	iii. Morphology of BioHDPE/Hemp fiber composites.....	165
	iv. Thermal properties of BioHDPE/Hemp fiber composites.....	167
	v. Thermomechanical properties of BioHDPE/Hemp fiber composites.....	173
	vi. Color measurement and visual appearance of the green composites.....	176
	vii. Water uptake characterization.....	178
III.2.4	DISCUSSION.....	179
III.2.5	CONCLUSIONS.....	180

<i>FUNDING</i> .....	181
<i>ACKNOWLEDGEMENTS</i> .....	181
<i>III.2.6 REFERENCES</i> .....	182
<b>III.3 ADAPTACIÓN DEL ARTÍCULO “GREEN COMPOSITES FROM PARTIALLY BIO-BASED POLY(BUTYLENE SUCCINATE-CO-ADIPATE)-PBSA AND SHORT HEMP FIBERS WITH ITACONIC ACID-DERIVED COMPATIBILIZERS AND PLASTICIZERS”</b> .....	191
<i>ABSTRACT</i> .....	191
<i>KEYWORDS</i> .....	192
<i>III.3.1 INTRODUCTION</i> .....	192
<i>III.3.2 MATERIALS AND METHODS</i> .....	194
i. Materials.....	194
ii. Sample preparation.....	195
iii. Grafting procedure.....	195
iv. Characterization of PBSA/HEMP composites.....	196
<i>III.3.3 RESULTS</i> .....	199
i. Mechanical properties of BioPBSA/HEMP composites.....	199
ii. Morphology of BioPBSA/HEMP composites.....	201
iii. Chemical properties of BioPBSA/HEMP composites.....	203
iv. Thermal properties of BioPBSA/HEMP composites.....	204
v. Dynamic-mechanical behaviour of BioPBSA composites.....	208
vi. Colour measurement and wetting properties of PBSA/HEMP composites.....	211
vii. Water uptake characterization.....	213
<i>III.3.4 DISCUSSION</i> .....	215
<i>III.3.5 CONCLUSIONS</i> .....	216
<i>FUNDING</i> .....	217
<i>ACKNOWLEDGEMENTS</i> .....	217
<i>REFERENCES</i> .....	218
<b>IV. CONCLUSIONES</b> .....	<b>225</b>
IV.1 CON RESPECTO A LAS PROPIEDADES DE COMPUESTOS DE BIOPOLIETILENO Y FIBRAS NATURALES.....	227
IV.2 CON RESPECTO A LAS PROPIEDADES IGNÍFUGAS COMPUESTOS DE BIOPOLIETILENO CON DIFERENTES CONTENIDOS DE FIBRAS DE CÁÑAMO.....	228
IV.3 CON RESPECTO A LAS PROPIEDADES DE COMPUESTOS DE POLIBUTILÉN SUCCINATO-CO ADIPATO CON REFUERZOS DE FIBRA DE CÁÑAMO.....	229
IV.4 CONCLUSIONES GENERALES.....	231





## Abreviaturas y símbolos.

<b>3HB</b>	3-hidroxibutirato
<b>3HV</b>	3-hidroxivalerato
<b>BioHDPE</b>	Biopolietileno de alta densidad
<b>BioPBSA</b>	Biopolibutilén succinato-co-adipato
<b>BPA</b>	Bisfenol A
<b>CA</b>	Acetato de celulosa
<b>CE</b>	Economía circular
<b>DBI</b>	Dibutil itaconato
<b>DBPO</b>	Peróxido de dibenzoílo
<b>DCP</b>	Peróxido de dicumilo
<b>DMTA</b>	Ánalysis dinamico término-mecánico
<b>DSC</b>	Calorimetría diferencial de barrido
<b>DTG</b>	Primera derivada de curva termogravimétrica
<b>ELO</b>	Aceite de linaza epoxidado
<b>EP</b>	Resina epoxi
<b>FDCA</b>	Ácido di 2,5-furandicarboxílico
<b>FESEM</b>	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo
<b>FST</b>	Tiempo inicio de inflamación
<b>GA</b>	Ácido glicólico
<b>GEI</b>	Gases de efecto invernadero
<b>GMA</b>	Glicidil metacrilato
<b>HDPE</b>	Polietileno de alta densidad
<b>HDT</b>	Temperatura de distorsión térmica
<b>HF</b>	Fibra de cáñamo
<b>HMWPE</b>	Polietileno de peso molecular ultra alto
<b>IA</b>	Ácido itacónico
<b>LDPE</b>	Polietileno de baja densidad
<b>LGN</b>	Líquidos de gas natural
<b>LLDPE</b>	Polietileno lineal de baja densidad
<b>m-TMI</b>	Isocianato de m-isopropenil- $\alpha,\alpha$ -dimetilbencilo .
<b>MA</b>	Anhídrido maleico
<b>MDPE</b>	Polietileno de media densidad
<b>MFI</b>	Índice de fluidez
<b>MLO</b>	Aceite de linaza maleinizado
<b>NFRP</b>	Plásticos reforzados con fibras naturales
<b>PBAT</b>	Polibutilén adipato-co-tereftalato
<b>PBF</b>	Polibutilén furanoato
<b>PBS</b>	Polibutilén succinato

<b>PBSA</b>	Polibutilén succinato-co-adipato
<b>PCL</b>	Policaprolactona
<b>PE</b>	Polietileno
<b>PEF</b>	Polietilén furanoato
<b>PET</b>	Polietilén teraftalato
<b>PGA</b>	Ácido poliglicólico
<b>PHAs</b>	Polihidroxicanoatos
<b>PHBV</b>	Polihidroxibutirato-co-valerato
<b>PHB</b>	Polihidroxibutirato
<b>PI</b>	Índice de polidispersión
<b>PLA</b>	Ácido poliláctico
<b>PP</b>	Polipropileno
<b>PPF</b>	Polipropilén furanoato
<b>PS</b>	Poliestireno
<b>PU</b>	Poliuretano
<b>PVC</b>	Policloruro de vinilo
<b>REX</b>	Extrusión reactiva
<b>ROP</b>	Polimerización por apertura de anillo
<b>SEM</b>	Microscopía electrónica de barrido
<b>TGA</b>	Termogravimetría
<b>TPA</b>	Ácido tereftálico
<b>TPS</b>	Almidones termoplásticos
<b>UP</b>	Poliéster insaturado
<b>WPC</b>	Compuestos de madera y plástico
<b>XRD</b>	Difracción de rayos X
<b>E</b>	Módulo de tracción
$\chi_c$	Grado de cristalinidad
$\Delta H_m$	Entalpía de fusión
$\Delta H_{m0}$	Entalpía de fusión para la cristalinización completa
$D_s$	Densidad óptica específica
$E'$	Módulo de almacenamiento
$\epsilon_b$	Alargamiento a la rotura
$\sigma_{max}$	Máxima resistencia a la tracción
$t_{inf}$	Duración de la inflamación
$T_m$	Temperatura de fusión

## Listado de figuras.

<b>Figura I.2.1.</b> Representación esquemática del proceso de biodegradación (desintegración) de un polímero en condiciones de compost mediante hidrólisis. ....	32
<b>Figura I.2.2.</b> Representación esquemática del proceso de biodegradación enzimática.	32
<b>Figura I.2.3.</b> Clasificación de polímeros atendiendo a criterios de origen renovable/petroquímico y su potencial biodegradación. ....	33
<b>Figura I.2.4.</b> Representación esquemática de los principales polímeros o plásticos de uso común, técnicos y de altas prestaciones, de origen petroquímico. ....	35
<b>Figura I.2.5.</b> Representación esquemática de la obtención de bio-PE a partir de fermentación de glucosa. ....	36
<b>Figura I.2.6.</b> Representación esquemática del proceso de obtención de bio-PP a través de fermentación de glucosa. ....	38
<b>Figura I.2.7.</b> Estructura química del aceite de ricino empleado en la obtención de poliuretanos bio. ....	39
<b>Figura I.2.8.</b> Representación esquemática de la obtención de polibutilén succinato (PBS), a partir de la reacción de policondensación de ácido succínico y 1,4-butanodiol. ....	41
<b>Figura I.2.9.</b> Representación esquemática de las vías de síntesis de ácido poliglicólico (PGA) a partir de ácido glicólico. ....	42
<b>Figura I.2.10.</b> Representación esquemática de la síntesis de poli- $\epsilon$ -caprolactona mediante polimerización por apertura de anillo (ROP). ....	43
<b>Figura I.2.11.</b> Representación de la estructura de cadena línea de la celulosa, formada por enlaces $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) glicosídicos. ....	45
<b>Figura I.2.12.</b> Representación de la estructura química de cadenas lineales de amilosa y ramificadas de amilopectina con los enlaces característicos. ....	46
<b>Figura I.2.13.</b> Representación de la estructura química del quitosano y uno de sus derivados, la quitina. ....	47
<b>Figura I.2.14.</b> Representación esquemática de la estructura multinivel de las proteínas. ....	48
<b>Figura I.2.15.</b> Representación de la estructura genérica del monómero de un polihidroxicanoato y diversas estructuras de PHAs comerciales. ....	51
<b>Figura I.3.1.</b> Clasificación de fibras naturales según su procedencia. ....	65
<b>Figura I.3.2.</b> a) Imagen del cultivo de Cannabis sativa y b) fotografía de fibra de cáñamo. Atribuciones al pie de página. ....	66

<b>Figura I.3.3.</b> a) Imagen del cultivo de planta de yute y b) fotografía detejido de yute. Atribuciones al pie de página. ....	68
<b>Figura I.3.4.</b> a) Imagen planta de lino, <i>Linum usitatissimum</i> L. y b) fotografía de fibra de lino. Atribuciones al pie de página. ....	69
<b>Figura I.3.5.</b> a) Imagen planta de sisal, <i>Agava sisalana</i> y b) fotografía de fibra de sisal. Atribuciones al pie de página. ....	70
<b>Figura I.4.1.</b> Estructura química de diversos copolímeros empleados en compatibilización. ....	74
<b>Figura I.4.2.</b> Estructura química de diversos copolímeros derivados del anhídrido maleico, empleados en compatibilización. ....	76
<b>Figura I.4.3.</b> Mecanismo de compatibilización entre cadenas de poliestileno (PE) y celulosa, mediante un compatibilizador de tipo copolímero de injerto de polietileno con anhídrido maleico. ....	77
<b>Figura I.4.4.</b> Estructura química de diversos copolímeros empleados en compatibilización. ....	78
<b>Figura I.4.5.</b> Representación esquemática de la obtención de un aceite maleinizado mediante reacción de aceite vegetal con anhídrido maleico. ....	84
<b>Figura II.2.1</b> Planificación de la tesis doctoral. ....	84
<b>Figure III.1.1.</b> Visual appearance (upper row) and field emission scanning electron microscopy (FESEM) images at 50× (bottom row) of different natural fibers: (a) Hemp; (b) Flax; (c) Jute. ....	118
<b>Figure III.1.2.</b> Stress strain curves for all the BioHDPE/PE-g-MA composites reinforced with natural fibers. ....	122
<b>Figure III.1.3.</b> Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images at 2000× of the fracture surfaces of (a) neat BioHDPE, and (b) BioHDPE/PE-g-MA blend. ....	124
<b>Figure III.1.4.</b> Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images at 100× (left) and 250× (right) of the fracture surfaces of the different BioHDPE composites: (a) BioHDPE/Hemp/PE-g-MA; (b) BioHDPE/Flax/PE-g-MA and (c) BioHDPE/Jute/PE-g-MA. ....	128
<b>Figure III.1.5.</b> Differential scanning calorimetry (DSC) thermograms of BioHDPE composites with different natural fibers. ....	129
<b>Figure III.1.6.</b> Thermal degradation of BioHDPE composites with different natural fibers, (a) thermogravimetric (TGA) curves and (b) first derivative (DTG) curves. ....	131
<b>Figure III.1.7.</b> Dynamic mechanical thermal behavior (DMTA) of Bio-HDPE with different natural fibers as a function of temperature, (a) storage modulus ( $E'$ ) and (b) dynamic damping factor ( $\tan \delta$ ). ....	134

<b>Figure III.1.8.</b> Visual appearance of the samples: (a) BioHDPE; (b) BioHDPE/PE-g-MA; (c) BioHDPE/Hemp/PE-g-MA; (d) BioHDPE/Flax/PE-g-MA; (e) BioHDPE/Jute/PE-g-MA. ....	136
<b>Figure III.1.9.</b> Water uptake of bioHDPE composites with different natural fibers. ....	137
<b>Figure III.2.1.</b> (a) Visual aspect and (b) field emission scanning electron microscopy (FESEM) images at 100x of Hemp fibers. ....	155
<b>Figure III.2.2.</b> X-ray diffraction patterns for the BioHDPE/Hemp composites: (a) all range considered in the test; (b) detailed view of the main peaks. ....	164
<b>Figure III.2.3.</b> Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images at 100x of the fracture surfaces of the BioHDPE/HF composites: (a) BioHDPE; (b) BioHDPE/2.5HF/PE-g-MA; (c) BioHDPE/5HF/PE-g-MA; (d) BioHDPE/10HF/PE-g-MA; (e) BioHDPE/20HF/PE-g-MA; (f) BioHDPE/20HF; (g) BioHDPE/40HF/PE-g-MA. ....	166
<b>Figure III.2.4.</b> Comparative between field emission scanning electron microscopy (FESEM) images at 250x of the comparison between composites with 20% HF with and without compatibilizers: (a) BioHDPE/20HF/PE-g-MA and (b) BioHDPE/20HF. ....	167
<b>Figure III.2.5.</b> Differential scanning calorimetry (DSC) thermograms of BioHDPE/Hemp fiber composites. ....	168
<b>Figure III.2.6.</b> Thermal degradation of BioHDPE/Hemp fiber composites: (a) thermogravimetric (TGA) curves and (b) first derivative (DTG) curves. ....	172
<b>Figure III.2.7.</b> Thermomechanical properties of Bio-HDPE/Hemp fibers composites as a function of temperature: (a) storage modulus ( $E'$ ) and (b) dynamic damping factor ( $\tan \delta$ ). ....	174
<b>Figure III.2.8.</b> Visual appearance of the samples: (a) BioHDPE; (b) BioHDPE/2.5HF/PE-g-MA; (c) BioHDPE/5HF/PE-g-MA; (d) BioHDPE/10HF/PE-g-MA; (e) BioHDPE/20HF/PE-g-MA; (f) BioHDPE/20HF; (g) BioHDPE/40HF/PE-g-MA. ....	177
<b>Figure III.2.9.</b> Water uptake of BioHDPE/Hemp fiber composites. ....	178
<b>Figure III.3.1.</b> Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images at 1000x of the fractured surfaces of (a) neat BioPBSA; (b) BioPBSA/HEMP; (c) BioPBSA/HEMP/7.5DBI; (d) BioPBSA/HEMP/15DBI; (e) BioPBSA/HEMP/PBSA-g-IA; (f) BioPBSA/HEMP/PBSA-g-MA. ....	202
<b>Figure III.3.2.</b> FTIR spectra of the uncompatibilized and compatibilized BioPBSA/HEMP composites. ....	203
<b>Figure III.3.3.</b> Differential scanning calorimetry (DSC) thermograms of BioPBSA/HEMP composites. ....	205
<b>Figure III.3.4.</b> (a) Thermogravimetric analysis (TGA) curves and (b) first derivative (DTG) of BioPBSA/HEMP composites. ....	207

<b>Figure III.3.5.</b> Plot evolution of (a) the storage modulus ( $E'$ ) and (b) the dynamic damping factor ( $\tan \delta$ ) of the injection-molded samples of BioPBSA/HEMP composites. ....	209
<b>Figure III.3.6.</b> Visual appearance of the samples: (a) neat BioPBSA; (b) BioPBSA/HEMP; (c) BioPBSA/HEMP/7.5DBI; (d) BioPBSA/HEMP/15DBI; (e) BioPBSA/HEMP/PBSA-g-IA; (f) BioPBSA/HEMP/PBSA-g-MA. ....	211
<b>Figure III.3.7.</b> Water contact angle ( $\theta_w$ ) of the samples: (a) neat BioPBSA; (b) BioPBSA/HEMP; (c) BioPBSA/HEMP/7.5DBI; (d) BioPBSA/HEMP/15DBI; (e) BioPBSA/HEMP/PBSA-g-IA; (f) BioPBSA/HEMP/PBSA-g-MA. ....	213
<b>Figure III.3.8.</b> Water uptake of BioPBSA/HEMP composites after 12 weeks of immersion. ....	214

## Listado de tablas.

<b>Table III.1.1.</b> Summary of compositions according to the volume fractions ( $v$ ) of BioHDPE, PE-g-MA and different natural fibers. ....	119
<b>Table III.1.2.</b> Summary of mechanical properties of the injection-molded parts of BioHDPE-natural fiber composites in terms of: tensile modulus ( $E$ ), maximum tensile strength ( $\sigma_{\max}$ ), elongation at break ( $\varepsilon_b$ ), Shore D hardness, and impact strength.....	123
<b>Table III.1.3.</b> Main thermal parameters of the injection-molded parts of Bio-HDPE with different natural fibers in terms of: melting temperature ( $T_m$ ), normalized melting enthalpy ( $\Delta H_m$ ), and degree of crystallinity ( $\chi_c$ ). ....	130
<b>Table III.1.4.</b> Main thermal degradation parameters of the samples of Bio-HDPE with different natural fibers in terms of: temperature at mass loss of 5% ( $T_{5\%}$ ), degradation temperature ( $T_{\text{deg}}$ ), and residual mass at 700 °C. ....	132
<b>Table III.1.5.</b> Main thermomechanical properties of Bio-HDPE composites with different natural fibers obtained by dynamic mechanical thermal analysis (DMTA).....	135
<b>Table III.1.6.</b> Luminance and color coordinates ( $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ ) of BioHDPE composites with different natural fibers. ....	137
<b>Table III.1.7.</b> Summary of thermal parameters obtained with the calorimetry and opacity test on BioHDPE composites with different natural fibers. ....	139
<b>Table III.2.1.</b> Summary of compositions according to the weight content (wt.%) of Bio-HDPE and different proportions of Hemp fiber (HF) and PE-g-MA. ....	156
<b>Table III.2.2.</b> Summary of mechanical properties of the BioHDPE-hemp fiber composites in terms of tensile modulus ( $E$ ), maximum tensile strength ( $\sigma_{\max}$ ), elongation at break ( $\varepsilon_b$ ), Shore D hardness and impact strength. ....	160
<b>Table III.2.3.</b> Main thermal parameters of the composites with different amounts of hemp fiber in terms of melting temperature ( $T_m$ ), normalized melting enthalpy ( $\Delta H_m$ ) and degree of crystallinity ( $\chi_c$ ).....	169
<b>Table III.2.4.</b> Non-isothermal crystallization kinetic parameters of BioHDPE/Hemp composites obtained by the Avrami-Ozawa model. ....	170
<b>Table III.2.5.</b> Main thermal degradation parameters of the composites with different amounts of hemp fiber in terms of: Temperature at mass loss of 5% ( $T_{5\%}$ ), degradation temperature ( $T_{\text{deg}}$ ), and residual mass at 700 °C. ....	173
<b>Table III.2.6.</b> Main thermomechanical properties of Bio-HDPE/Hemp fiber composites obtained by dynamic mechanical thermal analysis (DMTA). ....	175
<b>Table III.2.7.</b> Luminance and color coordinates ( $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ ) of BioHDPE/Hemp Fibers. ....	177

<b>Table III.3.1.</b> Summary of compositions according to the weight content (wt.%) of BioPBSA/HEMP and parts per hundred resin (phr) of different compatibilizers.....	195
<b>Table III.3.2.</b> Summary of mechanical properties of the BioPBSA/HEMP composites in terms of tensile modulus (E), maximum tensile strength ( $\sigma_{\max}$ ), elongation at break ( $\epsilon_b$ ), Shore D hardness and impact strength. ....	200
<b>Table III.3.3.</b> Main thermal parameters of the composites with different amounts of hemp fiber in terms of melting temperature ( $T_m$ ), normalized melting enthalpy ( $\Delta H_m$ ), and degree of crystallinity ( $\chi_c$ ).....	205
<b>Table III.3.4.</b> Main thermal degradation parameters of the BioPBSA/HEMP composites in terms of the onset degradation temperature at a mass loss of 5 wt.% ( $T_{5\%}$ ), maximum degradation rate (peak) temperature ( $T_{\text{deg}}$ ), and residual mass at 600 °C. ....	208
<b>Table III.3.5.</b> Dynamic-mechanical properties of injection-molded samples of BioPBSA/HEMP composites, at different temperatures.....	210
<b>Table III.3.6.</b> CIELab color space measurements in terms of luminance and color coordinates ( $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ ) of BioPBSA/HEMP composites.....	212



# INTRODUCCIÓN

## I. INTRODUCCIÓN



## I.1 MATERIALES POLIMÉRICOS E IMPACTO MEDIOAMBIENTAL.

El uso de los materiales poliméricos se ha extendido en las últimas décadas debido a su gran versatilidad y sus diferentes usos, entre otras propiedades. Estos materiales se emplean en múltiples sectores como la alimentación, construcción, automoción, agricultura, etc. En una sociedad de consumo, con elevado número de productos de un solo uso o el exceso de envases/embalajes, la cantidad de residuos de naturaleza polimérica es muy elevada. Este uso tan extendido ha llevado a grandes problemas de contaminación derivados, por una parte, por la cantidad de residuos generados, y por otra por su origen, en la mayoría de los casos petroquímico o fuentes fósiles.

La producción masiva de residuos hace que finalmente lleguen a los ecosistemas naturales. Un claro ejemplo es la contaminación de los mares y océanos por basuras, que se ha convertido en un problema para todo el planeta en poco más de medio siglo. Se estima una entrada anual al mar de 6,4 millones de toneladas de basura, unos 200 kg cada segundo, donde el plástico es el principal componente y su procedencia deriva, en un 80%, de actividades terrestres [1].

El impacto de los altos volúmenes de residuos plásticos en los mares y océanos afecta directamente a los ecosistemas. Algunos de estos materiales tardan cientos de años en degradarse [1]. Los riesgos que presentan los residuos poliméricos dependen del tamaño, de la forma, de la densidad y de los aditivos, parámetros que cambian constantemente con el tiempo [2]. Por su tamaño cabe destacar que los microplásticos, son aquellos pedazos con un tamaño no superior a 5 mm. Pueden ser microplásticos primarios, es decir, plásticos fabricados con un tamaño menor de 5 mm, como por ejemplo fragmentos plásticos en productos de cuidado personal tales como pastas de dientes, geles de baño, etc., o bien, microplásticos secundarios, que se forman por la degradación química (oxidación), física (calor, luz UV, acción mecánica) y/o degradación microbiológica de los productos plásticos de mayor tamaño [2].

Los efectos nocivos pueden ser de naturaleza física (mecánica) y/o química (toxicológica) [3]. Los plásticos pueden afectar directamente a los animales, ya que pueden enredarse, asfixiarse o ser ingeridos [4]. Además, varios polímeros como el poliestireno (PS), el policloruro de vinilo (PVC) o el polietilén tereftalato (PET), tienen densidades mayores que el agua de mar y, por lo tanto, contribuyen a incrementar la tasa de sedimentación en el lecho marino [5]. Esta

situación afecta a los ecosistemas del suelo, influyendo negativamente en factores como el éxito de la germinación, la longitud de los brotes, el peso de las lombrices, la estructura del suelo y el pH [6]. Además, los aditivos que contienen algunos de estos polímeros, como plastificantes, pueden ser una fuente de toxicidad importante para el entorno en el que se encuentra el material [7]. Por ejemplo, los éteres de difenilo polibromados, los ftalatos y el bisfenol A (BPA), son conocidos por ser sustancias químicas disruptoras del sistema endocrino, que pueden afectar a la biota marina [8].

Además del impacto que tiene la contaminación de los mares y océanos a causa de los residuos plásticos, cabe destacar la gran cantidad de emisiones de gases y su repercusión sobre el cambio climático.

Actualmente, la industria del plástico contribuye significativamente al cambio climático; esto se debe a que el 99% de sus productos y la energía que se utiliza provienen de combustibles fósiles [9]. En 2015 se emitieron 1.8 Gt de CO<sub>2</sub> en la producción de plásticos basados en combustibles fósiles, siendo el 3.8% de las emisiones globales. La familia de las poliolefinas que incluyen el polipropileno (PP), polietileno de baja densidad (LDPE) y polietileno de alta densidad (HDPE), representa casi el 50% del consumo mundial de plásticos, también contribuyó significativamente a las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) [10].

Si bien el CO<sub>2</sub> es indispensable para la existencia de todos los organismos vivos a través de la fotosíntesis, también es considerado como una causa del efecto invernadero, generando un aumento directo en la temperatura terrestre [11]. La huella de carbono generalmente representa la cantidad de CO<sub>2</sub> y otros gases de efecto invernadero emitidos durante el ciclo de vida completo de un proceso o producto [10]. Cabe destacar que la huella de carbono de los plásticos incluye necesariamente la extracción o fabricación de las materias primas, el proceso de transformación, la distribución, el tipo particular de consumo y la disposición final del producto, ya que todas estas etapas liberan CO<sub>2</sub> a la atmósfera.

La mayoría de las emisiones de GEI en la cadena del plástico están relacionadas con la demanda de energía (electricidad y calor), de modo que alrededor del 90% de las emisiones de CO<sub>2</sub> pueden estar relacionadas con el consumo de energía [12]. La electricidad normalmente proviene de la red eléctrica y, por lo general, no se produce *in-situ*. El calor, por el contrario, proviene de la quema local de combustibles fósiles [13]. Sin embargo, las emisiones directas de GEI del proceso también pueden ser importantes y deben tenerse en cuenta, como en los casos de los procesos de craqueo y las etapas de producción de monómeros.

La nafta y los líquidos de gas natural (LGN) son las principales fuentes de materias primas de origen fósil para las industrias petroquímica y química, incluidos el etileno, el propileno, el butadieno, el butileno y algunos compuestos aromáticos. El craqueo o “*cracking*” es la tecnología más empleada para transformar las naftas o LGN en moléculas de hidrocarburo más pequeñas. Sin embargo, es también el proceso que consume más energía en las industrias química y petroquímica.

Además, también es posible reducir y reciclar los polímeros con el fin de contribuir a disminuir la problemática ambiental. Los procesos de reciclaje de plásticos se clasifican en cuatro tipos principales [4].

- Reciclaje primario (reciclaje en planta).
- Reciclaje secundario (reciclaje mecánico).
- Reciclaje terciario (reciclaje químico).
- Reciclaje cuaternario (recuperación de energía)

Sin embargo, cada uno de estos métodos tiene sus limitaciones y puede adoptarse para diferentes propósitos hasta cierto punto. El reciclaje en planta está limitado a los residuos/descartes de producción. El reciclaje mecánico, requiere una etapa de separación debido a la falta de miscibilidad entre los plásticos presentes en residuos. El reciclaje químico es interesante, ya que permite obtener compuestos orgánicos de partida para la síntesis de nuevos polímeros u otras materias. Los polímeros ofrecen un elevado poder calorífico; así pues, el aprovechamiento energético es una posibilidad atractiva, pero lleva asociado la generación de sustancias potencialmente tóxicas.

Los múltiples efectos que está teniendo el gran consumo de materiales plásticos a nivel global, tales como la contaminación de los mares, el calentamiento global, etc. hacen que sea indispensable el uso de materiales más respetuosos con el medio ambiente tanto por su origen, su producción, como sus efectos en la naturaleza una vez ha acabado el periodo de vida útil del producto.

## I.2 POLÍMEROS Y MEDIO AMBIENTE.

### I.2.1 Clasificación de polímeros según criterios medioambientales.

Considerando criterios medioambientales, los plásticos se pueden clasificar según origen, es decir, renovable o petroquímico (recursos fósiles).

Los plásticos de origen no renovable tienen su origen en los combustibles fósiles. Algunos de los más utilizados son los productos petroquímicos como las naftas. Estas se utilizan para la producción de polímeros, siendo los componentes básicos más importantes el etileno, el propileno y el butadieno. Estos tres productos petroquímicos se pueden polimerizar directamente, pero una parte importante de su producción se utiliza para crear monómeros más complejos.

Por otro lado, los polímeros de origen renovable, o biopolímeros, se basan en las materias primas de origen natural, y que no dependen de fuentes fósiles al ser totalmente sostenibles. Estas se definen como renovables si se reponen a la naturaleza, mediante procedimientos naturales, en tasas comparables o más rápidas a su tasa de consumo. Un polímero de base biológica es un polímero derivado de recursos renovables, es decir, un material compuesto por su totalidad o una parte significativa del mismo, de carbono procedente de un recurso renovable a través de procesos biológicos. Los materiales de base biológica incluyen toda la masa vegetal y animal derivada del CO<sub>2</sub> fijado a través de la fotosíntesis, según la definición de un recurso renovable. Es por ello por lo que hay métodos normalizados como las normas ASTM D6866 y la EN 16785-2 que permiten cuantificar el contenido de carbono de base biológica de un biopolímero a partir del número de átomos de carbono de ciclo corto del CO<sub>2</sub> mediante mediciones del carbono-14.

Los biopolímeros, también se pueden clasificar según su síntesis:

- Síntesis química a partir de materias primas de origen biológico como los almidones o la celulosa, zeína, pectina y lípidos.
- Síntesis a partir de sistemas biológicos, como microorganismos, plantas y animales [14].

Los biopolímeros producidos a partir de organismos vivos se obtienen mediante la unión de unidades monoméricas que forman cadenas largas. Estas son sintetizadas por enzimas procesadoras que unen componentes básicos como los ácidos nucleicos de nucleótidos, proteínas de aminoácidos, o sacáridos

derivados de azúcares para producir moléculas de alto peso molecular o polímeros [15,16].

Un ejemplo de biopolímero que se obtiene a través de la síntesis química a partir de sistemas biológicos es el ácido poliláctico (PLA). Mediante la fermentación de la dextrosa, que se obtiene por la acción enzimática de la glucosa presente en el almidón de maíz, patata, arroz, etc., se puede obtener este biopolímero, que es uno de los más comunes en la actualidad [16].

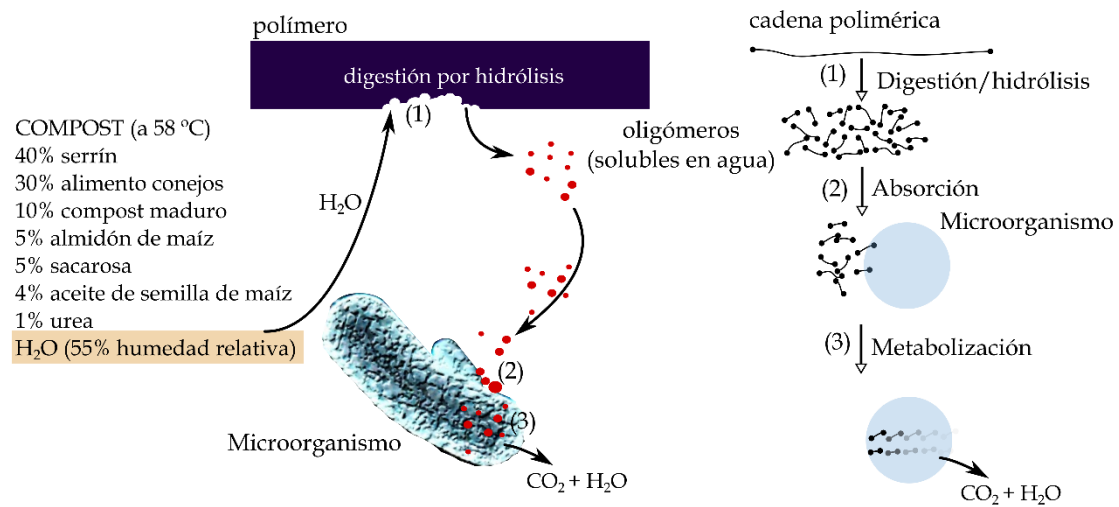
A partir de la fructosa, también se pueden obtener biopolímeros, como por ejemplo, polietilén furanoato (PEF), el polipropilén furanoato (PPF) o el polibutilén furanoato, (PBF), derivados de los procesos de polimerización de etilén glicol, propilén glicol y butilén glicol, respectivamente, con el ácido dic 2,5-furandicarboxílico (FDCA) [17].

Por otra parte, los polímeros también se pueden clasificar según su biodegradabilidad. Mohanty *et al.* definen los materiales biodegradables como aquellos en que, por acción microbiana, experimentan la rotura de cadenas poliméricas, que conllevan la mineralización, fotodegradación, oxidación e hidrólisis, que modifican al propio polímero durante el proceso de degradación [18].

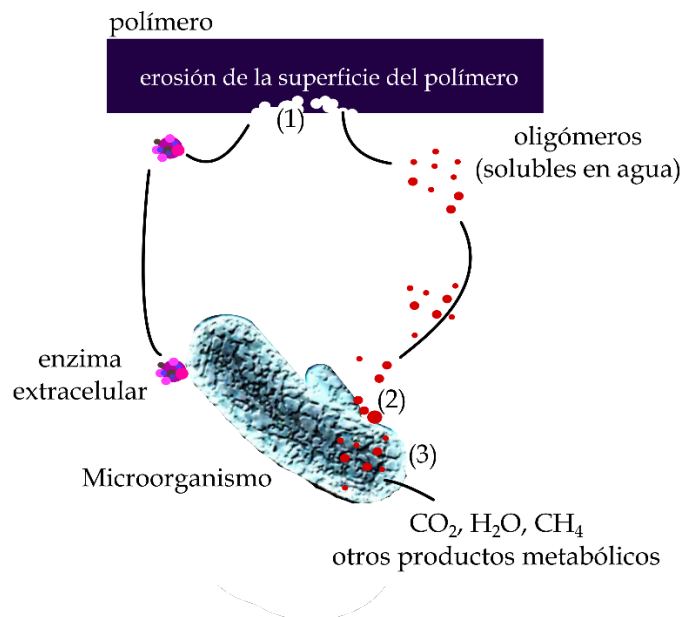
Aquellos polímeros que son capaces de sufrir biodegradación (o desintegración en condiciones de compost controlado), cierran el ciclo con emisión de dióxido de carbono, metano, agua, compuestos inorgánicos o biomasa, en presencia de ciertos microorganismos como moho, hongos y bacterias dentro de un período de tiempo específico, se consideran biodegradables.

La degradación microbiana o biodegradabilidad, altera la resistencia y el color del material polimérico en condiciones controladas de entorno aeróbico y anaeróbico. Este proceso implica la excreción de enzimas extracelulares que despolimerizan los biopolímeros. A medida que las enzimas extracelulares se secretan fuera de la membrana celular, permiten que los microbios obtengan energía y nutrientes de los polímeros y catalizan el ciclo de la materia orgánica. Durante el paso de despolimerización, el biopolímero se reduce a un tamaño que es soluble en agua y está listo para ser transportado a través de la pared celular (**Ver Figura I.2.1**). Después de esto, puede mineralizarse a través de vías metabólicas microbianas, lo que implica la transformación química y la renovación de biopolímeros naturales [19]. En la biodegradación enzimática, se produce la fragmentación o erosión de la superficie del polímero (**Figura I.2.2**). Los fragmentos de los biopolímeros (despolimerización) se consumen como

sustratos de carbono, los cuales forman diversos productos como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , agua, sales y minerales.



**Figura I.2.1.** Representación esquemática del proceso de biodegradación (desintegración) de un polímero en condiciones de compost mediante hidrólisis.

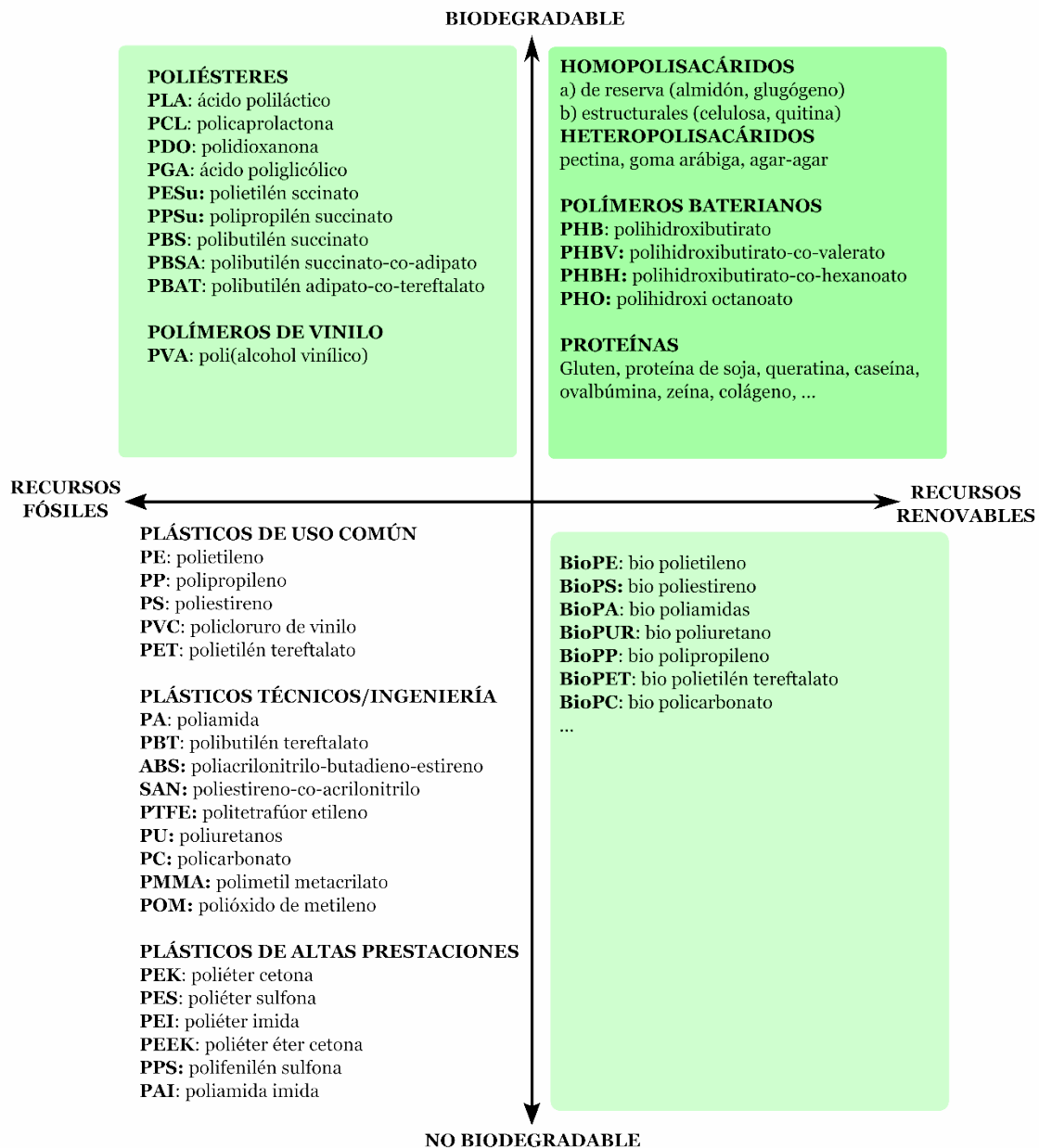


**Figura I.2.2.** Representación esquemática del proceso de biodegradación enzimática.

En la última década, se ha incrementado de forma exponencial la preocupación por el medio ambiente y el desarrollo sostenible. Si bien el sector de los plásticos tradicionales englobaba, fundamentalmente, polímeros de origen petroquímico, actualmente, el sector ha evolucionado de manera significativa. Teniendo en consideración aspectos medioambientales, los polímeros o plásticos,



se pueden clasificar atendiendo a varios criterios. Estos criterios están ligados al origen y final del polímero. Según el origen, los polímeros se clasifican en petroquímicos o de origen total o parcialmente renovable. Por otro lado, si se tiene en cuenta la biodegradación o capacidad de desintegración del polímero en condiciones de compost controlado o biodegradación enzimática, los polímeros se clasifican en biodegradables y no biodegradables. Estas consideraciones se resumen en la **Figura I.2.3**.

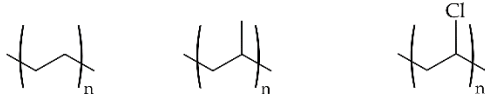


**Figura I.2.3.** Clasificación de polímeros atendiendo a criterios de origen renovable/petroquímico y su potencial biodegradación.

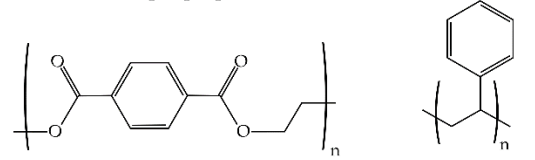
En particular, destacan los polímeros que, en cierta medida, tienen un origen renovable y/o son potencialmente biodegradables, dando lugar al término de biopolímero, que incluye:

- Polímeros obtenidos a partir de materias primas renovables (de base biológica) y que no sean biodegradables. Estos se basan en el desarrollo de rutas biológicas de síntesis de monómeros empleados en la fabricación de polímeros petroquímicos. En general, ofrecen características idénticas a sus correspondientes polímeros de origen petroquímico. No obstante, la principal ventaja es que contribuyen a reducir la huella de carbono en tanto en cuanto, su origen es una fuente renovable que fija carbono a través de la fotosíntesis.
- Polímeros obtenidos a partir de combustibles fósiles y que sean biodegradables. En este grupo se incluyen polímeros de origen petroquímico que, debido a su estructura, son susceptibles de biodegradación. Se trata, fundamentalmente, de poliésteres termoplásticos. El grupo poliéster es muy sensible a la hidrólisis que produce la rotura progresiva de las cadenas hasta que pueden ser metabolizadas por ciertos microorganismos, responsables de la biodegradación.
- Polímeros obtenidos a partir de recursos renovables (de base biológica) y que sean biodegradables. Se incluyen los polímeros derivados de polisacáridos, proteínas y aquellos obtenidos mediante fermentación bacteriana. Este grupo de polímeros es, desde el punto de vista medioambiental, el más interesante.

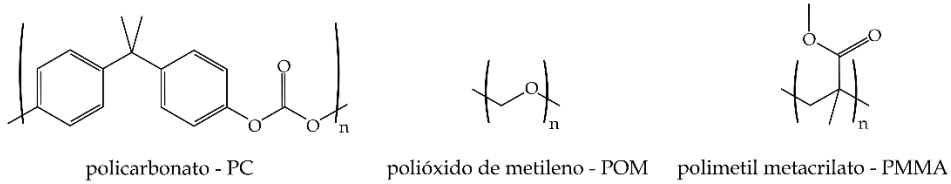
El grupo formado por el cuadrante inferior-izquierda de la **Figura I.2.3**, los constituyen los plásticos de origen petroquímicos o sintéticos cuyas estructuras más representativas se muestran en la **Figura I.2.4**.

**PLÁSTICOS DE USO COMÚN O "COMMODITIES"**

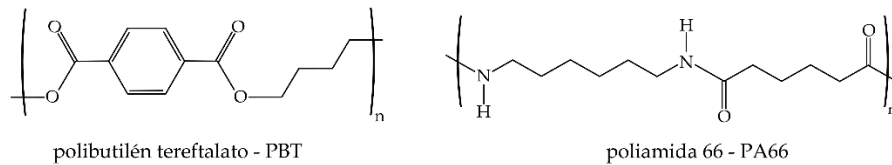
polietileno - PE    polipropileno - PP    policloruro de vinilo - PVC



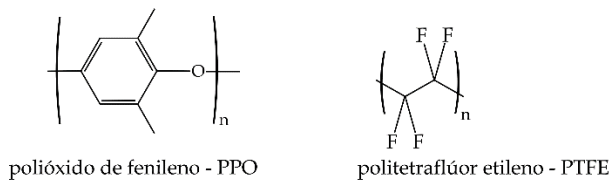
polietilén tereftalato - PET    poliestireno - PS

**PLÁSTICOS TÉCNICOS O DE INGENIERÍA**

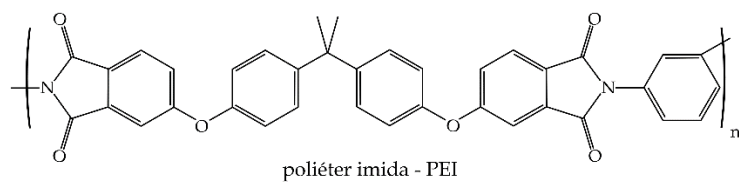
policarbonato - PC    polióxido de metileno - POM    polimetil metacrilato - PMMA



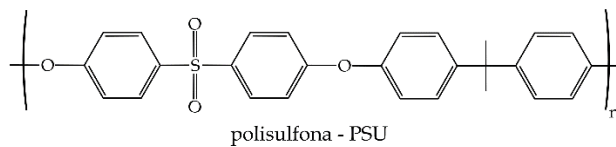
polibutilén tereftalato - PBT    poliamida 66 - PA66



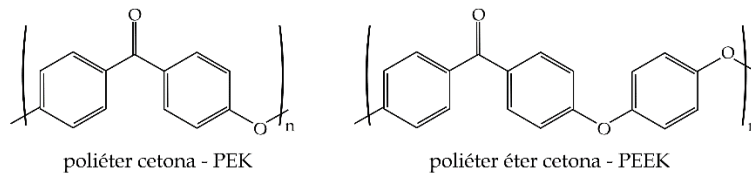
polióxido de fenileno - PPO    politetraflúor etileno - PTFE

**PLÁSTICOS DE ALTAS PRESTACIONES**

poliéter imida - PEI



polisulfona - PSU



poliéter cetona - PEK

poliéter éter cetona - PEEK

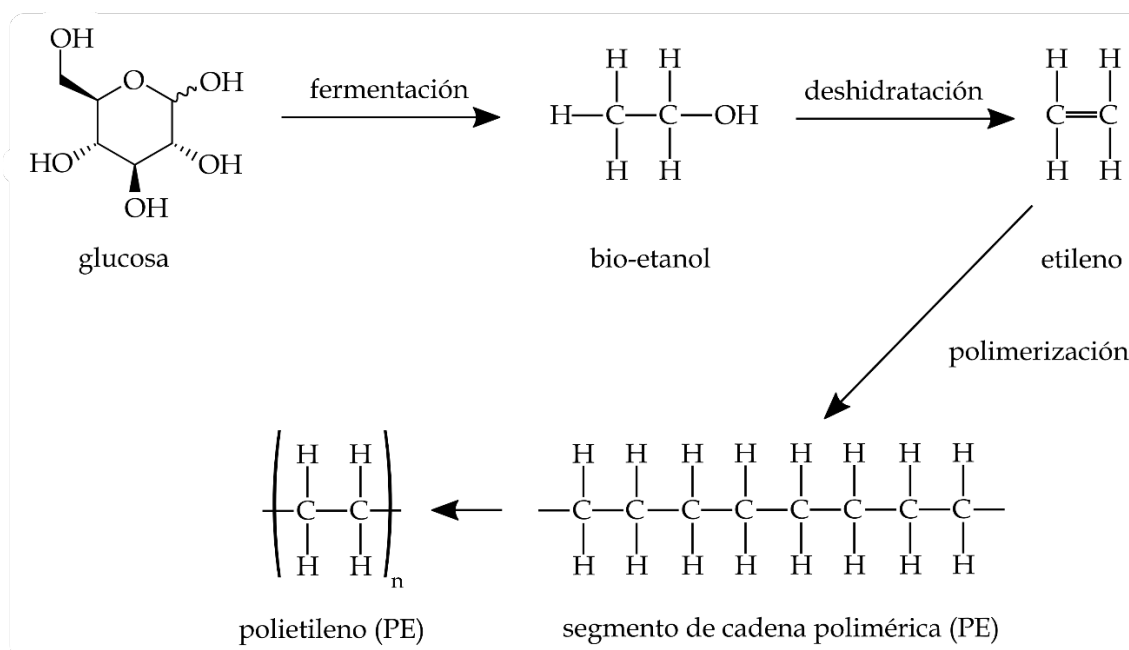
**Figura I.2.4.** Representación esquemática de los principales polímeros o plásticos de uso común, técnicos y de altas prestaciones, de origen petroquímico.

## I.2.2 Biopolímeros de origen renovable, no biodegradables.

Algunos biopolímeros, es decir, polímeros de origen renovable tienen correspondencia química con algunos polímeros procedentes de fuentes fósiles, que son altamente empleados, como el polietileno, polietilén tereftalato, polipropileno, poliuretano, poliamida, etc. Se consideran polímeros renovables porque el monómero del que parten es de origen biológico total o parcialmente, pero tras la polimerización y formarse la estructura polimérica de los mismos, no son biodegradables. Algunos de los polímeros de esta naturaleza, y que actualmente se comercializan de forma óptima como sustitutos de los mismos polímeros petroquímicos se muestran a continuación.

### Biopolietileno (Bio-PE).

A partir de la fermentación anaeróbica de la glucosa ( $C_6H_{12}O_6$ ) procedente de la caña de azúcar, la remolacha o almidones provenientes de productos lignocelulósicos como el maíz o el trigo, por ejemplo, se obtiene una solución azeotrópica de etanol hidratado por destilación. Se deshidrata y se obtiene el monómero bio-etileno ( $CH_2=CH_2$ ), y finalmente, por polimerización, se obtiene el biopolietileno (**Figura I.2.5**). La polimerización posterior del monómero de etileno obtenido de esta manera es la misma que se sigue cuando se utiliza etileno derivado del petróleo, y el biopolímero correspondiente es idéntico en sus propiedades químicas, físicas y mecánicas al PE de origen petroquímico [20].



**Figura I.2.5.** Representación esquemática de la obtención de bio-PE a partir de fermentación de glucosa.

Existen varios tipos de polietileno según la densidad del material: polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de media densidad (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE) y polietileno de alto peso molecular (HMWPE). La cadena macromolecular de HDPE se distingue de LDPE por tener muchas menos ramificaciones, y más cortas. El HDPE, con su cadena prácticamente lineal, es más denso que el LDPE, es más cristalino, más rígido y tiene una temperatura de fusión más alta. De hecho, presenta propiedades similares a las del polipropileno. En todos los casos si se obtiene a partir de fuentes renovables, se añade el prefijo "Bio" al nombre del polímero y las características son muy similares a las de su homólogo de origen petroquímico.

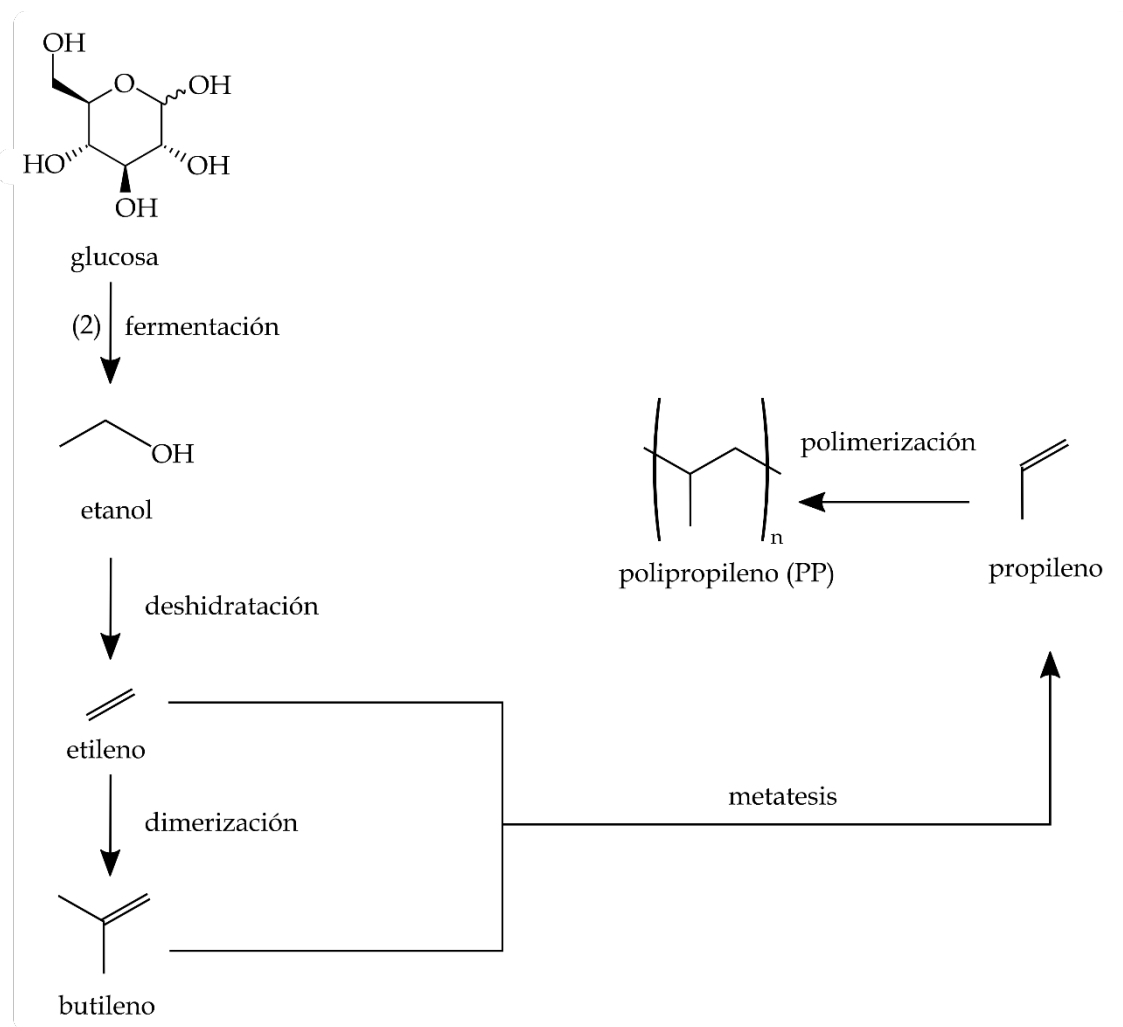
El biopolietileno (Bio-PE) podría ser una buena opción de polímero no biodegradable porque puede incinerarse al final de su ciclo de vida útil generando dióxido de carbono no fósil que puede igualar la cantidad contenida en la materia prima al comienzo del ciclo. Además, el Bio-PE se puede reciclar usando las mismas corrientes de reciclaje para el PE petroquímico, lo cual es una ventaja [21].

El Bio-PE se utiliza, al igual que el PE, en el sector envase/embalaje gracias a la gran facilidad de procesado y la excelente resistencia química. También se utiliza en otras aplicaciones como juguetes, utensilios de cocina para congelar, aislamiento para cable y bolsas de transporte, entre otros.

### **Biopolipropileno (Bio-PP).**

El monómero etileno de base biológica, no solamente es atractivo para la obtención de polietileno. Es el compuesto de partida para la obtención de una gran variedad de polímeros, entre ellos, el polipropileno. En la **Figura I.2.6** se muestra esquemáticamente el proceso de obtención de Bio-PP. Mediante un proceso de dimerización del etileno, se obtiene 1-buteno que se isomeriza a 2-buteno; posteriormente, este reacciona con el etileno para formar propeno a través de un proceso de metátesis [22].

El polipropileno es actualmente uno de los polímeros más comunes para aplicaciones de automoción, debido a su baja densidad y buenas propiedades mecánicas resistentes. El polipropileno (PP) es un polímero resistente, rígido, y se fabrica en una amplia variedad de pesos moleculares y cristalinidades. El PP de base biológica tiene una huella de carbono más baja y propiedades mecánicas muy similares al del PP derivado del petróleo. No es biodegradable, pero se puede reciclar de la misma forma que el PP de origen fósil.



**Figura I.2.6.** Representación esquemática del proceso de obtención de bio-PP a través de fermentación de glucosa.

### Polietilén tereftalato de base biológica (Bio-PET).

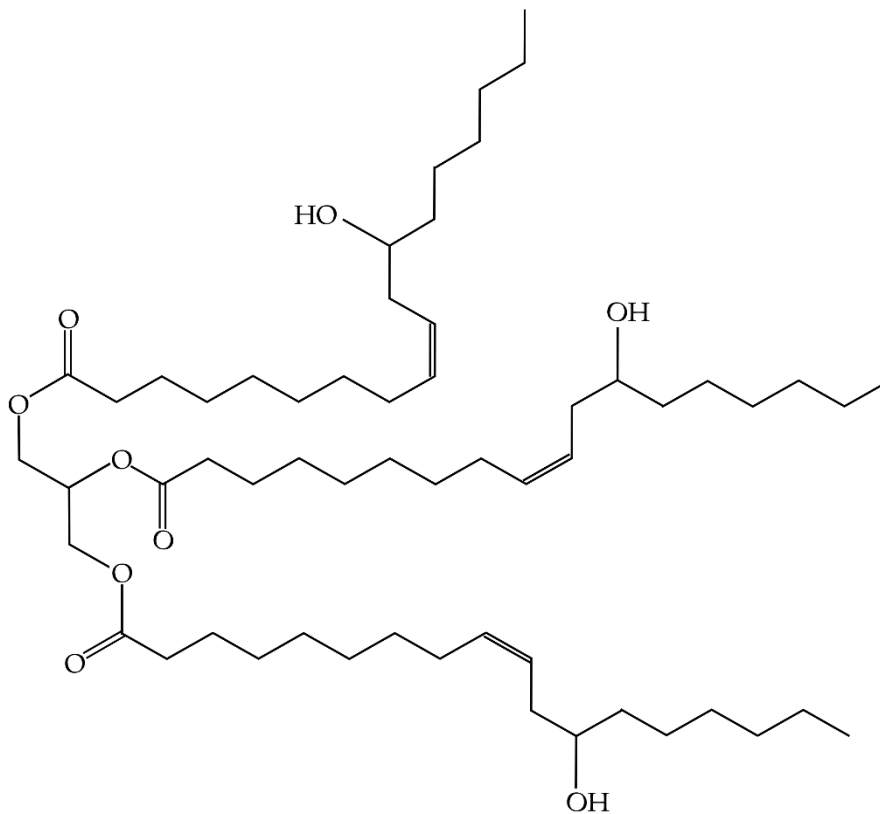
El PET se produce por polimerización por condensación de etilén glicol y ácido tereftálico (TPA). Actualmente, el PET bioderivado (Bio-PET) producido comercialmente es Bio-PET parcial, que se produce mediante la polimerización de etilén glicol obtenido de biomasa y TPA petroquímico (petro-TPA). Es por ello que presenta aproximadamente un 30% de carbonos derivados de biomasa, dando lugar al Bio-PET 30 [23]. Recientemente se han desarrollado procesos de síntesis de ácido tereftálico a partir de rutas biológicas; con ello, será posible la obtención de Bio-PET con un contenido de C 100% de origen biológico.

El PET se utiliza principalmente como materia prima en la producción de fibras sintéticas, embalaje para alimentos y botellas, debido a las excelentes propiedades de barrera contra gases, baja difusividad, propiedades mecánicas y

termomecánicas superiores, y además, es un material extremadamente inerte [24].

### Bio-poliuretano (Bio-PU).

Las espumas de poliuretano comercialmente disponibles generalmente se obtienen mediante reacción entre polioles y poliisocianatos de tipo poliéter o poliéster con base petroquímica, en presencia de agentes de expansión, tensioactivos y catalizadores. En el caso de los poliuretanos, uno de los componentes principales son los polioles, los cuales se puede obtener a partir de recursos renovables [25]. En los últimos años, se han desarrollado nuevas formulaciones de poliuretanos con polioles derivados de aceites vegetales como el aceite de ricino (**Figura I.2.7**) o el aceite de soja hidroxilado.



**Figura I.2.7.** Estructura química del aceite de ricino empleado en la obtención de poliuretanos bio.

Los polioles de base biológica se pueden sintetizar a partir de diferentes aceites vegetales, como el aceite de colza, girasol, soja, palma, linaza y ricino. Es posible modificar químicamente los triglicéridos que constituyen los aceites vegetales para introducir grupos hidroxilo reactivos. Estos métodos se basan

principalmente en la conversión de dobles enlaces en grupos hidroxilo. La estructura de un biopoliol, su viscosidad, su peso molecular y su índice de hidroxilo, tienen un impacto significativo en el proceso de formación de espumas de poliuretano y, en consecuencia, en la estructura celular y las propiedades del producto final [26]. Además, el grado de hidroxilación del aceite vegetal empleado para la formación del biopoliol puede dar como resultado diferentes propiedades mecánicas, químicas y térmicas al Bio-PU, debido a que las composiciones de los ácidos grasos de los aceites son distintas [27].

En la producción de Bio-PU, se puede reemplazar hasta el 70% de los polioles petroquímicos con derivados hidroxilados de recursos renovables manteniendo una alta calidad de las espumas rígidas obtenidas [28].

Los poliuretanos se utilizan con mayor frecuencia en la industria del mueble, la automoción, el calzado, la construcción y la refrigeración. Hay múltiples aplicaciones en las que aparecen como materiales espumados [26].

### **I.2.3 Biopolímeros de origen petroquímico biodegradables.**

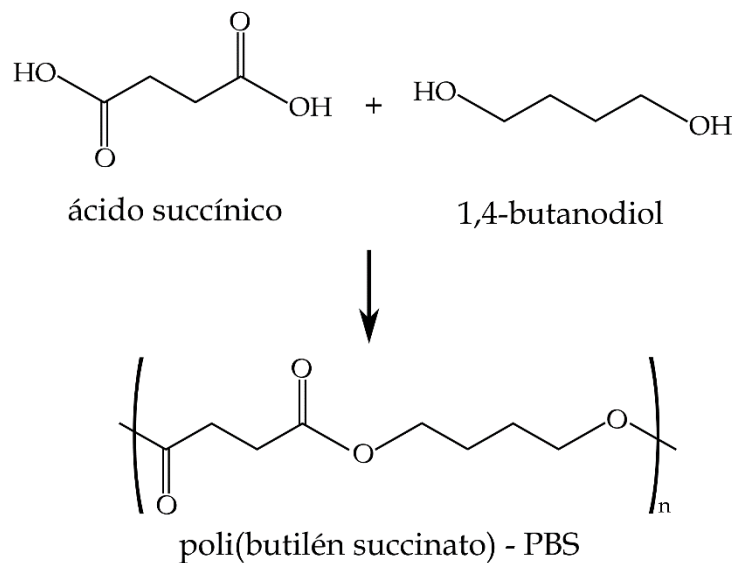
Dentro de la clasificación de polímeros, aquellos que son de origen petroquímico, destaca un grupo que, a pesar de su origen derivado de recursos fósiles, presencen biodegradabilidad. Además, en la última década se han producido avances en la síntesis de estos polímeros para su obtención a partir de fuentes renovables, como es el caso del polibutilén succinato (PBS) o el polibutilén succinato-co-adipato (PBSA).

Dentro del grupo de polímeros biodegradables de origen petroquímico, destacan los siguientes.

#### **Polibutilén succinato (PBS).**

El polibutilén succinato (PBS) y su conocido copolímero de polibutilén succinato-co-adipato (PBSA), se obtienen típicamente de la reacción entre un diácido o anhídrido de ácido y dioles con eliminación de agua (**Figura I.2.8**). Estos poliésteres alifáticos no se consideran de base biológica ya que se producen con recursos fósiles convencionales como el petróleo y el gas natural.





**Figura I.2.8.** Representación esquemática de la obtención de polibutilén succinato (PBS), a partir de la reacción de policondensación de ácido succínico y 1,4-butanodiol.

El PBS contiene en su estructura el grupo éster, que es muy lábil y fácilmente hidrolizable y, en consecuencia, susceptible al ataque microbiano. Por este motivo el PBS es biodegradable. Además, la biodegradación de este y otros poliésteres se ve afectada por diferentes factores como el peso molecular y la cristalinidad. La degradación de PBS, según sus características, puede realizarse por diferentes métodos: degradación hidrolítica y enzimática y biodegradación en condiciones ambientales, como lodos activados, enterramiento en suelo (según la norma ISO 846) y compost. En todos los métodos, el grado de biodegradación se estima por la pérdida de peso de la muestra, considerando la pérdida en las propiedades mecánicas [29].

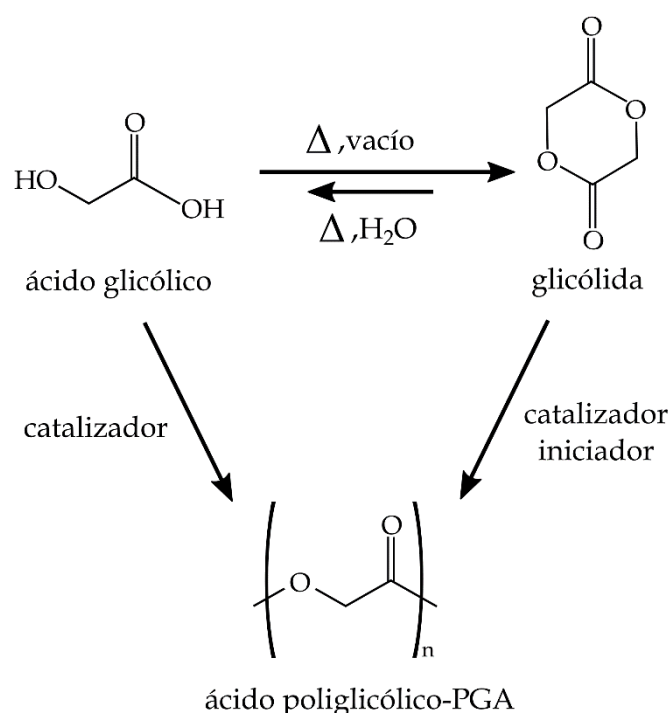
Por ejemplo, la degradación enzimática de los poliésteres alifáticos está relacionada con su cristalinidad y estructura química. Para los copolímeros alifáticos, como el PBSA, aquellos con la cristalinidad más baja muestran las tasas de degradación más altas.

Desde el punto de vista de las propiedades físicas, el PBS es un polímero termoplástico cristalino blanco. Presenta buenas propiedades mecánicas y excelente procesabilidad en filamentos textiles, moldes de inyección y productos extruidos y soplados. En términos de fragilidad, el PBS es más rígido que el PBSA, pero ligeramente dúctil. El PBS también ofrece una buena estabilidad térmica. Además, su alta flexibilidad garantiza su uso en muchas aplicaciones relacionadas con la producción de films. Gracias a sus propiedades, este material

se emplea en la industria de la alimentación como films y envases; también se emplea en sistemas de encapsulación debido a su biodegradabilidad [30,31]. En los últimos años, se han desarrollado rutas alternativas de síntesis de ácido succínico, 1,4-butanodiol y ácido adípico. Con ello, se han desarrollado polímeros de PBS y PBSA con determinado contenido renovable.

### Ácido poliglicólico (PGA).

El ácido poliglicólico (PGA) es un poliéster semicristalino con buenas propiedades mecánicas y de degradación, además de ser biocompatible.



**Figura I.2.9.** Representación esquemática de las vías de síntesis de ácido poliglicólico (PGA) a partir de ácido glicólico.

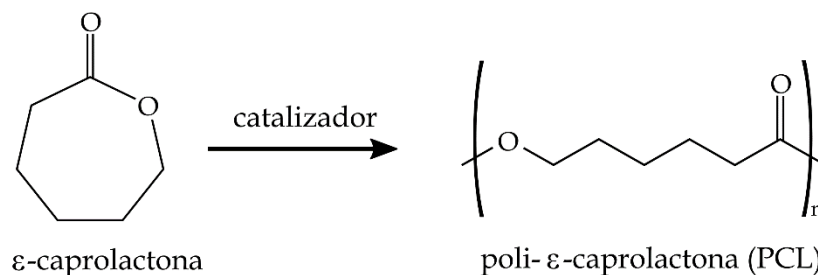
Como se puede observar en la **Figura I.2.9**, el PGA es un polímero de origen petroquímico derivado del ácido glicólico. Con relación al PLA, el PGA presenta una mayor resistencia mecánica, una mayor temperatura de distorsión térmica (HDT), y excepcionales propiedades de barrera contra gases debido a su mayor grado de cristalinidad. Además, el PGA tiene una tasa de degradación más rápida que el PLA y también es 100% compostable [32]. Se trata de un polímero que se utiliza en aplicaciones biomédicas como suturas y dispositivos de fijación ósea en forma de clavos, varillas, placas y tornillos. Además, el PGA se utiliza como vehículo para liberación controlada de fármacos. Ello se debe a

que es biocompatible, biodegradable y reabsorbible. Se degrada en el cuerpo a través de una reacción de hidrólisis en la que el ácido glicólico (GA) es el producto de degradación. El GA se descompone en el ciclo de los carbohidratos dentro del cuerpo y se excreta por la orina [33].

### Poli- $\epsilon$ -caprolactona.

La policaprolactona (PCL), un poliéster alifático biodegradable sintético lineal compuesto por unidades repetidas de hexanoato (**Figura I.2.10**). Su síntesis consiste en la polimerización por apertura de anillo (ROP) de  $\epsilon$ -caprolactona.

El proceso de polimerización por apertura de anillo incluye cuatro mecanismos generales de ROP aniónico, catiónico, activado por monómero y por inserción de coordinación. Cada uno de los métodos antes mencionados se ve afectado por el peso molecular y su distribución, la composición química del grupo final y la estructura del copolímero [34].



**Figura I.2.10.** Representación esquemática de la síntesis de poli- $\epsilon$ -caprolactona mediante polimerización por apertura de anillo (ROP).

Actualmente, se puede obtener de fuentes parcialmente renovables a partir de la condensación del ácido 6-hidroxihexanoico. Este método consiste en el desarrollo de poliésteres alifáticos a partir de ácidos hidroxicarboxílicos mediante la catalización por la enzima lipasa extraída biológicamente para, finalmente, desplazar el equilibrio hacia la formación de polímeros.

Sin embargo, la polimerización por ROP proporciona polímeros con menor índice de polidispersión (PI) y mayor peso molecular y, por lo tanto, se considera el método preferible para la síntesis de PCL [35].

Al igual que el PGA, es un polímero sintético bioabsorbible, biocompatible y químicamente inerte e hidrofóbico. Tiene capacidad para moldearse en diferentes formas, y posee una excelente estabilidad térmica. Entre los poliésteres, el PCL se degrada más lentamente debido a la presencia de grupos

de CH<sub>2</sub> como unidades repetitivas. Gracias a estas características es altamente empleado en aplicaciones biomédicas, tanto como sistema de administración prolongada de fármacos, como para reparaciones tisulares con o sin carga [36].

En general estos polímeros de origen petroquímico son muy utilizados por sus propiedades de biodegradabilidad. Para la mayoría de estos polímeros, ya se han descrito rutas biológicas de síntesis de los monómeros, situación que permitirá el desarrollo de estos polímeros a partir de fuentes renovables.

#### **I.2.4 Biopolímeros de origen renovable y biodegradables.**

Los biopolímeros de origen renovable y biodegradables, son aquellos que se obtienen total o parcialmente de fuentes naturales en las que el carbono deriva de un recurso renovable a través de procesos biológicos y, además, son capaces de descomponerse mediante bacterias, mohos, enzimas, etc.

Estos polímeros a su vez se pueden subdividir en tres grandes grupos:

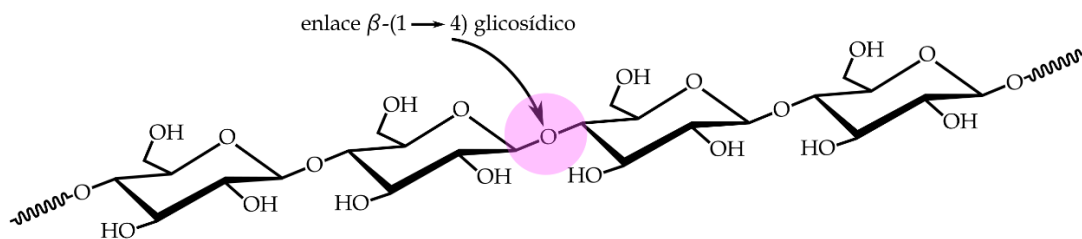
- Polisacáridos: almidón, celulosa, quitosano, quitina, etc.
- Proteínas: proteína de soja, gluten, caseína, ovoalbúmina, etc.
- Polímeros bacterianos: polihidroxicanoatos (PHAs).

##### **i. Polímeros derivados de polisacáridos.**

Los polisacáridos son biopolímeros compuestos por unidades repetitivas que están conectadas a través de enlaces glucosídicos y, generalmente, se obtienen a partir de plantas, animales y microbios [37], tales como el almidón, la celulosa, la pectina, los alginatos, el quitosano y el ácido hialurónico. Tienen la capacidad de almacenar moléculas, formar componentes estructurales, y actuar como materiales protectores. Suelen ser estables y, por lo general, no se desnaturalizan con el calor. La amplia diversidad de polisacáridos produce materiales con pesos moleculares bajos, intermedios y altos, con índices de polidispersión (PI) muy variables. Además de ser biocompatibles, muchos de ellos son de naturaleza hidrófila, tienen alta reactividad química, polifuncionalidad y son biodegradables [38]. Algunos de los más importantes se detallan a continuación.

## Celulosa.

La celulosa es un homopolímero sindiotáctico lineal compuesto por unidades de D-anhidroglucopiranosas, unidas por enlaces  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-glucosídicos. La unidad repetitiva de este polímero natural es un dímero de glucosa, conocida como celobiosa. Estas cadenas lineales de glucosa se agregan para formar microfibrillas fuertes. Debido a la gran cantidad de grupos hidroxilo en los anillos de glucosa a lo largo del esqueleto, existe una gran cantidad de enlaces de hidrógeno entre las cadenas de celulosa individuales (enlaces intramoleculares e intermoleculares) (**Figura I.2.11**). Esto da como resultado la cristalización de múltiples cadenas de celulosa en microfibrillas insolubles, dispersas en una red de regiones amorfas o, incluso de hemicelulosa y lignina. La celulosa posee alta resistencia, rigidez, durabilidad y biocompatibilidad. Además, la presencia de tres grupos hidroxilo en cada unidad monomérica y su alta reactividad le otorgan a propiedades tales como hidrofiliidad, quiralidad y biodegradabilidad [39].



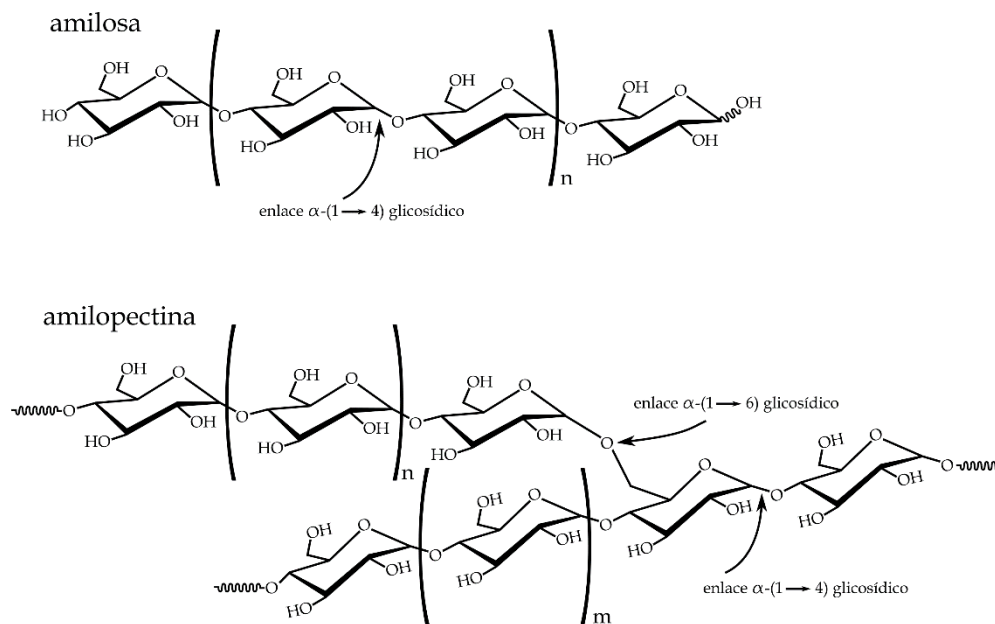
**Figura I.2.11.** Representación de la estructura de cadena de la celulosa, formada por enlaces  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) glicosídicos.

Los principales derivados de la celulosa utilizados industrialmente son el acetato de celulosa (CA), los ésteres de celulosa para moldeo, extrusión y películas, la celulosa regenerada para fibras y los éteres de celulosa, que se utilizan ampliamente en materiales de construcción, aditivo en sector alimentación, productos de cuidado personal, pinturas y aplicaciones farmacéuticas [39] [40].

La despolimerización catalítica de la celulosa hasta la obtención de la glucosa monomérica, representa un gran interés en la síntesis de otros biopolímeros [40].

## Almidón.

El almidón se compone principalmente de dos homopolímeros de D-glucosa, la amilosa, un  $\alpha$ -D(1,4')-glucano principalmente lineal, y amilopectina ramificada [41] (**Figura I.2.12**). El almidón que contiene un alto valor de amilosa podría facilitar el proceso de cristalización en comparación con el almidón con un alto contenido de amilopectina [42]. El grupo hidroxilo en la estructura del almidón exhibe la reacción de los procesos de oxidación y reducción, así como la formación de enlaces de hidrógeno, éteres y ésteres.



**Figura I.2.12.** Representación de la estructura química de cadenas lineales de amilosa y ramificadas de amilopectina con los enlaces característicos.

Las fuentes de almidón se derivan de las plantas como el maíz, las patatas, la mandioca y el trigo. En este contexto, dependiendo del origen y el peso molecular relativo de las moléculas que lo componen, varían sus propiedades finales.

El almidón puro muestra algunas desventajas debido a su alta solubilidad en agua, fragilidad, bajo punto de fusión, y propiedades mecánicas más bajas en comparación con los materiales derivados de polímeros sintéticos. Para mejorar las propiedades de los polímeros de almidón, se pueden realizar varias modificaciones físicas o químicas, como la plastificación, la mezcla, y la copolimerización por injerto [43].

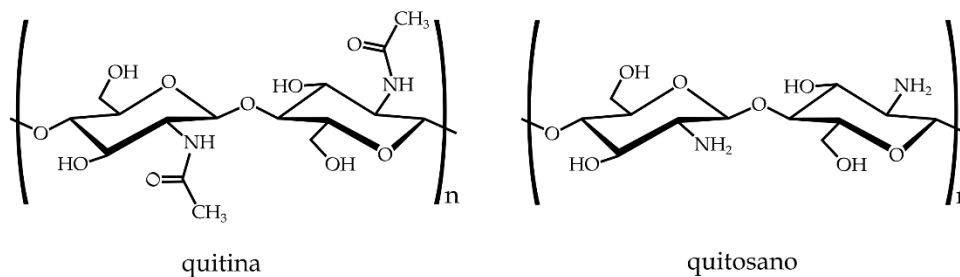
El almidón también puede emplearse para la síntesis de biopolímeros como el ácido poliláctico (PLA), ya que del almidón puede derivar en productos como el etanol, la acetona y algunos ácidos orgánicos, compuestos básicos en la síntesis de diversos polímeros.

El almidón suele utilizarse en mezclas con otros polímeros para mejorar sus propiedades. Uno de sus usos más frecuentes, gracias a su biodegradabilidad, es su uso en envases desechables.

### Quitosano.

El quitosano es un copolímero formado por unidades repetidas de unidades de 2-amino-2-desoxi-D-glucopiranososa y unidades residuales de 2-acetamido-2-desoxi-D-glucopiranososa.

El quitosano se obtiene de la hidrólisis alcalina (desacetilación) de la quitina, y también se encuentra de forma natural en algunos crustáceos, y en la pared celular de algunos hongos. Como muestra la **Figura I.2.13**, el monómero de quitosano presenta grupos funcionales de tipo amina primaria (NH), grupos hidroxilo (OH) primario y secundario, por lo que puede modificarse químicamente sin alterar su grado de polimerización [44].



**Figura I.2.13.** Representación de la estructura química del quitosano y uno de sus derivados, la quitina.

El quitosano encuentra aplicaciones importantes en campos biomédicos, además de muchos otros debido a su carácter catiónico único. Además, el quitosano es un biopolímero biodegradable, no tóxico y antimicrobiano; estas características son ideales para apósitos para heridas ya que el quitosano estimula el cierre, la neovascularización y la regeneración permanente de la dermis en las heridas.

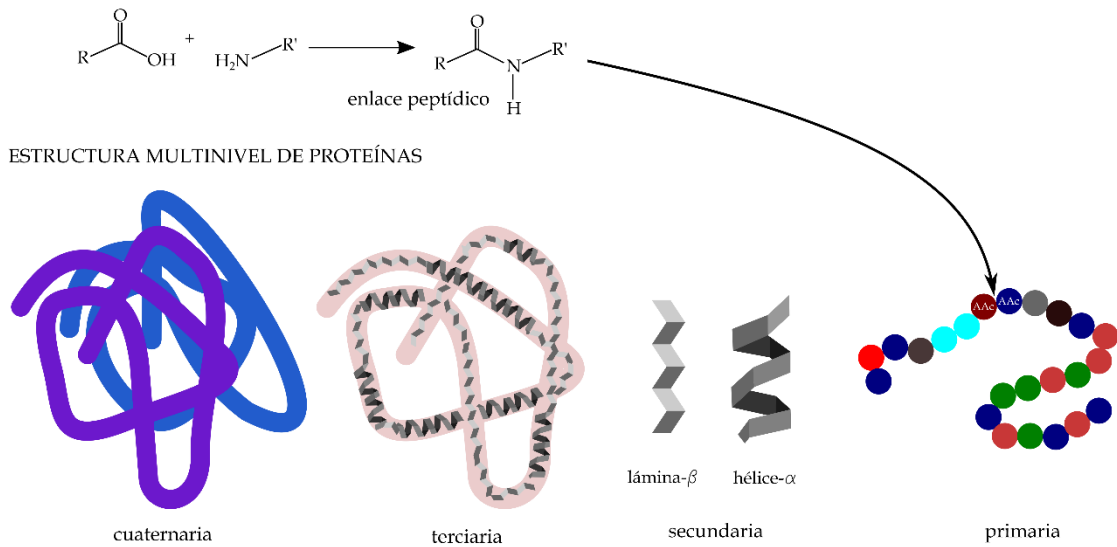
Además, el quitosano se puede usar como un vehículo de administración prolongada de fármacos, ya que se puede modificar químicamente para controlar la interacción con otros polímeros, gracias a su biodegradabilidad [45].

**ii. Polímeros derivados de proteínas.**

Respecto a los biopolímeros con estructuras de proteínas, estos son una de las tres categorías principales de biopolímeros renovables y biodegradables. Derivan de recursos vegetales o animales como por ejemplo la caseína, la ovoalbúmina, o la proteína de soja y el gluten. Los polímeros a base de proteínas suelen tener una procesabilidad deficiente, y exhibir una alta sensibilidad a la humedad. A continuación, se describen algunos de los más importantes:

**Proteína de soja.**

Las proteínas de soja se extraen de las semillas de soja. Estas contienen aproximadamente el 38% de proteínas, 30% de carbohidratos, 14% de humedad y minerales, y un 18% de lípidos. La conglicinina 7S y la glicinina 11S son los componentes principales de la proteína de soja [46].



**Figura I.2.14.** Representación esquemática de la estructura multinivel de las proteínas.

Las proteínas presentan una estructura en cuatro niveles, desde la formación de uniones entre aminoácidos, dando lugar a los péptidos y polipéptidos (primaria). Escas cadenas de polipéptidos se pliegan (lámina β) o estructuran en forma de hélice (hélice α), dando lugar a la estructura secundaria. Las hélices/láminas se estructuran en macromoléculas (estructura terciaria) y,



finalmente, diversas macromoléculas se entrelazan formando un ovillo (estructura cuaternaria). En la **Figura I.2.14** se muestran, esquemáticamente, la estructura multinivel de las proteínas, así como la formación de un enlace peptídico entre dos aminoácidos (AAc).

Algunas desventajas de la proteína de soja para su uso como biopolímero es que su temperatura de procesamiento es muy próxima a su temperatura de descomposición, lo que hace difícil su procesamiento. Por otro lado, los polímeros de proteína de soja son, generalmente, frágiles y rígidos. Además, presentan alta hidrofiliidad debido a los grupos polares, lo que provoca crecimiento microbiano y, consecuentemente, un deterioro de las propiedades mecánicas. Por lo tanto, las modificaciones físicas, químicas o enzimáticas, incluido el calentamiento, el ajuste del pH, la mezcla, la hidrólisis, la reticulación, el injerto, etc., generalmente se llevan a cabo para obtener materiales a base de proteína de soja de alto rendimiento [47]. También se suele utilizar la proteína de soja como nanoaditivos en muchas formulaciones de biopolímeros.

Las aplicaciones más habituales para los biopolímeros de proteína de soja son la liberación prolongada de fármacos debido a su biodegradabilidad. Además, se emplean ampliamente en el sector de envase/embalaje, formulación de adhesivos, espumas y fibras, al combinarse con otros polímeros o funcionalizando la propia proteína de soja.

### **Gluten.**

El gluten se puede obtener de diferentes cereales, siendo el más común el trigo. El gluten de trigo seco contiene hasta un 8% de humedad, cantidades variables de almidón, lípidos y fibra, y un 80-85% de proteínas, que se pueden dividir en gluteninas y gliadinas [48]. Las gliadinas, insolubles en agua y solubles en etanol, son principalmente polipéptidos de cadena sencilla monoméricos, y las gluteninas, insolubles en agua y etanol, son cadenas poliméricas unidas por disulfuro [49].

El gluten es excelente para formar films con excepcional comportamiento barrera frente al O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en condiciones secas. Además, es relativamente fácil de procesar en forma de película o film, y tiene una tasa rápida de biodegradación [50].

Las aplicaciones del gluten pueden ser alimentarias y no alimentarias, como films comestibles, adhesivos, aglutinantes, materiales biomédicos, polímeros biodegradables y materiales compuestos. Sin embargo, presenta algunos inconvenientes como la fragilidad, y la tendencia a absorber agua

después del procesado. Hay diferentes formas de mejorar las propiedades de los biopolímeros basados en el gluten, como la incorporación de plastificantes, mezclado físico con otros polímeros, o introducción de aditivos que posean grupos reactivos como  $-NH_2$ ,  $-COOH$ ,  $-OH$  y  $-SH$  para formar enlaces covalentes y estabilizar la proteína [51].

### iii. Polímeros derivados de poliésteres bacterianos. Polihidroxialcanoatos.

Finalmente, los biopolímeros que se obtienen a partir de microorganismos, son otra alternativa a los polímeros de origen fósil y, además, son biodegradables. Algunos microbios, en condiciones de estrés, producen sustancias que se acumulan en las células, en concreto en el citoplasma como cuerpo de inclusión. Estos compuestos son insolubles en agua y pueden ser extraídas mediante procesos relativamente sencillos. Algunos ejemplos de polímeros que se obtienen mediante fermentación bacteriana son los polihidroxialcanoatos (PHAs) como el polihidroxibutirato (PHB), o el polihidroxibutirato-co-valerato (PHBV). En la **Figura I.2.15** se muestran las estructuras químicas de algunos poliésteres bacterianos, así como la estructura química genérica de los polihidroxialcanoatos (PHAs).

#### **Poli(3-hidroxibutirato) (PHB).**

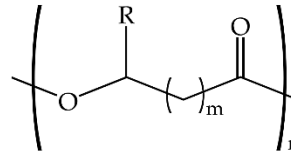
El poli(3-hidroxibutirato) o polihidroxibutirato (PHB), es un biopolímero que se obtiene a partir de fermentación bacteriana. Químicamente es un homopolímero de 3-hidroxibutirato, derivado de la esterificación del ácido 3-hidroxibutírico.

Existen diferentes rutas para la obtención del PHB dependiendo de la naturaleza de las bacterias. Por ejemplo, se puede obtener a través de un proceso fotoautótrofo, característico de *Chlorella sp.*, y *Calothrix sp.*, bacterias púrpuras y verdes sin azufre que usan la luz como fuente de energía para la fotosíntesis. También es posible obtener PHB con microorganismos heterótrofos, como *Synechocystis sp.*, *Spirulina sp.* y arqueas halófilas que utilizan materia orgánica de desecho para la síntesis de PHB. Los microorganismos quimioheterótrofos usan energía química y materia orgánica para sintetizar PHB. Finalmente, también se han descrito procesos de obtención de PHB con sistemas de microalgas o cianobacterias fotoautotróficas [52].

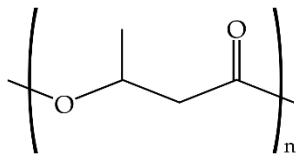
Cuando las células se someten a estrés por nutrientes mediante el uso de un exceso de carbono con un nutriente restringido, se produce la síntesis de PHB en las células. La mayoría de las fuentes de carbono utilizadas en la producción de PHB convencional se componen de carbohidratos, como sacarosa, maltosa,

glucosa, almidón y ácidos grasos junto con sus derivados, metanol y alcanos. La producción de PHB depende químicamente del fosfato, el hierro, el magnesio y el oxígeno. Otros parámetros de fermentación como el pH, la temperatura son factores físicos que afectan la producción de PHB.

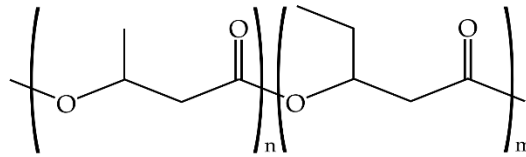
estructura genérica de monómero  
de poliéster bacteriano  
polihidroxicanoato - PHA



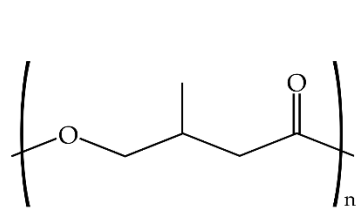
m	R	monómero	abreviatura
1	-H	ácido 3-hidroxipropiónico	3HP
1	-CH <sub>3</sub>	ácido 3-hidroxibutírico	3HB
1	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	ácido 3-hidroxivalérico	3HV
1	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	ácido 3-hidroxihexanoico	3HHx
1	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	ácido 3-hidroxioctanoico	3HO
2	-H	ácido 4-hidroxibutírico	4HB
2	-CH <sub>3</sub>	ácido 4-hidroxivalérico	4HV



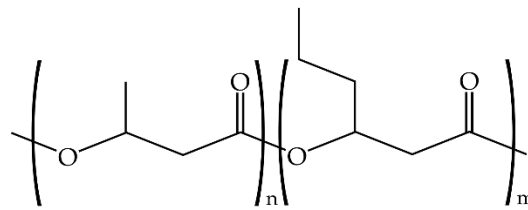
poli(3-hidroxibutirato)-P3HB



poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato)-PHBV



poli(4-hidroxibutirato)-P4HB



poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxihexanoato)-PHBH

**Figura I.2.15.** Representación de la estructura genérica del monómero de un polihidroxicanoato y diversas estructuras de PHAs comerciales.

El PHB es un termoplástico biodegradable, con características de alta temperatura de fusión, alto grado de cristalinidad, y baja permeabilidad al O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>, lo que permite que uno de sus usos sea el sector envase/embalaje.

Su peso molecular depende de la capacidad de los microbios para acumular el polímero producido, las condiciones de crecimiento, y el método de extracción. Sus propiedades mecánicas son comparables con las del polipropileno (PP) [53]. El monómero de PHB es una molécula quiral que es insoluble en agua, y exhibe un alto grado de polimerización. Los monómeros de PHB se pueden usar para la síntesis de compuestos farmacéuticos quirales complejos, y también tienen el potencial de usarse como precursores quirales [54]. Se trata de un biopolímero biocompatible que experimenta un proceso de degradación lento; por lo tanto, puede utilizarse como vehículo para liberación controlada de fármacos.

El homopolímero de PHB es de naturaleza rígida y quebradiza. La tasa de degradación de PHB a la temperatura de procesamiento es alta, por lo que la mezcla de PHB con otros polímeros o con plastificantes ofrece oportunidades para reducir la fragilidad, y mejorar la procesabilidad al reducir la ventana de temperaturas de procesamiento [55].

### **Poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) (PHBV).**

El PHBV pertenece a la familia de los polihidroxi-alcanoatos (PHA). Al igual que el PHB, es un biopoliéster que se obtiene mediante un proceso de síntesis por fermentación bacteriana. Este poliéster termoplástico consiste principalmente en unidades de 3-hidroxi-butirato (3HB), copolimerizadas con unidades de 3-hidroxi-valerato (3HV), que se distribuyen aleatoriamente a lo largo de la cadena del polímero. Las propiedades físicas de PHBV varían con el aumento del contenido de HV, que puede controlarse mediante la fuente de carbono suministrada durante la biosíntesis.

En comparación con el PHB, el PHBV es más prometedor para aplicaciones industriales, y biomédicas, debido a que es menos cristalino, más flexible, y exhibe una buena procesabilidad. El PHBV también tiene mayor elongación a la rotura y mayor resistencia a la tracción. Presenta excelentes propiedades de barrera al O<sub>2</sub>, es inerte desde el punto de vista químico y presenta alta viscosidad en estado líquido. Estos factores lo hacen especialmente interesante en los procesos de extrusión. Dependiendo de la cantidad de 3HV en la cadena del polímero, se puede obtener una caída significativa en el punto de fusión, aumentando la diferencia entre el punto de fusión, y el inicio de la descomposición térmica, ampliando así la ventana de procesamiento. Además, las propiedades físicas y mecánicas del PHBV dependen en gran medida del contenido de 3HV en el copolímero. Así, por ejemplo, las tasas de degradación de PHBV aumentan con el incremento de la fracción de 3HV, porque la cristalinidad de este biopolímero disminuye con el aumento del contenido de 3HV [56,57].

Sin embargo, la mayoría de las bacterias y arqueas que sintetizan PHB, son incapaces de producir PHBV de forma natural. Para ello requieren suplementos de precursores de 3HV [58]. Las excelentes propiedades del PHBV, como su capacidad de absorción, origen biológico, baja citotoxicidad, piezoelectricidad y termoplaticidad, lo hacen muy prometedor para aplicaciones de biomateriales, como la fabricación de “*stents*” cardiovasculares, sistemas de liberación y transporte de fármacos, entre otros.

Pero también en otros sectores industriales, las aplicaciones del PHBV van desde objetos de un solo uso como bolsas, envases, embalajes, cosméticos, productos de higiene, hasta productos que requieren una alta resistencia mecánica, como como cascos para ciclistas, tableros de cableado impreso (para electrónica), y paneles de automóviles [59].

## I.3 TECNOLOGÍA DE TERMOPLÁSTICOS REFORZADOS CON FIBRA.

### I.3.1 Materiales compuestos con matriz termoplástica.

Cuando se habla de materiales compuestos de matriz polimérica, generalmente se piensa en materiales con fibras sintéticas como refuerzo. Las más utilizadas de forma tradicional, por sus altas prestaciones, son las fibras de carbono, aramida y vidrio. Sin embargo, el uso de fibras naturales como sustituto está recibiendo gran atención debido a su coste, y buenas propiedades, comparables con las fibras sintéticas en algunas de sus aplicaciones.

Los denominados "*Wood Plastic Composites*" (WPC) o "*Natural Fiber Reinforced Plastics*" (NFRP) son materiales compuestos de matriz polimérica, generalmente termoplásticos, con cargas y/o refuerzos de fibras naturales. La demanda de este tipo de producto está creciendo gracias a sus múltiples aplicaciones, sus ventajas como materiales más ligeros y, además, contribuyen a la reducción de huella de carbono. Actualmente ya se están empleando con éxito en sectores como la construcción, interiorismo, automoción, juguete, etc. Puesto que principalmente están formados con matrices termoplásticas, pueden procesarse con el mismo equipamiento utilizado en el procesado de plásticos: inyección, extrusión, laminado, etc., ya que este tipo de fibras naturales no desgasta los equipos de procesado por su bajo rozamiento o fricción. Se trata de productos con un coste muy favorable, al ser principalmente subproductos agrícolas, por lo que se abarata el producto final. Su misma naturaleza lignocelulósica no aporta peso al producto, por lo que mantiene la característica de ligereza intrínseca de los materiales de naturaleza polimérica. Estas fibras o refuerzos naturales son sostenibles, y le confieren al material compuesto un carácter ecoeficiente [18,60,61].

Los WPC se definen como materiales multifásicos formados por dos o más componentes que poseen propiedades especiales. El refuerzo y la matriz son dos componentes principales de cualquier material compuesto. Por un lado, el refuerzo es el componente principal, y es el componente que soporta la mayor parte del esfuerzo aplicado; por otro lado, la matriz es el componente del compuesto que envuelve el refuerzo. El refuerzo puede ser de diferentes naturalezas; algunas de las más comunes son las fibras, ya sean de vidrio, de carbono, fibras naturales o sintéticas. Las matrices también pueden ser de diferentes naturalezas, como termoplásticos de origen petroquímico u otros

biopolímeros [62]. Dada la naturaleza hidrofóbica de las matrices de tipo polimérico, y la naturaleza fuertemente hidrofílica de las fibras lignocelulósicas, se requiere, en la mayoría de ocasiones del empleo de agentes de acoplamiento y/o compatibilizantes para mejorar la interacción entre polímero y refuerzo [63].

### **I.3.2 Procesado de compuestos con matriz termoplástica.**

La técnica de procesado de los WPC o NFRP depende, en gran medida, de la matriz empleada, aunque también del tamaño de la fibra empleada. El moldeo por inyección es preferible para compuestos termoplásticos de fibra corta (aproximadamente 3 mm de largo), extrusión y moldeo por compresión para fibras largas (3–25 mm), y termoformado, pultrusión, termoestampado, bobinado de filamentos para fibras continuas. Estas situaciones, junto con la geometría de la pieza, la facilidad de fabricación, y el rendimiento serán lo que definan el mejor método para la producción del WPC o NFRP [64].

Algunos de los métodos de fabricación para la producción de WPC o NFRP pueden ser los siguientes.

#### **i. Moldeo por inyección.**

El proceso de moldeo por inyección es adecuado para formas complejas y detalles minuciosos. Los componentes producidos tienen una excelente calidad superficial y precisión dimensional. La configuración correcta de los parámetros es importante para productos de calidad, y los parámetros clave son el tiempo de llenado, la temperatura del molde, la presión y la temperatura de fusión. Las ventajas del moldeo por inyección son los ciclos cortos, poco desperdicio y una mayor producción. El proceso consiste en calentar en una tolva el polímero junto con la fibra y mediante un tornillo extrusor se inyecta a presión en un molde.

#### **ii. Extrusión.**

La extrusión es una técnica de fabricación en continuo y se usa comúnmente para fabricar compuestos con polímeros termoplásticos. En el proceso, la grana de polímero se introduce en el cilindro calefactado de una extrusora, donde se realiza la mezcla con la fibra. El material fundido fluye dentro del cilindro de la extrusora, y es expulsado a través de un orificio calentado. La extrusión es un proceso de fabricación continuo. Los parámetros cruciales son la presión, la temperatura, y la velocidad de extrusión.

### iii. Termoconformado.

Las fibras como el sisal, la fibra de coco, el yute y la fibra de ramio se pueden procesar mediante termoconformado. Esta técnica de procesamiento se utiliza en la fabricación de láminas y películas termoplásticas. Las ventajas del termoconformado son la configuración flexible de las herramientas, la flexibilidad en términos de adaptación a las necesidades, la rentabilidad, y el ahorro de peso. Las desventajas incluyen tiempos de ciclo más altos, y la incapacidad de realizar cambios una vez se ha obtenido la pieza. El proceso consiste en calentar la lámina y formar la lámina sobre un molde macho o en un molde hembra. Previamente se ha tenido que mezclar el termoplástico con la fibra, bajo otras técnicas completaría como la extrusión, mediante un proceso denominado “*compounding*” [65].

### iv. Moldeo por compresión.

Es una operación de moldeo cerrado a alta presión. El refuerzo y la matriz se introducen en un molde. El equipo de moldeo por compresión consta de dos partes, la placa inferior, que es estacionaria, y la parte superior, que es móvil. Se aplica el calor y la presión necesarios según la geometría, forma, y el tamaño de la pieza. El refuerzo y la matriz se mezclan en estado fundido con la aplicación de calor y presión. El proceso de enfriamiento se lleva a cabo a temperatura ambiente y la pieza compuesta se retira del molde. El moldeo por compresión se utiliza para producir paneles y estructuras para sector del automóvil delgadas, ligeras y resistentes. El proceso de moldeo por compresión ofrece una alta velocidad de procesamiento y una baja abrasión de fibras, tiempos de ciclo cortos, y cantidades bajas de desechos [64].

## I.3.3 Matrices termoplásticas para compuestos reforzados.

El potencial de uso de los WPC o NFRP de origen vegetal está determinado por una combinación sinérgica de factores derivados de las propiedades de la fibra de refuerzo (longitud, contenido, tratamiento, dispersión), de la matriz polimérica, y de la interacción entre ambos componentes.

Las fibras naturales tienen varias ventajas: baja densidad, biodegradabilidad, abundante disponibilidad, buenas propiedades de amortiguación, etc. que las convierten en un refuerzo interesante para materiales compuestos. Las fibras naturales son, generalmente, lignocelulósicas, y consisten



en microfibrillas de celulosa envueltas en una matriz amorfa de lignina y hemicelulosa. Se requiere un alto contenido de celulosa y microfibrillas de bajo ángulo para proporcionar funciones de refuerzo en materiales compuestos de matriz polimérica. A pesar del gran potencial de las fibras naturales, varias características intrínsecas de estas, se consideran como barreras técnicas para la producción de compuestos de alto rendimiento y sus aplicaciones. Estos desafíos incluyen las características heterogéneas de la fibra natural (es decir, la variación en la estructura, composición y geometría de la pared celular), lo que lleva a una amplia variación en la calidad de la fibra, propiedades mecánicas relativamente más bajas, alta absorción de agua, baja estabilidad térmica, y la difícil procesabilidad [21].

Además de los problemas que pueden presentar las fibras naturales empleadas para el desarrollo de los WPC o NFRP, estos presentan algunas limitaciones ligadas a la baja interacción entre la fibra y la matriz. La incompatibilidad entre el material hidrofílico (fibra natural), y el material hidrofóbico (matriz polimérica), repercute en una baja adhesión en la interfase polímero-fibra, situación que contribuye a la reducción de las propiedades mecánicas de los compuestos, debido a una baja cohesión en el material resultante [66].

A pesar de las desventajas que presentan estos materiales, se están desarrollando diferentes combinaciones de fibra y matriz, además de otros productos como compatibilizantes. A continuación, se describen algunos ejemplos de matrices termoplásticas utilizadas de forma óptima en la obtención de materiales compuestos con fibras naturales.

#### **i. Compuestos con matriz de polipropileno (PP).**

Este polímero posee estabilidad dimensional moderada, alta temperatura de deformación térmica (HDT) y buena resistencia química. La reciclabilidad de estos materiales es una ventaja que permitirá reducir los residuos.

Se han obtenido compuestos de polipropileno reforzados con fibra de ramio. La temperatura de degradación térmica de los compuestos PP y ramio disminuye debido a la presencia de un mayor contenido de fibra en el material compuesto. La resistencia a la tracción de los compuestos es baja debido a la pobre interacción en la interfase PP-fibra de ramio. También se han obtenido compuestos con fibras de lino embebidas en matriz de PP. En estos compuestos se ha observado que el PP reforzado con fibras de lino tiene la máxima resistencia a la tracción y a la flexión, con un 50% en peso de fibras de lino. En compuestos de PP y cáñamo y yute se ha observado que al tratar la fibra químicamente

mejoran sustancialmente las propiedades mecánicas, comparadas con los compuestos con fibras sin tratar [67].

**ii. Compuestos con matrices de polietileno (PE).**

El polietileno de baja (LDPE), y de alta densidad (HDPE) se emplean ampliamente en compuestos con fibras naturales. La fibra de sisal ha demostrado excelentes propiedades de refuerzo en matrices de polietileno de alta densidad (HDPE), y polietileno de baja densidad (LDPE). La fibra de madera en forma de harina o polvo micronizado, también se ha empleado en WPC con matriz de HDPE, y se ha observado que, al aumentar el tamaño de las partículas, mejoran las propiedades de flexión y tracción de los compuestos obtenidos [68].

**iii. Compuestos con matrices de policloruro de vinilo (PVC).**

El PVC es una matriz muy utilizada para la fabricación de WPC con diferentes fibras refuerzo como el yute o el kenaf. En estos compuestos se ha podido observar que la rigidez y la tenacidad de la matriz aumenta con el uso de estas fibras. Los materiales reforzados con partículas de banana y matriz de PVC también mostraron mejores propiedades mecánicas, mayor ligereza, y mayor estabilidad térmica [64].

### **I.3.4 Aplicaciones de compuestos con matriz termoplástica.**

Los WPC tienen múltiples aplicaciones debido a la gran variedad de compuestos que se pueden obtener al combinar las diferentes matrices poliméricas, con las diferentes fibras, además, de las características mecánicas de cada uno de ellos, y las características específicas que puedan tener, como aislamiento térmico, eléctrico, acústico, biocompatibilidad, no toxicidad, etc. Es importante destacar que estos materiales, en la mayoría de los casos, son más respetuosos con el medio ambiente que aquellos a los que sustituyen, ya que emplean materias primas total o parcialmente de origen renovable, que en ocasiones son reciclables, biodegradables (si la matriz es biodegradable, se consiguen WPC completamente biodegradables) y que, además, según su uso, pueden ayudar que en su aplicación final se disminuya el consumo de energía. Algunos sectores en los que se pueden encontrar NFRP se describen a continuación.

**i. Sector construcción.**

El uso de WPC en el sector de la construcción se está incrementado continuamente. Pueden emplearse como compuestos estructurales o no estructurales. Los compuestos estructurales se utilizan para fabricar techos, marcos de puertas, etc. Presentan una elevada relación resistencia-peso, y una baja densidad. Los WPC con fibras de sisal presentan una alta resistencia a la compresión y a la tracción, contribuyendo a mejorar las propiedades estructurales en comparación con otros materiales estructurales a los que sustituyen. Los WPC y NFRP comparados con las maderas, por ejemplo, requieren de menor mantenimiento, y tiene mayor resistencia. Las fibras de bambú se emplean ampliamente en este sector, por ejemplo, para paneles con buena resistencia a la humedad. Se emplean matrices de poliéster con fibras de yute o sisal para falsos techos, o lino, cáscara y bagazo para suelos, paneles aislantes, puertas, etc.

**ii. Sector eléctrico/electrónico.**

En el sector de la electrónica también se están empleando WPC o NFRP, sobre todo para reemplazar las carcasas de los ordenadores y los teléfonos móviles, bastidores para servidores, etc. Es importante que estos materiales tengan una baja conductividad eléctrica. Algunas de las combinaciones que se han empleado son PLA con fibra kenaf, o fibras de plátano con matriz de poliéster [69,70].

**iii. Sector automoción.**

El sector de la automoción, es uno de los sectores en los que más se utilizan los WPC o NFRP. Este factor está muy relacionado a la posibilidad de disminuir el peso de los componentes, ya que es primordial para que el coche, camión, tren, aeronave, etc. sea más eficiente. Suele emplearse PP como matriz, ya que es uno de los polímeros más ligeros. El PP reforzado con fibras de kenaf o lino, se emplea en la fabricación de paneles interiores, bandejas, etc. Los compuestos de fibra de sisal-lino con matriz de poliuretano también se emplean ampliamente en la fabricación de paneles interiores para puertas, componentes del salpicadero, bandejas para los maleteros, carcasas de los asientos, etc. En muchos casos estos productos, además de tener buenas propiedades mecánicas y al impacto para su aplicación final, también son aislantes acústicos [71].

**iv. Sector energético.**

Para la producción de los álabes de las turbinas, también se pueden utilizar WPC o NFRP. como compuestos formados por una matriz de poliéster y lino. También se puede utilizar la fibra de coco, ya que tiene una buena capacidad de ser utilizadas para los ejes y otros componentes de los sistemas de generación de energía.

**v. Sector ocio y deporte.**

Los diferentes deportes requieren que se empleen materiales con altas características técnicas, sin embargo, para garantizar y promover la seguridad y la sostenibilidad de la industria del deporte, siempre se necesitan innovaciones tecnológicas en los procesos de fabricación y materiales para lograr rentabilidad, eficiencia, durabilidad, reutilización y reciclabilidad de los productos utilizados. El uso de los NFRP hace que esto sea posible. Cada producto requiere de unas características mecánicas diferentes por lo que se pueden emplear múltiples combinaciones de matriz y fibra según el uso final del producto: raquetas, esquís, tablas de surf, cañas de pescar, bicicletas, palos de golf, cascos, palos de hockey, etc [72].

**vi. Sector médico.**

Los NFRP también son utilizados en diferentes aplicaciones médicas en la actualidad, en aplicaciones ortopédicas, como el reemplazo de la articulación de la cadera, placas de fijación ósea, injertos óseos, etc. Aunque también se utilizan para mejorar la calidad de vida de los pacientes, como injertos vasculares, marcapasos, biosensores, válvulas cardíacas, corazones artificiales, tejidos, etc. Se han utilizado fibras de colágeno en una matriz de PBH para la reparación de tendones o seda en matrices de PCL, entre otros muchos ejemplos [73].

### I.3.5 Aprovechamiento de residuos fibrosos.

Al igual que hay una creciente preocupación por el incremento del uso de los plásticos, y sus nocivos efectos en el medio ambiente, tanto en los procesos pre-productivos, en la fabricación, en uso y sus desechos, también hay otros procesos que implican otras materias, que pueden afectar negativamente al medio ambiente. Debido a la industrialización y a la globalización, los desechos se están convirtiendo en un gran problema medioambiental. Es por ello que el aprovechamiento de estos residuos, procedentes de sectores como el textil, el sector alimentario o el agroforestal, cada vez es más importante en otros sectores en los que puede ser un valor añadido para los productos, como por ejemplo en materiales compuestos, ya que pueden conferir diferentes propiedades a los polímeros, que pueden ser muy útiles para su aplicación final y, además, son más sostenibles y ecoeficientes.

A medida que ha crecido la demanda de tejidos, los aspectos relacionados con el impacto ambiental de la producción de fibra, y las operaciones de eliminación posteriores también se han vuelto cada vez más presentes. Numerosos estudios recientes muestran el peligro de la industria textil para el microsistema de agua dulce y atmósfera, debido al uso de cantidades significativas de productos químicos tóxicos y nocivos durante el proceso de fabricación y la liberación de contaminantes durante el ciclo de vida de un producto textil.

Una de las posibles aplicaciones de las fibras recicladas es inherente al mundo de los materiales compuestos. En este campo, tanto las fibras sintéticas como las naturales, se han incorporado de manera útil a diversas matrices poliméricas para mejorar las características de los productos finales, en términos de características funcionales, y estructurales.

Es posible la reutilización de residuos textiles industriales, o la recuperación de los tejidos usados, para ser aplicadas como rellenos o refuerzos, en compuestos con matrices poliméricas. De esta forma, se ha satisfecho simultáneamente la sostenibilidad del proceso de fabricación textil, y la obtención de compuestos de alto valor añadido, adaptables a los diferentes requerimientos [74].

Los residuos textiles pueden contener diferentes tipos de fibras: fibras sintéticas y fibras naturales. Los tejidos a partir de fibras sintéticas pueden ser reciclados, para su reprocesado; sin embargo, los tejidos de fibras naturales no pueden ser reciclados debido a su naturaleza, por lo que se trituran. [74]

Los residuos textiles no se componen solamente de las fibras sino también hay que tener en cuenta que estas, suelen pasar por diferentes procesos para proporcionarles las características deseadas. Uno de los procesos más comunes es la tintura. Se ha demostrado que este proceso puede modificar las propiedades de las fibras vírgenes. En el caso del algodón, se ha podido estudiar que las flocas de algodón teñidas, al incorporarlas en matrices de polipropileno, presenta mejor resistencia a la tracción que al incorporar algodón virgen. Esto puede deberse a que los colorantes podrían aumentar la hidrofobicidad de las fibras de algodón y, por tanto, mejorase la afinidad con el PP, proporcionando un efecto de compatibilización [75].

Los desechos de fibra de cáñamo procedentes de la industria textil se han empleado como refuerzos en matrices termoplásticas. La resistencia a la tracción ha sido inferior en aquellos compuestos con fibras de cáñamo procedente de residuos textiles que en los compuestos reforzados con fibra de cáñamo virgen. Sin embargo, la resistencia a la flexión que aportan los residuos de fibra de cáñamo es superior a la que aporta la fibra de cáñamo virgen [76].

También se han empleado otras fibras procedentes de residuos textiles, como el lino y el yute, como material de refuerzo en compuestos. El lino es una fibra más fuerte, que al introducirla entre un 15% y un 20% en una matriz de polietileno de alta densidad (HDPE), proporciona una notable mejora en las propiedades mecánicas. En el caso del yute se han estudiado compuestos con matriz de HDPE y refuerzo en forma de tejido, tanto virgen como procedente de residuos textiles. El yute virgen proporciona a los compuestos mejores propiedades de impacto y flexión que el yute procedente de residuos textiles, si bien el empleo de refuerzos procedentes de residuos aporta mayor sostenibilidad.

Existe una gran cantidad de residuos generados durante el proceso de cultivo, extracción, procesado e industrialización de las fibras de sisal. El aprovechamiento del sisal es muy bajo ya que, de todo el proceso de desfibrado del sisal, solo el 4% de la hoja se destina a fibra, el 16% a residuos sólidos y el 80% a residuos líquidos. Se han empleado los residuos sólidos en forma de polvo o harina junto con una matriz de poliestireno (PS) para estudiar las propiedades mecánicas del compuesto. El contenido en fibra es la variable con mayor influencia en el comportamiento mecánico del material compuesto. Cuanto menor es el contenido de fibra de sisal, mayor es la resistencia a la tracción, la elongación a la rotura, la tenacidad y la energía de rotura de los materiales compuestos con PS.

El sector de la alimentación es también uno de los grandes productores de residuos, por lo que es primordial que los avances tecnológicos se apliquen en

sectores como este para valorizar sus desechos. Los desechos pueden ser muy variados y, en muchos casos, pueden emplearse también como refuerzo en materiales compuestos, como es el caso de las cáscaras de huevo (fuente natural del carbonato cálcico  $\text{CaCO}_3$ ). Los residuos o desechos de origen fibroso son ampliamente utilizados como refuerzo en materiales compuestos.

Los desechos de fibra de banana son un buen material de refuerzo. Estos están formados por fruta podrida, cáscaras, racimos de fruta vacíos, hojas, pseudotallo y rizomas. Una vez pretratados y preparados adecuadamente, los racimos de frutas, los pseudotallos y las cáscaras son muy buenas fuentes de fibras para la fabricación de compuestos reforzados y otras aplicaciones. El proceso de extracción de la fibra del tejido leñoso se denomina enriado. El enriamiento puede ser biológico, químico, físico y mecánico.

Dependiendo del polímero utilizado en la matriz, las propiedades del compuesto pueden variar. Los materiales compuestos de poliéster insaturado (UP), suelen tener una mayor resistencia a la tracción en comparación con los compuestos en base resina epoxi (EP). La resistencia a la flexión de los materiales compuestos de UP también es notablemente superior que la de otros compuestos. Se ha observado que la mayoría absorben agua cuando se sumergen, excepto los compuestos con matrices de epoxi (EP) y polietileno (PE) [77].

Uno de los principales residuos de la agricultura, la agrosilvicultura y otras industrias relacionadas con los alimentos son los materiales lignocelulósicos que ofrecen un alto potencial como materiales de refuerzo, ya que están fácilmente disponibles, y se caracterizan por tener un peso bajo, ser totalmente de origen biológico, y biodegradables (desintegrables en suelo en condiciones de compostage). Estos residuos ofrecen baja abrasión y, en la mayoría de los casos, representan una solución rentable frente a otras fibras de refuerzo convencionales.

Los residuos agrícolas son excelentes y versátiles; su disponibilidad es abundante, y tienen buena capacidad de renovación. Son ecológicos, fáciles de procesar y presentan un nivel bajo de emisión de  $\text{CO}_2$ .

La resistencia a la tracción de los compuestos de fibra de coco y PP oscila entre 21 y 27 MPa, y los compuestos presentan una resistencia a la tracción relativamente menor en comparación con los compuestos de PP con otras fibras, como sisal, yute, etc. Las propiedades de flexión de los compuestos de PP de fibra de coco son intermedias, mientras que las propiedades de impacto son relativamente más bajas en comparación con las propiedades respectivas de otros compuestos de fibra. Además, se ha observado que el aumento del contenido de fibra disminuye la estabilidad térmica de los compuestos de coco y polímero, lo

que se debe a la menor temperatura de degradación de las fibras de coco en comparación con el polímero, ya que las hemicelulosas empiezan a degradarse por encima de 220 °C [77].

El arroz es la principal fuente de alimentación diaria, y se ha convertido en el segundo sector de cultivo de cereales más importante del mundo. La cáscara de arroz es también uno de los residuos del sector agrario más empleado en el desarrollo de materiales compuestos. Los residuos de plantas de arroz se han empleado como refuerzo para compuestos de espuma de PU. Estos compuestos también aportan excelente capacidad de aislamiento acústico, encontrando interesantes aplicaciones en el sector automoción [78].

El sector forestal es, también, una fuente de residuos de tipo fibrosos como las maderas. Los residuos de las maderas pueden aprovecharse como refuerzo en materiales compuestos (WPC). Evidentemente, las características mecánicas de los compuestos dependerán de la especie de la que proviene la madera, la cantidad de refuerzo incorporada, la matriz polimérica y el empleo de agentes compatibilizantes y/o tratamientos superficiales en las fibras.

Los residuos de madera de pino empleada en la fabricación de palets, se han utilizado con éxito en la fabricación de WPC con matrices de LDPE. Los compuestos LDPE/fibra de madera presentan mayor rigidez y menor deformación que el LDPE. Los materiales compuestos con bajo contenido de fibra (1.5-10%) tienen una elongación a la rotura elevada y un módulo de Young más bajo, mientras que el comportamiento de los compuestos con un contenido de fibra superior al 10% es contrario, es decir, el módulo de Young aumenta, mientras que la elongación a la rotura disminuye.

También se han empleado otros tipos de residuos de maderas, en combinación con diferentes matrices poliméricas. Se han desarrollado paneles con matrices de PP, PET, HDPE y LDPE con residuos de maderas de coníferas. A medida que aumenta el contenido de partículas de madera, la resistencia a la tracción disminuye debido a la pérdida de cohesión en el material compuesto como consecuencia de la diferencia de polaridad entre la matriz (apolar) y la fibra (altamente polar). En cambio, se ha corroborado que, al tratar químicamente la madera, independientemente de la matriz, y manteniendo las mismas proporciones de refuerzo y polímero termoplástico, se obtienen mejores propiedades mecánicas en los correspondientes compuestos, ya que el tratamiento de las fibras mejora la interacción polímero-fibra, mejorando la cohesión global del material. Con ello, también mejora la transmisión de esfuerzos entre fibra y matriz, contribuyendo a una notable mejora en las propiedades mecánicas ligadas a la cohesión del material (resistencia a tracción, alargamiento a la rotura, entre otras)[79].

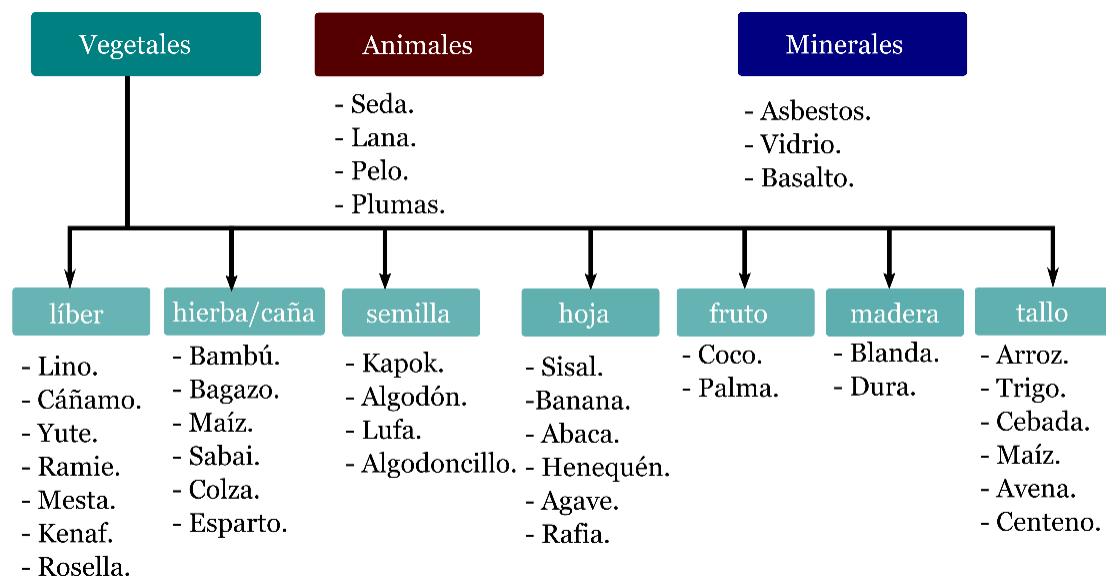


### I.3.6 Fibras de refuerzo procedentes de residuos de la industria textil.

Las fibras naturales son las principales materias primas utilizadas para la preparación de hilos y telas. Aquellas que tienen una longitud o un diámetro más pequeños, no son adecuados para un eficiente procesado textil y se utilizan como material de refuerzo para compuestos poliméricos [80].

Las fibras naturales pueden ser de origen animal, como la lana y la seda, mineral como asbestos, vidrio, basalto, alúmina, o de origen vegetal. Las fibras vegetales se pueden clasificar según la parte de la planta de la que se extraen: fibras de semillas (algodón, coco y capoc), fibras de hojas (sisal, piña, abacá, henequén, curaua, plassava y fique), fibras de líber (yute, lino, ramio, cáñamo, kenaf, isora y plátano), fibras de frutas (coco, palma aceitera y assai), y fibras de tallo (madera, bambú, hierba, cebada, paja de arroz, paja de trigo y bagazo) [81].

En la **Figura I.3.1** se muestra un gráfico con la clasificación de las fibras naturales, según su procedencia.



**Figura I.3.1.** Clasificación de fibras naturales según su procedencia.

Las fibras vegetales contienen, esencialmente, seis componentes: polisacáridos estructurales: celulosa y hemicelulosa, proteína estructural, Otros polisacáridos (pectinas), lignina, ceras y minerales.



Las fibras de cáñamo tienen formas, texturas, estructuras y propiedades irregulares a lo largo de su longitud. Durante la maduración de la planta, los cambios en la composición química están relacionados con las propiedades de tracción. Generalmente, una mayor resistencia mecánica se asocia con un mayor contenido de celulosa, que tiene un mayor grado de polimerización, mayor longitud de celda y menor ángulo microfibrilar. Esta variabilidad tiene que ser limitada ya que es un serio inconveniente para la fabricación de WPC y NFRP [83].

Dependiendo de la variedad del cáñamo y de la fibra, sus propiedades pueden variar. La densidad de las fibras de cáñamo oscila entre 1.4 a 1.6 g/cm<sup>3</sup>, la resistencia a la tracción varía entre 200 y 1000 MPa, el módulo de Young oscila entre 18 y 66 GPa, y el alargamiento a la rotura oscila entre el 2-4%, [84]. En comparación con otras fibras naturales como el lino, las fibras de cáñamo son más gruesas, más largas y rígidas. El cáñamo se utiliza en el sector de la industria textil en múltiples aplicaciones, debido a que los tejidos son fáciles de producir, duraderos, transpirables, versátiles, biodegradables y tienen fuertes cualidades térmicas. Los tejidos también son antimicrobianos e hipoalergénicos, además de resistentes al moho. Las fibras también son más resistentes a la intemperie y a los rayos UV que el algodón y la seda, y no se decolora fácilmente. Es por ello que en el mercado se puede encontrar tejido de cáñamo, en ropa, accesorios, ropa de cama, muebles, alfombras, etc. Uno de sus usos más comunes en la cordelería, para el sector marino [85].

## ii. Fibra de yute.

El yute pertenece a la familia *Tiliaceae* con cerca de 30 a 40 especies de yute *Capsularis*. Las más cultivadas son dos especies: *Corchorus capsularis* (yute blanco) y *Corchorus olitorius* (yute tossa). Pertenece al grupo de las fibras de líber. Los principales constituyentes de la fibra de yute son la celulosa entre 61-73 %, la hemicelulosa del 1.6-23%, y la lignina 12-16%, según el tipo de yute. También están presentes pequeñas cantidades de pectina, grasas y ceras. Los componentes químicos de la fibra de yute varían según la cosecha, las condiciones del suelo y los métodos de enriado o extracción de fibra utilizados [86].



**Figura I.3.3.** a) Imagen del cultivo de planta de yute y b) fotografía detejeido de yute.  
Atribuciones al pie de página.

Tras el proceso de enriado, las fibras se recogen del floema o líber que envuelve el núcleo de la planta. Dentro del núcleo, hay varios haces de fibras, cada uno de los cuales contiene de 6 a 20 fibras elementales compuestas de fibrillas de celulosa altamente cristalinas que están unidas entre sí por una matriz compuesta de hemicelulosas, lignina y pectina. Las hemicelulosas son polisacáridos de peso molecular comparativamente bajo que tienen ramificaciones con cadenas laterales cortas que consisten en diferentes azúcares como hexosas, pentosas y residuos de ácido urónico. Ocupan espacios entre las fibrillas tanto en la pared primaria como en la secundaria y están unidas a las fibrillas de celulosa por enlaces de hidrógeno. La lignina es un polímero tridimensional a base de fenilpropano de alto peso molecular ubicado en la laminilla media y la pared secundaria, que es responsable de la rigidez de la pared celular [87].

La fibra de yute posee algunas propiedades físicas ventajosas, como alta resistencia a la tracción y bajo alargamiento a la rotura por tracción. Son fibras ecológicas ya que son de naturaleza renovable.

Al ser una fibra celulósica hidrófila natural, el yute tiene algunos inconvenientes, como una alta absorción de humedad, poca estabilidad dimensional, estabilidad térmica relativamente mala, mala compatibilidad con una matriz polimérica hidrófoba, lo que da como resultado entrecaras polímero-

---

† Atribuciones:

a) Malcolm Manners; jute

[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Jute\\_Field\\_Bangladesh\\_\(7749587518\).jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Jute_Field_Bangladesh_(7749587518).jpg)

b) Tamorlan; Close up of jute fabric

[https://commons.wikimedia.org/wiki/Jute#/media/File:Yute\\_-\\_Sacos.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/Jute#/media/File:Yute_-_Sacos.jpg)

matriz débiles y, en consecuencia, malas propiedades mecánicas de los materiales compuestos [88]. La densidad de las fibras de cáñamo oscila entre 1.3 a 1.46 g/cm<sup>3</sup>, su resistencia a la tracción varía entre 393 y 800 MPa, su módulo de Young está comprendido entre 10 y 30 GPa, y su alargamiento a la rotura oscila entre el 1.5% y 1.8% [86]. El yute se utiliza en el sector textil tradicionalmente, tanto para ropa como para textiles de hogar, cordelería, y bolsas. Pero las propiedades del yute hacen que estos tejidos se extiendan a otras aplicaciones más técnicas.

### iii. Fibra de lino

El lino (*Linum usitatissimum L.*) es una planta de la cual se pueden obtener las fibras de lino a partir del tallo, aunque también es posible de la corteza y el xilema de la planta. En la sección transversal del tallo, se obtiene en forma de haz con una combinación de 10 a 40 haces. En cada haz, hay de 10 a 40 fibras agrupadas y sujetas por laminillas medias de pectina. La relación longitud-diámetro de las fibras de lino es muy buena; tiene un diámetro promedio de 20 μm para una longitud de 25 mm [89].



**Figura I.3.4.** a) Imagen planta de lino, *Linum usitatissimum L.* y b) fotografía de fibra de lino. Atribuciones al pie de página.

Los constituyentes químicos de las fibras de lino son: celulosa entre el 64,1-75 %, hemicelulosa entre 2.2-20.6 %, pectina 1.8-2.3 %, lignina entre 2.2-20.6%, y agua [90]. La densidad de la fibra de lino es del orden de 1.4-1.5 g/cm<sup>3</sup>, su

---

‡ Atribuciones:

a) INRA, Jean Weber; INRA DIST from France - Lin (Everest) Cl J Weber04  
[https://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Flax#/media/File:Lin\\_\(Everest\)\\_Cl\\_J\\_Weber04\\_\(23715892009\).jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Flax#/media/File:Lin_(Everest)_Cl_J_Weber04_(23715892009).jpg)  
 b) Kreta; flax fibers for plumber work  
[https://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Flax\\_fibers#/media/File:Vlasvezels\\_\(1\).JPG](https://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Flax_fibers#/media/File:Vlasvezels_(1).JPG)

resistencia a la tracción se encuentra alrededor de 345–1100 MPa, su módulo de Young en torno a 27.6 GPa, y su alargamiento a la rotura es del 2.7–3.2 [91].

La fibra de lino se utiliza en diferentes sectores industriales, como el textil, materiales compuestos, papelera, cuerda, etc. Cada sector tiene sus propios criterios de selección, según la aplicación final del producto. En cuanto a las aplicaciones del lino en el sector textil, son esencialmente ropa y ropa de hogar. El uso textil es el principal mercado, pero se están desarrollando nuevos campos, como el refuerzo de polímeros.

#### iv. Fibra de sisal

La fibra de sisal (*Agave sisalana*) se extrae de las hojas de la planta del mismo nombre. La vida útil de la planta es de unos 7 a 10 años y, al madurar, las fibras se extraen de las hojas. Cada hoja tiene alrededor de 1000 haces de fibra de los cuales solo el 4% es fibra.



a)§



b)

**Figura I.3.5.** a) Imagen planta de sisal, *Agave sisalana* y b) fotografía de fibra de sisal.  
Atribuciones al pie de página.

La composición química de las fibras de sisal incluye 78,8% de celulosa, 8% de lignina, 10% de hemicelulosa, 2% de ceras y alrededor de 1% de cenizas en peso. Sus paredes celulares están reforzadas con celulosa orientada en espiral en una matriz de hemicelulosa y lignina.

---

§ Atribuciones:

a) Marco Schmidt; Agave sisalana. Near F Cl du Kou, Burkina Faso.

[https://commons.wikimedia.org/wiki/Agave\\_sisalana#/media/File:Agave\\_sisalana\\_MS4043.JPG](https://commons.wikimedia.org/wiki/Agave_sisalana#/media/File:Agave_sisalana_MS4043.JPG)

b) Achim Raschka; Sisal fibres

[https://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Sisal\\_fibers#/media/File:Sisal\\_fibres.JPG](https://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Sisal_fibers#/media/File:Sisal_fibres.JPG)

La longitud de la fibra de sisal es de entre 1.0 y 1.5 m y el diámetro es de aproximadamente 100 a 300  $\mu\text{m}$ , son lisas, rectas, gruesas e inflexibles. Poseen alta resistencia, durabilidad, capacidad de estiramiento, afinidad a los tintes y resistencia al deterioro en agua salada. Una desventaja de las fibras de sisal es que absorben la humedad del aire provocando la expansión y contracción de los productos elaborados con fibras de sisal. También son propensas al ataque microbiano cuando están mojadas y se degradan cuando se exponen al calor, la luz y la radiación UV [92]. La densidad de la fibra de sisal es de 1.33 a 1.5  $\text{g}/\text{cm}^3$ , la resistencia a la tracción de la fibra de sisal se encuentra alrededor de 400–700 MPa, y el módulo de Young oscila entre 9.0-38.0 GPa.

El porcentaje alto de celulosa en la fibra de sisal otorga una gran resistencia por lo que la fibra de sisal suele utilizarse en aplicaciones en las que se requiera una buena resistencia, como hilos, cuerdas, cordeles, cuerdas, alfombras, esteras, etc. También, en el sector textil se emplea en moda, como por ejemplo bolsos. Sus propiedades mecánicas aceptables convierten a la fibra de sisal en una opción de material de refuerzo en muchas aplicaciones [92].

### **I.3.7 Compuestos de fibra con matrices de biopolímeros.**

Como ya se ha mencionado con anterioridad, la creciente necesidad de protección medioambiental y de economías sostenibles, presenta la necesidad de desarrollo de nuevos materiales ecoeficientes. Dentro del ámbito de estudio planteado, son numerosos los estudios de los NFRP o WPC a partir de biopolímeros con fibras naturales. Además de aportar las ventajas ya mencionadas anteriormente, el hecho de combinar una matriz de biopolímero con fibras naturales, le aporta un marcado carácter “bio”, medioambientalmente eficiente y sostenible.

Algunos de estos WPC se han desarrollado a partir del almidón como biopolímero matriz. La baja resistencia mecánica del almidón es uno de los inconvenientes de este biopolímero. El refuerzo con fibra natural es uno de los enfoques más prometedores, dada la compatibilidad entre estructuras y la total biodegradabilidad del compuesto.

Bazán *et al.* han desarrollado compuestos con almidón de yuca y refuerzos de fibra de banana, variando el contenido de fibra del 10 al 50% en peso en la matriz. La incorporación de fibra de banana mejora notablemente la estabilidad térmica del material. La incorporación de fibra de banana, también es responsable de notables mejoras en las propiedades de resistencia a tracción y

flexión del material. El estudio de la morfología de la fractura por tracción reveló fenómenos de rotura de fibras, lo que indica una buena unión fibra-matriz (rotura cohesiva de la fibra). En general, las propiedades térmicas y mecánicas del almidón mejoraron con la adición de fibra de banana [93].

Los biomateriales compuestos o “*green composites*” reforzados con proteína de soja y fibra de sisal, han sido también ampliamente estudiados. Para mejorar la interacción fibra-polímero, la superficie de las fibras de sisal fueron sometidas a un tratamiento con hidróxido de sodio [94].

Se pueden obtener compuestos completamente biodegradables con características dieléctricas con fibra de plátano y matriz de gluten de trigo. Dichos materiales dieléctricos son alternativas prometedoras para los materiales dieléctricos convencionales utilizados en una variedad de aplicaciones electrónicas, como condensadores de alto rendimiento, aislamiento de cables eléctricos y placas de circuitos impresos. Se ha observado una buena interacción entre las proteínas de gluten y las fibras de celulosa indicando compatibilidad entre la matriz y el refuerzo. Además, tanto las fibras de celulosa como las proteínas conservan su estructura física después de su procesado [95].

Algunos estudios han utilizado biopolietileno de alta densidad, producido a partir de una fuente renovable, etanol procedente de la caña de azúcar. Este biopolietileno es la fase matriz de un material biocompuesto al que se le añadieron fibras de cáscara de coco con un diámetro de 100  $\mu\text{m}$  y una longitud de unos 2 mm, fibras de lino con un diámetro de 50-70  $\mu\text{m}$  y una longitud de unos 2 mm, y harina de madera blanda de abeto con un tamaño de partícula de 300-500  $\mu\text{m}$ . El estudio comparativo se llevó a cabo con estos materiales biocompuestos con un contenido de 6% y 12% en peso de las fibras, y su posterior caracterización. La introducción de fibras naturales en una pequeña cantidad, 6% en peso, aumentó la rigidez del material, sin modificar apreciablemente su resistencia a la tracción. Al duplicar el contenido de fibra al 12% en peso se produjo una reducción de las propiedades mecánicas debido a la pérdida de cohesión en el material. La fibra de lino es que ofreció mayor potencial de refuerzo en compuestos con Bio-HDPE [93].

El polihidroxibutirato (PHB), se ha combinado con fibra de coco, con y sin un tratamiento termoquímico con agua caliente a 80 °C, para la obtención de compuestos completamente biodegradables. El tratamiento térmico con agua caliente es el responsable de la eliminación parcial de compuestos de bajo peso molecular, sin alterar la estructura de la fibra. Independientemente de la influencia del tratamiento térmico, en general, el refuerzo de la matriz de



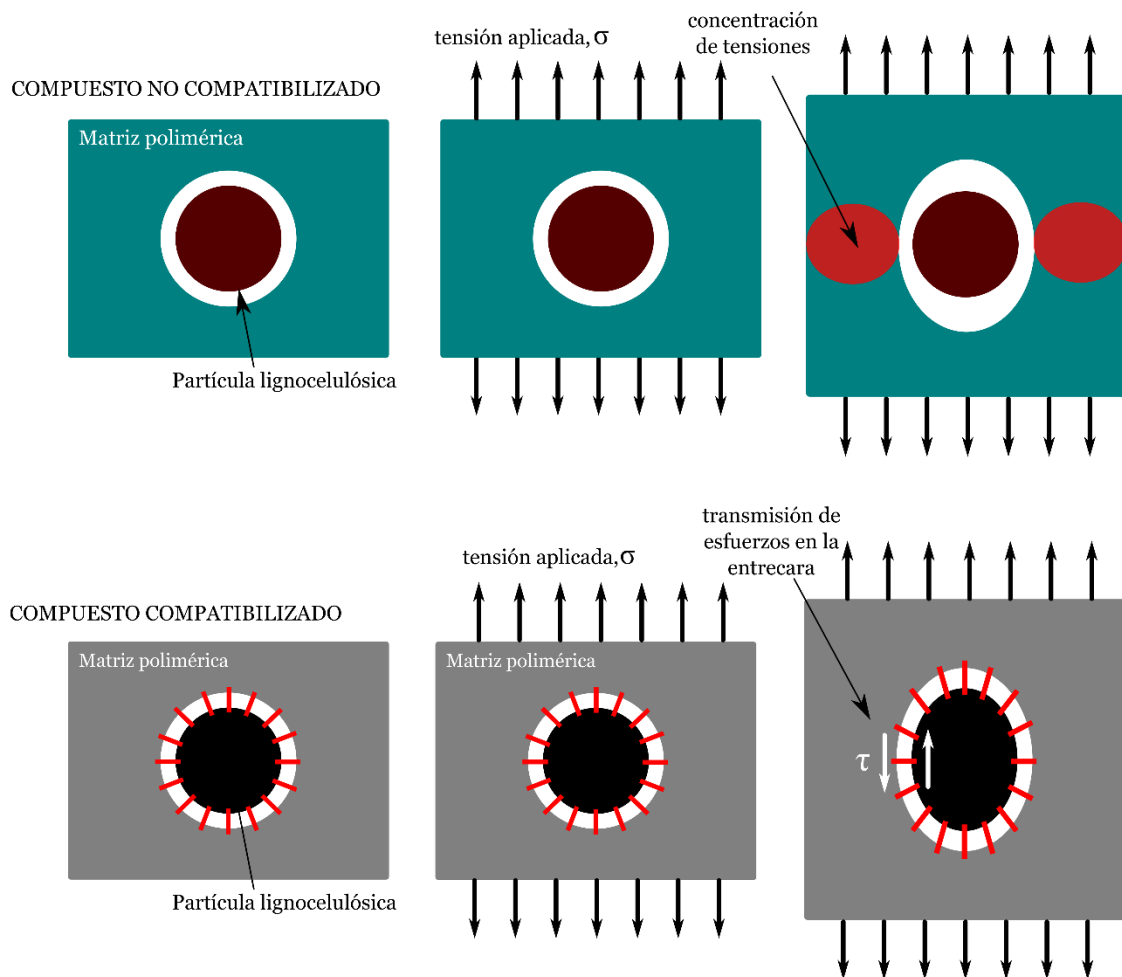
polihidroxibutirato es beneficioso en ambos casos, con tratamiento y sin tratamiento [96]. También se han desarrollado compuestos con matriz de PHB y refuerzo de fibras de bagazo derivado de la obtención de azúcar. Algunos estudios recientes han demostrado el efecto de refuerzo de la fibra de ágave en compuestos con matriz de PHB con un contenido de fibras de hasta un 30% en peso, con una notable mejora en las propiedades mecánicas resistentes [97]. Otros trabajos se han centrado en compuestos de PHBV con fibras de luffa sin tratar y tratadas con NaOH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, procesadas mediante prensado en caliente. Los resultados mostraron que el pretratamiento eliminó efectivamente la pectina, la hemicelulosa y la lignina, reduciendo así la capacidad de absorción de humedad de la de fibra de luffa. La resistencia a la flexión de fibra tratada con PHBV es mayor que la de fibra sin tratar PHBV [98]. El PHBH también se ha empleado como matriz en compuestos con fibras de lino sin tratar y tratadas con ácido algínico y su efecto sobre la biodegradación [99]. Otro poliéster bacteriano, PHBH se ha empleado como matriz en compuestos con un 20% de fibra de aloe vera, tratadas con silanos. El tratamiento de silanización de las fibras demostró una notable mejora en las interacciones polímero-fibra que tuvieron una repercusión positiva en las propiedades mecánicas.

Hay interesantes resultados obtenidos en formulaciones de materiales compuestos que utilizan como matriz polimérica, el poliuretano de base biológica (Bio-PU) obtenidos mediante el uso de diferentes tipos de biocomponentes: bioglicol, aceite de soja modificado y fibra de sisal. En general, la adición de fibras de sisal a la matriz de biopoliuretano proporcionan una disminución de las propiedades mecánicas de los compuestos debido a la pérdida de cohesión en el material [100].

Los trabajos de Visanko *et al.* incorporan fibras de harina de madera en polioles de origen renovables, para formar poliuretanos con refuerzo de madera, con la formación de una estructura más reticulada con el aumento de la carga de fibras [101].

## I.4 FENÓMENOS DE INTERACCIÓN FIBRA-MATRIZ.

Uno de los principales inconvenientes de los WPC y NFRP son las escasas interacciones entre la matriz polimérica hidrofóbica y la naturaleza altamente hidrofílica del refuerzo lignocelulósico. Estas interacciones de interfaz débiles son responsables de propiedades mecánicas relativamente pobres, ya que las tensiones no se pueden transferir adecuadamente (**Figura I.4.1**). Ello se debe a la pérdida de cohesión en el material debido a la ausencia de interacciones entre la matriz polimérica y el refuerzo.



**Figura I.4.1.** Estructura química de diversos copolímeros empleados en compatibilización.

Cuando se aplica una tensión a un compuesto no compatibilizado, no existe interacción entre la matriz y la partícula lignocelulósica; en consecuencia,

la matriz se deforma al ser menos rígida, mientras que la partícula, prácticamente no se deforma. Ello da lugar a un fenómeno de concentración de tensiones que repercute en la reducción de las propiedades dúctiles del compuesto. Por el contrario, cuando el compuesto está compatibilizado, sí que se producen interacciones entre la partícula o fibra lignocelulósica y la matriz. De esta manera, cuando se aplica una tensión, se produce una deformación de todo el conjunto. La matriz transmite esfuerzos a la fibra mediante cortadura y ello repercute en una mejora de las propiedades mecánicas y de cohesión del compuesto.

Para minimizar los efectos negativos de la falta de compatibilidad se han utilizado con éxito diferentes soluciones.

- Copolímeros.
- Tratamientos superficiales.

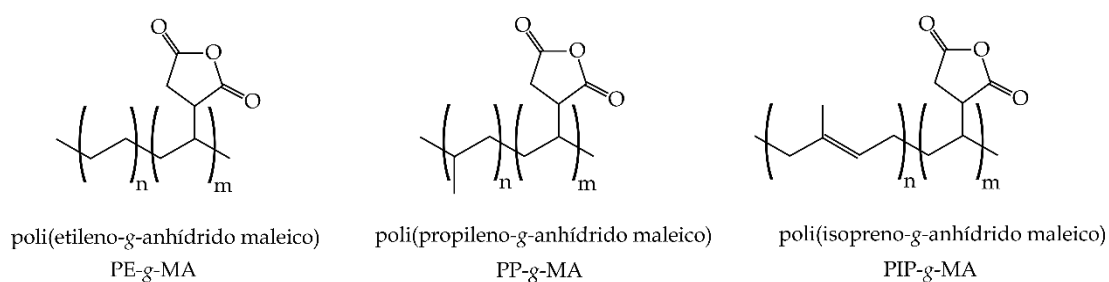
#### I.4.1 Utilización de copolímeros.

Los copolímeros aportan una solución a los problemas de compatibilidad entre la fibra y la matriz. Estos copolímeros contienen en su estructura, una doble funcionalidad: cadenas o segmentos de cadena no polares, y grupos polares. Esto permite establecer interacciones tanto con la matriz polimérica (cadenas de segmentos apolares/hidrófobos), así como con las partículas lignocelulósicas (grupos hidrófilos/polares) [102].

La compatibilización reactiva es una estrategia eficaz para mejorar la compatibilidad química de las mezclas de polímeros y en compuestos. La funcionalización genera polímeros reactivos mediante la introducción de grupos funcionales (anhídridos, isocianatos y epóxidos) a polímeros no reactivos mediante el uso de iniciadores adecuados. A continuación, el polímero reactivo actúa directamente en la entrecara mejorando la adhesión, facilitando la transferencia de tensiones entre los dos materiales, y mejorando sus propiedades mecánicas.

Se suele utilizar el anhídrido maleico (MA) debido a su baja toxicidad, fácil manejo, y porque no tiende a homopolimerizarse en condiciones normales de injerto por fusión de radicales libres. Los polímeros modificados por extrusión reactiva con anhídrido maleico, permiten injertar los grupos anhídrido maleico en la cantidad deseada para mejorar la interacción en compuestos polímero-fibra natural. Destacan las poliolefinas injertadas con anhídrido maleico [103].

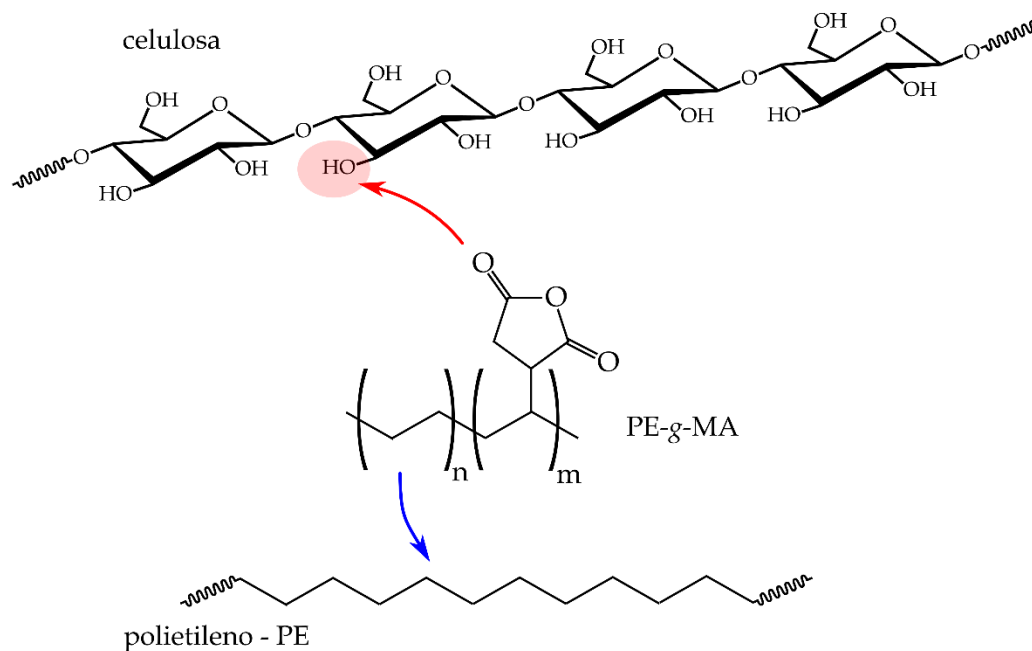
En la **Figura I.4.2** se muestra la estructura de algunos copolímeros modificados con anhídrido maleico.



**Figura I.4.2.** Estructura química de diversos copolímeros derivados del anhídrido maleico, empleados en compatibilización.

El uso de PP-g-MA es un método común utilizado para paliar los efectos negativos de la falta de compatibilidad entre la matriz polimérica y los refuerzos de fibra vegetal. El anhídrido maleico presenta alta reactividad con grupos hidroxilo, ampliamente presentes en los refuerzos lignocelulósicos. El efecto positivo de los copolímeros de anhídrido maleico es doble. Por un lado, los grupos anhídrido maleico pueden reaccionar con los hidroxilos de las fibras formando grupos éster muy estables químicamente. Al mismo tiempo, estos grupos hidroxilo que han reaccionado, ya no están disponibles para interacción con el agua o humedad ambiental, reduciendo la sensibilidad del compuesto frente al agua.

La inserción de grupos anhídrido maleico también se puede llevar a cabo en otros polímeros, mediante un proceso de extrusión reactiva (REX). Así, se han desarrollado copolímeros de PLA-g-MA para la mejora de la interacción en compuestos con matriz de PLA y refuerzos de fibras lignocelulósicas [104]. La **Figura I.4.3** muestra el mecanismo de reacción de los copolímeros con anhídrido maleico en un compuesto de PE y fibra celulósica. El grupo anhídrido maleico reacciona con los hidroxilos de la celulosa mediante una reacción de esterificación. Por otro lado, los segmentos de polietileno presentes en el copolímero, interactúan con las cadenas de polietileno, contribuyendo, de esta manera, a mejorar la interacción entre ambos componentes.



**Figura I.4.3.** Mecanismo de compatibilización entre cadenas de polietileno (PE) y celulosa, mediante un compatibilizador de tipo copolímero de injerto de polietileno con anhídrido maleico.

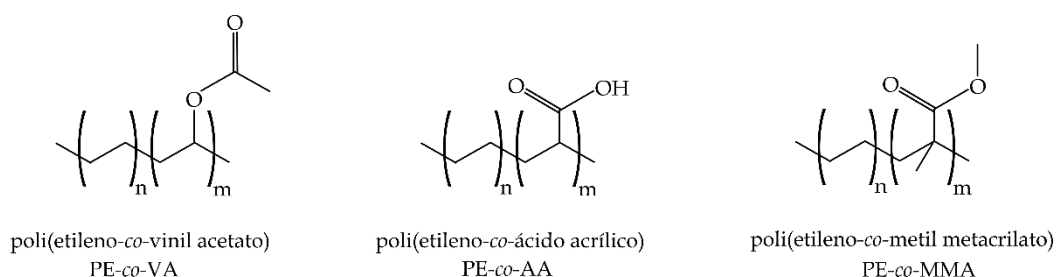
Otros biopolímeros como el PHBV también se han modificado mediante extrusión reactiva con anhídrido maleico utilizando un peróxido como iniciador para la formación de radicales libres que promueven la reacción de injerto o inserción del anhídrido maleico en la cadena del polímero. El peróxido de dibenzoilo (DBPO) se ha empleado con éxito para la inserción de grupos MA en cadenas de PHBH en un proceso de extrusión reactiva (REX) a 170 °C durante 5 min. Cuando la cantidad de MA es demasiado alta, aumenta la concentración de moléculas radicales que son responsables de la escisión macromolecular y, en consecuencia, de la reducción del peso molecular del polímero, ya que se potencian las reacciones secundarias y por lo tanto el rendimiento de la reacción baja.

También se ha realizado el injerto de PHB y PHBV en celulosa mediante extrusión reactiva y como iniciador peróxido. Cuando el peróxido se expone al calor durante la extrusión, se descompone en radicales libres que tienden a abstraer átomos de H del polímero y de la celulosa molecular. Al inducir la reacción a altas temperaturas, se forma un copolímero injertado en la entrecara entre la celulosa y los biopolímeros, lo que permite unir la celulosa a la matriz hidrofóbica de PHB o PHBV. El acoplamiento químico de PHB a la fibra de celulosa proporciona una excelente transferencia de tensiones y compatibilidad hidrofóbica-hidrofílica entre las dos fases en el material biocompuesto sin que se

empleen agentes de acoplamiento o compatibilizadores externos no biodegradables [105].

Otros trabajos realizados en este ámbito, analizan la problemática de la mejora de la adhesión en la entrecar en compuestos de polibutilén adipato-co-tereftalato (PBAT) y refuerzos de fibras de cáñamo. El injerto de anhídrido maleico en la cadena de polímero base se lleva a cabo mediante REX iniciado con peróxido. Al incrementar la interacción entre la fibra de cáñamo y la matriz de PBAT, el cáñamo restringe la movilidad de la cadena polimérica, lo que da como resultado una resistencia a la tracción mejorada a expensas del alargamiento a la rotura. El enlace químico acopla las partículas de cáñamo con las cadenas de PBAT, lo que facilita también su dispersión, evitando la formación de agregados debido a la hidrofiliidad de la fibra [106].

Además del anhídrido maleico, también se han desarrollado diversos copolímeros con las mismas bases poliméricas, pero con diferentes grupos injertados, como el ácido acrílico, vinil acetato, etc. (**Figura I.4.4**), que pueden proporcionar, en determinados casos mejores características de compatibilización, en función del polímero base y características químicas del refuerzo.



**Figura I.4.4.** Estructura química de diversos copolímeros empleados en compatibilización.

Algunos WPC basados en la polipropileno utilizan otros agentes de acoplamiento mediante el injerto como isocianato de m-isopropenil- $\alpha,\alpha$ -dimetilbencilo (m-TMI). Dependiendo del nivel de refuerzo, se observa una mejora significativa de la resistencia a la tracción, el módulo de tracción y la resistencia a la flexión, superando incluso el 80% en algunos casos. Se ha concluido que el PP injertado con isocianato es un compatibilizador muy eficaz para los biocompuestos basados en PP [107].

Los trabajos de Raghu *et al.* sobre el efecto del isocianato de m-isopropenilo  $\alpha,\alpha$ -dimetilbencilo injertado en polipropileno como agente de acoplamiento potencial, para materiales compuestos con partículas

lignocelulósicas-PP, ponen de manifiesto que este agente de acoplamiento es potencialmente superior al anhídrido maleico injertado en PP, respecto a la mejora de las propiedades mecánicas de los compuestos de PP con refuerzos de fibra natural [108].

El glicidil metacrilato (GMA), también se usa a menudo como compatibilizador o agente de acoplamiento en termoplásticos que incluyen mezclas de PLA para mejorar la unión interfacial. El mecanismo de injerto para poliolefinas injertadas con glicidil metacrilato (GMA), a través de un proceso REX, provoca una notable mejora en las propiedades mecánicas. Se han obtenido excelentes resultados de compatibilización en compuestos de PLA con fibra de cáñamo con el empleo de pequeñas cantidades de PLA-g-GMA. El anillo oxirano del GMA es altamente reactivo, pudiendo reaccionar con los grupos hidroxilo de las fibras lignocelulósicas en reacciones de eterificación [109].

Este tipo de injerto en PLA también se ha estudiado con biocompuestos con fibra de agave. Al utilizar PLA-g-GMA y fibra de agave se ha observado que se mejora la adhesión en la entrecara fibra-matriz, disminuyendo la porosidad después del procesado [110].

En general el uso de copolímeros injertados en los polímeros hace que la interacción entre la fibra natural y la matriz mejore y por tanto sus propiedades mecánicas, aunque la selección del injerto adecuado depende de la composición química del polímero y de las cantidades de celulosa, lignina y hemicelulosa de la fibra natural. En muchas ocasiones se suelen utilizar otros tratamientos sobre la fibra para mejorar aún más la adhesión.

#### **I.4.2 Tratamientos superficiales sobre las fibras.**

Con el fin de mejorar la interacción entre las fibras naturales, utilizadas como refuerzo, y la matriz polimérica, además del uso de copolímeros también es posible la modificación superficial de la fibra hidrófila para que esta tenga un comportamiento más hidrófobo y, en consecuencia, más afín a la matriz hidrofóbica. Además, estos tratamientos también ayudan a disminuir la alta energía superficial, y la tasa de aglomeración de fibras. Es decir, son tratamientos que mejoran la dispersión, la adhesión y la compatibilidad con la matriz, y por lo tanto las propiedades resultantes del producto final. Algunos de los más utilizados son los que se exponen a continuación:

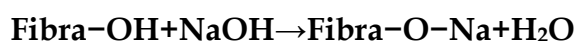
**i. Tratamiento con silanos. Silanización.**

El tratamiento superficial de las fibras con alcoxisilanos es un método eficaz y económico para mejorar la interacción fibra-matriz. Los alcoxisilanos se caracterizan por una estructura química que posee una funcionalidad dual: alcóxidos + funcionalidad reactiva (epoxi, anhídrido, acrilato, etc.). Por un lado, los grupos alcóxido, se hidrolizan fácilmente en disolución acuosa y reaccionan con los hidroxilos de la superficie de las fibras lignocelulósicas en reacciones de condensación. La otra funcionalidad del silano puede reaccionar con el polímero y anclar, de esta manera, fibra y matriz, repercutiendo en la mejora de las propiedades de los compuestos.

Se ha demostrado que un contenido de silano del 2 % p/p proporciona mejores propiedades mecánicas al material biocompuesto formado por fibra de lino y matriz de PLA, probablemente debido a una mayor penetración de silano en las fibras, en comparación con cantidades más altas. También se ha demostrado que el tratamiento con silano proporciona una mejora significativa en la adhesión en la entrecara fibra-matriz, lo que se refleja principalmente en la respuesta mecánica de los materiales [111].

**ii. Tratamiento alcalino.**

El tratamiento alcalino o mercerización es uno de los tratamientos químicos más utilizados en diferentes aplicaciones. La mercerización es un proceso en el que las fibras interactúan con una solución acuosa concentrada de una base fuerte para hincharse con los cambios resultantes en la estructura, dimensión, morfología y, en consecuencia, el rendimiento mecánico. Este tipo de tratamiento elimina una cierta cantidad de lignina, cera y aceites mientras despolimeriza la pared celular de la fibra. Además, el tratamiento de fibras naturales con hidróxido de sodio acuoso (NaOH) puede promover la ionización de los grupos hidroxilo a alcóxidos. Dado que el tratamiento alcalino elimina la hemicelulosa, la lignina y la pectina, presentes en muchas de las fibras naturales, puede dar como resultado una disminución en la resistencia a la tracción de la propia fibra [112].



Se ha utilizado este tratamiento sobre la fibra de coco, la cual se ha empleado como refuerzo en una matriz de LDPE. Se ha demostrado que, tras el tratamiento alcalino, se mejora la estabilidad térmica de la fibra, ya que algunos de los constituyentes de la fibra, como cera, pectina y hemicelulosa, que tienen



una baja estabilidad térmica, se eliminan durante el tratamiento con álcali. Los biocompuestos con fibras tratadas presentan un aumento en la temperatura pico de degradación inicial correspondiente a la degradación de la fibra, mientras que el mayor proceso de degradación relacionado con el LDPE provoca una disminución de la temperatura de degradación en comparación con el material compuesto con fibras no tratadas [113].

En cuanto a las propiedades mecánicas, se han estudiado compuestos de PLA con fibra de cañamo con tratamiento alcalino, y se ha observado que los compuestos que contienen un 30% de fibra tratada tienen mejor resistencia a la tracción, resistencia a la flexión en impacto debido a una mayor humectabilidad entre la fibra y el polímero [81].

### **iii. Tratamiento de acetilación.**

El tratamiento de acetilación se basa en la sustitución de los grupos hidroxilo de la fibra por el grupo acetilo  $\text{CH}_3\text{CO}$  que, en consecuencia, elimina la humedad y proporciona hidrofobicidad. Además, el tratamiento de acetilación aumenta la rugosidad de la superficie de la fibra y, por lo tanto, proporciona un mejor anclaje mecánico con la matriz. Ni el ácido acético ni el anhídrido acético son suficientemente reactivos con las fibras naturales; por lo tanto, se recomienda un tratamiento previo de remojo con ácido acético seguido de un tratamiento con anhídrido acético. Después del tratamiento, las fibras deben lavarse con agua destilada para que queden libres de ácido, seguido de secado al aire.

### **iv. Tratamiento plasma**

Este tipo de tratamiento físico utiliza las propiedades del plasma para cambiar la química de la superficie de las fibras mediante la eliminación de las capas superficiales débilmente adheridas y/o la formación de nuevos grupos funcionales. El tratamiento con plasma se puede realizar tanto en fibra natural como en matriz polimérica. El tratamiento con plasma debe realizarse mediante un gas molecular o una mezcla de gases, en una cámara de vacío. Según el tipo de gas utilizado, se formará una región ionizada que incluye fotones, electrones, iones y radicales de alta energía en la superficie del material tratado con plasma. Aunque es posible utilizar diferentes gases, el tratamiento con plasma de oxígeno y aire ha sido el más utilizado, las propiedades finales pueden depender del tipo de gas empleado, por ejemplo, el uso del argón aumenta la resistencia a la tracción respecto al oxígeno.

A este respecto, se han obtenido con éxito materiales compuestos de fibra natural de coco con matriz de polietileno modificados con plasma con propiedades mejoradas. El estudio mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) muestra una reducción de la holgura o “*gap*” entre la fibra y la matriz que la embebe, resultando en un incremento de la interacción en la entrecara fibra-matriz. El tratamiento con plasma modifica la superficie del polímero en polvo para que se vuelva más hidrofílico al formar sobre la superficie especies polares y reactivas. Esto puede mejorar la compatibilidad entre la matriz polimérica y la fibra natural. Por otro lado, blanquear la fibra y tratarla con plasma aporta un buen equilibrio de propiedades mecánicas y buena resistencia a la humedad [114].

### v. Otros tratamientos físicos

El método de tratamiento UV aumenta la polaridad de la superficie de la fibra, lo que conduce a una mejor humectabilidad de las fibras y una mayor resistencia del material compuesto. Otro tipo de tratamiento de tipo físico es el batido de fibras, que aporta un aumento en el área superficial, la desfibrilación de las mismas y el entrelazado mecánico, que dan como resultado un aumento del 10% en la resistencia de las fibras naturales. En el tratamiento térmico, las fibras se calientan a una temperatura cercana a la temperatura de degradación de la fibra. Esta condición afecta a las propiedades físicas, mecánicas y químicas de las mismas, incluido su contenido de agua, química, resistencia, cristalinidad de la celulosa y grado de polimerización [115].

### vi. Tratamientos enzimáticos

Las enzimas son catalizadores biológicos con una notable diversidad, reacciones y estructuras que aceleran la reacción química sin sufrir ningún cambio químico permanente. El papel principal de las enzimas en el proceso de tratamiento es mejorar la limpieza, homogeneidad, finura y suavidad. Todas las enzimas conocidas son proteínas compuestas por una o más cadenas polipeptídicas [116].

Las principales enzimas que juegan un papel esencial en la extracción enzimática de fibras naturales son las pectinasas, hemicelulasas (principalmente xilanasas), lacasas y celulasas.

Muchos de estos tratamientos sobre la superficie de las fibras naturales se utilizan en conjunción con otros tratamientos, de forma que las propiedades finales mejoran respecto a la fibra tratada únicamente por un método.

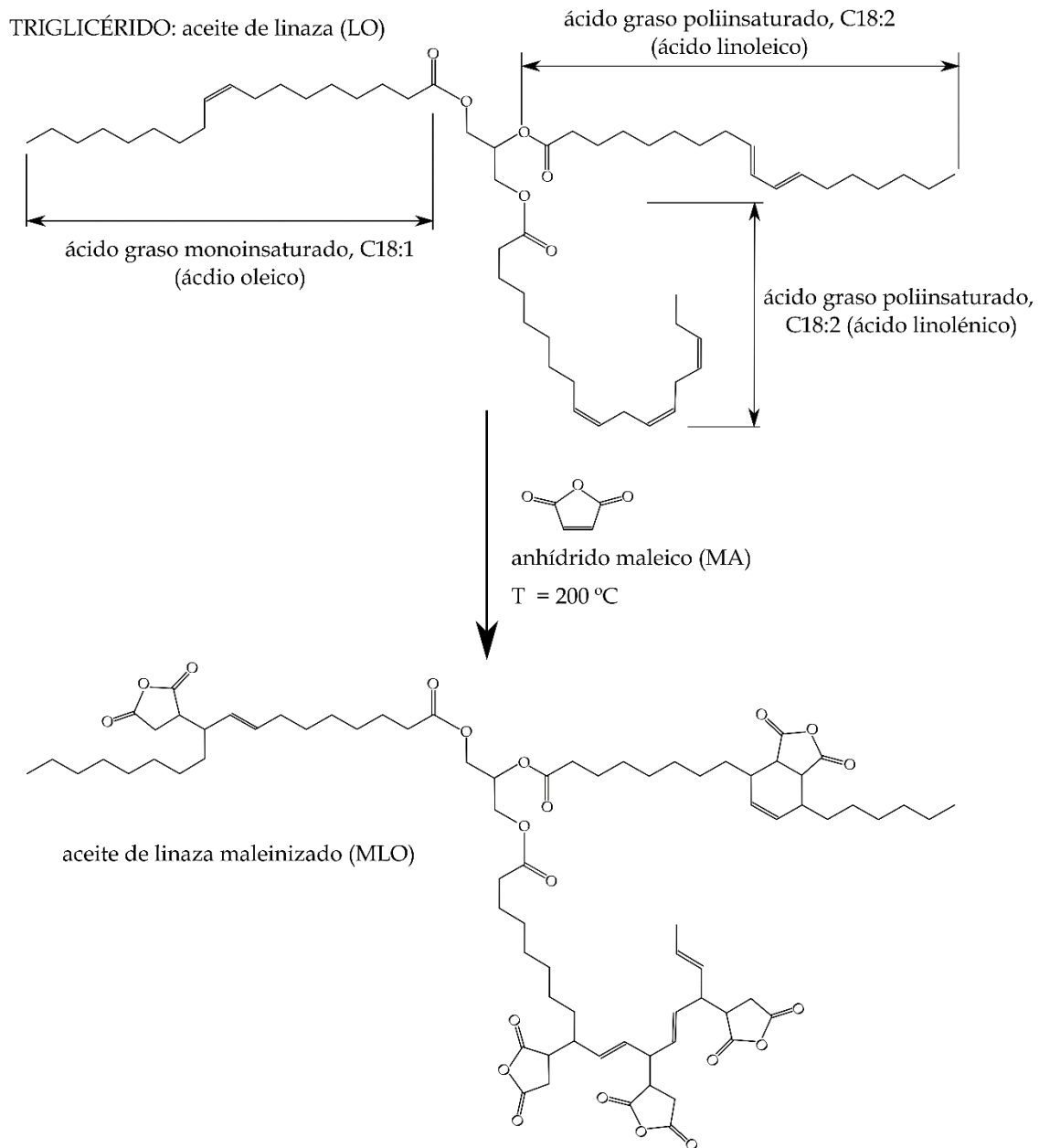
Además, el tratamiento superficial suele también, ir acompañado por la utilización de copolímeros u otros agentes compatibilizantes con el fin de mejorar la interacción fibra matriz y por lo tanto las propiedades finales del compuesto reforzado.

### **I.4.3 Otras técnicas de compatibilización.**

La posibilidad de utilizar componentes de fuentes naturales para su uso como agentes de acoplamiento o compatibilizantes sostenibles en biocompuestos termoplásticos a base de fibras vegetales, ha resultado ser una interesante alternativa comparable con la utilización del anhídrido maleico. A este respecto, los aceites vegetales son una alternativa muy interesante, que ha sido objeto de numerosos estudios para este fin. De hecho, han demostrado favorecer un incremento en la estabilidad térmica del material compuesto formado, así como ciertos fenómenos de compatibilización. Algunos de estos agentes de acoplamiento derivados de ácidos grasos son el ácido hexanoico (C6), el ácido octanoico (C8), el ácido decanoico (C10) y el ácido dodecanoico (C12), con excelentes resultados de compatibilización en compuestos de polipropileno con harina de madera [117].

También se han utilizado otros ácidos grasos como agentes de acoplamiento, por ejemplo, el aceite de linaza epoxidado (ELO) y el aceite de linaza maleinizado (MLO) se han utilizado con éxito como compatibilizadores en mezclas de polímeros y compuestos de polímeros con matrices de tipo poliéster como PLA, PBS, PCL, PBSA, etc., debido a la alta reactividad de los grupos oxirano y anhídrido maleico hacia los grupos hidroxilo tanto en el poliéster alifático como en la fibra lignocelulósica [118].

Otras investigaciones han utilizado el ácido mirístico, el ácido palmítico y ácido esteárico como agentes compatibilizadores en mezclas de polipropileno/almidón termoplástico. Estos agentes compatibilizantes naturales mejoraron las propiedades mecánicas de las mezclas evaluadas probablemente debido a la reacción química entre los grupos hidroxilo del almidón y los grupos carboxilo del ácido, además de la interacción entre cadenas largas de hidrocarburo del polipropileno.



**Figura I.4.5.** Representación esquemática de la obtención de un aceite maleinizado mediante reacción de aceite vegetal con anhídrido maleico.

También se ha estudiado el aceite de ricino y canola como agentes de acoplamiento en compuestos de fibra de curauá de biopolietileno de alta densidad (HDBPE). El aceite de ricino y de canola tienen cadenas de hidrocarburo con afinidad por HDBPE, y dominios apolares de fibras lignocelulósicas, y sitios polares con afinidad por grupos polares de las fibras. Como resultado se obtiene que los aceites vegetales se pueden utilizar para modificar las propiedades de las entrecaras fibra-matriz para materiales

preparados a partir de fibras hidrófilas, como las lignocelulósicas, y matrices hidrófobas, como el HDBPE. Este mecanismo de modificación es preferible al de las reacciones químicas de las fibras y/o matrices para mejorar la adhesión en la entrecara. Además, se observa que las propiedades mecánicas de los compuestos de HDBPE/aceite/fibra pueden modificarse mediante el contenido de fibra y la viscosidad del compuesto elegido [119].

Otro ejemplo de uso de aceites vegetales es la mejora de la adherencia en la entrecara entre la harina de madera y la matriz de PP. Los aceites vegetales modificados químicamente, mejoran las propiedades mecánicas y térmicas de los compuestos. El uso de ácido octanoico (C8) mejora las propiedades mecánicas y térmicas de los materiales compuestos en comparación con otros ácidos grasos [117].

Por lo tanto, los aceites vegetales pueden servir como una alternativa más económica y fuente renovable de agentes compatibilizantes, como alternativa a los copolímeros maleinizados, para mejorar las propiedades mecánicas y térmicas de los materiales compuestos reforzados con fibras naturales.

#### I.4.4 REFERENCIAS.

- [1] Thompson, R.C.; Olsen, Y.; Mitchell, R.P.; Davis, A.; Rowland, S.J.; John, A.W.G.; McGonigle, D.; Russell, A.E. Lost at sea: Where is all the plastic? *Science* **2004**, *304*, 838-838.
- [2] Galloway, T.S.; Cole, M.; Lewis, C. Interactions of microplastic debris throughout the marine ecosystem. *Nat. Ecol. Evol.* **2017**, *1*, 0116.
- [3] Barnes, D.K.A.; Galgani, F.; Thompson, R.C.; Barlaz, M. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philos. Trans. R. Soc. B-Biol. Sci.* **2009**, *364*, 1985-1998.
- [4] Franco-Trecu, V.; Drago, M.; Katz, H.; Machin, E.; Marin, Y. With the noose around the neck: Marine debris entangling otariid species. *Environ. Pollut.* **2017**, *220*, 985-989.
- [5] Haegerbaeumer, A.; Mueller, M.T.; Fueser, H.; Traunspurger, W. Impacts of micro- and nano-sized plastic particles on benthic invertebrates: A literature review and gap analysis. *Front. Environ. Sci.* **2019**, *7*, 17.
- [6] Boots, B.; Russell, C.W.; Green, D.S. Effects of microplastics in soil ecosystems: Above and below ground. *Environ. Sci. Technol.* **2019**, *53*, 11496-11506.
- [7] Cole, M.; Lindeque, P.; Halsband, C.; Galloway, T.S. Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. *Mar. Pollut. Bull.* **2011**, *62*, 2588-2597.
- [8] Talsness, C.E.; Andrade, A.J.M.; Kuriyama, S.N.; Taylor, J.A.; vom Saal, F.S. Components of plastic: Experimental studies in animals and relevance for human health. *Philos. Trans. R. Soc. B-Biol. Sci.* **2009**, *364*, 2079-2096.
- [9] Kuusela, K.; Uusitalo, V.; Ahola, J.; Levanen, J. The transformation of plastics production from net positive greenhouse gas emissions to net negative: An environmental sustainability assessment of CO<sub>2</sub>-based polypropylene. *J. CO<sub>2</sub> Util.* **2021**, *52*, 101672.
- [10] Zheng, J.J.; Suh, S. Strategies to reduce the global carbon footprint of plastics. *Nat. Clim. Change* **2019**, *9*, 374-378.
- [11] Muthuraj, R.; Mekonnen, T. Recent progress in carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) as feedstock for sustainable materials development: Co-polymers and polymer blends. *Polymer* **2018**, *145*, 348-373.
- [12] Amghizar, I.; Dedeyne, J.; Brown, D.J.; Marin, G.B.; Van Geem, K.M. Sustainable innovations in steam cracking: CO<sub>2</sub> neutral olefin production. *React. Chem. Eng.* **2020**, *5*, 239-257.

- [13] Posen, I.D.; Jaramillo, P.; Landis, A.E.; Griffin, W.M. Greenhouse gas mitigation for us plastics production: Energy first, feedstocks later. *Environ. Res. Lett.* **2017**, *12*, 034024
- [14] Nakajima, H.; Dijkstra, P.; Loos, K. The recent developments in biobased polymers toward general and engineering applications: Polymers that are upgraded from biodegradable polymers, analogous to petroleum-derived polymers, and newly developed. *Polymers* **2017**, *9*, 523.
- [15] Moradali, M.F.; Rehm, B.H.A. Bacterial biopolymers: From pathogenesis to advanced materials. *Nat. Rev. Microbiol.* **2020**, *18*, 195-210.
- [16] Mallegni, N.; Phuong, T.V.; Coltelli, M.B.; Cinelli, P.; Lazzeri, A. Poly(lactic acid) (PLA) based tear resistant and biodegradable flexible films by blown film extrusion. *Materials* **2018**, *11*, 148.
- [17] Kabir, E.; Kaur, R.; Lee, J.; Kim, K.H.; Kwon, E.E. Prospects of biopolymer technology as an alternative option for non-degradable plastics and sustainable management of plastic wastes. *J. Clean. Prod.* **2020**, *258*, 120536.
- [18] Mohanty, A.K.; Misra, M.; Drzal, L. Sustainable bio-composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world. *J. Polym. Environ.* **2002**, *10*, 19-26.
- [19] Pathak, V.M.; Navneet. Review on the current status of polymer degradation: A microbial approach. *Bioresour. Bioprocess.* **2017**, *4*, 15.
- [20] Siracusa, V.; Blanco, I. Bio-polyethylene (bio-PE), bio-polypropylene (bio-PP) and bio-poly(ethylene terephthalate) (bio-PET): Recent developments in bio-based polymers analogous to petroleum-derived ones for packaging and engineering applications. *Polymers* **2020**, *12*, 1641
- [21] Mendieta, C.M.; Vallejos, M.E.; Felissia, F.E.; Chinga-Carrasco, G.; Area, M.C. Review: Bio-polyethylene from wood wastes. *J. Polym. Environ.* **2020**, *28*, 1-16.
- [22] Rahman, M.H.; Bhoi, P.R. An overview of non-biodegradable bioplastics. *J. Clean. Prod.* **2021**, *294*, 126218.
- [23] Semba, T.; Sakai, Y.; Sakanishi, T.; Inaba, A. Greenhouse gas emissions of 100% bio-derived polyethylene terephthalate on its life cycle compared with petroleum-derived polyethylene terephthalate. *J. Clean. Prod.* **2018**, *195*, 932-938.
- [24] Damayanti, D.; Supriyadi, D.; Amelia, D.; Saputri, D.R.; Devi, Y.L.L.; Auriyani, W.A.; Wu, H.S. Conversion of lignocellulose for bioethanol production, applied in bio-polyethylene terephthalate. *Polymers* **2021**, *13*, 2886.
- [25] Kuranska, M.; Polaczek, K.; Auguscik-Krolikowska, M.; Prociak, A.; Ryszkowska, J. Open-cell rigid polyurethane bio-foams based on modified used cooking oil. *Polymer* **2020**, *190*, 122164.

- [26] Prociak, A.; Szczepkowski, L.; Ryszkowska, J.; Kuranska, M.; Auguscik, M.; Malewska, E.; Gloc, M.; Michalowski, S. Influence of chemical structure of petrochemical polyol on properties of bio-polyurethane foams. *J. Polym. Environ.* **2019**, *27*, 2360-2368.
- [27] Patil, C.K.; Rajput, S.D.; Marathe, R.J.; Kulkarni, R.D.; Phadnis, H.; Sohn, D.; Mahulikar, P.P.; Gite, V.V. Synthesis of bio-based polyurethane coatings from vegetable oil and dicarboxylic acids. *Prog. Org. Coat.* **2017**, *106*, 87-95.
- [28] Prociak, A.; Kuranska, M.; Cabulis, U.; Ryszkowska, J.; Leszczynska, M.; Uram, K.; Kirpluks, M. Effect of bio-polyols with different chemical structures on foaming of polyurethane systems and foam properties. *Ind. Crop. Prod.* **2018**, *120*, 262-270.
- [29] Kanemura, C.; Nakashima, S.; Hotta, A. Mechanical properties and chemical structures of biodegradable poly(butylene-succinate) for material reprocessing. *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, *97*, 972-980.
- [30] Debuissy, T.; Pollet, E.; Averous, L. Synthesis and characterization of biobased poly(butylene succinate-ran-butylene adipate). Analysis of the composition-dependent physicochemical properties. *Eur. Polym. J.* **2017**, *87*, 84-98.
- [31] Gigli, M.; Fabbri, M.; Lotti, N.; Gamberini, R.; Rimini, B.; Munari, A. Poly (butylene succinate)-based polyesters for biomedical applications: A review. *Eur. Polym. J.* **2016**, *75*, 431-460.
- [32] Ellingford, C.; Samantaray, P.K.; Farris, S.; McNally, T.; Tan, B.W.; Sun, Z.Y.; Huang, W.J.; Ji, Y.; Wan, C.Y. Reactive extrusion of biodegradable PGA/PBAT blends to enhance flexibility and gas barrier properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2022**, *139*.
- [33] Ginjupalli, K.; Shavi, G.V.; Averineni, R.K.; Bhat, M.; Udupa, N.; Upadhya, P.N. Poly(alpha-hydroxy acid) based polymers: A review on material and degradation aspects. *Polym. Degrad. Stab.* **2017**, *144*, 520-535.
- [34] Hsieh, Y.H.; Hsieh, M.F.; Fang, C.H.; Jiang, C.P.; Lin, B.J.; Lee, H.M. Osteochondral regeneration induced by tgf-beta loaded photo cross-linked hyaluronic acid hydrogel infiltrated in fused deposition-manufactured composite scaffold of hydroxyapatite and poly (ethylene glycol)-block-poly(epsilon-caprolactone). *Polymers* **2017**, *9*, 182.
- [35] Kim, Y.B.; Kim, G.H. PCL/alginate composite scaffolds for hard tissue engineering: Fabrication, characterization, and cellular activities. *ACS Comb. Sci.* **2015**, *17*, 87-99.
- [36] Siddiqui, N.; Asawa, S.; Birru, B.; Baadhe, R.; Rao, S. PCL-based composite scaffold matrices for tissue engineering applications. *Mol. Biotechnol.* **2018**, *60*, 506-532.
- [37] Samrot, A.V.; Sean, T.C.; Kudaiyappan, T.; Bisjarah, U.; Mirarmandi, A.; Faradjeva, E.; Abubakar, A.; Ali, H.H.; Angalene, J.L.A.; Kumar, S.S. Production,



- characterization and application of nanocarriers made of polysaccharides, proteins, bio-polyesters and other biopolymers: A review. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *165*, 3088-3105.
- [38] Beater, E.J.; Onissema-Karimu, S.; Rivera-Galletti, A.; Francis, M.; Witkowski, J.; Salas-de la Cruz, D.; Hu, X. Protein-polysaccharide composite materials: Fabrication and applications. *Polymers* **2020**, *12*, 464.
- [39] Shaghaleh, H.; Xu, X.; Wang, S.F. Current progress in production of biopolymeric materials based on cellulose, cellulose nanofibers, and cellulose derivatives. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 825-842.
- [40] Kobayashi, H.; Kaiki, H.; Shrotri, A.; Techikawara, K.; Fukuoka, A. Hydrolysis of woody biomass by a biomass-derived reusable heterogeneous catalyst. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 692-696.
- [41] Lu, D.R.; Xiao, C.M.; Xu, S.J. Starch-based completely biodegradable polymer materials. *Express Polym. Lett.* **2009**, *3*, 366-375.
- [42] Domene-Lopez, D.; Guillen, M.M.; Martin-Gullon, I.; Garcia-Quesada, J.C.; Montalban, M.G. Study of the behavior of biodegradable starch/polyvinyl alcohol/rosin blends. *Carbohydr. Polym.* **2018**, *202*, 299-305.
- [43] Diyana, Z.N.; Jumaidin, R.; Selamat, M.Z.; Ghazali, I.; Julmohammad, N.; Huda, N.; Ilyas, R.A. Physical properties of thermoplastic starch derived from natural resources and its blends: A review. *Polymers* **2021**, *13*, 1396.
- [44] Negm, N.A.; Hefni, H.H.H.; Abd-Elaal, A.A.A.; Badr, E.A.; Abou Kana, M.T.H. Advancement on modification of chitosan biopolymer and its potential applications. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *152*, 681-702.
- [45] Bano, I.; Arshad, M.; Yasin, T.; Ghauri, M.A.; Younus, M. Chitosan: A potential biopolymer for wound management. *Int. J. Biol. Macromol.* **2017**, *102*, 380-383.
- [46] Nagarajan, S.; Radhakrishnan, S.; Kalkura, S.N.; Balme, S.; Miele, P.; Bechelany, M. Overview of protein-based biopolymers for biomedical application. *Macromol. Chem. Phys.* **2019**, *220*, 1900126.
- [47] Tian, H.F.; Guo, G.P.; Fu, X.W.; Yao, Y.Y.; Yuan, L.; Xiang, A.M. Fabrication, properties and applications of soy-protein-based materials: A review. *Int. J. Biol. Macromol.* **2018**, *120*, 475-490.
- [48] Giesler, L.; Linke, D.; Rabe, S.; Appel, D.; Berger, R.G. Hydrolysis of wheat gluten by combining peptidases of *flammulina velutipes* and electro dialysis. *J. Agric. Food Chem.* **2013**, *61*, 8641-8649.
- [49] Tang, X.Z.; Kumar, P.; Alavi, S.; Sandeep, K.P. Recent advances in biopolymers and biopolymer-based nanocomposites for food packaging materials. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2012**, *52*, 426-442.

- [50] Das, O.; Capezza, A.J.; Martensson, J.; Dong, Y.; Neisiany, R.E.; Pelcastre, L.; Jiang, L.; Xu, Q.; Olsson, R.T.; Hedenqvist, M.S. The effect of carbon black on the properties of plasticised wheat gluten biopolymer. *Molecules* **2020**, *25*, 2279.
- [51] Hemsri, S.; Asandei, A.D.; Grieco, K.; Parnas, R.S. Biopolymer composites of wheat gluten with silica and alumina. *Compos. Part A-Appl. Sci. Manuf.* **2011**, *42*, 1764-1773.
- [52] Amadu, A.A.; Qiu, S.; Ge, S.J.; Addico, G.N.D.; Ameka, G.K.; Yu, Z.W.; Xia, W.H.; Abbew, A.W.; Shao, D.D.; Champagne, P., *et al.* A review of biopolymer (poly-beta-hydroxybutyrate) synthesis in microbes cultivated on wastewater. *Sci. Total Environ.* **2021**, *756*, 143729.
- [53] Vanovčanová, Z.; Alexy, P.; Feranc, J.; Plavec, R.; Bočkaj, J.; Kaliňáková, L.; Tomanová, K.; Perd'ochová, D.; Šariský, D.; Gálisová, I. Effect of PHB on the properties of biodegradable PLA blends. *Chem. Pap.* **2016**, *70*, 1408-1415.
- [54] Ren, Q.; Grubelnik, A.; Hoerler, M.; Ruth, K.; Hartmann, R.; Felber, H.; Zinn, M. Bacterial poly(hydroxyalkanoates) as a source of chiral hydroxyalkanoic acids. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 2290-2298.
- [55] Chan, R.T.H.; Russell, R.A.; Marcal, H.; Lee, T.H.; Holden, P.J.; Foster, L.J.R. Biopegylation of polyhydroxybutyrate promotes nerve cell health and migration. *Biomacromolecules* **2014**, *15*, 339-349.
- [56] Shang, L.A.; Fei, Q.; Zhang, Y.H.; Wang, X.Z.; Fan, D.D.; Chang, H.N. Thermal properties and biodegradability studies of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *J. Polym. Environ.* **2012**, *20*, 23-28.
- [57] Modi, S.J.; Cornish, K.; Koelling, K.; Vodovotz, Y. Fabrication and improved performance of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) for packaging by addition of high molecular weight natural rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 43937.
- [58] Lin, L.; Chen, J.Y.; Mitra, R.; Gao, Q.X.; Cheng, F.Y.; Xu, T.; Zuo, Z.Q.; Xiang, H.; Han, J. Optimising PHBV biopolymer production in haloarchaea via CRISPR-mediated redirection of carbon flux. *Commun. Biol.* **2021**, *4*, 1007.
- [59] Rivera-Briso, A.L.; Serrano-Aroca, A. Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate): Enhancement strategies for advanced applications. *Polymers* **2018**, *10*, 732.
- [60] Mukherjee, T.; Kao, N. PLA based biopolymer reinforced with natural fibre: A review. *J. Polym. Environ.* **2011**, *19*, 714-725.
- [61] Petchwattana, N.; Covavisaruch, S. Mechanical and morphological properties of wood plastic biocomposites prepared from toughened poly (lactic acid) and rubber wood sawdust (hevea brasiliensis). *J. Bionic Eng.* **2014**, *11*, 630-637.
- [62] Kerni, L.; Singh, S.; Patnaik, A.; Kumar, N. In *A review on natural fiber reinforced composites*, International Conference on Aspects of Materials Science and

- Engineering (ICAMSE), Electr Network, May 29-30, 2020; Electr Network, **2020**; pp 1616-1621.
- [63] Kumar, S.; Manna, A.; Dang, R.K. In *A review on applications of natural fiber-reinforced composites (nfrcs)*, 2nd International Conference on Functional Material, Manufacturing and Performances (ICFMMP), Phagwara, INDIA, Sep 17-18, **2021**; Phagwara, INDIA, 2022; pp 1632-1636.
- [64] Chauhan, V.; Karki, T.; Varis, J. Review of natural fiber-reinforced engineering plastic composites, their applications in the transportation sector and processing techniques. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* DOI: 10.1177/0892705719889095
- [65] Friedrich, D. Thermoplastic moulding of wood-polymer composites (WPC): A review on physical and mechanical behaviour under hot-pressing technique. *Compos. Struct.* **2021**, 262, 113649.
- [66] Taufiq, M.J.; Mansor, M.R.; Mustafa, Z. Characterisation of wood plastic composite manufactured from kenaf fibre reinforced recycled-unused plastic blend. *Compos. Struct.* **2018**, 189, 510-515.
- [67] Kiruthika, A.V. A review on physico-mechanical properties of bast fibre reinforced polymer composites. *J. Build. Eng.* **2017**, 9, 91-99.
- [68] Chaudemanche, S.; Perrot, A.; Pimbert, S.; Lecompte, T.; Faure, F. Properties of an industrial extruded hdpe-wpc: The effect of the size distribution of wood flour particles. *Constr. Build. Mat.* **2018**, 162, 543-552.
- [69] Thomas, M.S.; Pillai, P.K.S.; Faria, M.; Cordeiro, N.; Barud, H.; Thomas, S.; Pothen, L.A. Electrospun polylactic acid-chitosan composite: A bio-based alternative for inorganic composites for advanced application. *J. Mater. Sci.-Mater. Med.* **2018**, 29, 137.
- [70] Zhao, J.J.; Fu, Y.L.; Xiao, Y.X.; Dong, Y.; Wang, X.H.; Lin, L.W. A naturally integrated smart textile for wearable electronics applications. *Adv. Mater. Technol.* **2020**, 5, 1900781.
- [71] Hadiji, H.; Assarar, M.; Zouari, W.; Pierre, F.; Behlouli, K.; Zouari, B.; Ayad, R. Damping analysis of nonwoven natural fibre-reinforced polypropylene composites used in automotive interior parts. *Polym. Test.* **2020**, 89, 106692.
- [72] Al Rashid, A.; Khalid, M.Y.; Imran, R.; Ali, U.; Koc, M. Utilization of banana fiber-reinforced hybrid composites in the sports industry. *Materials* **2020**, 13, 31697.
- [73] Pei, B.Q.; Wang, W.; Fan, Y.; Wang, X.M.; Watari, F.; Li, X.M. Fiber-reinforced scaffolds in soft tissue engineering. *Regen. Biomater.* **2017**, 4, 257-268.
- [74] Todor, M.P.; Kiss, I.; Cioata, V.G. In *Development of fabric-reinforced polymer matrix composites using bio-based components from post-consumer textile waste*, 8th International Conference on Advanced Materials and Structures (AMS), Electr Network, Oct 07-09, 2020; Electr Network, **2021**; pp 4150-4156.

- [75] Serra, A.; Tarres, Q.; Claramunt, J.; Mutje, P.; Ardanuy, M.; Espinach, F.X. Behavior of the interphase of dyed cotton residue flocks reinforced polypropylene composites. *Compos. Part B-Eng.* **2017**, *128*, 200-207.
- [76] Ozen, M.; Demircan, G.; Kisa, M.; Ilik, Z. Investigation of usability of waste textile fabrics in composites. *Emerg. Mater. Res.* **2020**, *9*, 18-23.
- [77] Adeniyi, A.G.; Ighalo, J.O.; Onifade, D.V. Banana and plantain fiber-reinforced polymer composites. *J. Polym. Eng.* **2019**, *39*, 597-611.
- [78] Olcay, H.; Kocak, E.D. Rice plant waste reinforced polyurethane composites for use as the acoustic absorption material. *Appl. Acoust.* **2021**, *173*, 107733.
- [79] Martinez-Lopez, Y.; Paes, J.B.; Goncalves, F.G.; Martinez-Rodriguez, E.; Neto, P.N.D. Physico-mechanical properties of wood-plastic produced with forest species and thermoplastic materials. *Floresta e Ambiente* **2020**, *27*, e20110736.
- [80] Dayo, A.Q.; Xu, Y.L.; Zegaoui, A.; Nizamani, A.A.; Wang, J.; Zhang, L.L.; Liu, W.B.; Shah, A.H. Reinforcement of waste hemp fibres in aromatic diamine-based benzoxazine thermosets for the enhancement of mechanical and thermomechanical properties. *Plast. Rubber Compos.* **2017**, *46*, 442-449.
- [81] Chandrasekar, M.; Ishak, M.R.; Sapuan, S.M.; Leman, Z.; Jawaid, M. A review on the characterisation of natural fibres and their composites after alkali treatment and water absorption. *Plast. Rubber Compos.* **2017**, *46*, 119-136.
- [82] Kabir, M.M.; Wang, H.; Lau, K.T.; Cardona, F. Tensile properties of chemically treated hemp fibres as reinforcement for composites. *Compos. Part B-Eng.* **2013**, *53*, 362-368.
- [83] Tanasa, F.; Zanoaga, M.; Teaca, C.A.; Nechifor, M.; Shahzad, A. Modified hemp fibers intended for fiber-reinforced polymer composites used in structural applications-a review. I. Methods of modification. *Polym. Compos.* **2020**, *41*, 5-31.
- [84] Viscusi, G.; Barra, G.; Verdolotti, L.; Galzerano, B.; Viscardi, M.; Gorrasi, G. In *Natural fiber reinforced inorganic foam composites from short hemp bast fibers obtained by mechanical decortation of unretted stems from the wastes of hemp cultivations*, 12th International Conference on Composite Science and Technology (ICCST), Sorrento, ITALY, May 08-10, 2019; Sorrento, ITALY, **2021**; pp 176-179.
- [85] Crini, G.; Lichtfouse, E.; Chanut, G.; Morin-Crini, N. Applications of hemp in textiles, paper industry, insulation and building materials, horticulture, animal nutrition, food and beverages, nutraceuticals, cosmetics and hygiene, medicine, agrochemistry, energy production and environment: A review. *Environ. Chem. Lett.* **2020**, *18*, 1451-1476.
- [86] Chandekar, H.; Chaudhari, V.; Waigaonkar, S. In *A review of jute fiber reinforced polymer composites*, 10th International Conference of Materials Processing and Characterization (ICMPC), GLA Univ, Mathura, INDIA, Feb 21-23, 2020; GLA Univ, Mathura, INDIA, **2020**; pp 2079-2082.

- 
- [87] Chand, N.; Fahim, M.; Chand, N.; Fahim, M. *Jute reinforced polymer composites in Tribology of Natural Fiber Polymer Composites*, Woodhead Publishing, **2008**; pp. 108-128.
- [88] Das, S.; Singha, A.K.; Chaudhuri, A.; Ganguly, P.K. Lengthwise jute fibre properties variation and its effect on jute-polyester composite. *J. Tex. I.* **2019**, *110*, 1695-1702.
- [89] Goudenhoofft, C.; Bourmaud, A.; Baley, C. Flax (*linum usitatissimum* L.) fibers for composite reinforcement: Exploring the link between plant growth, cell walls development, and fiber properties. *Front. Plant Sci.* **2019**, *10*, 411.
- [90] More, A.P. Flax fiber-based polymer composites: A review. *Adv. Compos. Hybrid Mater.* **2022**, *5*, 1-20.
- [91] Yan, L.B.; Chouw, N.; Jayaraman, K. Flax fibre and its composites - a review. *Compos. Part B-Eng.* **2014**, *56*, 296-317.
- [92] Sahu, P.; Gupta, M.K. Sisal (*agave sisalana*) fibre and its polymer-based composites: A review on current developments. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2017**, *36*, 1759-1780.
- [93] Bazan, P.; Mierzwinski, D.; Bogucki, R.; Kuciel, S. Bio-based polyethylene composites with natural fiber: Mechanical, thermal, and ageing properties. *Materials* **2020**, *13*, 2595.
- [94] Verma, A.; Singh, C.; Singh, V.K.; Jain, N. Fabrication and characterization of chitosan-coated sisal fiber - phytagel modified soy protein-based green composite. *J. Compos. Mater.* **2019**, *53*, 2481-2504.
- [95] Bhuvanewari, H.B.; Vinayaka, D.L.; Ilangovan, M.; Reddy, N. Completely biodegradable banana fiber-wheat gluten composites for dielectric applications. *J. Mater. Sci.-Mater. El.* **2017**, *28*, 12383-12390.
- [96] Moura, A.D.; Demori, R.; Leao, R.M.; Frankenberg, C.L.C.; Santana, R.M.C. The influence of the coconut fiber treated as reinforcement in PHB (polyhydroxybutyrate) composites. *Mater. Today Commun.* **2019**, *18*, 191-198.
- [97] Yeo, J.C.C.; Muiruri, J.K.; Thitsartarn, W.; Li, Z.B.; He, C.B. Recent advances in the development of biodegradable PHB-based toughening materials: Approaches, advantages and applications. *Mater. Sci. Eng. C-Mater. Biological Appl.* **2018**, *92*, 1092-1116.
- [98] Guo, Y.; Wang, L.; Chen, Y.X.; Luo, P.P.; Chen, T. Properties of luffa fiber reinforced PHBV biodegradable composites. *Polymers* **2019**, *11*, 1765.
- [99] Muniyasamy, S.; Ofosu, O.; Thulasinathan, B.; Rajan, A.S.T.; Ramu, S.M.; Soorangkattan, S.; Muthuramalingam, J.B.; Alagarsamy, A. Thermal-chemical and biodegradation behaviour of alginic acid treated flax fibres/poly(hydroxybutyrate-co-valerate) PHBV green composites in compost medium. *Biocatal. Agric. Biotechnol.* **2019**, *22*, 101394.

- [100] Glowinska, E.; Datta, J.; Parcheta, P. Effect of sisal fiber filler on thermal properties of bio-based polyurethane composites. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2017**, *130*, 113-122.
- [101] Visanko, M.; Sirvio, J.A.; Piltonen, P.; Liimatainen, H.; Illikainen, M. Castor oil-based biopolyurethane reinforced with wood microfibers derived from mechanical pulp. *Cellulose* **2017**, *24*, 2531-2543.
- [102] Montanes, N.; Garcia-Sanoguera, D.; Segui, V.J.; Fenollar, O.; Boronat, T. Processing and characterization of environmentally friendly composites from biobased polyethylene and natural fillers from thyme herbs. *J. Polym. Environ.* **2018**, *26*, 1218-1230.
- [103] Gonzalez-Lopez, M.E.; Robledo-Ortiz, J.R.; Manriquez-Gonzalez, R.; Silva-Guzman, J.A.; Perez-Fonseca, A.A. Polylactic acid functionalization with maleic anhydride and its use as coupling agent in natural fiber biocomposites: A review. *Compos. Interfaces* **2018**, *25*, 515-538.
- [104] Orozco, V.H.; Brostow, W.; Chonkaew, W.; Lopez, B.L. In *Preparation and characterization of poly(lactic acid)-g-maleic anhydride plus starch blends*, 16th Annual Polychar World Forum on Advanced Materials, Lucknow, INDIA, Feb 17-21, 2008; Lucknow, INDIA, **2009**; pp 69-80.
- [105] Wei, L.Q.; Stark, N.M.; McDonald, A.G. Interfacial improvements in biocomposites based on poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) bioplastics reinforced and grafted with alpha-cellulose fibers. *Green Chem.* **2015**, *17*, 4800-4814.
- [106] Gupta, A.; Chudasama, B.; Chang, B.P.; Mekonnen, T. Robust and sustainable PBAT-hemp residue biocomposites: Reactive extrusion compatibilization and fabrication. *Compos. Sci. Technol.* **2021**, *215*, 109014.
- [107] Formela, K.; Hejna, A.; Haponiuk, J.; Tercjak, A. In *in situ processing of biocomposites via reactive extrusion* in Biocomposites for High-Performance Applications, Woodhead Publishing **2017**; p 195-246.
- [108] Raghu, N.; Kale, A.; Chauhan, S.; Aggarwal, P.K. Rice husk reinforced polypropylene composites: Mechanical, morphological and thermal properties. *J. Indian Acad. Wood Sci.* **2018**, *15*, 96-104.
- [109] Khan, B.A.; Na, H.; Chevali, V.; Warner, P.; Zhu, J.; Wang, H. Glycidyl methacrylate-compatible poly(lactic acid)/hemp hurd biocomposites: Processing, crystallization, and thermo-mechanical response. *J. Mater. Sci. Technol.* **2018**, *34*, 387-397.
- [110] Robledo-Ortiz, J.R.; Gonzalez-Lopez, M.E.; del Campo, A.S.M.; Peponi, L.; Gonzalez-Nunez, R.; Rodrigue, D.; Perez-Fonseca, A.A. Fiber-matrix interface improvement via glycidyl methacrylate compatibilization for rotomolded poly(lactic acid)/agave fiber biocomposites. *J. Compos. Mater.* **2021**, *55*, 201-212.

- [111] Georgiopoulos, P.; Kontou, E.; Georgousis, G. Effect of silane treatment loading on the flexural properties of PLA/flax unidirectional composites. *Compos. Commun.* **2018**, *10*, 6-10.
- [112] Anand, P.; Anbumalar, V. Investigation on thermal behavior of alkali and benzoyl treated hemp fiber reinforced cellulose filled epoxy hybrid green composites. *Cellul. Chem. Technol.* **2017**, *51*, 91-101.
- [113] Prasad, N.; Agarwal, V.K.; Sinha, S. Thermal degradation of coir fiber reinforced low-density polyethylene composites. *Sci. Eng. Compos. Mater.* **2018**, *25*, 363-372.
- [114] Sari, P.S.; Thomas, S.; Spatenka, P.; Ghanam, Z.; Jenikova, Z. Effect of plasma modification of polyethylene on natural fibre composites prepared via rotational moulding. *Compos. Part B-Eng.* **2019**, *177*, 107344.
- [115] Gholampour, A.; Ozbakkaloglu, T. A review of natural fiber composites: Properties, modification and processing techniques, characterization, applications. *J. Mater. Sci.* **2020**, *55*, 829-892.
- [116] George, M.; Mussone, P.G.; Bressler, D.C. Surface and thermal characterization of natural fibres treated with enzymes. *Ind. Crops Prod.* **2014**, *53*, 365-373.
- [117] Poletto, M.; Zattera, A.J.; Santana, R.M.C. Effect of natural oils on the thermal stability and degradation kinetics of recycled polypropylene wood flour composites. *Polym. Compos.* **2014**, *35*, 1935-1942.
- [118] Quiles-Carrillo, L.; Balart, R.; Boronat, T.; Torres-Giner, S.; Puglia, D.; Dominici, F.; Torre, L. Development of compatibilized polyamide 1010/coconut fibers composites by reactive extrusion with modified linseed oil and multi-functional petroleum derived compatibilizers. *Fiber. Polym.* **2021**, *22*, 728-744.
- [119] Castro, D.O.; Passador, F.; Ruvolo, A.; Frollini, E. Use of castor and canola oils in "biopolyethylene" curaua fiber composites. *Compos. Part A-Appl. Sci. Manufact.* **2017**, *95*, 22-30.





# OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN

## II. OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN



## II.1 HIPÓTESIS.

En la actualidad, hay una creciente preocupación por el medio ambiente derivada de la contaminación provocada por el consumo a nivel mundial de algunos productos como el plástico. En general, en el ciclo de vida de los plásticos, desde su obtención hasta los residuos, se ha observado que existen diferentes problemáticas para el planeta, como el efecto invernadero en la atmósfera, la contaminación de mares y océanos, etc. En muchos casos, esto proviene de un uso desmesurado de estos materiales, en muchas ocasiones siendo de un solo uso, lo que hace que se pongan los esfuerzos en reducir, reutilizar y reciclar estos productos. Además, es importante poner el foco en la obtención de plásticos de origen renovable que ayuden a mejorar los efectos que se han comentado. Esta problemática, también, se hace visible en otros sectores como el textil, en el que se generan grandes cantidades de residuos, por lo que hay que intentar revalorizar estos residuos para encontrar productos más sostenibles.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, la hipótesis de partida de esta investigación se centra en el potencial que ofrecen los polímeros de origen renovable y los residuos de fibras naturales en la fabricación de plásticos que imitan la madera o *wood plastic composites*. Esta investigación se enmarca en el proyecto INTERREG SUDOE - SOE2/P1/P0524 centrado en el desarrollo de materiales a partir de fibras naturales, para la aplicación en el hábitat, con el planteamiento de soluciones técnicas para la implementación de revestimiento de paredes, desarrollo de paneles de aislamiento térmico y acústico, y compuestos de matriz termoplástica y termoestable.

### II.1.1 Objetivo general.

El objetivo principal de este trabajo es la obtención, por fusión mediante extrusión de doble husillo y moldeo por inyección, de *Wood Plastic Composites* a partir de bioplásticos de origen renovables como el BioHDPE y el BioPBSA con fibras cortas naturales como el cáñamo, lino y el yute, mejorando la compatibilidad entre la fibra y la matriz, y su posterior caracterización.

### II.1.2 Objetivos parciales.

#### Trabajo 1:

- Proporcionar materiales similares a la madera de alto valor agregado, mediante el uso de BioHDPE como matriz polimérica de alta eficiencia ambiental.
- Comparar diferentes fibras cortas (cáñamo, yute y lino) en la misma proporción (20% en peso de fibra) para encontrar la fibra que proporcione las mejores propiedades equilibradas, tras la caracterización de los materiales resultantes.

#### Trabajo 2:

- Obtención de materiales de alta eficiencia medioambiental mediante procesos de moldeo por inyección introduciendo distintas proporciones de fibra de cáñamo en una matriz de BioHDPE.
- Analizar cómo afecta el aumento del contenido de fibra de cáñamo a las propiedades finales de los composites.

#### Trabajo 3:

- Desarrollo de compuestos de origen renovable, buscando la máxima eficiencia ambiental y propiedades mecánicas mejoradas, mediante la introducción de fibras de cáñamo a partir de residuos agroforestales en una matriz polimérica de base biológica PBSA.
- Estudio de la eficacia de diferentes estrategias de compatibilización mediante el uso de aditivos a base de ácido itacónico, como el DBI (dibutil itaconato) y el desarrollo de copolímeros injertados con anhídrido maleico (MA) y ácido itacónico (IA).

## II.2 PLANIFICACIÓN.

**Fase 1:** Estudio del estado del arte.

Tarea 1.1 Antecedentes. En esta tarea se recopilará información sobre los materiales poliméricos y el impacto medioambiental.

Tarea 1.2 Clasificación de polímeros. En lo referente a esta tarea, se ha llevado una búsqueda bibliográfica, utilizando motores de búsqueda como *Web of Science* o *Scopus*, para la clasificación de los polímeros según criterios medioambientales: origen petroquímico, origen renovable, polímeros biodegradables y no biodegradables.

Tarea 1.3 Estudio de la tecnología de termoplásticos reforzados con fibra. En este caso, se realizará una búsqueda bibliográfica sobre materiales compuestos con matriz termoplástica de origen renovable en general, y sobre el aprovechamiento de los residuos fibrosos y las fibras de refuerzo procedentes de la industria textil.

Tarea 1.4 Estudio sobre el fenómeno de interacción entre la fibra y la matriz polimérica. En esta tarea, se realizará una búsqueda sobre la utilización de copolímeros, tratamientos sobre las fibras y otras técnicas de compatibilización.

**Fase 2:** Desarrollo y caracterización de *Wood Plastic Composites* respetuosos con el medio ambiente a partir de polietileno de base biológica y fibras naturales cortas procesadas mediante moldeo por inyección.

Tarea 2.1. Fabricación de compuestos de BioHDPE con fibras cortas de yute, lino y cáñamo.

Se llevará a cabo la fabricación de compuestos con matriz de BioHDPE y diferentes fibras naturales, yute, lino y cáñamo, y un copolímero de injerto de etileno con anhídrido maleico (PE-g-MA) como compatibilizante. En primer lugar, se llevará a cabo la fabricación de los correspondientes compuestos mediante extrusión con doble husillo co-rotante y, posteriormente, se procederá a la obtención de probetas normalizadas para caracterización. Esta se llevará a cabo mediante proceso de inyección controlando el perfil de temperaturas para asegurar la fusión del polímero y evitar degradación en el material.

Tarea 2.2 Caracterización mecánica de los compuestos obtenidos.

En esta tarea se procederá a evaluar la influencia de las diferentes fibras en las propiedades mecánicas de los compuestos desarrollados. Mediante el ensayo de tracción, se obtendrán los parámetros más relevantes (módulo elástico,  $E$ ), tensión de rotura ( $\sigma_{\max}$ ), y alargamiento a la rotura ( $\varepsilon_b$ ). También se pretende evaluar la influencia de las fibras en la dureza superficial de los materiales desarrollados, así como en la tenacidad a la fractura que se estimará a través de la resiliencia o energía absorbida por unidad de área mediante ensayo con péndulo Charpy.

### Tarea 2.3 Estudio de la morfología de los compuestos.

Se estudiará la morfología de la fractura de los compuestos con el fin de observar la interacción entre la fibra y la matriz en cada caso.

### Tarea 2.4 Análisis térmico.

Mediante el análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido (DSC) se estudiará la temperatura de fusión ( $T_m$ ), la entalpía de fusión ( $\Delta H_m$ ) y el grado de cristalización ( $\chi_c$ ) de los diferentes composites. También, mediante análisis termogravimétrico (TGA) se hará un estudio de las diferentes temperaturas de degradación ( $T_{\text{deg}}$ ) de los compuestos y la influencia de las fibras en la matriz polimérica.

### Tarea 2.5 Análisis termomecánico.

En esta tarea se llevará a cabo un estudio del comportamiento dinámico de las propiedades mecánicas con la temperatura (DMTA), mediante la evaluación de la evolución del módulo de almacenamiento ( $E'$ ) con la temperatura y, la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) respecto al factor dinámico de amortiguamiento ( $\tan \delta$ ) en función de la temperatura.

### Tarea 2.6 Medida del color y apariencia visual.

En este apartado se medirán las coordenadas cromáticas ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) de cada uno de los compuestos y su apariencia visual respecto a la madera.

### Tarea 2.7 Absorción de agua.

Se estudiará la tendencia a la absorción de agua en el tiempo de los compuestos con las diferentes fibras como refuerzo y el polímero base con y sin el copolímero durante 15 semanas.

### Tarea 2.8 Comportamiento al fuego.

En esta tarea se realizará el estudio del comportamiento al fuego de los diferentes compuestos mediante diferentes técnicas en las que se medirá la emisión de calor, la densidad máxima de los humos producidos tras la combustión ( $DS_{max}$ ), el tiempo de inicio de la ignición y la duración de las llamas ( $t_{inf}$ ).

**Fase 3:** El efecto de variar la cantidad de fibras cortas de cáñamo en las propiedades mecánicas y térmicas de *Wood Plastic Composites* a partir de polietileno de base biológica procesado por moldeo por inyección.

Tarea 3.1. Fabricación de compuestos de BioHDPE con fibras cortas de cáñamo.

Se llevará a cabo la fabricación de compuestos con matriz de BioHDPE y diferentes proporciones de fibras naturales de cáñamo (2.5% a 40% en peso), y copolímero de injerto de etileno y anhídrido maleico (PE-g-MA) como compatibilizante. En primer lugar, se llevarán a cabo los compuestos mediante extrusión con doble husillo co-rotante y, posteriormente, se realizará un proceso de inyección y moldeo.

Tarea 3.2 Caracterización mecánica de los compuestos obtenidos.

En esta tarea se procederá a evaluar la influencia de los diferentes porcentajes de fibras de cáñamo en las propiedades mecánicas de los compuestos desarrollados. Mediante el ensayo de tracción, se obtendrán los parámetros más relevantes (módulo elástico,  $E$ ), tensión de rotura ( $\sigma_{max}$ ), y alargamiento a la rotura ( $\epsilon_b$ ). También se evaluará la influencia de las fibras en la dureza Shore D de los materiales obtenidos, así como la resistencia al impacto.

Tarea 3.3 Difracción de rayos X.

Se realizará en análisis por difracción de rayos X de los compuestos con diferentes proporciones de fibra de cáñamo para observar cómo afectan las regiones celulósicas en los planos cristalinos de la matriz polimérica.

Tarea 3.4 Estudio de la morfología de los compuestos.

Se estudiará la morfología de la fractura resultante de los ensayos de impacto de los compuestos con el fin de observar la interacción entre las diferentes proporciones de fibra y la matriz.

Tarea 3.5 Análisis térmico.

A partir del análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido (DSC) se identificarán la temperatura de fusión ( $T_m$ ), la entalpía de fusión ( $\Delta H_m$ ) y el grado de cristalización ( $\chi_c$ ) de los diferentes composites. Además, se realizará una regresión lineal para determinar la pendiente y el punto de intersección de la recta obtenida, a partir de los cuales se calcularán  $\alpha$  y  $F(T)$  con el fin de determinar el tiempo necesario para alcanzar cierto grado relativo de cristalinidad. Mediante análisis termogravimétrico (TGA) se estudiarán las diferentes temperaturas de degradación ( $T_{deg}$ ) de los compuestos y la influencia del porcentaje de fibras de cáñamo en la matriz polimérica.

### Tarea 3.6 Análisis termomecánico.

En esta tarea se llevará a cabo un estudio del comportamiento dinámico de las propiedades mecánicas con la temperatura (DMTA), mediante la evaluación de la evolución del módulo de almacenamiento ( $E'$ ) a diferentes temperaturas, y la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ).

### Tarea 3.7 Medida del color y apariencia visual.

En este apartado se mediarán la coordenadas cromáticas CIELab ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) de cada uno de los compuestos con diferentes proporciones de fibra de cáñamo y su apariencia visual respecto a la madera.

### Tarea 3.8 Absorción de agua.

Se estudiará la absorción de agua de los compuestos con diferentes cantidades de fibra de cáñamo durante 100 días.

**Fase 4:** Compuestos de alto rendimiento medioambiental parcialmente biobasados copolímero de polibutilén succinato-co-adipato - PBSA y fibras cortas de cáñamo con compatibilizadores y plastificantes derivados del ácido itacónico.

Tarea 4.1. Fabricación de compuestos de PBSA con fibras cortas de cáñamo y diferentes compatibilizantes.

Se obtendrán compuestos con matriz de PBSA y fibras naturales de cáñamo mediante extrusión reactiva añadiendo diferentes aditivos derivados del ácido itacónico de base biológica, como dibutil itaconato (DBI) y un copolímero de PBSA injertado con ácido itacónico (PBSA-g-IA). Además, el copolímero de PBSA injertado con anhídrido maleico (PBSA-g-MA) se empleará como referencia para la compatibilización.

### Tarea 4.2 Caracterización mecánica.



Se evaluará la influencia de los diferentes compatibilizantes en las propiedades mecánicas de los compuestos. Mediante el ensayo de tracción, se obtendrán los parámetros más relevantes: módulo elástico ( $E$ ), tensión de rotura ( $\sigma_{\max}$ ), y alargamiento a la rotura ( $\epsilon_b$ ). También se estudiará la dureza y la resistencia al impacto.

#### Tarea 4.3 Estudio de la morfología de los compuestos.

En esta tarea se estudiará la morfología interna de los diferentes compuestos para ver la interacción de las fibras con la matriz dependiendo de los compatibilizantes.

#### Tarea 4.4 Propiedades químicas.

Se realizará el análisis del espectro obtenido por FTIR de los compuestos obtenidos con el fin de estudiar la compatibilización con los diferentes aditivos.

#### Tarea 4.5 Análisis térmico.

A partir del análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido (DSC) se observará la temperatura de fusión ( $T_m$ ), la entalpía de fusión ( $\Delta H_m$ ) y el grado de cristalización ( $\chi_c$ ) de los diferentes composites. A partir del análisis termogravimétrico (TGA) se estudiarán las diferentes temperaturas de degradación ( $T_{\text{deg}}$ ) de los compuestos y la influencia de los aditivos compatibilizantes.

#### Tarea 4.6 Análisis termomecánico.

Se llevará a cabo un estudio del comportamiento dinámico de las propiedades mecánicas con la temperatura (DMTA), mediante la evaluación de la evolución del módulo de almacenamiento ( $E'$ ) a diferentes temperaturas, y el factor de amortiguamiento ( $\tan\delta$ ) y la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ).

#### Tarea 4.7 Medida del color y propiedades humectantes.

Se mediarán las coordenadas cromáticas CIELab ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) de cada uno de los compuestos y el ángulo de contacto del agua en la superficie.

#### Tarea 4.8 Absorción de agua.

Se estudiará la absorción de agua de los compuestos con diferentes aditivos durante 12 semanas.



Figura II.2.1. Planificación de la tesis doctoral.

# RES **U**LTADOS Y DISCUS**I**ÓN

## **III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**



## RESUMEN DE CONTENIDOS POR COMPENDIO DE ARTÍCULOS.

Capítulo III.1. Adaptación del artículo:

**“Development and Characterization of Environmentally Friendly Wood Plastic Composites from Biobased Polyethylene and Short Natural Fibers Processed by Injection Moulding”**

Celia Dolza, Eduardo Fages, Eloi Gongga, Jaume Gomez-Caturla, Rafael Balart, Luis Quiles-Carrillo

Polymers 2021, 13(11), 1692; <https://doi.org/10.3390/polym13111692>

En este trabajo se realizó un estudio de desarrollo y caracterización de Wood Plastic Composites respetuosos con el medio ambiente, basado en el BioHDPE como matriz polimérica y fibras cortas naturales de cáñamo, lino y yute. Para ello se realizó la fusión mediante extrusión de doble husillo y posterior moldeo por inyección de las piezas. Se añadió anhídrido maleico de injerto de polietileno (PE-g-MA) con el fin de mejorar la interacción entre la fibra y la matriz. Se realizó la caracterización mecánica, térmica, morfológica, termomecánica, se estudió la absorción de agua, el color de los composites y su comportamiento frente al fuego. Los resultados obtenidos demostraron que, en términos de rigidez, las propiedades mecánicas mejoraron drásticamente frente al polímero puro. Se observó una ligera mejora en la estabilidad térmica al añadir las fibras, aunque también, las fibras provocaron un aumento considerable de la absorción de agua. El comportamiento de los compuestos frente al fuego demostró una disminución del tiempo de duración a la llama debido a que los compuestos carbonizan creando una barrera natural que aísla del oxígeno y los compuestos volátiles. En general, se demostró que la fibra de cáñamo presentaba mejores resultados comparados con las demás fibras. Finalmente, el uso del compatibilizante PE-g-MA para la interacción fibra-matriz fue demostrado con el estudio de la morfología que corroboró una mejora en las propiedades de los compuestos.

Capítulo III.2. Adaptación del artículo:

**“The Effect of Varying the Amount of Short Hemp Fibers on Mechanical and Thermal Properties of Wood-Plastic Composites from Biobased Polyethylene Processed by Injection Molding”**

**Celia Dolza**, Eduardo Fages, Eloi Gongga, David Garcia-Sanoguera, Rafael Balart, Luis Quiles-Carrillo

Polymers 2022, 14(1), 138; <https://doi.org/10.3390/polym14010138>

En este trabajo se realizó un estudio de desarrollo y caracterización de Wood Plastic Composites para el estudio de la variación de la cantidad de fibra de cáñamo en los compuestos con matriz polimérica BioHDPE y como compatibilizante un injerto de polietileno en anhídrido maleico (PE-g-Ma) debido a la gran diferencia de polaridad entre las fibras lignocelulósicas y el polímero. Se realizó la caracterización mecánica, térmica, morfológica, termo mecánica, química, de absorción de agua y colorimétrica de los compuestos obtenidos por extrusión de doble husillo y moldeo por inyección. Se obtuvo un aumento drástico de las propiedades mecánicas, en comparación con el polímero puro, al aumentar la cantidad de fibra de cáñamo, en concreto el módulo de Young y la resistencia al impacto sufrieron un aumento mayor al incorporar un 40% de fibra. Esta mejora en el comportamiento se corroboró en las propiedades termomecánicas que presentaron un aumento importante de la rigidez. La estructura cristalina no se vio afectada por la introducción de las fibras, tal y como se demostró en el análisis XRD. La introducción de la fibra dio como resultado un aumento de la temperatura de degradación respecto al polímero puro. El aumento de la cantidad de fibra proporcionó un aumento de la absorción del agua junto con una coloración marrón similar a la de las maderas. Se pudo concluir que es viable la producción de compuestos de BioHDPE con altos contenidos de fibra de cáñamo.

Capítulo III.3. Adaptación del artículo:

**“Green Composites from Partially Bio-Based Poly(Butylene Succinate-Co-Adipate)-PBSA and Short Hemp Fibers with Itaconic Acid-Derived Compatibilizers and Plasticizers”**

**Celia Dolza**, Eloi Gongga, Eduardo Fages, Ramon Tejada-Oliveros, Rafael Balart, Luis Quiles-Carrillo

Polymers 2022, 14(10), 1968; <https://doi.org/10.3390/polym14101968>

En este trabajo se realizó el desarrollo y la caracterización de WPC mediante extrusión reactiva y moldeo por inyección de compuestos en base biológica Bio PBSA y un 30% de fibra de cáñamo con diferentes aditivos para mejorar la interacción fibra matriz. Se utilizaron como derivados del ácido itacónico el dibutil itaconato y el copolímero PBSA injertado con ácido itacónico (PBSA-g-IA), además también se utilizó el copolímero PBSA injertado con anhídrido maleico (PBSA-g-Ma). Se caracterizó mecánicamente, térmicamente, morfológicamente, termo mecánicamente, también se realizó el estudio químico, de humectabilidad y color de los compuestos resultantes. Las muestras con dibutil itaconato mostraron una mejora en la ductilidad y una disminución de la tracción con respecto a la muestra con polímero PBSA injertado tanto con ácido itacónico como con anhídrido maleico. Se observa que no hay apenas cambios en las temperaturas de fusión y transición vítrea. La absorción de agua y el ángulo de contacto se ve mejorado con el uso de los aditivos. En todos los casos, el color fue semejante a la madera. Es destacable que el uso de derivados del ácido itacónico junto con la matriz BioPBSA y las fibras naturales procedentes de residuos agroforestales dan como productos compuestos totalmente biobasados.





### III.1 ADAPTACIÓN DEL ARTÍCULO “Development and Characterization of Environmentally Friendly Wood Plastic Composites from Biobased Polyethylene and Short Natural Fibers Processed by Injection Moulding”.

#### ABSTRACT.

Environmentally friendly wood plastic composites (WPC) with biobased high density polyethylene (BioHDPE) as the polymer matrix and hemp, flax and jute short fibers as natural reinforcements, were melt-compounded using twin-screw extrusion and shaped into pieces by injection molding. Polyethylene-graft-maleic anhydride (PE-g-MA) was added at two parts per hundred resin to the WPC during the extrusion process in order to reduce the lack in compatibility between the lignocellulosic fibers and the non-polar polymer matrix. The results revealed a remarkable improvement of the mechanical properties with the combination of natural fibers, along with PE-g-MA, highly improved stiffness and mechanical properties of neat BioHDPE. Particularly, hemp fiber drastically increased the Young's modulus and impact strength of BioHDPE. Thermal analysis revealed a slight improvement in thermal stability with the addition of the three lignocellulosic fibers, increasing both melting and degradation temperatures. The incorporation of the fibers also increased water absorption due to their lignocellulosic nature, which drastically improved the polarity of the composite. Finally, fire behavior properties were also improved in terms of flame duration, thanks to the ability of the fibers to form char protective barriers that isolate the material from oxygen and volatiles.

#### KEYWORDS.

BioHDPE; environmentally friendly composites; short natural fibers; added-value green composites; mechanical properties

### III.1.1 INTRODUCTION.

In recent years, social awareness has undergone a significant rise, due to environmental issues related to waste generation, petroleum shortage and an increasing need for reducing the carbon footprint. The global plastic production now stands at around 300 Mt/year; thus confirming the great amount of residues generated by the plastic industry [1]. Those trends have made plastic industry to turn to more environmentally friendly polymeric materials and composites [2]. Obtaining new materials from renewable resources or even from wastes, has gained important attention [3,4]. The increasing use of biopolymers (biobased or biodegradable petroleum-derived biopolymers) has revealed a clear contribution to diminishing the carbon footprint, in comparison with non-biodegradable petroleum-derived polymers plastics [5,6].

Biobased polymers can successfully diminish the use of fossil resources through the use of biomass or renewable resources, thus reducing the carbon footprint [7,8]. Within the plastic industry, high density polyethylene (HDPE) is one of the most globally used commercial plastics, just after polyvinyl chloride (PVC), and polypropylene (PP) in terms of worldwide production and use [9]. It is for this reason that biobased polyethylene (BioHDPE), also known as green polyethylene, is a good solution for reducing the problems derived from the use of fossil resources. This green polyolefin is produced by ethylene polymerization, obtained from catalytic dehydration of bioethanol [10]. BioHDPE has the same properties as its petrochemical counterpart, which possesses good mechanical resistance, high ductility and improved water resistance [4,11]. In 2018, biobased polyethylene represented approximately 9.5% of the global biopolymer production capacity, reaching a production annual rate close to 200,000 t/year [12]. Normally, injection-molded BioHDPE pieces can be used for fabrication of plastic parts and components, as well as packaging and flexible films [11].

Together with the use of new polymers from renewable resources, the interest in natural fiber reinforced plastics (NFRP) [13,14,15] and wood plastic composites (WPC) [16,17,18] has remarkably increased. Since most of these natural fibers or particles can be obtained from waste biomass, agroforestry or industrial wastes, this kind of lignocellulosic reinforcements can positively contribute to obtaining high environmentally friendly composites [19,20,21]. These materials can also be directly focused on reducing environmental limitations underlying in a linear economy. Thus allowing to reutilize and upgrade different industrial wastes, thus contributing to a transition from a linear economy to a circular economy (CE) [22]. This change from the waste

removal concept to the conversion of wastes into high added-value materials is the core of the transition towards a circular economy [23]. In the last years, natural fillers and wastes have been widely used as fillers/reinforcements in polymer composites [24,25]. Those fillers can be derived from minerals, animals or plants. However, plant fillers, either in particle or fiber form, are the ones that can be found more frequently in green composites [26,27]. This is because they can be obtained from agricultural and industrial wastes, or by-products from food processing, which allows to improve the valorization of discarded materials and promote circular economy [28,29]. In this sense, recently, new materials composed of biosourced wastes have been developed, including particle-filler polymers with orange peel flour [30], babasu shell flour [31], almond shell flour [32], or fibers such as pineapple leaf fiber [33], jute fiber [34], banana pseudostem fiber [35], coconut fiber [36], flax fiber [37], etc.

In particular, it is plant fibers which may have an important role in developing biodegradable composites to overcome the current environmental issues in composites, especially related to the recyclability problems of glass fiber-reinforced plastics (GFRP). In addition, the use of natural fibers from waste textile is a way to give a second use to these wastes. In particular, natural fibers such as hemp fiber [38,39], flax [40,41], jute [42], sisal [43], abutilon fiber [44] or *Arundo Donax* L. fiber [45] are particularly attractive in applications such as automotive or transport because of lower cost and lower density composites are emerging as realistic alternatives to glass-reinforced composites in many applications [46]. Moreover, the main waste from some food industries and agroforestry are lignocellulosic materials, which have the potential to provide reinforcing properties to polymers due to their availability, low weight, renewable nature, biodegradability and low cost. However, each type of plant has a specific chemical composition, which makes fibers from each plant present different chemical compositions on their own. Furthermore, there can be slight differences in chemical composition in terms of cellulose, lignin and hemicellulose contents in fibers originated from the same plant, depending on the part of the plant that they come from [47]. Therefore, due to this microstructural variability, vegetal fibers show some disadvantages and, in some applications, they do not meet the expected reinforcing effect on polymeric matrices. Furthermore, their reinforcing behavior shows some uncertainty under short and long time loads [48]. Therefore, a comparison of the features of different natural fibers in the same polymeric matrix, becomes an interesting topic.

Flax is one of the most used plants in industries for decades. The worldwide production was approximately 3 Mt in 2017, Canada, China, India and United States being the main producers [49]. This fiber stands out for its high

cellulose content (~78%) [50], and the disorientation of its cellulose microfibrils [51]. Those features provide flax with excellent mechanical response in comparison to other vegetable fibers, and makes flax fiber (FF) an interesting candidate as reinforcement in polymers. On the other hand, hemp fiber is one of the cheapest natural fibers and can be easily obtained. For this reason, hemp has attracted great attention of researchers and producers from Europe and North America. Hemp contains approximately 61% cellulose, 24% hemicellulose, 10% lignin and 3% extracts [52]. Several researchers have taken advantage of the reinforcing potential of hemp fibers in order to develop thermoplastic and thermosetting composites using different processing techniques [53,54]. Finally, jute fibers are gaining increased attention as lignocellulosic fibers. Jute is a well-known cellulosic reinforcement and is easily available in India and Bangladesh at low cost. It contains cellulose (45–72%), hemicellulose (13.6–21%), lignin (12–26%), and pectin 0.2% [55,56].

However, the incorporation of vegetable fibers (highly polar elements) into a polymer matrix (normally non-polar) represents a challenge, because their difference in polar behavior makes them incompatible [57]. This lack of compatibility is caused by the difficulty of both elements to form chemical bonds between them, which usually produces a lack of adhesion between the embedded fibers and the surrounding polymeric matrix which, in turn, leads to poor mechanical properties. Therefore, in order to obtain good mechanical properties, this compatibility issue must be solved and high fiber–polymer interactions are required [58]. Copolymers can positively contribute to this end. They present a dual functionality that can interact with both polymer matrix and natural fiber reinforcement. One of the most used copolymers in natural fiber reinforced plastics is polyethylene-graft-maleic anhydride (PE-g-MA). The dual functionality of this copolymer allows interactions between the hydrophobic polymer and the PE-chains in PE-g-MA, while the grafted maleic anhydride (MA) can interact, or even react, with the hydroxyl groups in cellulose, thus leading to a compatibilization effect. This compatibilizer has given promising results in composites of recycled polyethylene with poplar, improving their mechanical properties and reducing their water absorption capacity [59]. However, it is yet to be thoroughly tested with particular fiber composites, such as jute and flax fiber composites.

In this work, a series of environmentally friendly wood plastic composites have been obtained by injection moulding and subsequently, characterized. It is important to bear in mind that lignocellulosic materials degrade at moderate temperatures; therefore, the selected polymer matrix should be processed at temperatures below 200–220 °C, since hemicellulose degrades above these

temperatures. Biobased polyethylene (BioHDPE) offers interesting environmental issues since it is obtained from renewable sources. Nevertheless, its price is still higher than its corresponding petroleum-based counterpart. Therefore, manufacturing of wood plastic composites with BioHDPE represents an interesting solution to obtain price competitive materials with wood-like appearance. In this work, we propose the use of different short vegetable fibers as reinforcing fillers, namely, hemp, flax and jute fibers. PE-g-MA is used as compatibilizer to improve fiber-polymer interactions. The objective of developing such materials is to provide high added-value wood-like materials, by using BioHDPE-based as high environmental efficiency polymer matrix. In addition, the aim is to compare the different fibers in order to find the one that provides the best balanced properties. The mechanical, morphological, thermal, and thermomechanical properties of the injection-molded green composites have been studied with the aim of determining which fiber can provide the best balanced properties to biobased polyethylene matrix. In order to compare the properties between the materials with different fibers, the same fiber/BioHDPE ratios have been chosen for each of the fibers. Although this could prove to be another research limitation, as no other ratios are tested, these ratios have been selected according to the work of Arrakhiz *et al.* [60], who reported that a 20 wt% ratio of natural fiber in polyethylene composites showed the best mechanical and thermal properties in comparison with other ratios.

### III.1.2 MATERIALS AND METHODS.

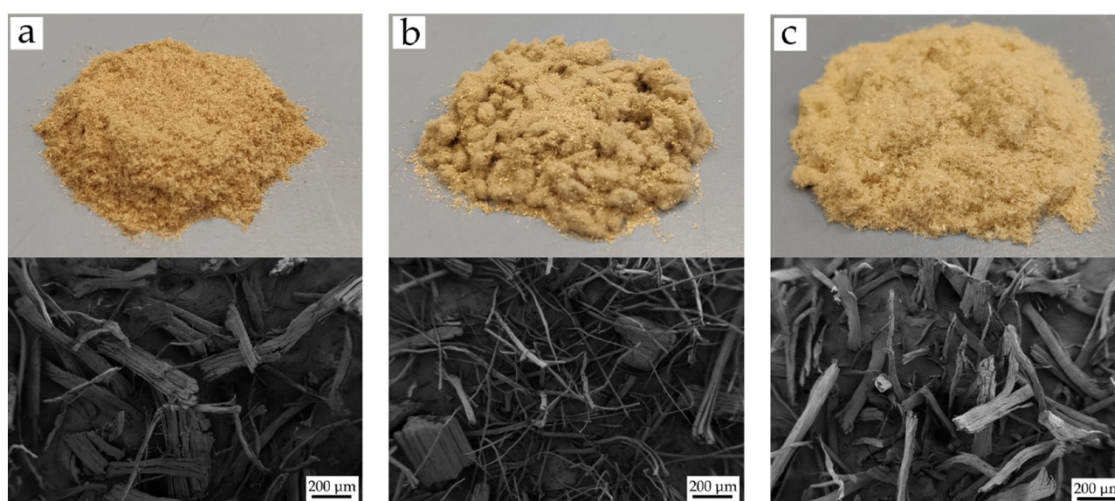
#### i. Materials.

Biobased high density polyethylene (BioHDPE), SHA7260 grade, was supplied in pellet form by FKUR Kunststoff GmbH (Willich, Germany) and manufactured by Braskem (São Paulo, Brazil). This green polyethylene has a density of 0.955 g/cm<sup>3</sup> and a melt flow index (MFI) of 20 g/10 min, measured with a load of 2.16 kg and a temperature of 190 °C.

A polyethylene-graft-maleic anhydride (PE-g-MA) copolymer with CAS Number 9006-26-2 and MFI values of 5 g/10 min (190 °C/2.16 kg), was obtained from Sigma-Aldrich S.A. (Madrid, Spain). The proportion of maleic anhydride (MA) in the copolymer is 0.5 wt% according to the supplier. This PE-based copolymer was selected due to its dual functionality (polar/non-polar).

Three different short natural fibers were used in this study to give green composites with biobased polyethylene, namely, hemp, flax and jute fibers. All

fibers were supplied by SCHWARZWÄLDER TEXTIL-WERKE (Schenkenzell, Germany). Hemp fibers showed an irregular rough shape with an average diameter of 15–50  $\mu\text{m}$ , specific gravity 1.48–1.50  $\text{g}/\text{cm}^3$  and elongation at break of 1.3%. Flax fiber had a polygonal shape with a thin oval lumen. The fiber diameter varied in the 10–500  $\mu\text{m}$  range with a density of 1.4–1.5  $\text{g}/\text{cm}^3$ , and an elongation at break of 1.2–1.5%. Finally, jute fiber has a polygonal (multi cornered) cross-section with a fiber diameter comprised between 30 and 500  $\mu\text{m}$ , specific gravity 1.44  $\text{g}/\text{cm}^3$  and elongation at break of 1.3%. **Figure III.1.1** shows the visual appearance of the fibers and their shape at a magnification of 50 $\times$ .



**Figure III.1.1.** Visual appearance (upper row) and field emission scanning electron microscopy (FESEM) images at 50 $\times$  (bottom row) of different natural fibers: (a) Hemp; (b) Flax; (c) Jute.

## ii. Sample preparation.

PA610 BioDHPE and fibers were dried at 60  $^{\circ}\text{C}$  for 48 h in a dehumidifying dryer MDEO (Industrial Marsé, Barcelona, Spain) to remove any residual moisture prior to processing. The materials were then fed into the main hopper of a co-rotating twin-screw extruder from Construcciones Mecánicas Dupra, S.L. (Alicante, Spain). This extruder has a screw diameter of 25 mm with a length-to-diameter ratio (L/D) of 24. The extrusion process was carried out at 20 rpm, setting the temperature profile, from the hopper to the die, as follows: 140–145–150–155  $^{\circ}\text{C}$ . The different BioHDPE composites were extruded through a round die to produce strands and, subsequently, pelletized using an air-knife unit. In all cases, residence time was approximately 1 min. **Table III.1.1** summarizes the compositions and coding.

**Table III.1.1.** Summary of compositions according to the volume fractions ( $v$ ) of BioHDPE, PE-g-MA and different natural fibers.

Code	BioHDPE	Hemp	Flax	Jute	PE-g-MA
	$V_{\text{Bio-HDPE}}$	$V_{\text{Hemp}}$	$V_{\text{Flax}}$	$V_{\text{Jute}}$	$V_{\text{PE-g-MA}}$
BioHDPE	1.000	-	-	-	-
BioHDPE/PE-g-MA	0.980	-	-	-	0.020
BioHDPE/Hemp/PE-g-MA	0.843	0.135	-	-	0.022
BioHDPE/Flax/PE-g-MA	0.840	-	0.138	-	0.022
BioHDPE/Jute/PE-g-MA	0.839	-	-	0.139	0.022

The compounded pellets were, thereafter, shaped into standard samples by injection molding in a Meteor 270/75 from Mateu & Solé (Barcelona, Spain). The temperature profile in the injection molding unit was 140 °C (hopper), 150 °C, 155 °C, and 160 °C (injection nozzle). A clamping force of 75 tons was applied while the cavity filling and cooling times were set to 1 and 10 s, respectively. Standard samples for mechanical and thermal characterization with an average thickness of 4 mm were obtained.

### iii. Material characterization.

#### *Mechanical tests.*

In order to obtain the mechanical properties, tensile tests were carried out in a universal testing machine ELIB 50 from S.A.E. Ibertest (Madrid, Spain) using injection-molded dog bone-shaped samples as indicated by ISO 527-1:2012. A 5-kN load cell was used and the cross-head speed was set to 20 mm/min. Shore hardness was measured in a 676-D durometer from J. Bot Instruments (Barcelona, Spain), using the D-scale, on injection-molded samples with dimensions  $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ , according to ISO 868:2003. Toughness was also studied on injection-molded rectangular samples with dimensions of  $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$  by the Charpy impact test with a 1-J pendulum from Metrotec S.A. (San Sebastián, Spain) on notched samples (0.25 mm radius v-notch), following the specifications of ISO 179-1:2010. All tests were performed at room temperature, that is, 25 °C, and at least 6 samples of each material were tested, and their values averaged.

#### *Morphology.*

The morphology of the fracture surfaces of the BioHDPE-natural fiber composites, obtained from the impact tests, was observed by field emission scanning electron microscopy (FESEM) in a ZEISS ULTRA 55 microscope from Oxford Instruments (Abingdon, UK), working at an acceleration voltage of 2 kV. Before placing the samples in the vacuum chamber, they were sputtered with a

gold-palladium alloy in an EMITECH sputter coating SC7620 model from Quorum Technologies, Ltd. (East Sussex, UK).

### *Thermal analysis.*

The main thermal transitions of BioHDPE-natural fiber composites were obtained by differential scanning calorimetry (DSC) in a Mettler-Toledo 821 calorimeter (Schwerzenbach, Switzerland). An average sample weight ranging from 5 to 7 mg was subjected to the following three-step dynamic thermal cycle: first heating from 20 °C to 160 °C followed by cooling to 0 °C, and second heating to 250 °C. Heating and cooling rates were set to 10 °C/min. All tests were run in nitrogen atmosphere with a flow rate of 66 mL/min using standard sealed aluminum crucibles (40 µL). The degree of crystallinity ( $\chi_c$ ) was determined following **equation III.1.1**.

$$\chi_c(\%) = \left[ \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \cdot (1 - w)} \right] \cdot 100 \quad \text{equation III.1.1}$$

where  $\Delta H_m$  (J/g) stands for the melting enthalpy of the sample,  $\Delta H_m^0$  (J/g) represents the theoretical melting enthalpy of a fully crystalline BioHDPE, that is, 293.0 J/g [61], and  $w$  corresponds to the weight fraction of different fibers in the formulation.

Thermogravimetric analysis (TGA) was performed in a LINSEIS TGA 1000 (Selb, Germany). Samples with an average weight between 5 and 7.5 mg were placed in standard alumina crucibles of 70 µL and subjected to a heating program from 30 °C to 700 °C at a heating rate of 10 °C/min in air atmosphere. The first derivative thermogravimetric curves (DTG) were also determined, expressing the weight loss rate as the function of time. All tests were carried out in triplicate.

### *Thermomechanical characterization.*

Dynamical mechanical thermal analysis (DMTA) was carried out in a DMA1 dynamic analyzer from Mettler-Toledo (Schwerzenbach, Switzerland), working in single cantilever flexural conditions. Injection-molded samples with dimensions of 20×6×2.7 mm<sup>3</sup> were subjected to a dynamic temperature sweep from -160 °C to 100 °C at a constant heating rate of 2 °C/min, a frequency of 1 Hz and a maximum cantilever deflection of 10 µm.



### *Color Measurements.*

A Konica CM-3600d Colorflex-DIFF2 colorimeter, from Hunter Associates Laboratory, Inc. (Reston, VA, USA) was used for the color measurement. Color indexes ( $L^*$ ,  $a^*$ , and  $b^*$ ) were measured according to the following criteria:  $L^*$  is the lightness and changes from 0 to 100;  $a^*$  stands for the green ( $a^* < 0$ ) to red ( $a^* > 0$ ) color coordinate, while  $b^*$ , represents the blue ( $b^* < 0$ ) to yellow ( $b^* > 0$ ) color coordinate. Measurements were done in triplicate.

### *Water Uptake Characterization.*

Injection-molded samples of  $4 \times 10 \times 80$  mm<sup>3</sup> were immersed in distilled water at  $23 \pm 1$  °C. The samples were taken out and weighed weekly using an analytical balance with a precision of  $\pm 0.1$  mg, after removing the residual water with a dry cloth. The evolution of the water absorption was followed for a period of 15 weeks. Measurements were performed in triplicate.

### *Fire Behavior.*

In order to obtain the fire behavior of the BioHDPE-natural fiber composites, calorimetry and opacity tests were carried out. The equipment used for calorimetry characterization was a PARR 6200 oxygen bomb calorimeter (Parr Instrument Company, Moline, IL, USA). The samples in pellet form were turned into fine powder by a grinder and liquid nitrogen was used in order to avoid thermal decomposition. The temperature of the distilled water was set at 26 °C and the closing pressure was set between 3.0 and 3.5 MPa with no air in the inside. Finally, in order to obtain the smoke density, the opacity test was carried out in a chamber model NBS Smoke Chamber (Concept Equipment Ltd., East Sussex, UK). The dimensions of the samples were  $75 \times 75 \times 5$  mm<sup>3</sup>. The samples must be conditioned to a constant mass at a temperature of 23 °C and a relative humidity of 50% according to ISO 291. The samples were wrapped in aluminum foil (0.04 mm thick) and exposed to a radiation of 50 kW/m<sup>2</sup>, 25 mm conical distance and 600 s test time.

Regarding the calculation of the specific optical density ( $D_s$ ), **equation III.1.2** was used.

$$D_s(t) = \frac{V}{AL} \log_{10} \frac{100}{T(t)} \text{ [Adimensional]} \quad \text{equation III.1.2}$$

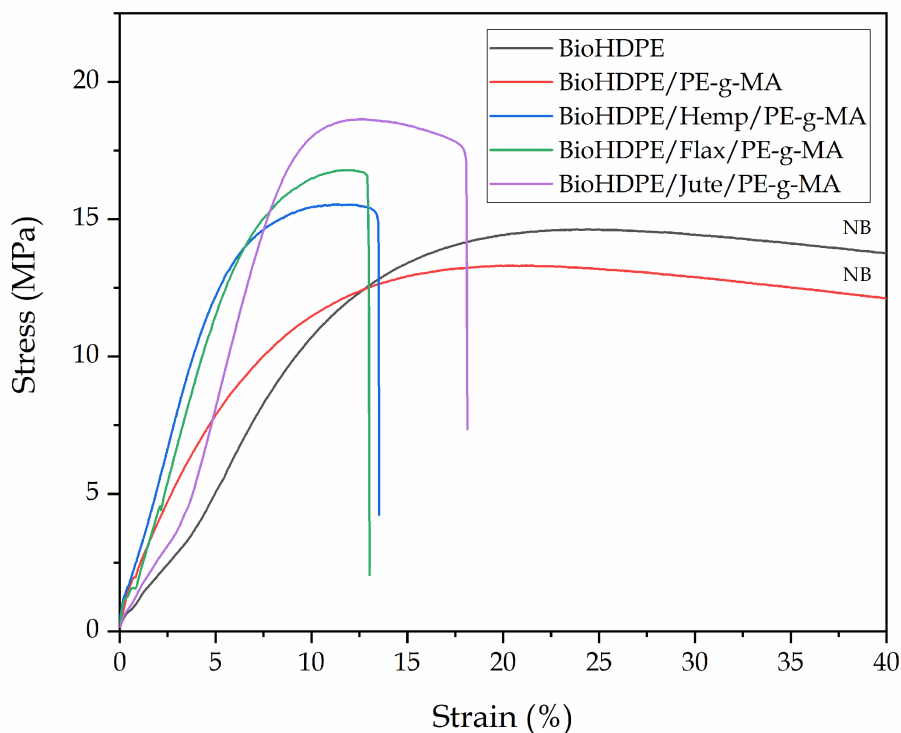
where  $D_s(t)$  is the specific optical density;  $V/AL$  is the ratio between the volume of the camera ( $V$ ), the exposed area of the specimen ( $A$ ) and the length of

the light path ( $L$ ). This ratio is equivalent to 132 and, finally,  $T(t)$  is the value of transmittance measured in %.

### III.1.3 RESULTS.

#### i. Mechanical properties of BioHDPE-Natural fiber composites.

Mechanical characterization of the injection-molded wood plastic composites of BioHDPE and different natural fibers provides relevant information regarding properties and possible applications of these materials. Mechanical properties obtained through the carried out tests are shown in **Table III.1.2**. In particular, the tensile modulus ( $E$ ), the maximum tensile strength ( $\sigma_{max}$ ) and, the elongation at break ( $\epsilon_b$ ) of BioHDPE-natural fiber composites with hemp, flax and jute fibers, compatibilized with PE-g-MA can be observed. Additionally, **Figure III.1.2** shows the stress-strain curves for all the BioHDPE composites reinforced with fibers and compatibilized with PE-g-MA.

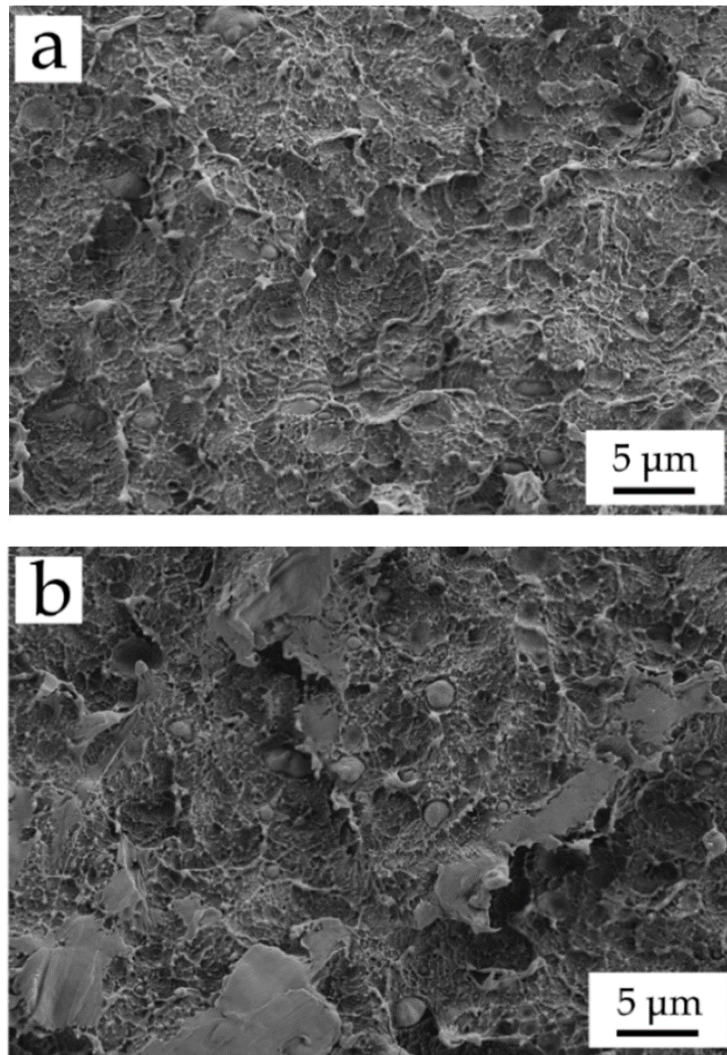


**Figure III.1.2.** Stress strain curves for all the BioHDPE/PE-g-MA composites reinforced with natural fibers.

**Table III.1.2.** Summary of mechanical properties of the injection-molded parts of BioHDPE-natural fiber composites in terms of: tensile modulus ( $E$ ), maximum tensile strength ( $\sigma_{max}$ ), elongation at break ( $\epsilon_b$ ), Shore D hardness, and impact strength.

Code	$E$ (GPa)	$\sigma_{max}$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	Shore D hardness	Impact strength (kJ/m <sup>2</sup> )
BioHDPE	0.790 ± 0.008	14.5 ± 0.8	NB	56.0 ± 0.7	2.7 ± 0.2
BioHDPE/PE-g-MA	0.791 ± 0.014	13.3 ± 0.6	NB	55.8 ± 0.8	2.8 ± 0.3
BioHDPE/Hemp/PE-g-MA	1.730 ± 0.014	15.5 ± 1.4	3.4 ± 0.4	59.4 ± 1.1	3.9 ± 0.2
BioHDPE/Flax/PE-g-MA	1.630 ± 0.038	16.7 ± 1.1	2.8 ± 0.7	61.6 ± 0.5	3.0 ± 0.1
BioHDPE/Jute/PE-g-MA	1.675 ± 0.012	18.6 ± 0.3	4.4 ± 0.9	60.2 ± 1.2	3.7 ± 0.2

It can be directly seen how the neat BioHDPE showed typical values for  $E$  (0.790 GPa) and  $\sigma_{max}$  (14.5 MPa), and as many other HDPE the elongation at break is extremely high; in fact, the material did not break during the test at a cross-head speed of 5 mm/min, as it can be verified in **Figure III.1.2**. These values are indicative of a material with moderate-to-low stiffness, but great ductility above all. Similar values were reported by other authors for the same biobased HDPE [4]. The addition of PE-g-MA into the BioHDPE matrix, does not change in a remarkable way the overall properties. Despite there not being a direct change in tensile properties, the presence of PE-g-MA seems to enhance some plasticization of BioHDPE, which can be observed in the morphology section (see **Figure III.1.3**), where a higher plastic deformation can be assessed from FESEM observation. Lima *et al.* [62] showed how the incorporation of 5% and 10% of PE-g-MA into a HDPE matrix did not change the maximum strength and Young's modulus, while an increase in the elongation at break was observed. In addition to this, the most important role of PE-g-MA in BioHDPE-natural fiber composites is compatibilization due to its dual functionality. Effah *et al.* [63] showed an increase in the Young's modulus in WPC of low density polyethylene (LDPE) and different woods, by using PE-g-MA as compatibilizer.



**Figure III.1.3.** Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images at 2000 $\times$  of the fracture surfaces of (a) neat BioHDPE, and (b) BioHDPE/PE-g-MA blend.

The incorporation of different vegetable fibers into the BioHDPE/PE-g-MA blend, provides very relevant data for the industrial application of these materials. The addition of 20 wt.% hemp fibers increases the modulus up to 1.730 GPa, which reveals a 118% increase with regard to neat BioHDPE. The addition of a non-reinforcing filler into a polymer matrix, usually leads to a decreased tensile strength due to poor polymer-filler interaction. Nevertheless, the maximum tensile strength for BioHDPE composites with hemp fiber, does not decrease. In fact, it increases slightly to 15.5 MPa, thus verifying the reinforcing effect provided by hemp fibers. Yomeni *et al.* [64] reported similar results for composites of LDPE and 30% of treated hemp fiber, obtaining an increase in both the modulus and resistance of 151% and a 36%, respectively. As expected, the matrix continuity is reduced by the presence of the embedded

hemp fibers which, in turn, decreases the overall cohesion and, therefore, the elongation at break is reduced down to 3.4%. Mazzanti *et al.* [65], observed a great reduction in the elongation at break in PLA-composites with hemp fiber, even with lower fiber content. The increase in the tensile modulus is typical of polymer-filled materials since the tensile modulus stands for the applied stress and the elongation in the linear/elastic region. Due to the dramatic decrease in elongation at break, the increase in tensile modulus is evident. Nevertheless, the good tensile strength of the BioHDPE composite with hemp fiber, which reveals a clear reinforcing effect, is worth noting.

With regard to BioHDPE composites with flax fiber, the tensile properties are similar to those obtained in composites with hemp fiber. The Young's modulus increases up to 1.630 GPa, and the maximum tensile strength increases even further up to 16.7 MPa. In a similar way, the elongation at break is dramatically reduced down to 2.8%. This decrease could be due to the nature, length, and size of the flax fiber, which is the smallest of the three natural fibers used in this work (**Figure III.1.1b**). Accordingly to these results, Zhang *et al.* [66], reported similar reinforcing properties in HDPE-flax composites. More specifically, they observed that above 12% flax fiber, the reinforcing effect was lost.

Finally, the incorporation of jute fibers into the BioHDPE matrix, also leads to interesting tensile properties. While the tensile modulus is similar to that obtained in flax and hemp composites, BioHDPE-jute fiber composites exhibits the highest tensile strength and elongation at break from all the studied formulations, with a value of 18.6 MPa and 4.4%, respectively. Those values are highly related to the size and shape of the fibers (Figure 1c). It must be remarked that jute fiber is the one with the highest elongation at break. Agüero *et al.* [37] showed how the incorporation of short flax fibers into polylactide (PLA), worsens all mechanical properties if a compatibilizing agent is not included.

In general, the addition of natural fibers into BioHDPE provides higher hardness, as it can be seen in **Table III.1.2**. Initially, it can be seen how the addition of PE-g-MA slightly reduces hardness due to some plasticization effect as above-mentioned (see **Figure III.1.3**). On the other hand, the addition of different fibers increases Shore D hardness from 56.0 (BioHDPE) to 59.4, 61.6 and 60.2 for hemp, flax and jute composites, respectively. This increase is directly related to the intrinsic hardness of the lignocellulosic fibers, being flax fiber the one with the highest hardness. Regarding impact strength, the values obtained report on very promising results in terms of some technical applications. Neat BioHDPE is a very ductile material with a relatively high impact strength

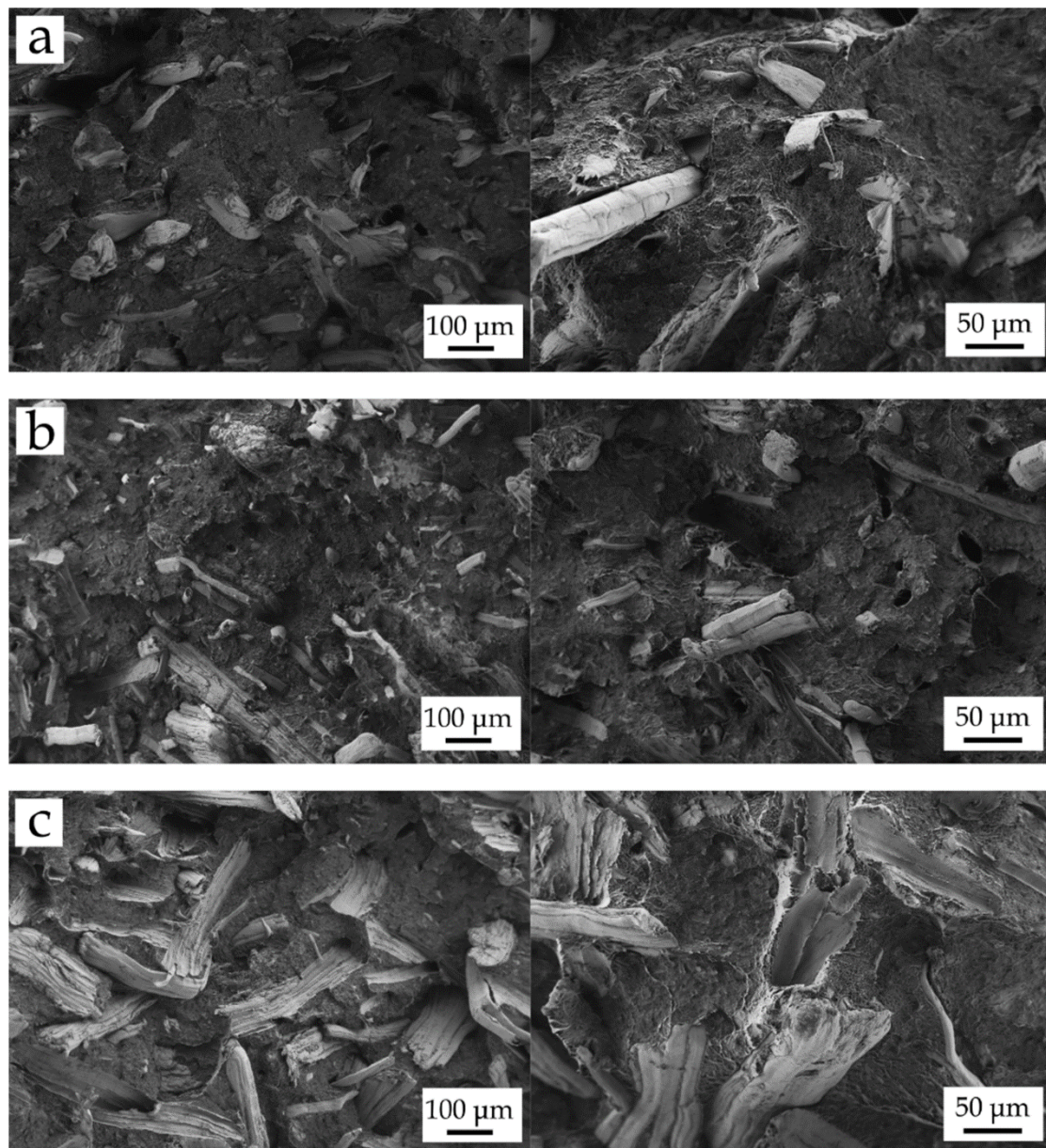
(2.7 kJ/m<sup>2</sup>), even in notched samples. It should be noted that impact strength is directly related to two mechanical parameters, namely the supported stress and the deformation before break. The addition of all three fibers into the BioHDPE matrix, provides a clear increase in impact energy absorption, with values ranging between 3 and 4 kJ/m<sup>2</sup>. Particularly, the use of hemp as reinforcing fiber improves the impact strength by 44% with respect to neat BioHDPE. This improvement is closely linked with the ability of these fibers to transfer loads longitudinally. This is based on the fracture resistance theory. When these BioHDPE composites are subjected to impact conditions, numerous micro cracks are produced at the very early stages of the impact. Then, the fibers stretch along these micro cracks, thus stopping their growth. As a consequence of this, the presence of fibers significantly improves impact properties as observed in polyvinyl chloride (PVC)-based WPC [67]. As it has been previously mentioned, due to flax fibers being shorter, BioHDPE composites with flax fibers offer the least impact absorbed energy.

ii. **Morphology of BioHDPE-Natural fiber composites.**

**Figure III.1.3** shows the difference in fracture morphology when PE-g-MA is added to the BioHDPE matrix, with a magnification of 2000×. The addition of PE-g-MA (**Figure III.1.2**) promotes a clear increase in rough surface, which directly improves the ductility of the blend. This morphology corroborates previous findings regarding the effect of PE-g-MA on mechanical properties. In this case, the improvement in ductility due to PE-g-MA addition can be proved by FESEM observation. These results are closely related to the results reported by Lima *et al.* [62], where PE-g-MA provided an improvement in ductility and plasticization of a biobased high density polyethylene and its compounds.

**Figure III.1.4** shows the FESEM images corresponding to the fracture surface of BioHDPE-natural fiber composites, compatibilized with PE-g-MA. **Figure III.1.4a** shows the morphology and fiber distribution in BioHDPE-hemp composites. As it can be seen, hemp fibers have a diameter between 20 and 60 μm and offer good interaction with the polymer, which can be assessed by the small gap between the fiber and the surrounding matrix, which has a very positive effect on load transfer and, subsequently, improved toughness. On the other hand, **Figure III.1.4b** shows the fracture morphology corresponding to BioHDPE-flax composites. It can be seen that flax fibers are the thinnest fibers of the three studied ones. Moreover, some spherical particles can be appreciated, which could be responsible for the low impact strength and elongation observed in mechanical characterization. It can be concluded from FESEM images that PE-

g-MA enhances good polymer-flax interactions since an almost negligible gap can be detected. Agüero *et al.* [15] reported the presence of an important gap in PLA-flax fiber composites which was related to poor toughness since this gap does not allow good load transfer from the matrix to the fiber. **Figure III.1.4c** shows the fracture surface of the BioHDPE-jute composite. As it can be seen, jute fiber is the largest fiber with a diameter comprised between 80 and 150  $\mu\text{m}$ . Despite fiber-polymer interaction being not at its maximum, the presence of PE-g-MA contributes to reducing the gap between the polymer matrix and the surrounding fiber. In addition, the pulled-out fibers also decrease with the presence of PE-g-MA. As expected, all three fibers show balanced fiber-polymer interaction which is mainly provided by PE-g-MA. The PE chains in PE-g-MA tend to interact with BioHDPE polymer chains, while the maleic anhydride groups can interact or even react with the hydroxyl groups in cellulose of all three fibers. The obtained results suggest a relation between the fiber size and the mechanical properties of the corresponding composites. Mazzanti *et al.* [65] reported the effect of the fiber size on final properties of composites. They concluded that thicker fibers are more effective than thinner ones.



**Figure III.1.4.** Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images at 100× (left) and 250× (right) of the fracture surfaces of the different BioHDPE composites: (a) BioHDPE/Hemp/PE-g-MA; (b) BioHDPE/Flax/PE-g-MA and (c) BioHDPE/Jute/PE-g-MA.

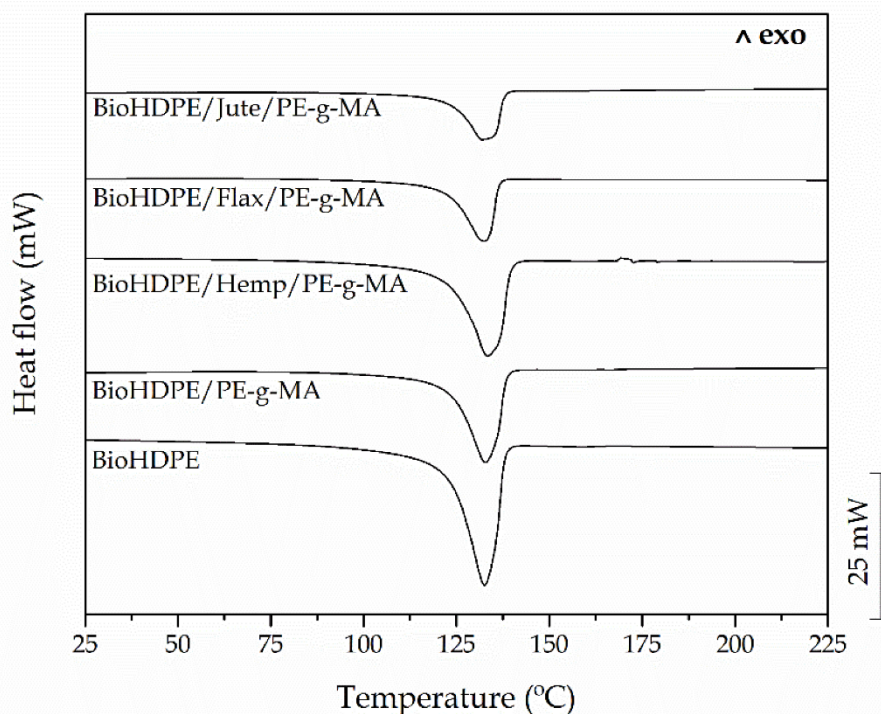
With regard to the positive effect of PE-g-MA, Lima *et al.* [62] reported improved interface interaction in HDPE-chitosan blends. They also concluded PE-g-MA allows better dispersion and prevent aggregate formation. All these phenomena contribute to improve the overall mechanical properties. Other studies have reported the positive effect of acrylic acid as compatibilizer in



polypropylene-chitosan composites, which exerts similar effects as PE-g-MA [68].

iii. Thermal properties of BioHDPE-Natural fiber composites.

**Figure III.1.5** shows DSC thermograms obtained during the second heating cycle of the BioHDPE composites with different natural fibers. Moreover, **Table III.1.3** sums up the main data collected in this analysis. It can be observed that BioHDPE shows its melting peak temperature ( $T_m$ ) at 131.1 °C, which is very similar to the value that other studies reported in literature [69]. Furthermore, neat BioHDPE possesses a high crystallinity degree,  $\chi_c$  of 69.2%. The addition of PE-g-MA does not change in a significant way the melt peak temperature. Quiles-Carrillo *et al.* [4] have already reported that the incorporation of PE-g-MA in BioHDPE/PLA blends does not change the characteristic melting peaks of both immiscible polymers. However, it seems PE-g-MA has a clear effect on crystallinity which is reduced by 14% with regard to neat BioHDPE. Abdul Wahab *et al.* [70] also reported a decrease in crystallinity after the addition of PE-g-MA into ternary high density polyethylene/natural rubber/thermoplastic tapioca starch blends. This decrease in crystallinity is related to the distortion induced by maleic anhydride groups.



**Figure III.1.5.** Differential scanning calorimetry (DSC) thermograms of BioHDPE composites with different natural fibers.

**Table III.1.3.** Main thermal parameters of the injection-molded parts of Bio-HDPE with different natural fibers in terms of: melting temperature ( $T_m$ ), normalized melting enthalpy ( $\Delta H_m$ ), and degree of crystallinity ( $\chi_c$ ).

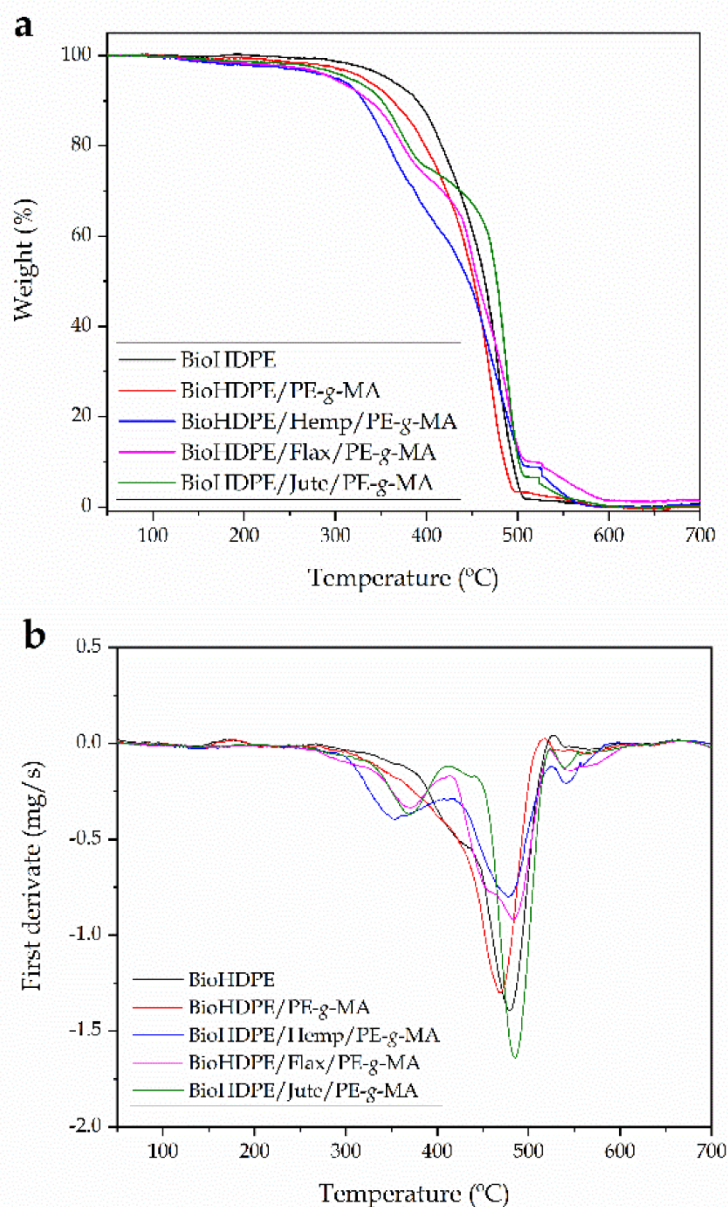
Code	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$\chi_c$ (%)
BioHDPE	131.1 ± 1.5	202.9 ± 1.6	69.2 ± 1.5
BioHDPE/PE-g-MA	132.1 ± 1.1	161.8 ± 1.2	55.2 ± 0.9
BioHDPE/Hemp/PE-g-MA	132.4 ± 0.9	143.9 ± 1.1	61.4 ± 1.1
BioHDPE/Flax/PE-g-MA	131.9 ± 1.1	154.4 ± 1.3	65.9 ± 1.2
BioHDPE/Jute/PE-g-MA	131.6 ± 0.8	141.1 ± 0.9	60.2 ± 0.8

Referring to the obtained values with the addition of the different natural fibers, the  $T_m$  of them all remains almost invariable with values comprised between 131 and 132 °C, thus showing that the addition of these reinforcement fibers does not affect  $T_m$  of the base BioHDPE matrix. Nonetheless, a change in crystallinity can be appreciated. If compared to the crystallinity degree of BioHDPE/PE-g-MA blend, the presence of all three fibers leads to a clear increase in crystallinity, reaching  $\chi_c$  values of 61.4%, 65.9% and 60.2% for hemp-, flax- and jute-based composites, respectively. These results suggest that fibers could be acting as nucleant, thus favouring formation of more crystals, that counteract the distortion induced by PE-g-MA [71]. These results are in total agreement with Pracella *et al.* [72], who reported the effect of hemp fiber in relation to the increase in the overall crystallinity degree of polypropylene matrix. The increase in crystallization rate in BioHDPE-natural fiber composites could be attributed to the higher nucleation density in the fiber surface.

It must be highlighted that the change in crystallinity of the different fibers is highly linked to their composition (since cellulose can act as a nucleant), but above all to their size. It can be observed how flax fiber, which is the smallest, leads to the highest crystallinity degree (65.9%). Furthermore, jute fiber (the largest one) contributes to the lowest degree of crystallinity for BioHDPE (60.2%). This effect is highly related to the fiber/polymer interactions that restrain the mobility of polymer chains and restrict the crystallization process. This is related to the size and geometry of the fibers as described by Piorkowska *et al.* [73].

With regard to the thermal stability, **Figure III.1.6** shows the thermogravimetric curves of BioHDPE-natural fiber composites and their corresponding DTG curves. Additionally, **Table III.1.4** sums up the main degradation parameters of these green composites. The TGA curve of BioHDPE is the one with the highest thermal stability, with a maximum degradation peak temperature ( $T_{deg2}$ ) around 478.9 °C, while the onset temperature (for a weight loss of 5%) is located at 341.6 °C. The TGA blend of BioHDPE and PE-g-MA is

similar to that of neat BioHDPE, with a single step degradation process; nevertheless, the characteristic degradation temperatures are moved to lower values. The maximum degradation rate temperature is  $469.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ , and the onset is close to  $331\text{ }^{\circ}\text{C}$ . This behavior has been previously observed by Lima *et al.* [62], in HDPE/Chitosan composites by using PE-g-MA.



**Figure III.1.6.** Thermal degradation of BioHDPE composites with different natural fibers, (a) thermogravimetric (TGA) curves and (b) first derivative (DTG) curves.

**Table III.1.4.** Main thermal degradation parameters of the samples of Bio-HDPE with different natural fibers in terms of: temperature at mass loss of 5% ( $T_{5\%}$ ), degradation temperature ( $T_{deg}$ ), and residual mass at 700 °C.

Code	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{deg1}$ (°C)	$T_{deg2}$ (°C)	Residual weight (%)
BioHDPE	341.6 ± 1.5	-	478.9 ± 2.6	0.4 ± 0.2
BioHDPE/PE-g-MA	331.3 ± 1.2	-	468.8 ± 1.7	0.1 ± 0.1
BioHDPE/Hemp/PE-g-MA	300.3 ± 1.1	352.8 ± 1.0	478.8 ± 1.5	1.6 ± 0.3
BioHDPE/Flax/PE-g-MA	305.2 ± 1.1	370.0 ± 1.4	482.9 ± 0.9	2.2 ± 0.4
BioHDPE/Jute/PE-g-MA	314.1 ± 0.9	369.9 ± 1.1	481.6 ± 1.2	1.5 ± 0.3

It can be observed how the addition of natural fibers significantly reduced the thermal stability of BioHDPE-based composites. Moreover, the degradation process changes significantly from a single step degradation process (neat BioHDPE), to a multi-stage degradation process with the lignocellulosic fibers. In general, lignocellulosic fibers offer lower thermal stability than most polymers. Lignocellulosic fibers degrade in a very similar way due to their composition, as the cellulose-based thermal degradation is very influenced by structure and chemical composition [74].

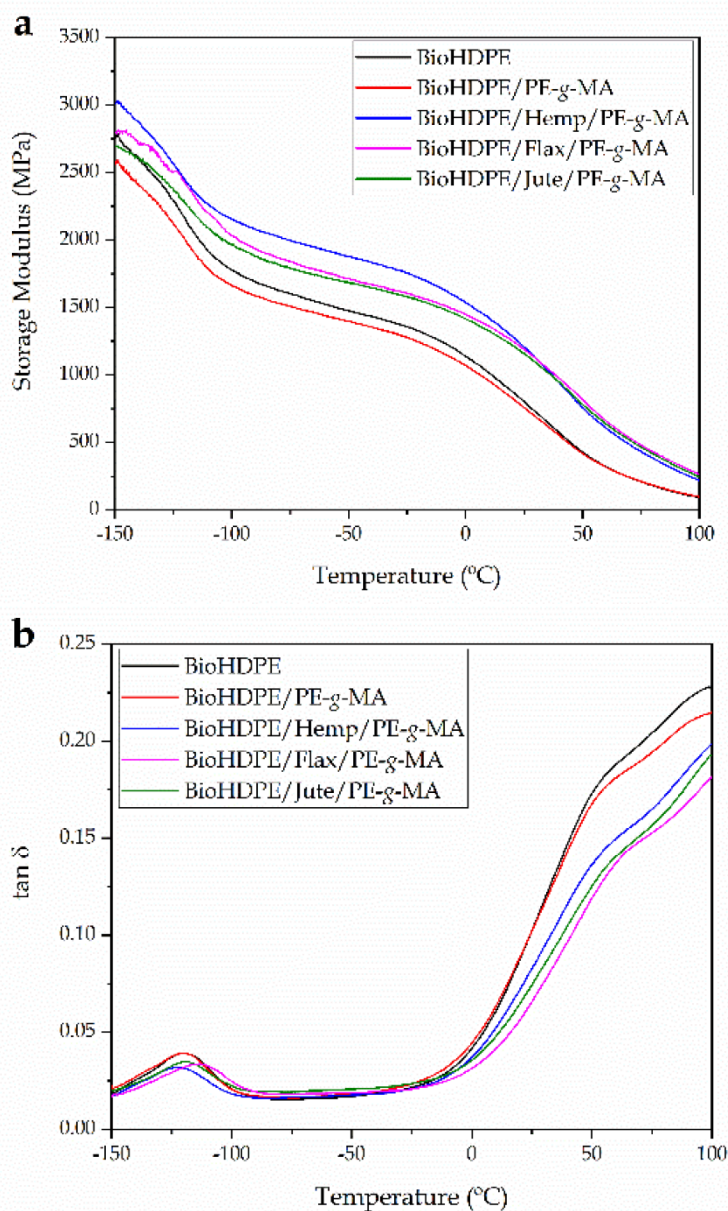
An initial process can be observed at a temperature range of 80–120 °C, which is attributed to the residual water removal. Cellulose and hemicelluloses are the main components of the used fibers. Hemicelluloses are the less thermal stable components with a degradation range from 220–315 °C. Cellulose is more thermally stable and degrades in the 300–400 °C range. With regard to lignin, it degrades along quite a wide temperature range from 250 to above 500 °C [75]. Therefore, as the main components of all three natural fibers are cellulose and hemicellulose, the thermal stability is reduced, compared to neat BioHDPE. As it can be seen in **Figure III.1.5**, BioHDPE composites with flax and jute, offer better thermal stability than BioHDPE-hemp composites, which can be attributed to the high cellulose and hemicellulose content in hemp fiber [76]. The maximum degradation rate peak temperature for BioHDPE ( $T_{deg2}$ ) in all composites remains close to 480 °C, but a second degradation stage can be clearly observed from DTG curves at lower temperatures. This is mainly related to the cellulose and hemicellulose degradations. The temperature for this degradation process ( $T_{deg1}$ ) is comprised between 350 and 370 °C, which is typical for cellulose degradation [77]. The peak above 500 °C could be attributed to the oxidative decomposition of the carbonized residue [78]. As expected, the most relevant effect is a clear decrease in the onset degradation temperature since cellulose and hemicellulose degrade in the 220–400 °C range, and this is responsible for the initial weight loss during thermal degradation.

#### iv. Thermomechanical properties of BioHDPE/Natural fiber composites.

**Figure III.1.7** shows the dynamic thermal mechanical (DMTA) behavior of neat BioHDPE and the effect of PE-g-MA and the three natural fibers considered in this study. Particularly, **Figure III.1.7a** shows the evolution of the storage modulus ( $E'$ ) with temperature. The glass transition temperature ( $T_g$ ) of BioHDPE can be clearly identified in **Figure III.1.7b**, which gathers the plot of the dynamic damping factor ( $\tan \delta$ ) as a function of temperature.

Despite existing several criteria to define the  $T_g$  value from DMTA data, one of the most used criteria is the maximum peak of the dynamic damping factor. Thus, the  $T_g$  of BioHDPE is located at about  $-120$  °C and this transition is related to the amorphous (non-crystalline) polyethylene regions [79]. A second relaxation process appears between  $50$  and  $120$  °C, and it is associated to an interlaminar shearing process. This can be divided into two contributions due to the lack of homogeneity of the crystalline regions as reported by Pegoretti *et al.* [80]. Below its  $T_g$ , neat BioHDPE presents a storage modulus,  $E'$  of  $2664$  MPa, while it is dramatically reduced at temperatures above  $50$  °C, with an  $E'$  value of  $175$  MPa at  $75$  °C.

The incorporation of fibers in the polymeric matrix directly changes the dynamic mechanical thermal behavior of BioHDPE composites. In particular, a higher storage modulus is obtained in all the temperature range for all three fibers: hemp, flax and jute. Particularly, it is BioHDPE-hemp fiber composite the one with the highest stiffness in all the temperature range. These results are in accordance with those described previously in tensile characterization.



**Figure III.1.7.** Dynamic mechanical thermal behavior (DMTA) of Bio-HDPE with different natural fibers as a function of temperature, (a) storage modulus ( $E'$ ) and (b) dynamic damping factor ( $\tan \delta$ ).

On the other hand, *Table III.1.5* sums up the  $T_g$  values of each composite, altogether with the storage modulus,  $E'$  at different temperatures. With regard to the addition of PE-g-MA into BioHDPE, the stiffness is slightly decreased at temperatures below 50 °C, changing from 2664 MPa to 2469 MPa at -145 °C and, from 1151 MPa to 1081 MPa at 0 °C. This behavior is in agreement with the above-mentioned results regarding tensile properties of BioHDPE/PE-g-MA blends and FESEM characterization which suggested some plasticization effect of PE-g-MA on BioHDPE. On the other hand, it should be noted that the addition of this

copolymer does not affect the  $T_g$  value of the neat BioHDPE. In relation to BioHDPE composites with different natural fibers, the increase in stiffness is noticeable. Particularly it can be observed how at 0 °C, the hemp-based composite offers the highest stiffness with an  $E'$  value of 1525 MPa. In general, the hemp-based composite offers the highest stiffness in comparison with flax- and jute-based composites. Nonetheless, flax and jute fibers increase  $T_g$  by 6.7 °C and 1.1 °C, respectively, which is directly related to improved polymer–fiber interactions. It seems that flax-based composites offer the best polymer–fiber interaction since the increase in  $T_g$  is much higher than in hemp- and jute-based composites [71,81]. The addition of hemp fiber slightly decreases the  $T_g$  value. Castro *et al.* [79], observed a similar behavior in biobased HDPE composites with curaua fibers. The increase in  $T_g$  in thermoplastic composites with natural fibers has been observed by Girones *et al.* [82]. They reported an increase in  $T_g$  by DMTA in thermoplastic starch (TPS) composites with sisal and hemp fibers, this was attributed to restricted chain mobility due to improved polymer–fiber interactions.

**Table III.1.5.** Main thermomechanical properties of Bio-HDPE composites with different natural fibers obtained by dynamic mechanical thermal analysis (DMTA).

Code	$E'$ (MPa) at -145 °C	$E'$ (MPa) at 0 °C	$E'$ (MPa) at 75 °C	$T_g$ (°C)
BioHDPE	2664 ± 18	1151 ± 10	210 ± 5	-120.1 ± 0.8
BioHDPE/PE-g-MA	2469 ± 19	1081 ± 9	210 ± 3	-120.0 ± 0.9
BioHDPE/Hemp/PE-g-MA	2944 ± 29	1525 ± 14	430 ± 8	-122.4 ± 0.9
BioHDPE/Flax/PE-g-MA	2781 ± 35	1429 ± 12	485 ± 9	-113.3 ± 1.1
BioHDPE/Jute/PE-g-MA	2648 ± 28	1400 ± 14	460 ± 10	-118.9 ± 1.0

#### v. Color measurement and visual appearance.

Loading polymers with natural fillers usually provides a wood-like appearance, which makes them more attractive. **Figure III.1.8** shows the visual appearance of BioHDPE composites with hemp, flax and jute fibers. As one can see, by using different natural fibers, it is possible to obtain different brownish colors, directly related to the natural color of fibers. At first sight, hemp fibers provide the brightest brownish color, while flax fibers provide a darker tone with several clear points. Finally, jute-based composite is the darkest one.



**Figure III.1.8.** Visual appearance of the samples: (a) BioHDPE; (b) BioHDPE/PE-g-MA; (c) BioHDPE/Hemp/PE-g-MA; (d) BioHDPE/Flax/PE-g-MA; (e) BioHDPE/Jute/PE-g-MA.

In order to analyze the colour in a quantitative way, the colour coordinates ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) were measured. **Table III.1.6** gathers these colour coordinates for neat BioHDPE and its composites with hemp, flax and jute fiber. As it was expected, the darkest sample is the one with the lowest luminance, which corresponds to jute fiber. This gave an  $L^*$  value of 38.7, while colour coordinates  $a^*$  and  $b^*$  were 4.6 and 8.1, respectively. In fact, the incorporation of the fibers provides positive values for the colour coordinates  $a^*$  and  $b^*$ , which corroborates that their addition generates a series of materials with reddish-like colours with brown tones. The colour coordinates of the obtained BioHDPE composites are similar to some typical woods such as pine, oak, birch, walnut, or teak, among others, thus opening new potential applications for these materials as wood substitutes as reported by Liminana *et al.* [83] in polybutylene succinate (PBS) composites with almond shell flour, and other natural woods [84,85]. This fact can be interesting from an aesthetic point of view in packaging elements, such as trays, decoration elements for gardens and interiors or substitute elements of different woods [8].

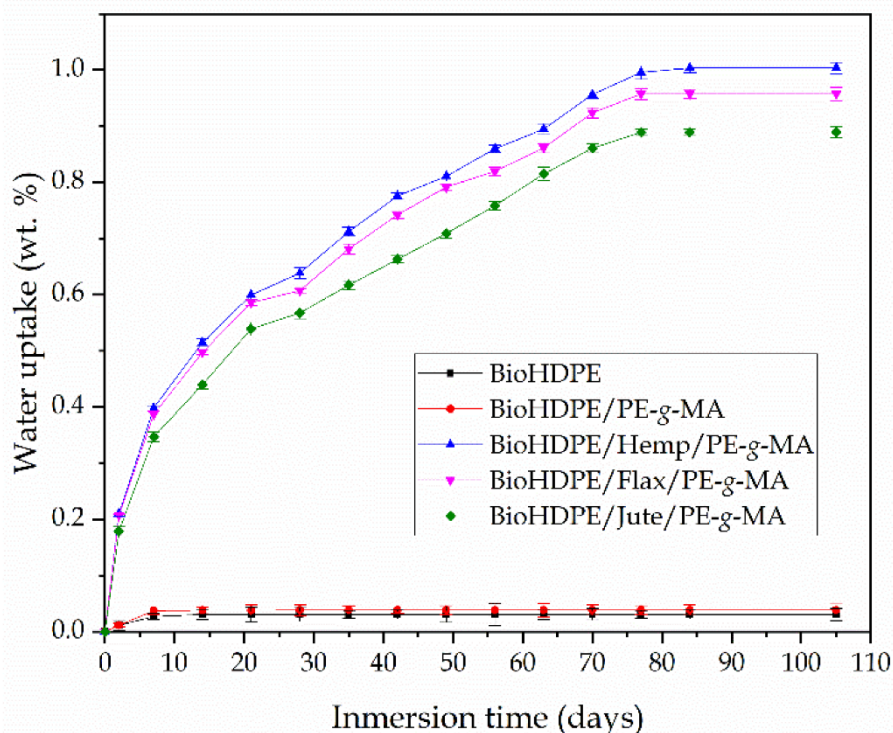


**Table III.1.6.** Luminance and color coordinates ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) of BioHDPE composites with different natural fibers.

Code	$L^*$	$a^*$	$b^*$
BioHDPE	$72.5 \pm 0.5$	$-2.1 \pm 0.1$	$-5.5 \pm 0.1$
BioHDPE/PE-g-MA	$71.8 \pm 0.7$	$-2.3 \pm 0.1$	$-5.1 \pm 0.1$
BioHDPE/Hemp/PE-g-MA	$44.9 \pm 0.4$	$7.3 \pm 0.1$	$17.0 \pm 0.2$
BioHDPE/Flax/PE-g-MA	$40.7 \pm 0.4$	$3.6 \pm 0.1$	$10.4 \pm 0.1$
BioHDPE/Jute/PE-g-MA	$38.7 \pm 0.2$	$4.6 \pm 0.1$	$\pm 0.1$

#### vi. Water uptake characterization.

In general, wood plastic composites have the main drawback of containing a high proportion of lignin, cellulose and hemicellulose. These compounds are highly hydrophilic, which is not positive for certain industries and applications, since they are very sensitive to moisture and water uptake. As a result, one of the main disadvantages of green composites is their tendency to absorb water. **Figure III.1.9** shows the evolution of water absorption of injection-molded pieces during 15 weeks of water immersion.

**Figure III.1.9.** Water uptake of bioHDPE composites with different natural fibers.

The neat bioHDPE sample did not exhibit hardly any water absorption, with an asymptotic value of approximately 0.03 wt.%. This observation demonstrates the intrinsic hydrophobic behavior of this material. Addition of PE-g-MA leads to a slight increase in water absorption, obtaining an asymptotic value of 0.04 wt.%, since PE-g-MA contains highly hydrophilic groups (maleic anhydride), thus contributing to an increased affinity towards water [86].

As it was expected, after the incorporation of the fibers, all composites displayed a considerable increase in water absorption, up to values around 1 wt.%. Particularly, a maximum water absorption of 1 wt.%; 0.96 wt.% and, 0.89 wt.% can be observed for the hemp-, flax- and jute-based composites with BioHDPE, respectively. Similar water absorption behavior was reported by Najafi *et al.* [87] when studying several lignocellulosic fillers in high density polyethylene matrices. Despite all fiber-based composites show increased water absorption, it is hemp-based composite which shows slightly higher water uptake value.

#### vii. Fire behavior of BioHDPE-Natural fiber composites.

**Table III.1.7** gathers the values in relation to the fire behavior of the BioHDPE-natural fiber composites in terms of combustion energy and smoke density values. These values allow a better understanding of how the fire behavior of BioHDPE changes with the incorporation of natural fibers.

In relation to the heat release, this value allows to determine the combustion power in MJ/kg of the material. Bio-HDPE shows the worst behavior regarding the heat release since it offers higher combustion power compared to its composites with hemp, flax and jute. During combustion, polyethylene decomposes with very little char formation. It is important to bear in mind that the formed char can isolate the material from oxygen, thus providing a fire retardancy effect. This situation is not observed in polyethylene and hence, it shows the highest heat release [88].

**Table III.1.7.** Summary of thermal parameters obtained with the calorimetry and opacity test on BioHDPE composites with different natural fibers.

Code	Heat release (MJ/kg)	$Ds_{max}$	FST (s)	$t_{inf}$ (s)
BioHDPE	46.5 ± 3.1	640.3 ± 5.9	159 ± 7	>600 ± 12
BioHDPE/PE-g-MA	44.8 ± 2.5	580.9 ± 7.5	210 ± 9	>600 ± 12
BioHDPE/Hemp/PE-g-MA	42.5 ± 1.9	864.8 ± 9.8	56 ± 3	303 ± 10
BioHDPE/Flax/PE-g-MA	40.6 ± 2.1	856.2 ± 14.9	53 ± 4	329 ± 12
BioHDPE/Jute/PE-g-MA	41.1 ± 2.3	792.8 ± 12.6	46 ± 3	294 ± 5

With the addition of PE-g-MA, a slight decrease in combustion power is detectable. However, the addition of the fibers does produce a more noticeable change. In particular, a greater reduction in combustion power can be seen with the addition of flax fibers to BioHDPE, followed by jute- and hemp-based composites. This fact is closely related to the structure and composition of this type of fibers which, despite having large amounts of lignin and cellulose, generates a protective barrier. This reduction is due to the fact that natural fibers act as char-forming agents, which can delay the spread of burning and isolate the material from oxygen [89]. Some authors have reported similar behavior for flax fibers. Natural fibers are charred during combustion and also absorb heat from the system, forming a protective layer and porous structure. The charred layer acts as a physical protective barrier against heat transfer, and reduces the heat release in all three BioHDPE composites with hemp, flax and jute [90]. These results are closely related to the values obtained from the opacity test. Although in all cases the density is very high, due to the organic nature of both the polymer and the reinforcement, the material with the best performance is BioHDPE/PE-g-MA. When natural fibers are added to BioHDPE matrix, the material's performance in terms of smoke density worsens.

On the other hand, the addition of natural fibers significantly reduces the flame starting time ( $FST$ ) and flame duration ( $t_{inf}$ ). Fibrous materials melt and char, which can be the reason for the flames going out and for the reduction in the flame starting time, as fibers are formed by lignocellulosic compounds, which are more. As in the case of the heat release, the addition of natural fibers had a positive effect on the reduction of  $t_{inf}$  due to the formation of a charred barrier layer covering the sample surface and acting as a thermal and gas barrier. From a structural point of view, this layer is formed when the fibers in the composite start to burn, as those fibers have a high carbon content, which is responsible for the formation of a porous char that acts as a barrier. The presence of this layer on the sample surface isolates the material from oxygen and volatiles with a positive effect on fire behavior [91]. Dorez *et al.* [92], reported this barrier effect in

polybutylene succinate (PBS)/natural fiber composites. This protective phenomenon was effective for a fiber content above 10%. This can be attributed to a percolation threshold of the fibers in the composites, thus favoring the cohesion of the residue.

#### III.1.4 DISCUSSION.

This work shows that natural short fibers can be effectively used as reinforcing elements in fully biobased high density polyethylene (BioHDPE) parts prepared by conventional industrial processes for thermoplastic materials, as it is the case of injection molding. Regarding mechanical properties, the three fibers drastically increased Young's modulus, with an increase of more than 100% in relation to the modulus of neat BioHDPE, being hemp fiber the one that provides the highest Young's modulus (1730 MPa). Thus, verifying the reinforcing effect of the fibers. Tensile strength, hardness and impact strength were also increased for all fibers, which is indicative of very promising results.

On the other hand, elongation at break was reduced, which was expected as the addition of embedded fibers into the polymer matrix decreases its continuity and, therefore, the overall cohesion is also reduced. The incorporation of PE-g-MA in the composites proved to be a key element in terms of compatibilization, thanks to its dual functionality. Morphology analysis confirmed the results obtained in mechanical tests and demonstrated that the size and shape of the fibers determines the mechanical response. Furthermore, a well-balanced fiber-polymer interaction was observed for all the fibers thanks to the action of PE-g-MA, which exerts a compatibilizing effect over the fiber and the polymer. With regard to thermal properties, the melting point of BioHDPE hardly suffered any change, although the three fibers improved thermal stability up to a point.

Crystallinity was increased due to the addition of the three natural fibers in comparison with the BioHDPE/PE-g-MA blend, being flax fiber the one which provides the highest crystallinity due to being the smallest one. From a thermomechanical point of view, all three fibers increased the storage modulus, especially hemp fiber, which showed a storage modulus of 2944 MPa at  $-145\text{ }^{\circ}\text{C}$ , confirming the reinforcing effect of the fibers. As expected, hemp, flax and jute fibers increased water absorption of BioHDPE because of their lignocellulosic nature. Finally, in terms of fire behavior, the natural fibers tested here proved to exert a positive effect over the flame duration, as they are capable of forming a

charred barrier layer that covers the sample surface and acts as a thermal barrier. In this sense, jute fiber presented the lowest flame duration.

### **III.1.5 CONCLUSIONS.**

The results obtained in this work show that it is possible to obtain functional wood plastic composites with high renewable content, based on BioHDPE and natural short fibers. These kind of green composites favor an environmentally friendly approach towards material production as well as they support the circular economy concept. The composites developed in this study have also shown excellent properties at a reduced cost in relation to neat BioHDPE. Improved stiffness and hardness, good compatibility, good thermal stability and improvement in fire behavior should be remarked. All in all, this study demonstrates the viability and potential of hemp, flax and jute fibers to develop new added-value green composites as well as the ability of PE-g-MA to exert an excellent compatibility effect over the fibers. This opens a new investigation route through which new compatibilizers could be tested, attempting to even surpass the results obtained in this work.

### **FUNDING.**

This research was funded by the Ministry of Science, Innovation, and Universities (MICIU) project number MAT2017-84909-C2-2-R.

### **ACKNOWLEDGEMENTS.**

AITEX wants to thank the European Regional Development Fund (ERDF) from the European Union for co-funding the project “NABITEX – Innovative technical textiles based on SUDOE natural fibers to be applied in Habitat Sector” through the Interreg SUDOE Program (SOE2/P1/P0524). L.Q.-C. wants to thank Universitat Politècnica de València for his post-doctoral PAID-10-20 grant from (SP20200073). J.G.-C. wants to thank Universitat Politècnica de València for his FPI grant from (SP20200080).

### III.1.6 REFERENCES.

- [1] Liminana, P.; Garcia-Sanoguera, D.; Quiles-Carrillo, L.; Balart, R.; Montanes, N. Development and characterization of environmentally friendly composites from poly (butylene succinate)(PBS) and almond shell flour with different compatibilizers. *Compos. Part B Eng.* **2018**, *144*, 153–162.
- [2] Lascano, D.; Quiles-Carrillo, L.; Balart, R.; Boronat, T.; Montanes, N. Toughened poly (lactic acid)–PLA formulations by binary blends with poly (butylene succinate-co-adipate)–PBSA and their shape memory behaviour. *Materials* **2019**, *12*, 622.
- [3] Tahir, N.; Bhatti, H.N.; Iqbal, M.; Noreen, S. Biopolymers composites with peanut hull waste biomass and application for Crystal Violet adsorption. *Int. J. Biol. Macromol.* **2017**, *94*, 210–220.
- [4] Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Jorda-Vilaplana, A.; Balart, R.; Torres-Giner, S. A comparative study on the effect of different reactive compatibilizers on injection-molded pieces of bio-based high-density polyethylene/poly lactide blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136*, 47396.
- [5] Agüero, A.; Quiles-Carrillo, L.; Jorda-Vilaplana, A.; Fenollar, O.; Montanes, N. Effect of different compatibilizers on environmentally friendly composites from poly (lactic acid) and diatomaceous earth. *Polym. Int.* **2019**, *68*, 893–903.
- [6] Andreeßen, C.; Steinbüchel, A. Recent developments in non-biodegradable biopolymers: Precursors, production processes, and future perspectives. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2019**, *103*, 143–157.
- [7] Babu, R.P.; O'Connor, K.; Seeram, R. Current progress on bio-based polymers and their future trends. *Prog. Biomater.* **2013**, *2*, 8.
- [8] García-Campo, M.J.; Boronat, T.; Quiles-Carrillo, L.; Balart, R.; Montanes, N. Manufacturing and characterization of toughened poly (lactic acid)(PLA) formulations by ternary blends with biopolyesters. *Polymers* **2018**, *10*, 3.
- [9] Önal, E.; Uzun, B.B.; Pütün, A.E. Bio-oil production via co-pyrolysis of almond shell as biomass and high density polyethylene. *Energy Convers. Manag.* **2014**, *78*, 704–710.
- [10] Chen, G.; Li, S.; Jiao, F.; Yuan, Q. Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over TiO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in microchannel reactors. *Catal. Today* **2007**, *125*, 111–119.
- [11] Torres-Giner, S.; Torres, A.; Ferrándiz, M.; Fombuena, V.; Balart, R. Antimicrobial activity of metal cation-exchanged zeolites and their evaluation on injection-molded pieces of bio-based high-density polyethylene. *J. Food Saf.* **2017**, *37*, e12348.

- [12] Vasile, C.; Râpă, M.; Ștefan, M.; Stan, M.; Macavei, S.; Darie-Niță, R.; Barbu-Tudoran, L.; Vodnar, D.; Popa, E.; Ștefan, R. New PLA/ZnO: Cu/Ag bionanocomposites for food packaging. *Express Polym. Lett.* **2017**, *11*, 531–544.
- [13] Dahy, H. Biocomposite materials based on annual natural fibres and biopolymers–Design, fabrication and customized applications in architecture. *Constr. Build. Mater.* **2017**, *147*, 212–220.
- [14] Sinha, A.K.; Narang, H.K.; Bhattacharya, S. Mechanical properties of natural fibre polymer composites. *J. Polym. Eng.* **2017**, *37*, 879–895.
- [15] Agüero, Á.; Garcia-Sanoguera, D.; Lascano, D.; Rojas-Lema, S.; Ivorra-Martinez, J.; Fenollar, O.; Torres-Giner, S. Evaluation of different compatibilization strategies to improve the performance of injection-molded green composite pieces made of polylactide reinforced with short flaxseed fibers. *Polymers* **2020**, *12*, 821.
- [16] Delgado-Aguilar, M.; Julián, F.; Tarrés, Q.; Méndez, J.; Mutjé, P.; Espinach, F. Bio composite from bleached pine fibers reinforced polylactic acid as a replacement of glass fiber reinforced polypropylene, macro and micro-mechanics of the Young's modulus. *Compos. Part. B Eng.* **2017**, *125*, 203–210.
- [17] Garcia-Garcia, D.; Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Fombuena, V.; Balart, R. Manufacturing and characterization of composite fibreboards with *Posidonia oceanica* wastes with an environmentally-friendly binder from epoxy resin. *Materials* **2018**, *11*, 35.
- [18] Carbonell-Verdu, A.; Boronat, T.; Quiles-Carrillo, L.; Fenollar, O.; Dominici, F.; Torre, L. Valorization of cotton industry byproducts in green composites with polylactide. *J. Polym. Environ.* **2020**, *8*, 2039–2053.
- [19] Väisänen, T.; Haapala, A.; Lappalainen, R.; Tomppo, L. Utilization of agricultural and forest industry waste and residues in natural fiber-polymer composites: A review. *Waste Manag.* **2016**, *54*, 62–73.
- [20] Kandemir, A.; Longana, M.L.; Panzera, T.H.; Del Pino, G.G.; Hamerton, I.; Eichhorn, S.J.J.M. Natural fibres as a sustainable reinforcement constituent in aligned discontinuous polymer composites produced by the HiPerDiF method. *Materials* **2021**, *14*, 1885.
- [21] Fitzgerald, A.; Proud, W.; Kandemir, A.; Murphy, R.J.; Jesson, D.A.; Trask, R.S.; Hamerton, I.; Longana, M.L.J.S. A life cycle engineering perspective on biocomposites as a solution for a sustainable recovery. *Sustainability* **2021**, *13*, 1160.
- [22] Lieder, M.; Rashid, A. Towards circular economy implementation: A comprehensive review in context of manufacturing industry. *J. Clean. Prod.* **2016**, *115*, 36–51.
- [23] Bilitewski, B. The circular economy and its risks. *Waste Manag.* **2012**, *1*, 1–2.

- [24] Corrado, A.; Polini, W. Measurement of high flexibility components in composite material by touch probe and force sensing resistors. *J. Manuf. Process.* **2019**, *45*, 520–531.
- [25] Chen, J.; Gao, X. Directional dependence of electrical and thermal properties in graphene-nanoplatelet-based composite materials. *Results Phys.* **2019**, *15*, 102608.
- [26] Harada, J.; de Souza, A.G.; de Macedo, J.R.; Rosa, D.S. Soil culture: Influence of different natural fillers incorporated in biodegradable mulching film. *J. Mol. Liq.* **2019**, *273*, 33–36.
- [27] Omrani, E.; Menezes, P.L.; Rohatgi, P.K. State of the art on tribological behavior of polymer matrix composites reinforced with natural fibers in the green materials world. *Eng. Sci. Technol. Int. J.* **2016**, *19*, 717–736.
- [28] Assi, A.; Bilo, F.; Zanoletti, A.; Ducoli, S.; Ramorino, G.; Gobetti, A.; Zacco, A.; Federici, S.; Depero, L.E.; Bontempi, E. A circular economy virtuous example— Use of a stabilized waste material instead of calcite to produce sustainable composites. *Appl. Sci.* **2020**, *10*, 754.
- [29] Bledzki, A.; Gassan, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Prog. Polym. Sci.* **1999**, *24*, 221–274.
- [30] Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Lagaron, J.M.; Balart, R.; Torres-Giner, S. On the use of acrylated epoxidized soybean oil as a reactive compatibilizer in injection-molded compostable pieces consisting of polylactide filled with orange peel flour. *Polym. Int.* **2018**, *67*, 1341–1351.
- [31] Hoffmann, R.; Morais, D.; Braz, C.; Haag, K.; Wellen, R.; Canedo, E.; de Carvalho, L.; Koschek, K. Impact of the natural filler babassu on the processing and properties of PBAT/PHB films. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2019**, *124*, 105472.
- [32] Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Sammon, C.; Balart, R.; Torres-Giner, S. Compatibilization of highly sustainable polylactide/almond shell flour composites by reactive extrusion with maleinized linseed oil. *Ind. Crop. Prod.* **2018**, *111*, 878–888.
- [33] Liu, W.; Misra, M.; Askeland, P.; Drzal, L.T.; Mohanty, A.K. ‘Green’ composites from soy based plastic and pineapple leaf fiber: Fabrication and properties evaluation. *Polymer* **2005**, *46*, 2710–2721.
- [34] Kapatel, P.M. Investigation of green composite: Preparation and characterization of alkali-treated jute fabric-reinforced polymer matrix composites. *J. Nat. Fibers* **2021**, *18*, 510–519.
- [35] Srivastava, K.R.; Singh, M.K.; Mishra, P.K.; Srivastava, P. Pretreatment of banana pseudostem fibre for green composite packaging film preparation with polyvinyl alcohol. *J. Polym. Res.* **2019**, *26*, 95.
- [36] Torres-Giner, S.; Hilliou, L.; Melendez-Rodriguez, B.; Figueroa-Lopez, K.J.; Madalena, D.; Cabedo, L.; Covas, J.; Vicente, A.A.; Lagaron, J. Melt processability,



- characterization, and antibacterial activity of compression-molded green composite sheets made of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) reinforced with coconut fibers impregnated with oregano essential oil. *Food Packag. Shelf Life* **2018**, *17*, 39–49.
- [37] Agüero, Á.; Lascano, D.; Garcia-Sanoguera, D.; Fenollar, O.; Torres-Giner, S. Valorization of linen processing by-products for the development of injection-molded green composite pieces of polylactide with improved performance. *Sustainability* **2020**, *12*, 652.
- [38] Shahzad, A. Hemp fiber and its composites—A review. *J. Compos. Mater.* **2012**, *46*, 973–986.
- [39] Ashori, A. Wood–plastic composites as promising green-composites for automotive industries! *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 4661–4667.
- [40] Herrmann, A.; Nickel, J.; Riedel, U. Construction materials based upon biologically renewable resources—From components to finished parts. *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *59*, 251–261.
- [41] Holbery, J.; Houston, D. Natural-fiber-reinforced polymer composites in automotive applications. *JOM* **2006**, *58*, 80–86.
- [42] Alves, C.; Silva, A.; Reis, L.; Freitas, M.; Rodrigues, L.; Alves, D. Ecodesign of automotive components making use of natural jute fiber composites. *J. Clean. Prod.* **2010**, *18*, 313–327.
- [43] Jayaraman, K. Manufacturing sisal-polypropylene composites with minimum fibre degradation. *Compos. Sci. Technol.* **2003**, *63*, 367–374.
- [44] Wang, H.; Hassan, E.; Memon, H.; Elagib, T.; Abad Allaldris, F.J.P. Characterization of natural composites fabricated from Abutilon-fiber-reinforced Poly (Lactic Acid). *Processes* **2019**, *7*, 583.
- [45] Fiore, V.; Scalici, T.; Valenza, A.J.C.P. Characterization of a new natural fiber from *Arundo donax* L. as potential reinforcement of polymer composites. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *106*, 77–83.
- [46] Joshi, S.V.; Drzal, L.; Mohanty, A.; Arora, S. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? *Compos. Part. A Appl. Sci. Manuf.* **2004**, *35*, 371–376.
- [47] Scaffaro, R.; Maio, A.; Lopresti, F. Physical properties of green composites based on poly-lactic acid or Mater-Bi® filled with *Posidonia Oceanica* leaves. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2018**, *112*, 315–327.
- [48] Hughes, M.; Carpenter, J.; Hill, C. Deformation and fracture behaviour of flax fibre reinforced thermosetting polymer matrix composites. *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 2499–2511.

- [49] Garkhail, S.; Heijenrath, R.; Peijs, T. Mechanical properties of natural-fibre-mat-reinforced thermoplastics based on flax fibres and polypropylene. *Appl. Compos. Mater.* **2000**, *7*, 351–372.
- [50] Sharma, H.; Faughey, G.; Lyons, G. Comparison of physical, chemical, and thermal characteristics of water-, dew-, and enzyme-retted flax fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *74*, 139–143.
- [51] Charlet, K.; Jernot, J.; Gomina, M.; Bréard, J.; Morvan, C.; Baley, C. Influence of an Agatha flax fibre location in a stem on its mechanical, chemical and morphological properties. *Compos. Sci. Technol.* **2009**, *69*, 1399–1403.
- [52] Correia, F.; Roy, D.; Goel, K. Chemistry and delignification kinetics of Canadian industrial hemp. *J. Wood Chem. Technol.* **2001**, *21*, 97–111.
- [53] Mohanty, A.; Tummala, P.; Liu, W.; Misra, M.; Mulukutla, P.; Drzal, L. Injection molded biocomposites from soy protein based bioplastic and short industrial hemp fiber. *J. Polym. Environ.* **2005**, *13*, 279–285.
- [54] Panthapulakkal, S.; Sain, M. Injection-molded short hemp fiber/glass fiber-reinforced polypropylene hybrid composites – Mechanical, water absorption and thermal properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *103*, 2432–2441.
- [55] Mortazavi, S.; Moghaddam, M.K. An analysis of structure and properties of a natural cellulosic fiber (Leafiran). *Fibers Polym.* **2010**, *11*, 877–882.
- [56] Li, X.; Tabil, L.G.; Panigrahi, S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review. *J. Polym. Environ.* **2007**, *15*, 25–33.
- [57] Elkhaoulani, A.; Arrakhiz, F.; Benmoussa, K.; Bouhfid, R.; Qaiss, A. Mechanical and thermal properties of polymer composite based on natural fibers: Moroccan hemp fibers/polypropylene. *Mater. Des.* **2013**, *49*, 203–208.
- [58] Islam, M.N.; Rahman, M.R.; Haque, M.M.; Huque, M.M. Physico-mechanical properties of chemically treated coir reinforced polypropylene composites. *Compos. Part. A Appl. Sci. Manuf.* **2010**, *41*, 192–198.
- [59] Nourbakhsh, A.; Ashori, A. Preparation and properties of wood plastic composites made of recycled high-density polyethylene. *J. Compos. Mater.* **2009**, *43*, 877–883.
- [60] Arrakhiz, F.; El Achaby, M.; Malha, M.; Bensalah, M.; Fassi-Fehri, O.; Bouhfid, R.; Benmoussa, K.; Qaiss, A.J.M. Design. Mechanical and thermal properties of natural fibers reinforced polymer composites: Doum/low density polyethylene. *Mater. Des.* **2013**, *43*, 200–205.
- [61] Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Fombuena, V.; Balart, R.; Torres-Giner, S. Enhancement of the processing window and performance of polyamide 1010/bio-based high-density polyethylene blends by melt mixing with natural additives. *Polym. Int.* **2020**, *69*, 61–71.

- [62] Lima, P.S.; Troccoli, R.; Wellen, R.M.; Rojo, L.; Lopez-Manchado, M.A.; Fook, M.V.; Silva, S.M. HDPE/Chitosan Composites Modified with PE-g-MA. Thermal, Morphological and Antibacterial Analysis. *Polymers* **2019**, *11*, 1559.
- [63] Effah, B.; Van Reenen, A.; Meincken, M. Mechanical properties of wood-plastic composites made from various wood species with different compatibilisers. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **2018**, *76*, 57–68.
- [64] Chimeni, D.Y.; Toupe, J.L.; Dubois, C.; Rodrigue, D. Effect of hemp surface modification on the morphological and tensile properties of linear medium density polyethylene (LMDPE) composites. *Compos. Interfaces* **2016**, *23*, 405–421.
- [65] Mazzanti, V.; Pariante, R.; Bonanno, A.; de Ballesteros, O.R.; Mollica, F.; Filippone, G. Reinforcing mechanisms of natural fibers in green composites: Role of fibers morphology in a PLA/hemp model system. *Compos. Sci. Technol.* **2019**, *180*, 51–59.
- [66] Zhang, J.; Wang, H.; Ou, R.; Wang, Q. The properties of flax fiber reinforced wood flour/high density polyethylene composites. *J. For. Res.* **2018**, *29*, 533–540.
- [67] Jiang, H.; Kamdem, D.P. Development of poly (vinyl chloride)/wood composites. A literature review. *J. Vinyl Addit. Technol.* **2004**, *10*, 59–69.
- [68] Husseinsyah, S.; Amri, F.; Husin, K.; Ismail, H. Mechanical and thermal properties of chitosan-filled polypropylene composites: The effect of acrylic acid. *J. Vinyl Addit. Technol.* **2011**, *17*, 125–131.
- [69] Zhang, Q.; Khan, M.U.; Lin, X.; Cai, H.; Lei, H. Temperature varied biochar as a reinforcing filler for high-density polyethylene composites. *Compos. Part B Eng.* **2019**, *175*, 107151.
- [70] Abdul Wahab, M.K.; Ismail, H.; Othman, N. Compatibilization effects of PE-g-MA on mechanical, thermal and swelling properties of high density polyethylene/natural rubber/thermoplastic tapioca starch blends. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2012**, *51*, 298–303.
- [71] Quiles-Carrillo, L.; Boronat, T.; Montanes, N.; Balart, R.; Torres-Giner, S. Injection-molded parts of fully bio-based polyamide 1010 strengthened with waste derived slate fibers pretreated with glycidyl-and amino-silane coupling agents. *Polym. Test.* **2019**, *77*, 105875.
- [72] Pracella, M.; Chionna, D.; Anguillesi, I.; Kulinski, Z.; Piorkowska, E. Functionalization, compatibilization and properties of polypropylene composites with hemp fibres. *Compos. Sci. Technol.* **2006**, *66*, 2218–2230.
- [73] Piorkowska, E. Modeling of crystallization kinetics in fiber reinforced composites. *Macromol. Symp.* **2001**, *169*, 143–148.
- [74] Gassan, J.; Bledzki, A.K. Thermal degradation of flax and jute fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82*, 1417–1422.

- [75] Chun, K.S.; Husseinsyah, S.; Osman, H. Mechanical and thermal properties of coconut shell powder filled polylactic acid biocomposites: Effects of the filler content and silane coupling agent. *J. Polym. Res.* **2012**, *19*, 1–8.
- [76] Rachini, A.; Le Troedec, M.; Peyratout, C.; Smith, A. Comparison of the thermal degradation of natural, alkali-treated and silane-treated hemp fibers under air and an inert atmosphere. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *112*, 226–234.
- [77] Kifani-Sahban, F.; Belkbir, L.; Zoulalian, A. Etude de la pyrolyse lente de l'Eucalyptus marocain par analyse thermique. *Thermochim. Acta* **1996**, *284*, 341–349.
- [78] Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D.H.; Zheng, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* **2007**, *86*, 1781–1788.
- [79] Castro, D.; Ruvolo-Filho, A.; Frollini, E. Materials prepared from biopolyethylene and curaua fibers: Composites from biomass. *Polym. Test.* **2012**, *31*, 880–888.
- [80] Pegoretti, A.; Ashkar, M.; Migliaresi, C.; Marom, G. Relaxation processes in polyethylene fibre-reinforced polyethylene composites. *Compos. Sci. Technol.* **2000**, *60*, 1181–1189.
- [81] Quiles-Carrillo, L.; Balart, R.; Boronat, T.; Torres-Giner, S.; Puglia, D.; Dominici, F.; Torre, L. Development of compatibilized polyamide 1010/coconut fibers composites by reactive extrusion with modified linseed oil and multi-functional petroleum derived compatibilizers. *Fibers Polym.* **2021**, *22*, 728–744.
- [82] Gironès, J.; López, J.; Mutjé, P.; Carvalho, A.J.F.D.; Curvelo, A.A.D.S.; Vilaseca, F. Natural fiber-reinforced thermoplastic starch composites obtained by melt processing. *Compos. Sci. Technol.* **2012**, *72*, 858–863.
- [83] Liminana, P.; Quiles-Carrillo, L.; Boronat, T.; Balart, R.; Montanes, N. The effect of varying almond shell flour (ASF) loading in composites with poly (butylene succinate (PBS) matrix compatibilized with maleinized linseed oil (MLO). *Materials* **2018**, *11*, 2179.
- [84] Barcák, Š.; Gašparík, M.; Razumov, E.Y. Effect of temperature on the color changes of wood during thermal modification. *Cellul. Chem. Technol.* **2015**, *49*, 789–798.
- [85] Ostafi, M.-F.; Dinulică, F.; Nicolescu, V.-N. Physical properties and structural features of common walnut (*Juglans regia* L.) wood: A case-study/Physikalische Eigenschaften und strukturelle Charakteristika des Holzes der Walnuß (*Juglans regia* L.): Eine Fallstudie. *Bodenkult. J. Land Manag. Food Environ.* **2016**, *67*, 105–120.
- [86] Majid, R.A.; Ismail, H.; Taib, R.M. Effects of PE-g-MA on tensile properties, morphology and water absorption of LDPE/thermoplastic sago starch blends. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2009**, *48*, 919–924.

- [87] Najafi, S.K.; Tajvidi, M.; Chaharmahli, M.J.J.O.A.P.S. Long-term water uptake behavior of lignocellulosic-high density polyethylene composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102*, 3907–3911.
- [88] Chen, J.; Wang, J.; Ni, A.; Chen, H.; Shen, P. Synthesis of a novel phosphorous-nitrogen based charring agent and its application in flame-retardant HDPE/IFR composites. *Polymers* **2019**, *11*, 1062.
- [89] Zhao, W.; Hu, Q.; Zhang, N.; Wei, Y.; Zhao, Q.; Zhang, Y.; Dong, J.; Sun, Z.; Liu, B.; Li, L. In situ inorganic flame retardant modified hemp and its polypropylene composites. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 32236–32245.
- [90] Cheng, J.J.; Qu, W.J.; Sun, S.H. Effects of flame-retardant flax-fiber on enhancing performance of the rigid polyurethane foams. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 46436.
- [91] Wang, K.; Addiego, F.; Laachachi, A.; Kaouache, B.; Bahlouli, N.; Toniazzo, V.; Ruch, D. Dynamic behavior and flame retardancy of HDPE/hemp short fiber composites: Effect of coupling agent and fiber loading. *Compos. Struct.* **2014**, *113*, 74–82.
- [92] Dorez, G.; Taguet, A.; Ferry, L.; Lopez-Cuesta, J. Thermal and fire behavior of natural fibers/PBS biocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, *98*, 87–95.



## III.2 ADAPTACIÓN DEL ARTÍCULO “The Effect of Varying the Amount of Short Hemp Fibers on Mechanical and Thermal Properties of Wood-Plastic Composites from Biobased Polyethylene Processed by Injection Molding”.

### ABSTRACT.

Biobased HDPE (bioHDPE) was melt-compounded with different percentages (2.5 to 40.0 wt.%) of short hemp fibers (HF) as a natural reinforcement to obtain environmentally friendly wood plastic composites (WPC). These WPC were melt-compounded using a twin-screw extrusion and shaped into standard samples by injection molding. To improve the poor compatibility between the high non-polar BioHDPE matrix and the highly hydrophilic lignocellulosic fibers, a malleated copolymer, namely, polyethylene-graft-maleic anhydride (PE-g-MA), was used. The addition of short hemp fibers provided a remarkable increase in the stiffness that, in combination with PE-g-MA, led to good mechanical performance. In particular, 40 wt.% HF drastically increased the Young's modulus and impact strength of BioHDPE, reaching values of 5275 MPa and 3.6 kJ/m<sup>2</sup>, respectively, which are very interesting values compared to neat bioHDPE of 826 MPa and 2.0 kJ/m<sup>2</sup>. These results were corroborated by dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) results, which revealed a clear increasing tendency on stiffness with increasing the fiber loading over the whole temperature range. The crystal structure was not altered by the introduction of the natural fibers as could be seen in the XRD patterns in which mainly the heights of the main peaks changed, and only small peaks associated with the presence of the fiber appeared. Analysis of the thermal properties of the composites showed that no differences in melting temperature occurred and the non-isothermal crystallization process was satisfactorily described from the combined Avrami and Ozawa model. As for the thermal degradation, the introduction of HF resulted in the polymer degradation taking place at a higher temperature. As for the change in color of the injected samples, it was observed that the increase in fiber generated a clear modification in the final shades of the pieces, reaching colors very similar to dark woods for percentages higher than 20% HF. Finally, the incorporation of an increasing percentage of fibers also increased water absorption due to its lignocellulosic nature in a linear way, which drastically improved the polarity of the composite.

## KEYWORDS.

BioHDPE; green composites; hemp short natural fibers; non-isothermal crystallization; mechanical properties

### III.2.1 INTRODUCTION.

Nowadays, polymers constitute a basic aspect of our daily lives. Their use is widely extended in different essential sectors for society, such as packaging production for food and farming industries [1,2]. Their application is very extended due to their high versatility, durability and their low cost. As a result of their widespread use, there are great amounts of wastes that must be correctly managed by mechanical recycling processes to avoid that those wastes end up in the rubbish dump [3,4]. The United Nations has proposed several measures in their sustainable development 2030 agenda to improve sustainability and natural resources exploitation [5]. As an alternative to the high dependence on petroleum of most of the current polymers, the use of biobased polymers is proposed [6]. As a result, the production of biobased polymers is currently in a growing state. In 2018, 2.11 million tons were produced, and 2.62 million tons are expected to be produced in 2023 [7]. These biobased polymers can be obtained from different natural resources. Some of the most well-known polymers are usually obtained from lignocellulosic sources, such as thermoplastic starch (TPS); polylactic acid (PLA), which is produced from lactic acid coming from corn; or polyhydroxyalkanoates (PHA), which are obtained through fermentation of a carbon-rich source [8]. In addition to those polymers, which are highly biodegradable, there exist non-biodegradable alternatives, such as bio-PE produced from bioethanol obtained from sugar cane [9]. Bio-PE arises as an interesting alternative to environmental problems, which is related to the fact that it possesses the same properties as its petrochemical counterpart [10]. This gives bio-PE a great advantage against other biopolymers due its intrinsic properties, which include a good mechanical behavior, electrical resistance, thermal stability, permeability and chemical resistance. These properties have made bio-PE one of the most used in the industrial field [11,12,13]. An example the mechanical properties of BioHDPE can be seen in the work of García *et al.*, who reported a tensile strength of 19.5 MPa and an elongation at break of 500% [14].

Together with the use of new polymers from renewable resources, the interest in natural fiber reinforced plastics (NFRP) [15,16,17] and wood plastic



composites (WPC) [18,19,20] has remarkably increased. The traditional lack of environmental concern led to a still active linear economy system. This system requires the obtention of resources for the fabrication of products that will be discarded at the end of their useful life [21]. In this context, the revalorization of byproducts from industries or agroforestry is being applied to obtain WPC, aligning with the principles of the circular economy concept (CE). The main objective of circular economy is to establish a loop in which wastes can be reused to obtain new products. In this sense, the need for raw materials can be reduced, as well as the necessary energy for their obtention [22,23]. Nowadays, composites with 70 wt.% content in wood-based fillers and 30 wt.% of polymer content have been developed in order to maximize the environmentally friendly impact of reusing a waste. However, the introduction of fillers over 40 wt.% makes the fluidity of the materials to drastically decrease, which implies a difficulty to produce those materials by techniques such as injection molding. It is for this reason that filler contents in composites are considerably lower [24]. Apart from the amount of filler used, the type of filler and their shape and size also determine their final properties. In general terms, if the particles are thin and long, better mechanical properties are obtained [25,26]. Particularly, vegetal fibers can play an important role in the development of biodegradable composites with enhanced mechanical properties. Moreover, they can solve the current environmental problems of composites, especially the ones related to the recyclability of glass fiber reinforced plastics (GFRP).

This geometry of particle can be obtained from natural micronized fibers. It is for this reason that lots of works have been done where the resistance of different polymers has been increased through the incorporation of fibers that come from pine wastes of husk fibers, among others [27,28]. One of the most interesting fibers for the obtention of WPC is raw hemp (*Cannabis sativa L.*), which is a waste from the agricultural industry with great availability [29]. This great availability makes hemp fibers cheap [30], which make this waste interesting due to its great ability to reduce the cost of the polymer where it is introduced [31]. Furthermore, the addition of hemp can enhance the mechanical properties of the composite due to its morphology. Nonetheless, it is necessary to improve the affinity between hemp and the polymer through compatibilization [32]. Their intrinsic lack of compatibility is due to the hydrophilic behavior of the fibers, which is different from the hydrophobic nature of the polymer. To solve this problem, there exist several procedures that have successfully improved the interaction between both compounds. These processes include the treatment of the fibers, for example, with plasma, or the use of compatibilizers [33].

The use of compatibilizers is especially interesting, as it is not necessary to make complex treatments to the fillers. This strategy is based on the introduction of modified polymeric chains through a grafting process. By this methodology PE-g-MA can be obtained, which has been used to successfully obtain lignocellulosic-based composites. This is ascribed to the fact maleic anhydride (MA) groups in PE-g-MA can react with hydroxyl groups in lignocellulosic wastes, acting as chemical bonds with the polymer [11]. In this sense, Roumeli *et al.* compared the mechanical performance of hemp composites with their non-compatibilized counterparts. In general, the mechanical response considerably improved in the compatibilized materials, presenting an improvement of up to 70% in the resistance of the blends with the highest filler content [34]. As a result of the investigations made on WPC, it is possible to produce components with a wide range of applications such as indoor and outdoor furniture like benches or fences, fabrication of automotive parts, building structures or coatings, among others [35,36].

This work is centered in the obtention of highly efficient environmental materials through injection molding processes introducing different proportions of hemp fiber into a BioHDPE matrix. The main objective has been to produce WPC with a high proportion of short hemp fibers to make the blends more environmentally friendly. PE-g-MA has been used as a compatibilizer to improve the fiber-polymer interaction. These materials allow to provide the fibers with an added value, reducing the cost of the BioHDPE-based composites. Mechanical, morphological, thermal and thermomechanical properties, among others, have been evaluated to thoroughly analyze how the increase in hemp fiber content affects the final properties of the composites. The developed materials will be made of a biobased matrix and lignocellulosic fillers.

## III.2.2 MATERIALS AND METHODS.

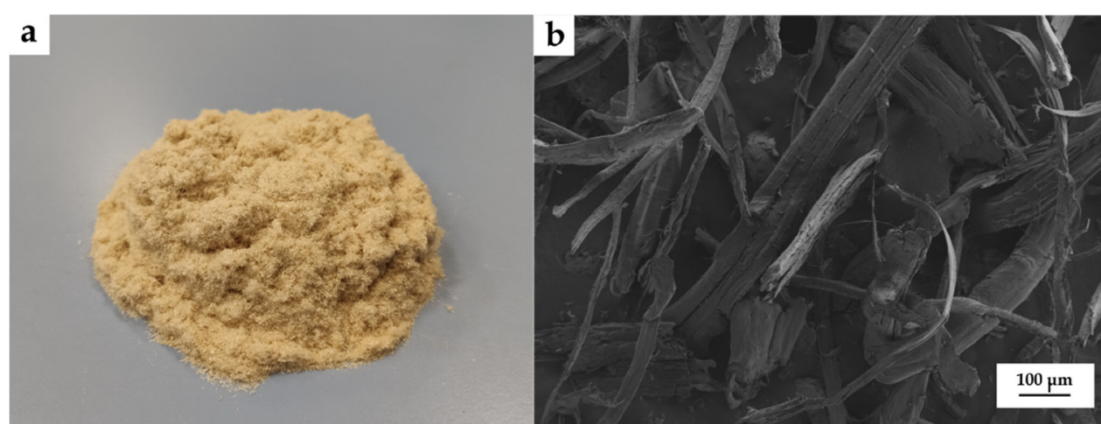
### i. Materials.

BioHDPE was provided as SHA7260 by FKUR Kunststoff GmbH (Willich, Germany) and manufactured by Braskem (São Paulo, Brazil). The manufacturer supplies this green polyethylene in pellets with a density of 0.955 g/cm<sup>3</sup> and a melt flow index (MFI) of 20 g/10 min, measured with a load of 2.16 kg and a temperature of 190 °C.

The copolymer polyethylene-graft-maleic anhydride (PE-g-MA) with CAS Number 9006-26-2 and MFI values of 5 g/10 min (190 °C/2.16 kg), was obtained

from Sigma-Aldrich S.A. (Madrid, Spain). This PE-based copolymer was selected due to its dual functionality (polar/non-polar). The proportion of maleic anhydride (MA) in the copolymer is 0.5 wt.% according to the supplier. In relation to the compatibilizer, in order to obtain a balanced proportion and to maintain what has been analyzed in previous studies, 10% PE-g-MA was added in relation to the amount of fiber.

Hemp fiber was supplied by SCHWARZWÄLDER TEXTIL-WERKE (Schenkenzell, Germany). This fiber showed an irregular rough shape with an average coarseness of 15–50  $\mu\text{m}$ , specific gravity 1.48–1.50  $\text{g}/\text{cm}^3$  and elongation at break of 1.3%. **Figure III.2.1** shows the visual appearance of the hemp fiber.



**Figure III.2.1.** (a) Visual aspect and (b) field emission scanning electron microscopy (FESEM) images at 100x of Hemp fibers.

## ii. Sample preparation.

Fibers and BioHDPE were dried at 60 °C for 48 h in an MDEO dehumidifier dryer (Industrial Marsé, Barcelona, Spain) to remove any residual moisture prior to processing. Both were pre-mixed in a zip bag. The materials were then fed into the main hopper of a co-rotating twin-screw extruder from Construcciones Mecánicas Dupra, S.L. (Alicante, Spain). This extruder has a screw diameter of 25 mm with a length-to-diameter ratio (L/D) of 24. The extrusion process was carried out at 25 rpm, setting the temperature profile, from the hopper to the die, as follows: 140–145–150–155 °C. The different bioHDPE composites were extruded through a round die to produce strands and, subsequently, pelletized using an air-knife unit. In all cases, residence time was approximately 1 min. **Table III.2.1** summarizes the compositions and coding.

**Table III.2.1.** Summary of compositions according to the weight content (wt.%) of BioHDPE and different proportions of Hemp fiber (HF) and PE-g-MA.

Code	BioHDPE (wt%)	HF (wt%)	PE-g-MA (phr)
BioHDPE	100	0	0
BioHDPE/2.5HF/PE-g-MA	97.5	2.5	0.25
BioHDPE/5HF/PE-g-MA	95	5	0.25
BioHDPE/10HF/PE-g-MA	90	10	1
BioHDPE/20HF/PE-g-MA	80	20	2
BioHDPE/20HF	80	20	0
BioHDPE/40HF/PE-g-MA	60	40	4

The compounded pellets were shaped into standard samples by injection molding in a Meteor 270/75 from Mateu & Solé (Barcelona, Spain). The temperature profile in the injection molding unit was 140 °C (hopper), 150 °C, 155 °C and 160 °C (injection nozzle). A clamping force of 75 tons was applied while the cavity filling and cooling times were set to 1 and 10 s, respectively. Standard samples for mechanical and thermal characterization with an average thickness of 4 mm were obtained.

### iii. Material characterization.

#### *Mechanical tests.*

Tensile tests were carried out in a universal testing machine ELIB 50 from S.A.E. Ibertest (Madrid, Spain) using injection-molded dog bone-shaped samples as indicated by ISO 527-1:2012. A 5 kN load cell was used and the cross-head speed was set to 5 mm/min. In order to improve the mechanical characterization, shore hardness was measured in a 676-D durometer from J. Bot Instruments (Barcelona, Spain), using the D-scale, on injection-molded samples with dimensions 80×10×4 mm<sup>3</sup>, according to ISO 868:2003. Toughness was also studied on injection-molded rectangular samples with dimensions of 80×10×4 mm<sup>3</sup> by the Charpy impact test with a 1-J pendulum from Metrotec S.A. (San Sebastián, Spain) on notched samples (0.25 mm radius v-notch), following the specifications of ISO 179-1:2010. All tests were performed at room temperature, that is, 25 °C, and at least 5 samples of each material were tested, and their values averaged.

#### *XRD properties.*

XRD patterns were registered at room temperature using KRISTALLOFLEX K 760-80F equipment, operating at voltage of 40 kV and -40

mA. The applied radiation from target Cu K $\alpha$  was nickel filtered ( $\lambda = 0.154$  nm). The range of scattering angles ( $2\theta$ ) was  $5^\circ$  to  $60^\circ$  with a step size of  $0.05^\circ$  and a speed of  $1^\circ/\text{min}$ .

#### *Morphology.*

The morphology of the fracture surfaces of the BioHDPE-natural fiber composites, obtained from the impact tests, was observed by field emission scanning electron microscopy (FESEM) in a ZEISS ULTRA 55 microscope from Oxford Instruments (Abingdon, UK), working at an acceleration voltage of 2 kV. Before placing the samples in the vacuum chamber, they were sputtered with a gold-palladium alloy in an EMITECH sputter coating SC7620 model from Quorum Technologies, Ltd. (East Sussex, UK).

#### *Thermal analysis.*

In order to obtain the main thermal transitions of BioHDPE-hemp fiber composites were obtained by differential scanning calorimetry (DSC) in a Mettler-Toledo 821 calorimeter (Schwerzenbach, Switzerland). An average sample weight ranging from 5 to 7 mg was subjected to the following three-stage dynamic thermal cycle: first heating from  $20^\circ\text{C}$  to  $160^\circ\text{C}$  followed by cooling to  $0^\circ\text{C}$ , and second heating to  $250^\circ\text{C}$ . Heating and cooling rates were set to  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . All tests were run in nitrogen atmosphere with a flow rate of  $66\text{ mL}/\text{min}$  using standard sealed aluminum crucibles ( $40\ \mu\text{L}$ ). The degree of crystallinity ( $\chi_c$ ) was determined following **equation III.2.1**.

$$\chi_c(\%) = \left[ \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \cdot (1 - w)} \right] \cdot 100 \quad \text{equation III.2.1}$$

where  $\Delta H_m$  (J/g) stands for the melting enthalpy of the sample;  $\Delta H_m^0$  (J/g) represents the theoretical melting enthalpy of a fully crystalline BioHDPE, that is,  $293.0\text{ J/g}$  [37]; and  $w$  corresponds to the weight fraction of different fibers in the formulation.

Thermogravimetric analysis (TGA) was performed in a LINSEIS TGA 1000 (Selb, Germany). Samples with an average weight between 15 and 25 mg were placed in standard alumina crucibles of  $70\ \mu\text{L}$  and subjected to a heating program from  $30^\circ\text{C}$  to  $700^\circ\text{C}$  at a heating rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  in air atmosphere. The first derivative thermogravimetric curves (DTG) were also determined, expressing the weight loss rate as the function of time. All tests were carried out in triplicate.

The crystallization model used to describe the behavior of the BioHDPE/hemp composites is the one proposed by Liu *et al.*, which combines with the model of Avrami and Ozawa in **equation III.2.2** [38]:

$$\log \phi = \log F(T) - b \log t \quad \text{equation III.2.2}$$

where  $\phi$  is indicative of the cooling speed used during the test and  $t$  is the necessary time to reach a certain degree of crystallinity. The obtention of the parameters of the model was carried out plotting  $\log \phi$  vs.  $\log t$ , taking time values for different relative crystallinity degrees (20%, 40%, 60% y 80%) and different cooling velocities (5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min y 20 °C/min).

#### *Thermomechanical characterization.*

A DMA1 dynamic analyzer from Mettler-Toledo (Schwerzenbach, Switzerland) was used for dynamic mechanical thermal analysis (DMTA). Injection-molded samples with dimensions of 20×6×2.7 mm<sup>3</sup> were subjected to a dynamic temperature sweep from -150 °C to 130 °C at a constant heating rate of 2 °C/min, a frequency of 1 Hz and a maximum cantilever deflection of 10 μm. All tests were carried out working in single cantilever flexural conditions.

#### *Color measurements.*

With the aim of obtaining information about the color of the samples, a Konica CM-3600d Colorflex-DIFF2 colorimeter, from Hunter Associates Laboratory, Inc. (Reston, Virginia, USA), was used for the color measurement. Color indexes ( $L^*$ ,  $a^*$ , and  $b^*$ ) were measured according to the following criteria:  $L^*$  is the lightness and changes from 0 to 100;  $a^*$  stands for the green ( $a^* < 0$ ) to red ( $a^* > 0$ ) color coordinate, while  $b^*$ , represents the blue ( $b^* < 0$ ) to yellow ( $b^* > 0$ ) color coordinate. Measurements were done in quintuplicate.

#### *Water uptake characterization.*

The evolution of water absorption was studied using injection-molded samples of 4×10×80 mm<sup>3</sup>, which were immersed in distilled water at 23 ± 1 °C. The samples were taken out and weighed weekly using an analytical balance with a precision of ±0.1 mg, after removing the residual water with a dry cloth. The evolution of the water absorption was followed for a period of 15 weeks. Measurements were performed in triplicate.

*Statistical analysis.*

To measure the significant differences among the samples were evaluated at 95% confidence level ( $p \leq 0.05$ ) by one-way analysis of variance (ANOVA) following Tukey's test. Software employed for this propose was the open source R software (<http://www.r-project.org>).

### III.2.3 RESULTS.

#### i. Mechanical properties of BioHDPE-Hemp fiber composites.

Mechanical characterization of BioHDPE composites with different proportions of hemp fiber provides relevant information about the properties and possible applications of the obtained composites. **Table III.2.2** shows the main mechanical parameters such as the elastic modulus ( $E$ ), the maximum tensile strength ( $\sigma_{max}$ ) and elongation at break ( $\varepsilon_b$ ) of the BioHDPE/HF composites compatibilized with PE-g-MA.

BioHDPE shows typical tensile test values for this polymer, with an  $E$  modulus of 826 MPa and a tensile strength of 15.1 MPa. Like many other HDPE, elongation at break is extremely high, as the tensile test sample does not break during the test at 5 mm/min. These values are indicative of a material with great ductility, but with some stiffness. The values observed for BioHDPE are very similar to those reported by other authors and works [39].

The incorporation of different proportions of hemp fibers (HF) with PE-g-MA means an inflection point in the mechanical properties of green composites. Particularly, it can be observed how the addition of only 2.5 wt.% HF allows to obtain an  $E$  modulus of 1350 MPa and a tensile strength of 18.3 MPa, directly improving the stiffness values of neat BioHDPE.

**Table III.2.2.** Summary of mechanical properties of the BioHDPE-hemp fiber composites in terms of tensile modulus ( $E$ ), maximum tensile strength ( $\sigma_{max}$ ), elongation at break ( $\epsilon_b$ ), Shore D hardness and impact strength.

Code	$E$ (MPa)	$\sigma_{max}$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	Shore D hardness	Impact strength (kJ/m <sup>2</sup> )
BioHDPE	826 ± 7a	15.1 ± 0.9a	NB	54.6 ± 1.7a	2.0 ± 0.2a
BioHDPE/2.5HF/PE-g-MA	1350 ± 50b	18.3 ± 0.5b	9.1 ± 0.5a	58.8 ± 1.9a	1.7 ± 0.1a
BioHDPE/5HF/PE-g-MA	1410 ± 22b	19.7 ± 0.2b	7.4 ± 0.3a	60.5 ± 2.0b	1.8 ± 0.1a
BioHDPE/10HF/PE-g-MA	1700 ± 12c	19.9 ± 0.7b	6.8 ± 0.4b	62.1 ± 1.2b	1.8 ± 0.1a
BioHDPE/20HF/PE-g-MA	2424 ± 75d	20.6 ± 0.6b	4.9 ± 0.5b	62.9 ± 0.5b	3.3 ± 0.1b
BioHDPE/20HF	3217 ± 250e	18.9 ± 0.9b	4.0 ± 0.4c	63.2 ± 0.9c	3.1 ± 0.3b
BioHDPE/40HF/PE-g-MA	5275 ± 150f	22.1 ± 0.3c	2.2 ± 0.2d	64.0 ± 1.0c	3.6 ± 0.2b

NB: Not Break, a-f Different letters in the same column indicate a significant difference among the samples ( $p < 0.05$ ).

It should be remarked that the introduction of fillers and reinforcing agents normally reduces tensile strength values of the composites in comparison with the neat polymer matrix [40,41]. However, the addition of short hemp fibers in the BioHDPE avoids this reduction, generating even an improvement in tensile strength. In this context, authors such as Yomeni *et al.* [42] showed a similar behavior for low density polyethylene (LDPE) composites with a 30 wt.% of treated hemp fiber, obtaining a direct increase in the modulus and the resistance of the materials. On the other hand, the incorporation of this kind of fillers generates a clear negative effect, which is closely related to the lack of cohesion between the polymer and the filler, provoking a reduction of the ductile properties and, as a result, a direct reduction in elongation at break. With regard to 2.5 wt.% HF sample, an elongation at break of 9.1% is obtained, which is quite lower than that of BioHDPE (No break). These results are very similar to those obtained by several authors with the incorporation of different natural fibers in polymer matrices [43,44].

This behavior repeats in a linear way as the amount of hemp fiber in the polymer matrix increases. The incorporation of 5 wt.% and 10 wt.% of HF gave elastic modulus of 1410 and 1700 MPa and tensile strengths of 19.7 and 19.9 MPa, respectively. In the case of 5 wt.% of HF, the increase in  $E$  modulus is not significant, as it only increases 60 MPa in relation to the one obtained for the 2.5 wt.% composite. Nonetheless, an increase in tensile strength is observed from 18.3 to 19.7 MPa, which is an increase of more than 7%. In the case of the incorporation of 20% HF, a sample without PE-g-MA has been created in order to analyze the differences in mechanical properties. The sample without PE-g-MA shows an increase in modulus of 593 MPa in relation to the



compatibilized sample. On the other hand, there is a reduction in tensile strength of almost 2 MPa. Finally, a clear reduction in elongation at break can be observed, going from 4.9% for the compatibilized sample to 4.0% for the non-compatibilized sample. The increase in the tensile modulus is typical of polymer-filled materials as the tensile modulus stands for the applied stress and the elongation in the linear/elastic region. Due to the dramatic decrease in elongation at break, the increase in tensile modulus is evident. Nevertheless, the good tensile strength of the Bio-HDPE composite with hemp fiber, which reveals a clear reinforcing effect, is worthy to note. Authors such as AlQahtani *et al.* [45] reported on how the incorporation of PE-g-MA in HDPE composites with natural fibers like date palm fiber, generates a clear improvement in terms of mechanical properties, obtaining quite balanced results, and less fragile materials. As it was studied in the previous work, the addition of PE-g-MA as a compatibilizer was a key element in terms of improving the affinity and ductility of BioHDPE composites with natural fibers [46]. As expected, the matrix continuity is reduced by the presence of the embedded hemp fibers which, in turn, decreases the overall cohesion and, therefore, the elongation at break is reduced. However, as discussed in previous work, due to the short fiber size, fibers can greatly reinforce the stiffness of the composites without generating large internal defects.

With regard to the incorporation of PE-g-MA into the composites, it can be observed how its introduction implies a clear improvement in the affinity between the polymer matrix and the natural fiber [47]. Finally, the sample that possesses 40 wt.% of HF provides very promising results with elastic modulus and tensile strength values of 5275 and 22.1 MPa, respectively. However, as it was expected, elongation at break is widely affected, giving a value of 2.2%. The addition of 40 wt.% of fiber implies a clear advantage from an environmental and economic point of view. Regarding the general values obtained for the 20 and 40 wt.% HF composites, other authors have reported on very similar results with different natural fibers. In particular, Mazur *et al.* [12] showed very similar results for HDPE/flax fiber composites. These results are strongly connected with the structure of the utilized fiber according to cellulose, hemicellulose and lignin contents. The cellulose contained in the fibers improves mechanical properties, although due to its hydrophilic nature, it does not successfully blend with the hydrophobic matrix. By contrast, lignin is an amorphous polymer, and it is less hydrophilic. Thus, it acts as a binder between cellulose and BioHDPE [48]. These mechanical properties are typical of a strong and tough engineered material.

In general, as it can be seen in **Table III.2.2**, the addition of hemp fibers into BioHDPE provides a direct increase in the hardness of the composites. Initially, it can be observed how the introduction of 2.5 wt.% HF generates a great

increase in hardness from 54.6 Shore D hardness for BioHDPE to 58.8 due to the hardening effect of the fibers. Regarding the composites with PE-g-MA and 5, 10, 20 and 40 wt.% of HF, a direct increment in the hardness values with the fiber content is observed, reporting values of 60.5, 62.1, 62.9 and 64.0, respectively. It can be seen how the blend without PE-g-MA (BioHDPE/20HF) shows a hardness value superior to that of the compatibilized composite, with a hardness value of 62.3. As it has been aforementioned, the introduction of PE-g-MA in the composites provokes a plasticizing effect. This is the reason why the non-compatibilized 20 wt.% HF sample has a superior hardness value compared to the compatibilized one [49]. Finally, the increase in hardness is directly related to the intrinsic hardness of the lignocellulosic fibers, which directly increases with the proportion of the fibers in the blend.

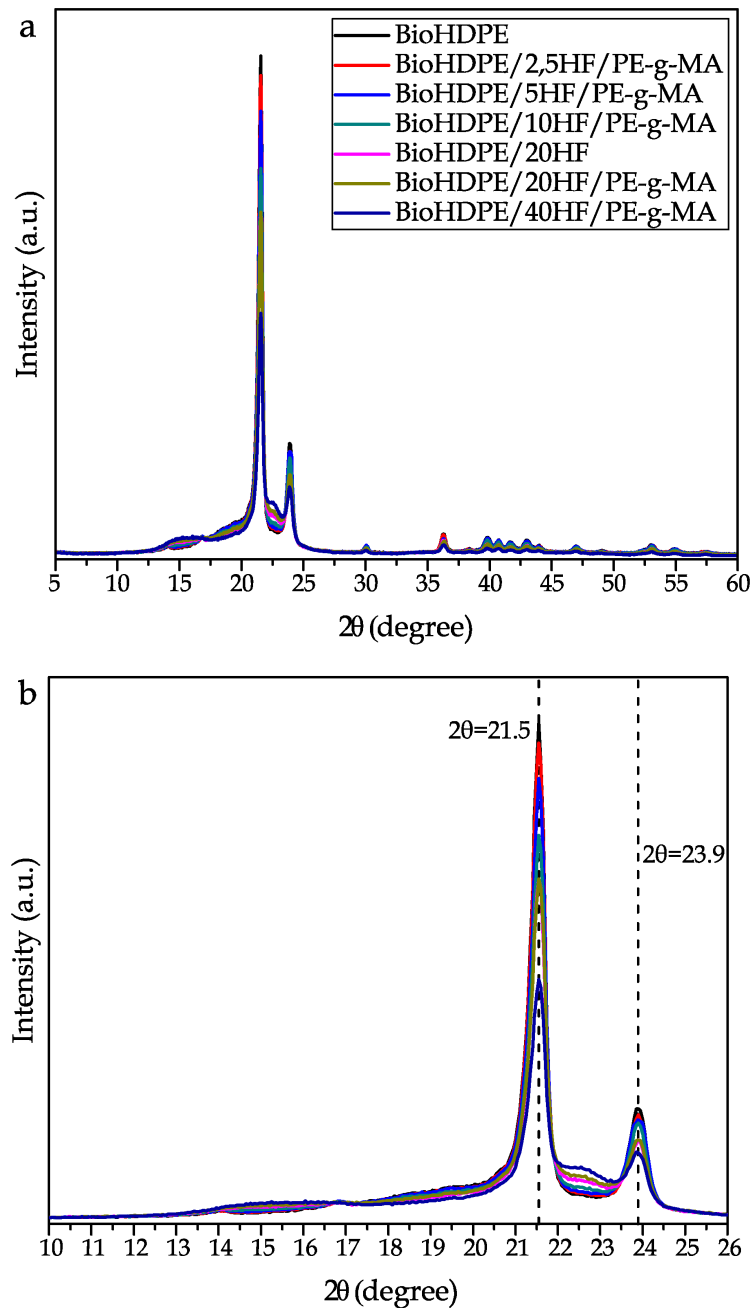
Impact strength results show very interesting results in terms of some technical applications. Neat BioHDPE is a very ductile material with a relatively high impact strength (2.0 kJ/m<sup>2</sup>) obtained on notched test samples. This parameter is highly related to tensile strength and strain before fracture. HF samples of 2.5, 5 and 10 wt.% slightly reduce impact strength of the polymeric matrix, obtaining values of 1.7 and 1.8 kJ/m<sup>2</sup>, respectively. This reduction of impact strength values is linked with the appearance of internal stresses due to the low content in fiber, which is not enough to positively reinforce the composite [50]. Nonetheless, it is from 20 wt.% content of HF that a clear improvement in terms of impact strength is observed. 3.3 and 3.6 kJ/m<sup>2</sup> for a 20 and 40 wt.% of hemp fiber content, respectively. In order to verify the aforementioned statements, the non-compatibilized 20 wt.% sample reduces its impact strength value down to 3.1, corroborating the improvement in fiber/matrix cohesion. This increase in impact strength is closely related to a higher amount and orientation of fibers.

The introduction of HF proportions superior to 20 wt.% in the BioHDPE matrix provides a clear increment in impact strength, with values between 3 and 4 kJ/m<sup>2</sup>. Particularly, the incorporation of 40 wt.% HF to the BioHDPE matrix improves impact strength by 80%. This increase is ascribed to the ability of those fibers to transfer loads longitudinally. This behavior is closely related to the fracture resistance theory. As was found in previous work [49], when these BioHDPE composites are brought under impact conditions, numerous microfractures appear in the first impact stages. Therefore, fibers enlarge along those microfractures, thus stopping their growth. Finally, and thanks to the incorporation of natural fibers, impact properties are considerably improved, as it can be observed in different WPC studies [51,52].

## ii. XRD analysis.

**Figure III.2.2** shows the patterns obtained through XRD. BioHDPE is characterized for presenting an orthorhombic unit cell with two main peaks in  $2\theta = 21.56^\circ$  and  $2\theta = 23.89^\circ$ , ascribed to the crystallographic planes (110) and (200). Moreover, lower intensity peaks appear in  $2\theta = 30.0^\circ$  and  $2\theta = 36.2^\circ$ , which are relative to the (210) and (011) crystallographic planes. Additionally, there appear other low intensity peaks over  $2\theta = 40^\circ$  as a consequence of the semicrystalline structure of HDPE [53]. The individual patterns of hemp fiber can be identified through literature analysis. In this case, wide and little pronounced peaks are remarked in  $2\theta = 15\text{--}16^\circ$  and  $2\theta = 22.0^\circ$ , ascribed to the lattice planes (100) and (200). This spectrum present in hemp fibers is very similar to that obtained in other cellulose-based fibers [54]. The characteristic peaks of hemp can be seen in detail in **Figure III.2.2b**, where it can be observed how the pattern of BioHDPE is slightly modified by the presence of the fibers. As it can be observed, those composites with higher content in fibers show higher intensity in the areas affected by cellulosic compounds. The results obtained here follow the same trend reported by Roumeli *et al.*, who added hemp fibers into a HDPE matrix [34]. As a consequence of the incorporation of the fibers, the characteristic peaks of BioHDPE suffer a decrease in intensity. Liu *et al.* suggested that the introduction of fibers into the polymer provokes a distortion of the polymer structure, which results in the reduction of the peaks of the matrix in the test. [55]. Apart from the difference in intensity of the peaks, some authors have reported a modification of the position of the main planes of BioHDPE when different substances are added to the polymer matrix [56]. These position changes are normally related to a change in the distance between crystalline planes (d-spacing). However, in this case this phenomenon is not observed. These results show that crystalline regions are not widely present in hemp fibers, compared to amorphous regions [57]. This result is related to the fibers being moved and arranged along the fiber axis to impart better orientation, improving the mechanical properties. This may be due to the size of the hemp fibers, which do not greatly affect the crystallinity of the compound. Similar results where the position of the peaks did not change were reported by Farinassi *et al.*, who incorporated spent coffee grounds in a HDPE matrix [58]. In this sense, the distance between crystalline lattices is 0.21 nm for the (110) planes, and 0.19 nm for (200) lattices, following Bragg's equation [59]. Finally, it should be remarked that the addition of the compatibilizer (PE-g-MA), did not cause any significant effect. This can be seen in both (compatibilized and uncompatibilized) blends with 20 wt.% of hemp fiber, whose spectra is very similar. It could be ascribed

mainly to the fact that PE-g-MA is PE-based, so it does not alter the internal composition of the composites, which are also PE-based.



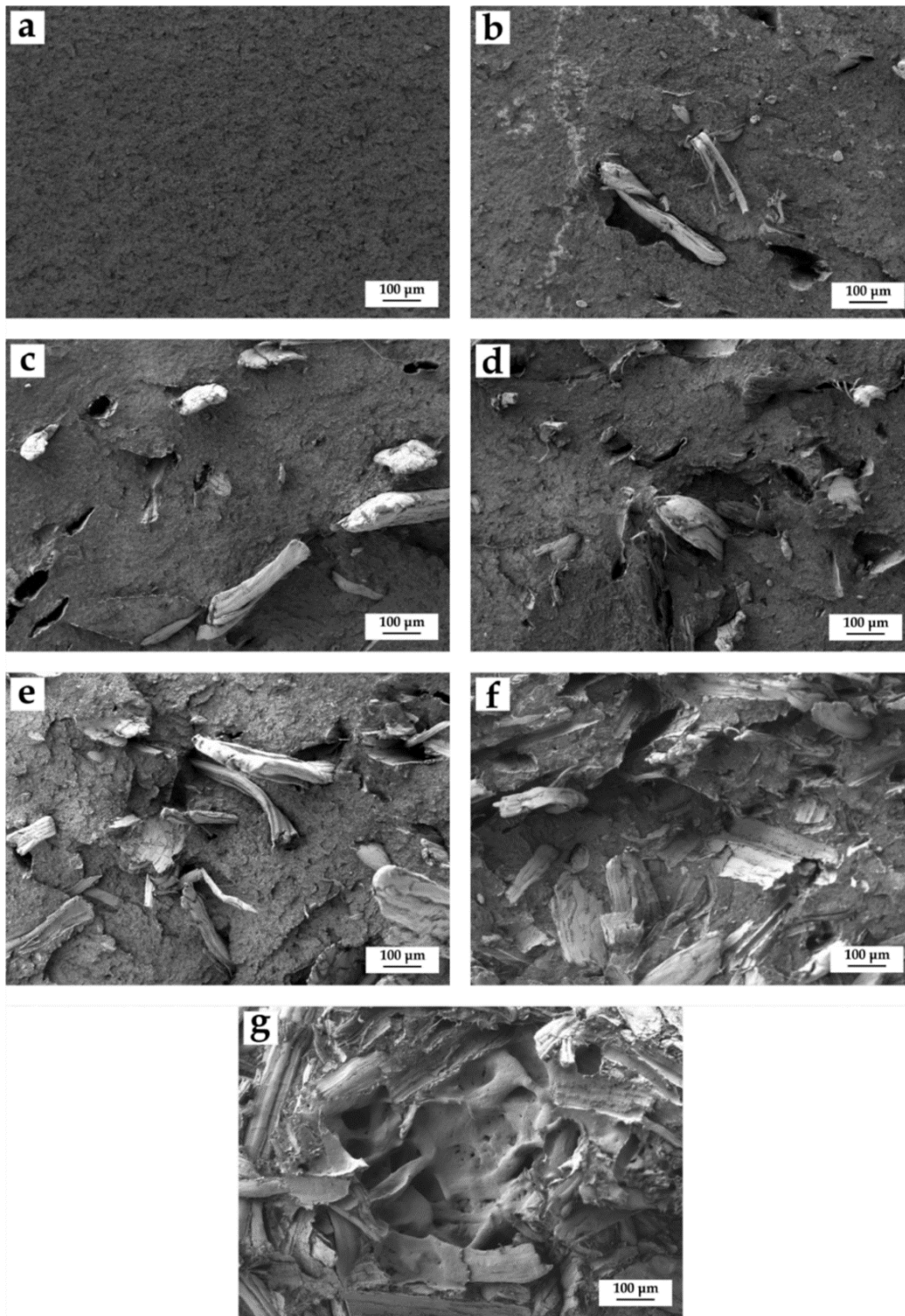
**Figure III.2.2.** X-ray diffraction patterns for the BioHDPE/Hemp composites: (a) all range considered in the test; (b) detailed view of the main peaks.

### iii. Morphology of BioHDPE/Hemp fiber composites.

**Figure III.2.3** shows the FESEM images corresponding to the fracture surfaces of impact test injection-molded samples. Regarding neat BioHDPE, **Figure III.2.3a** shows a ductile fracture, with a rough surface along all the observed the sample. The results shown in the image are typical for a polymer with great elongation at break and with high impact strength. These values correspond with the ones reported in previous works with the same BioHDPE [49].

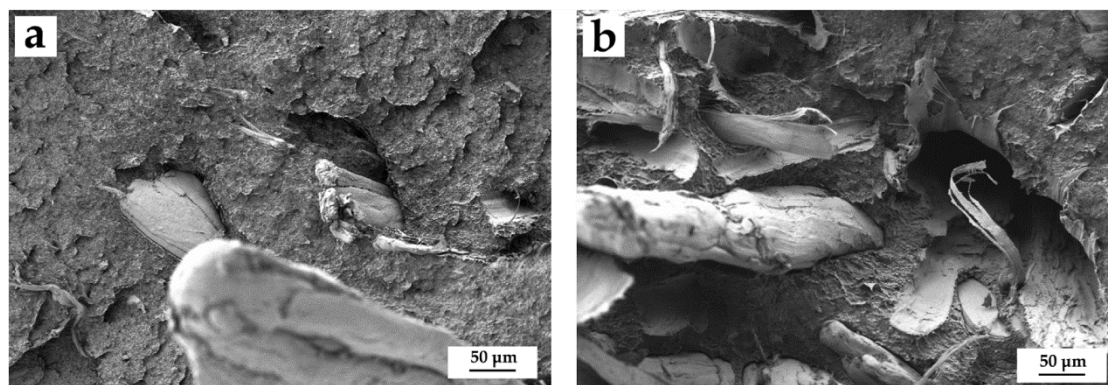
In order to evaluate particle dispersion and the interaction in the fiber-matrix interface, the morphology of the fractured surfaces was observed. **Figure III.2.3b-g** shows the morphology and distribution of the fibers in the composites with ascending content of hemp fiber in the BioHDPE matrix (from 2.5 to 40 wt.% of HF). In general, hemp fibers show very narrow gaps between the lignocellulosic filler and the matrix, which implies a good interaction. This excellent affinity between the fiber and the polymer provides a positive effect in the transfer of stresses and an improvement in toughness. Authors such as Mazzanti *et al.* [43] reported very similar results for hemp fibers in a PLA matrix, where treated and untreated fibers showed no gaps with the polymer matrix, providing a very promising fiber-polymer interaction. Moreover, in the case of high-content fiber samples, a greater concentration of fibers in the images can be observed (**Figure III.2.3e-g**).

As the amount of hemp fiber increases within the matrix, higher concentration and saturation can be appreciated, ascribed to the volume of the filler in the green composite. Fibers are distributed quite homogeneously in the thermoplastic matrix, even in 20 and 40 wt.% HF samples, which implies a high volume content due to the low density of the lignocellulosic fibers [60]. Interestingly, despite the great fiber volume in the 40 wt.% HF sample, the interaction is good, corroborating the excellent mechanical results obtained for this blend. This suggests that there is an acceptable compatibility between the lignocellulosic particles and BioHDPE [7].



**Figure III.2.3.** Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images at 100x of the fracture surfaces of the BioHDPE/HF composites: (a) BioHDPE; (b) BioHDPE/2.5HF/PE-g-MA; (c) BioHDPE/5HF/PE-g-MA; (d) BioHDPE/10HF/PE-g-MA; (e) BioHDPE/20HF/PE-g-MA; (f) BioHDPE/20HF; (g) BioHDPE/40HF/PE-g-MA.

With regard to the incorporation of PE-g-MA, **Figure III.2.4** illustrates the real difference between compatibilized and uncompatibilized composites with 20 wt.% of HF. Figure 4a shows the composite with PE-g-MA, where a greater adhesion (smaller gap) between the fibers and the matrix can be appreciated. On the other hand, if the non-compatibilized sample is analyzed (**Figure III.2.4b**), a greater presence of voids and gaps between fibers and the matrix is observed. This demonstrates the positive effect of the copolymer in the blend. Lima *et al.* [61] reported on a better interaction of BioHDPE/chitosan blends thanks to the compatibilization through PE-g-MA. Furthermore, this copolymer allows to improve particle dispersion and avoids the formation of aggregates with lignocellulosic fillers. All these effects support an increase in general mechanical properties.



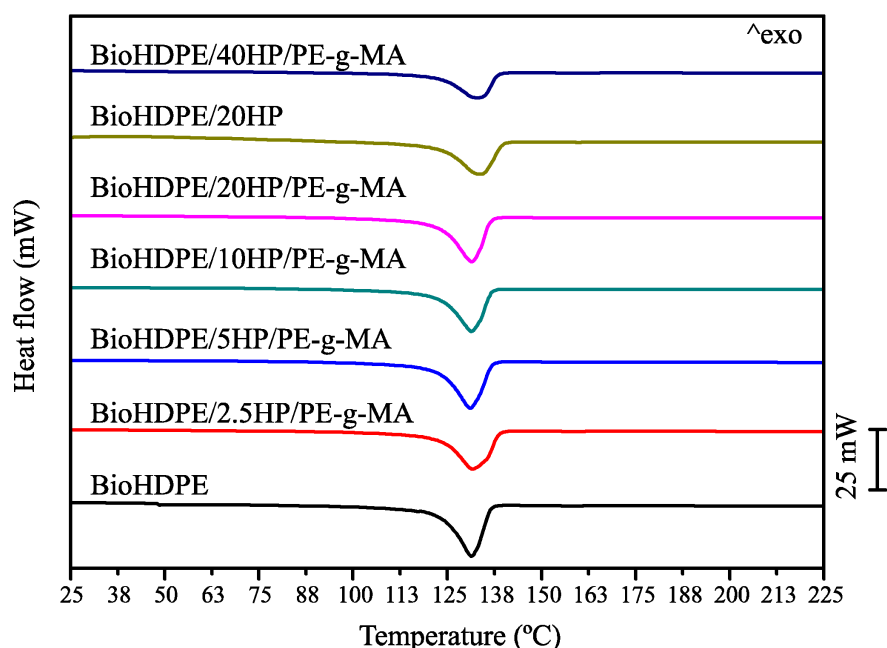
**Figure III.2.4.** Comparative between field emission scanning electron microscopy (FESEM) images at 250x of the comparison between composites with 20% HF with and without compatibilizers: (a) BioHDPE/20HF/PE-g-MA and (b) BioHDPE/20HF.

The results obtained here verify that the affinity between HF and BioHDPE seems to be positive. Nonetheless, the addition of PE-g-MA further improves the fiber-polymer adhesion due to enhanced interactions and reduction in the width of the filler-matrix gaps.

#### iv. Thermal properties of BioHDPE/Hemp fiber composites.

**Figure III.2.5** shows the results obtained in differential scanning calorimetry (DSC) tests for the second heating cycle of BioHDPE/hemp composites. Additionally, the most relevant results are gathered in **Table III.2.3**. The first parameter to analyze is the melting temperature of the different samples. It can be seen that the introduction of hemp in the blends does not produce differences in this parameter. The melting points of the blends are within

the 131.3 °C and 133.9 °C range. These temperatures are similar to the ones obtained by Sewda *et al.*, who proposed a melting point of 132 °C for HDPE with teak wood flour (TWF). This temperature was neither altered by the introduction of a compatibilizing agent such as HDPE-g-MAH [62]. Although the melting temperature is practically independent of the introduction of fibers, the melting enthalpy does vary due to the introduction of the fibers. This is ascribed to the diluting effect exerted by the addition of the fibers, which reduces the proportion of polymer chains that undergo the thermodynamic transition during melting [63].



**Figure III.2.5.** Differential scanning calorimetry (DSC) thermograms of BioHDPE/Hemp fiber composites.

With regard to crystallinity, a descending trend can be observed with the amount of HF introduced up until 10 wt.% HF, with a crystallinity degree of 58.0%. This tendency changes at greater fiber proportions, reaching a value of 68.8% for the composite with 40 wt.%, which is a similar value to the one obtained for neat BioHDPE. The introduction of loads can trigger two different phenomena related to the crystallinity degree: the first one is mobility restriction of the polymeric chains during the crystallization process, disrupting the ordering of the chains, thus preventing the crystallinity degree from increasing. An example of this phenomenon is shown by Silva *et al.*, when he introduced fibers obtained from eucalyptus [64]. By contrast, in some cases the inclusion of fibers favors the formation of crystallization cores, leading to a higher degree of



crystallinity, as it is reported in the work of Zhang *et al.*, who introduced several fibers in a PLA matrix [65]. When this happens, the filler acts as a nucleating agent [66]. In this particular case, both effects occur simultaneously, depending on the amount of HF. At low concentrations of HF, the mobility restriction effect over polymer chains prevails. This effect changes at proportions higher than 10 wt.% HF, where the nucleating effect dominates and allows to increase the crystallinity degree, although never surpassing the crystallinity of neat BioHDPE. In relation to the effect of PE-g-MA, an increase in crystallinity is observed for compatibilized blends. In the non-compatibilized composites the nucleating effect is inhibited as a result of a poorer interaction between the filler and the matrix. Wang *et al.* reported similar results when comparing composites with the same amount of HF in compatibilized and uncompatibilized blends, observing an increase in crystallinity related to the presence of the compatibilizing agent [67].

**Table III.2.3.** Main thermal parameters of the composites with different amounts of hemp fiber in terms of melting temperature ( $T_m$ ), normalized melting enthalpy ( $\Delta H_m$ ) and degree of crystallinity ( $\chi_c$ ).

Code	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$\chi_c$ (%)
BioHDPE	131.3 ± 0.5a	202.0 ± 1.4a	68.9 ± 1.1a
BioHDPE/2.5HF/PE-g-MA	131.8 ± 0.4a	179.0 ± 1.2b	62.7 ± 1.1b
BioHDPE/5HF/PE-g-MA	131.8 ± 0.5a	177.4 ± 1.3b	63.7 ± 1.3b
BioHDPE/10HF/PE-g-MA	131.6 ± 0.3a	153.0 ± 1.4c	58.0 ± 1.4b
BioHDPE/20HF/PE-g-MA	131.3 ± 0.4a	144.8 ± 1.2c	61.8 ± 1.2b
BioHDPE/20HF	133.9 ± 0.5a	139.6 ± 1.3d	59.6 ± 1.4b
BioHDPE/40HF/PE-g-MA	132.9 ± 0.2a	120.9 ± 1.4e	68.8 ± 1.4c

a-e Different letters in the same column indicate a significant difference among the samples ( $p < 0.05$ ).

DSC tests were carried out for every material and cooling speed, in order to determine the necessary time to reach certain relative crystallinity degree. From this information and the proposed equations, a linear regression was established to determine the slope and the intersection point of the obtained line, from which  $\alpha$  and  $F(T)$  were calculated. These values are gathered in **Table III.2.4** [68]. The obtained results for the different blends showed a high correlation with the model, as it is demonstrated by the coefficient  $R^2$ , which was superior to 0.92 in all the cases.

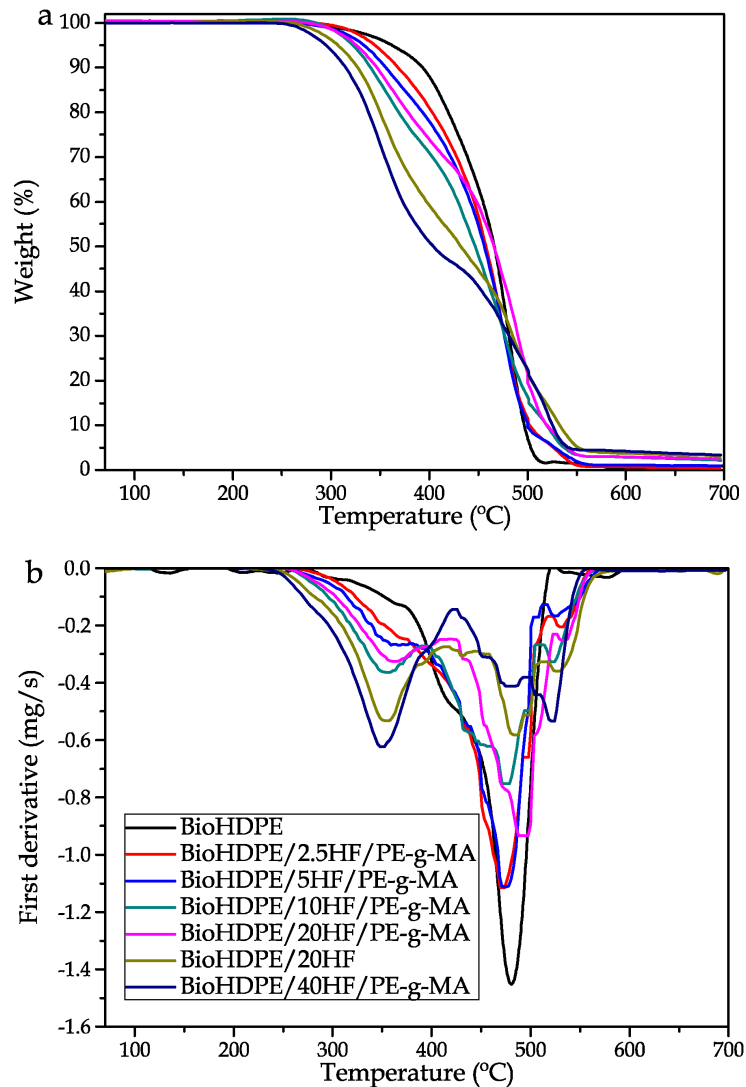
**Table III.2.4.** Non-isothermal crystallization kinetic parameters of BioHDPE/Hemp composites obtained by the Avrami-Ozawa model.

Code	Xt (%)	20	40	60	80
BioHDPE	F(T)	1.80	3.09	5.65	11.24
	$\alpha$	1.52	1.63	1.63	1.45
	R <sup>2</sup>	0.93	0.92	0.93	0.96
BioHDPE/2.5HF/PE-g-MA	F(T)	1.88	3.15	5.60	11.52
	$\alpha$	1.47	1.63	1.62	1.45
	R <sup>2</sup>	0.95	0.96	0.98	0.98
BioHDPE/5HF/PE-g-MA	F(T)	2.03	3.40	5.67	11.77
	$\alpha$	1.42	1.54	1.64	1.52
	R <sup>2</sup>	0.95	0.93	0.95	0.98
BioHDPE/10HF/PE-g-MA	F(T)	2.91	3.55	5.92	11.89
	$\alpha$	1.31	1.42	1.52	1.39
	R <sup>2</sup>	0.99	0.99	0.99	0.98
BioHDPE/20HF/PE-g-MA	F(T)	3.33	4.72	7.02	12.39
	$\alpha$	1.27	1.39	1.49	1.29
	R <sup>2</sup>	0.95	0.95	0.96	0.99
BioHDPE/20HF	F(T)	5.39	7.41	10.09	15.06
	$\alpha$	1.24	1.32	1.40	1.27
	R <sup>2</sup>	0.95	0.96	0.98	0.99
BioHDPE/40HF/PE-g-MA	F(T)	4.17	6.02	8.33	13.33
	$\alpha$	1.15	1.30	1.33	1.21
	R <sup>2</sup>	0.94	0.94	0.95	0.97

For the same material there is an increasing trend of  $F(T)$  depending on the crystallinity degree of the sample. This parameter can also be related to the cooling speed necessary to reach a higher crystallinity degree in the sample. It is for this motive that a higher cooling speed is needed to achieve higher crystallinity degrees [69]. When the amount of hemp is increased in the polymeric matrix,  $F(T)$  also increases for every one of the relative crystallinity degrees considered. Yang *et al.* and Kuo *et al.* suggest that higher values of  $F(T)$  are related to an inferior crystallization speed due to the filler reducing the mobility of the polymeric chains [70]. As it was proposed beforehand, the introduction of the compatibilizer has a positive effect over the crystallinity degree of the sample. When compatibilized and non-compatibilized 20 wt.% HF samples are compared, the compatibilized sample shows a slower kinetic. Regarding the  $\alpha$  value, it diminishes with the amount of hemp. Moreover, it slightly varies depending on the crystallinity degree. This low variability suggests that the crystallization mechanism does not vary during the non-isothermal cooling process [70].

Concerning the thermal stability of the BioHDPE/hemp composites, thermogravimetric diagrams are presented in **Figure III.2.6**, while **Table III.2.5** gathers the main thermal parameter related to this test. Note how the incorporation of PE-g-MA notably improves thermal stability. If the compatibilized and non-compatibilized 20 wt.% HF composites are compared, the composite without PE-g-MA degrades at lower temperatures. This factor is highly related to the lack of affinity between the filler and the matrix, which stands for a poorer thermal stability. Two different behaviors can be observed in the degradation profiles of the samples. BioHDPE presents a curve with a single step, due to polyethylene being formed by big molecules, which blocks the volatilization process. This leads to the thermal scission of the polymeric chains at higher temperatures. According to Ueno *et al.*, this process occurs with greater intensity at 450 °C. In this work, the maximum degradation temperature is located at 480 °C [71]. The introduction of the fibers provokes a change in the thermal degradation. These fibers have a great content in cellulose (44.5%), hemicellulose (32.8%) and lignin (22.0%) [72]. These compounds have a wide degradation range that is inferior to the degradation temperature of BioHDPE. Hemicellulose degrades at 220–315 °C, cellulose at 300–400 °C and la lignin in the temperature range 150–900 °C [73]. As a result, the degradation process of the composites is a combination of the compounds present in hemp fibers and BioHDPE. In **Figure III.2.6b** a curve with a wide degradation range can be observed, which starts at 200 °C with the degradation of lignin. The presence of hemp makes an additional peak to appear in the 350–360 °C range, ascribed to the degradation of cellulose ( $T_{deg1}$ ). This behavior is common in WPC as it was reported by Jeske *et al.* [74]. Referring to the second degradation peak  $T_{deg2}$  at 480 °C, which corresponds to the degradation of the polymeric chains, it suffers a delay as a consequence of the great content in fiber. This is because the degradation of the lignocellulosic compounds reduces the amount of available oxygen in the sample. As a result, the oxidative degradation process of BioHDPE occurs at a higher temperature (521 °C for the BioHDPE/40HF/PE-g-MA sample) [75]. Additionally, note that the incorporation of PE-g-MA provokes a noticeable improvement in the thermal stability of the composites. If the composites with 20 wt.% HF are evaluated, it can be appreciated how the non-compatibilized composite degrades at a temperature 9 °C inferior compared to the compatibilized one. This effect is closely related to a lack of interaction between the fiber and the matrix, which generates a loss in thermal stability. This phenomenon was also observed in the work of Wang *et al.*, in which the effect of different compatibilizing strategies of wood flour with polypropylene are tested in the thermal degradation field [76]. Finally, the residual weight of the samples is influenced by the amount of fibers in the samples. BioHDPE showed a residual

weight of 0.3%. This value increases up to 3.3% for the blend with 40 wt.% HF. Stevulova *et al.* reported that at 600 °C, hemp has residual mass of 5.1% in oxygen atmosphere conditions [72].



**Figure III.2.6.** Thermal degradation of BioHDPE/Hemp fiber composites: (a) thermogravimetric (TGA) curves and (b) first derivative (DTG) curves.

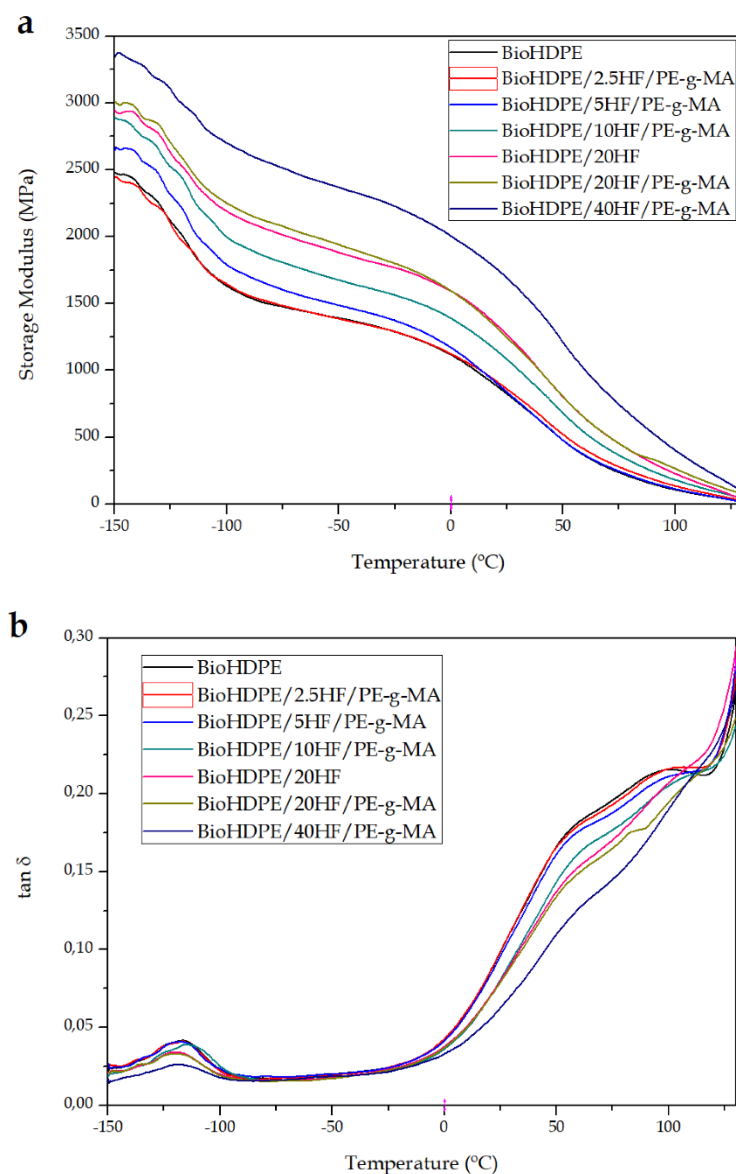
**Table III.2.5.** Main thermal degradation parameters of the composites with different amounts of hemp fiber in terms of: Temperature at mass loss of 5% ( $T_{5\%}$ ), degradation temperature ( $T_{deg}$ ), and residual mass at 700 °C.

Code	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{deg1}$ (°C)	$T_{deg2}$ (°C)	Residual weight (%)
BioHDPE	340.4 ± 1.4a	-	480.6 ± 2.2a	0.3 ± 0.1a
BioHDPE/2.5HF/PE-g-MA	344.2 ± 1.1a	362.4 ± 1.3a	470.9 ± 1.9b	0.4 ± 0.1a
BioHDPE/5HF/PE-g-MA	333.7 ± 1.2b	362.3 ± 1.1a	474.3 ± 1.6b	0.9 ± 0.3a
BioHDPE/10HF/PE-g-MA	323.6 ± 1.6b	352.1 ± 1.2b	473.1 ± 1.0b	2.2 ± 0.4b
BioHDPE/20HF/PE-g-MA	325.9 ± 1.5b	354.2 ± 1.0b	493.9 ± 0.9c	2.5 ± 0.2b
BioHDPE/20HF	307.2 ± 1.1c	352.7 ± 1.5b	484.3 ± 1.5c	2.9 ± 0.4b
BioHDPE/40HF/PE-g-MA	295.9 ± 1.3c	348.9 ± 1.1b	521.0 ± 2.1d	3.3 ± 0.3c

a–d Different letters in the same column indicate a significant difference among the samples ( $p < 0.05$ ).

#### v. Thermomechanical properties of BioHDPE/Hemp fiber composites.

Dynamic mechanical thermal characterization (DMTA) was used to evaluate the influence of temperature on mechanical behavior of BioHDPE/Hemp composites. In this sense, **Figure III.2.7** shows the thermomechanical behavior of the green composites. Particularly, **Figure III.2.7a** represents the evolution of the storage modulus ( $E'$ ) with temperature, while **Figure III.2.7b** allows to evaluate the dynamic damping factor ( $\tan \delta$ ) of the different composites with temperature. The maximum peak observed in the dynamic damping factor diagram is indicative of the glass transition temperature ( $T_g$ ) of the composites. On the one hand, it can be appreciated how BioHDPE exhibits a peak at  $-116$  °C. This peak is directly ascribed to the glass transition of the material, which is related to the non-crystalline regions of polyethylene [77]. On the other hand, from  $50$  °C a second relaxation peak can be observed, which goes to  $110$  °C. This second peak is ascribed to an interlaminar shearing process [49]. These inflection points in the base material allow to thoroughly evaluate storage modulus values of the composites at different temperatures. In general terms, it can be seen how the incorporation of short hemp fibers imply a clear increase in the stiffness of the material all along the temperature range. Particularly, as the amount of fiber increases in the blends, the stiffness of the material also becomes higher. These results coincide with the aforementioned statements in mechanical and morphological properties.



**Figure III.2.7.** Thermomechanical properties of Bio-HDPE/Hemp fibers composites as a function of temperature: (a) storage modulus ( $E'$ ) and (b) dynamic damping factor ( $\tan \delta$ ).

To profoundly analyze the results obtained, **Table III.2.6** gathers the  $T_g$  values and storage modulus values at different temperatures for all the composites. The dynamic thermomechanical behavior of BioHDPE was defined by a  $E'$  value of 2460 MPa at  $-145$  °C. In the temperature range between  $-100$  °C and  $0$  °C, the storage modulus progressively diminished down to 1100 MPa. This decrease in mechanical stiffness relates to the glass transition of the material. Moreover, the storage modulus decreased even more due to the softening of the polymeric matrix [39]. Except for the 2.5 wt.% sample, the incorporation of the short hemp fibers provokes a clear increase in the rigidity of the composites in all

the temperature range. In particular, it can be observed how for the 40 wt.% HF blends, values of 3350 MPa, 2100 MPa and 750 MPa at  $-145$ ,  $0$  and  $75^{\circ}\text{C}$  are obtained, respectively. These values are quite superior to the ones reported for BioHDPE, corroborating the increase in stiffness provided by those composites. Agüero *et al.* [17] reported very similar results in terms of rigidity for PLA composites with short flax fibers in which 20 wt.% of fiber proportion achieved storage modulus almost twice as high as the modulus of neat PLA. On the other hand, the incorporation of PE-g-MA as a compatibilizing agent reveals a behavior in accordance with the previously commented results. The incorporation of this copolymer to the blend causes a reduction in the stiffness of the composites in favor of an improvement in terms of ductile properties. Additionally, it should be noted that the presence of PE-g-MA does not alter the value of  $T_g$  between the compatibilized and non-compatibilized 20 wt.% HF blends.

**Table III.2.6.** Main thermomechanical properties of Bio-HDPE/Hemp fiber composites obtained by dynamic mechanical thermal analysis (DMTA).

Code	$E'$ (MPa) at $-145^{\circ}\text{C}$	$E'$ (MPa) at $0^{\circ}\text{C}$	$E'$ (MPa) at $75^{\circ}\text{C}$	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
BioHDPE	$2160 \pm 45\text{a}$	$1110 \pm 10\text{a}$	$230 \pm 5\text{a}$	$-116.6 \pm 1.2\text{a}$
BioHDPE/2.5HF/PE-g-MA	$2400 \pm 32\text{a}$	$1120 \pm 15\text{a}$	$280 \pm 3\text{a}$	$-116.0 \pm 0.9\text{a}$
BioHDPE/5HF/PE-g-MA	$2660 \pm 50\text{b}$	$1170 \pm 12\text{a}$	$245 \pm 6\text{a}$	$-118.4 \pm 1.0\text{b}$
BioHDPE/10HF/PE-g-MA	$2840 \pm 45\text{b}$	$1390 \pm 18\text{b}$	$360 \pm 10\text{b}$	$-117.0 \pm 0.9\text{b}$
BioHDPE/20HF/PE-g-MA	$2940 \pm 49\text{c}$	$1600 \pm 14\text{c}$	$450 \pm 8\text{b}$	$-120.0 \pm 0.9\text{b}$
BioHDPE/20HF	$3050 \pm 55\text{c}$	$1650 \pm 12\text{c}$	$455 \pm 9\text{b}$	$-120.0 \pm 0.7\text{b}$
BioHDPE/40HF/PE-g-MA	$3350 \pm 68\text{d}$	$2010 \pm 25\text{d}$	$750 \pm 10\text{c}$	$-118.3 \pm 1.0\text{b}$

a-d Different letters in the same column indicate a significant difference among the samples ( $p < 0.05$ ).

With regard to  $T_g$  values of the composites with higher content in hemp fiber, they exhibit a slight reduction of approximately  $2\text{--}4^{\circ}\text{C}$ . In particular, the incorporation of 20 wt.% HF reports the highest decrease. This effect is related to a modification of chain mobility due to an improvement in polymer-fiber interactions [78]. Finally, the incorporation of up to 40 wt.% short hemp fibers generates green composites with a great stiffness all over the temperature range. These results verify what has been observed up until this moment in mechanical properties. Thus, giving great application to those materials in fields where high stiffness is demanded.

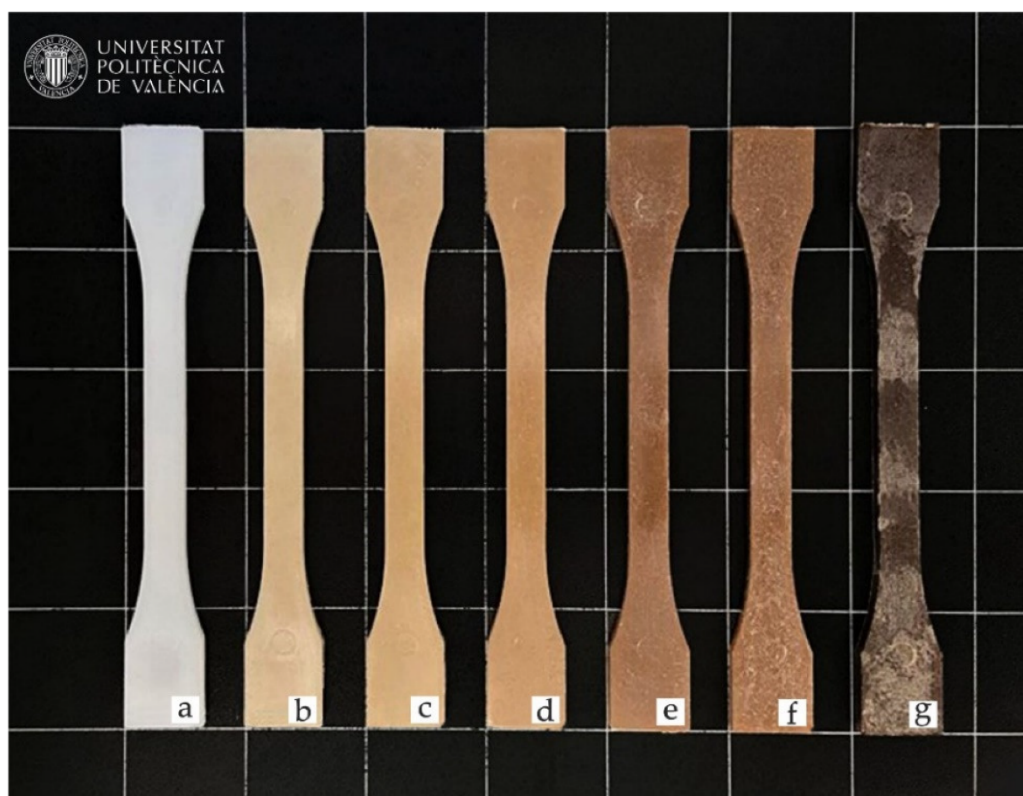
**vi. Color measurement and visual appearance of the green composites.**

Colorimetric results obtained in the different composites after the fabrication process are shown in **Figure III.2.8**, while color coordinates of the CIELab chromatic space are found in **Table III.2.7**. In general, the introduction of natural fibers allows to obtain polymers with a wood-like appearance, which are normally called wood plastic composites (WPC).

This is due to hemp fibers providing a brownish color to the composites. The change in color from the characteristic White of BioHDPE ( $L^* = 68.7$ ,  $a^* = -2.0$  and  $b^* = -6.0$ ), to brown occurs more intensely as the content in hemp fiber increases. Just with the incorporation of 2.5 wt.% of hemp fiber, color coordinates  $a^*$  and  $b^*$  already suffered an increase, which implies that red and yellow tonalities increase, respectively, resulting in brownish colors.  $a^*$  and  $b^*$  values are increased up to  $L^* = 52.1$ ,  $a^* = 5.5$  and  $b^* = 20.1$  for the 10 wt.% HF sample, providing a darker brown shade to the composite. Thus, colors similar to natural Woods are obtained, such as oak or eucalyptus woods [79,80].

The progressive color change effect in the samples is not only linked with the proportion of fibers. As it has been aforementioned, hemp fibers are compounded by different cellulose-based compounds with an onset degradation temperature of 150 °C for lignin. For the extrusion and injection processes, temperatures of 155 °C and 160 °C are used, respectively. As a result, during processing, lignin suffers a slight degradation that turns the sample into a darker color, especially to the 40 wt.% HF composite. Römer *et al.* analyzed the effect of applying 160 °C and 240 °C temperatures to a lignocellulosic compound, particularly, eucalyptus wood. These temperatures provoked  $L^*$ ,  $a^*$  and  $b^*$  parameters to decrease in all cases [81]. This darkening suggests that hemp has undergone a slight degradation during processing. Nonetheless, the mechanical properties of the analyzed samples showed a tensile strength of 22.1 MPa for the BioHDPE/40HP/PE-g-MA composite.





**Figure III.2.8.** Visual appearance of the samples: (a) BioHDPE; (b) BioHDPE/2.5HF/PE-g-MA; (c) BioHDPE/5HF/PE-g-MA; (d) BioHDPE/10HF/PE-g-MA; (e) BioHDPE/20HF/PE-g-MA; (f) BioHDPE/20HF; (g) BioHDPE/40HF/PE-g-MA.

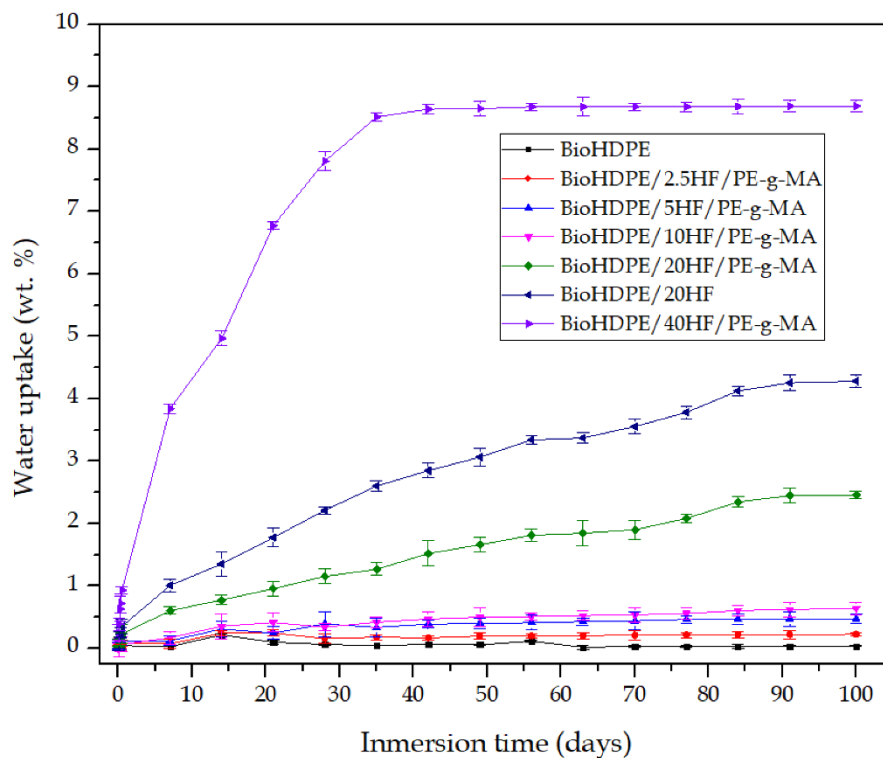
**Table III.2.7.** Luminance and color coordinates ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) of BioHDPE/Hemp Fibers.

Code	$L^*$	$a^*$	$b^*$
BioHDPE	$68.7 \pm 0.4a$	$-2.0 \pm 0.1a$	$-6.0 \pm 0.2a$
BioHDPE/2.5HF/PE-g-MA	$61.4 \pm 0.3b$	$0.2 \pm 0.1b$	$13.1 \pm 0.5b$
BioHDPE/5HF/PE-g-MA	$59.9 \pm 0.3b$	$1.5 \pm 0.1b$	$15.6 \pm 0.6b$
BioHDPE/10HF/PE-g-MA	$52.1 \pm 0.7c$	$5.5 \pm 0.2c$	$20.1 \pm 0.7c$
BioHDPE/20HF/PE-g-MA	$44.0 \pm 0.1d$	$7.7 \pm 0.1d$	$17.6 \pm 0.1c$
BioHDPE/20HF	$46.3 \pm 0.6d$	$7.8 \pm 0.3d$	$16.0 \pm 0.4c$
BioHDPE/40HF/PE-g-MA	$37.5 \pm 0.5e$	$4.3 \pm 0.1e$	$7.1 \pm 0.3d$

a-e Different letters in the same column indicate a significant difference among the samples ( $p < 0.05$ ).

### vii. Water uptake characterization.

In general, wood plastic composites have the main drawback of containing a high proportion of lignin, cellulose and hemicellulose. These compounds are highly hydrophilic, which is not positive for certain industries and applications, as they are very sensitive to moisture and water uptake. As a result, one of the main disadvantages of green composites is their tendency to absorb water. **Figure III.2.9** shows the evolution of water absorption of injection-molded pieces during 15 weeks of water immersion.



**Figure III.2.9. Water uptake of BioHDPE/Hemp fiber composites.**

Neat BioHDPE barely absorbed any water, showing an asymptotic value at approximately 0.05 wt.%. This behavior is due to the highly non-polar nature of BioHDPE, which makes it a hydrophobic polymer with poor affinity for water (a polar solvent). Jorda-Reolid *et al.* [41] observed a similar water absorption diagram for BioHDPE. When incorporating hemp fiber and PE-g-MA into the structure of BioHDPE, the water absorption capacity of the blends increases with the content in hemp fiber. Hemp fiber samples of 2.5, 5 and 10 wt.% present maximum absorption values at 100 days between 0.25 and 0.5 wt.%. 20 wt.% HF blend with PE-g-MA increases water absorption up to 2 wt.% approximately, while 40 wt.% HF sample drastically augments it to 8.5 wt.%. This increase in

water absorption is ascribed to the lignocellulosic nature of hemp fiber, which means it has highly polar compounds such as hemicellulose, cellulose, lignin and pectin, with oxygen-based functionalizations (hydroxyl groups) [82]. These compounds have great polarity, thus ensuring affinity for water. As a result, water absorption over time increases in relation to neat BioHDPE. As expected, the higher the HF content, the higher the uptake of water. Fang *et al.* [83] also reported the ability of BioHDPE/HF composites to retain water on their structure, achieving values of 11 wt.% of water retention. BioHDPE/20HF sample without PE-g-MA exhibited higher water absorption than BioHDPE/HF20. This could be related to the great proportion of PE-g-MA that this blend possesses (16 phr). PE-g-MA presents certain affinity for water due to its maleic anhydride functionalization [84], although it is not as water-absorbent as HF, which has several highly hydrophylic oxygen based groups. This fact makes that the absorbed water in relation to the weight of the simple diminishes in comparison with BioHDPE/20HF.

From these results, it can be deduced that BioHDPE/HF composites have great capacity to absorb water. Nonetheless, they can maintain a low degree of water absorption when the HF concentration does not surpass 10 wt.%, which is an interesting property considering applications where a highly hydrophilic behavior is not convenient [85].

### III.2.4 DISCUSSION.

This work demonstrates that short hemp fibers derived from industrial and agri-food wastes can be efficiently used as new reinforcing elements in totally biological BioHDPE parts prepared by conventional industrial processes such as injection molding. Regarding mechanical properties, the increase in the fiber content up to 40 wt.% HF, notably increased Young's modulus, going from 826 MPa for neat BioHDPE to 5275 MPa for BioHDPE/40HF/PE-g-MA. As it was expected, the incorporation of hemp fibers provokes a clear reduction in elongation at break of the composites as their content increases within the matrix. Nonetheless, this progressive increase provides an improvement in tensile strength, obtaining a value of 22 MPa for the 40 wt.% HF composite. These results verify the reinforcing effect that those natural fibers provide to a polymer matrix. FESEM images allow to evaluate more profoundly the correct distribution of the fibers along the matrix, corroborating the mechanical results thanks to a good adhesion between filler and matrix. This effect is enhanced by the presence of PE-g-MA. With regard to thermal properties, it should be remarked the variation of

crystallinity in the composites depending on the fiber content. The sample with 10 wt.% HF obtained the highest crystallinity, with values very close to those of neat BioHDPE. In this sense, observing the crystallization kinetic results, higher  $F(T)$  values are observed for higher % of fiber for each one of the relative crystallization degrees considered. With respect to colorimetry, the introduction of hemp fibers gives the composites a brownish color, providing them with a wood-like appearance. Finally, as expected, BioHDPE/HF composites possess a great water absorption capability. However, they can maintain a low water absorption degree when the proportion of fiber does not surpass 10 wt.%, which turns to be an interesting property considering the applications where a highly hydrophilic behavior is not convenient.

#### III.2.5 CONCLUSIONS.

All in all, the obtained results demonstrate that it is possible to obtain functional wood plastic composites with a high renewable content, even with a 40 wt.% of hemp fiber. The analyzed composites showed excellent properties, favoring the production of new environmentally friendly materials and supporting the circular economy concept. Apart from providing excellent mechanical properties in terms of stiffness, good compatibility and thermal stability; these composites have a great cost effective advantage, reducing the cost of the materials thanks to the addition of fibers. This study demonstrates the viability and the potential of incorporating great proportions of hemp fiber to develop new green composites with added value. Moreover, the ability of PE-g-MA as a compatibilizing agent is also proved. Thus, a new investigation route is opened from which new polymer matrices, compatibilizers and treatments on fibers could be evaluated.

## **FUNDING.**

Project with grant number PID2020-116496RB-C22 funded by the Ministry of Science and Innovation MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and grant number AICO/2021/025 funded by Generalitat Valenciana. European Regional Development Fund (ERDF) from the European Union for co-funding the project “NABITEX – Innovative technical textiles based on SUDOE natural fibers to be applied in Habitat Sector” through the Interreg SUDOE Program (SOE2/P1/P0524) and CDTI (Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial) within the framework of grants for Technological Centres of Excellence “Cervera” (CER-20211013).

## **ACKNOWLEDGEMENTS.**

AITEX wants to thank the European Regional Development Fund (ERDF) from the European Union for co-funding the project “NABITEX – Innovative technical textiles based on SUDOE natural fibers to be applied in Habitat Sector” through the Interreg SUDOE Program (SOE2/P1/P0524) and CDTI (Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial) within the framework of grants for Technological Centres of Excellence “Cervera” (CER-20211013). Microscopy Services at UPV are also acknowledged by their help in collecting and analyzing images.

### III.2.6 REFERENCES.

- [1] Ferrari, F.; Corcione, C.E.; Montagna, F.; Maffezzoli, A. 3D printing of polymer waste for improving people's awareness about marine litter. *Polymers* **2020**, *12*, 1738.
- [2] Milani, P.; França, D.; Balieiro, A.; Faez, R. Polymers and its applications in agriculture. *Polímeros* **2017**, *27*, 256–266.
- [3] Valerio, O.; Muthuraj, R.; Codou, A. Strategies for polymer to polymer recycling from waste: Current trends and opportunities for improving the circular economy of polymers in South America. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2020**, *25*, 100381.
- [4] Vollmer, I.; Jenks, M.J.F.; Roelands, M.C.P.; White, R.J.; van Harmelen, T.; de Wild, P.; van der Laan, G.P.; Meirer, F.; Keurentjes, J.T.F.; Weckhuysen, B.M. Beyond mechanical recycling: Giving New life to plastic waste. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 15402–15423.
- [5] Ferreira-Filipe, D.A.; Paço, A.; Duarte, A.C.; Rocha-Santos, T.; Silva, A.L.P. Are biobased plastics green alternatives? – A critical review. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2021**, *18*, 7729.
- [6] Yatigala, N.S.; Bajwa, D.S.; Bajwa, S.G. Compatibilization improves physico-mechanical properties of biodegradable biobased polymer composites. *Compos Part A Appl. Sci. Manuf.* **2018**, *107*, 315–325.
- [7] Zahedi, M.; Tabarsa, T.; Ashori, A.; Madhoushi, M.; Shakeri, A. A comparative study on some properties of wood plastic composites using canola stalk, Paulownia, and nanoclay. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *129*, 1491–1498.
- [8] Halley, P.J.; Dorgan, J.R. Next-generation biopolymers: Advanced functionality and improved sustainability. *MRS Bull.* **2011**, *36*, 687–691.
- [9] RameshKumar, S.; Shaiju, P.; O'Connor, K.E. Bio-based and biodegradable polymers – State-of-the-art, challenges and emerging trends. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2020**, *21*, 75–81.
- [10] Nguyen, L.K.; Na, S.; Hsuan, Y.G.; Spatari, S. Uncertainty in the life cycle greenhouse gas emissions and costs of HDPE pipe alternatives. *Resour. Conserv. Recycl.* **2020**, *154*, 104602.
- [11] Rojas-Lema, S.; Torres-Giner, S.; Quiles-Carrillo, L.; Gomez-Caturla, J.; Garcia-Garcia, D.; Balart, R. On the use of phenolic compounds present in citrus fruits and grapes as natural antioxidants for thermo-compressed bio-based high-density polyethylene films. *Antioxidants* **2021**, *10*, 14.
- [12] Mazur, K.; Jakubowska, P.; Romańska, P.; Kuciel, S. Green high density polyethylene (HDPE) reinforced with basalt fiber and agricultural fillers for technical applications. *Compos. Part B Eng.* **2020**, *202*, 108399.

- [13] Roy, A.; Joshi, M.; Butola, B.S.; Srivastava, A.K. Silver-loaded HDPE/clay nanocomposites with antibacterial property: A potential replacement for commodity polyethylene plastic. *Polym. Compos.* **2018**, *39*, E366–E377.
- [14] Garcia-Garcia, D.; Carbonell-Verdu, A.; Jordá-Vilaplana, A.; Balart, R.; Garcia-Sanoguera, D. Development and characterization of green composites from bio-based polyethylene and peanut shell. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 43940.
- [15] Dahy, H. Biocomposite materials based on annual natural fibres and biopolymers–Design, fabrication and customized applications in architecture. *Constr. Build. Mater.* **2017**, *147*, 212–220.
- [16] Sinha, A.K.; Narang, H.K.; Bhattacharya, S. Mechanical properties of natural fibre polymer composites. *J. Polym. Eng.* **2017**, *37*, 879–895.
- [17] Agüero, Á.; Garcia-Sanoguera, D.; Lascano, D.; Rojas-Lema, S.; Ivorra-Martinez, J.; Fenollar, O.; Torres-Giner, S. Evaluation of different compatibilization strategies to improve the performance of injection-molded green composite pieces made of polylactide reinforced with short flaxseed fibers. *Polymers* **2020**, *12*, 821.
- [18] Delgado-Aguilar, M.; Julián, F.; Tarrés, Q.; Méndez, J.; Mutjé, P.; Espinach, F. Bio composite from bleached pine fibers reinforced polylactic acid as a replacement of glass fiber reinforced polypropylene, macro and micro-mechanics of the Young's modulus. *Compos. Part B Eng.* **2017**, *125*, 203–210.
- [19] Garcia-Garcia, D.; Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Fombuena, V.; Balart, R. Manufacturing and characterization of composite fibreboards with *Posidonia oceanica* wastes with an environmentally-friendly binder from epoxy resin. *Materials* **2018**, *11*, 35.
- [20] Carbonell-Verdu, A.; Boronat, T.; Quiles-Carrillo, L.; Fenollar, O.; Dominici, F.; Torre, L. Valorization of cotton industry byproducts in green composites with polylactide. *J. Polym. Environ.* **2020**, *28*, 2039–2053.
- [21] Dieckmann, E.; Sheldrick, L.; Tennant, M.; Myers, R.; Cheeseman, C. Analysis of barriers to transitioning from a linear to a circular economy for end of life materials: A case study for waste feathers. *Sustainability* **2020**, *12*, 1725.
- [22] Lieder, M.; Rashid, A. Towards circular economy implementation: A comprehensive review in context of manufacturing industry. *J. Clean. Prod.* **2016**, *115*, 36–51.
- [23] Geueke, B.; Groh, K.; Muncke, J. Food packaging in the circular economy: Overview of chemical safety aspects for commonly used materials. *J. Clean. Prod.* **2018**, *193*, 491–505.
- [24] Jam, N.J.; Behraves, A.H. Flow behavior of HDPE-fine wood particles composites. *J. Compos. Mater.* **2007**, *20*, 439–451.

- [25] Chaudemanche, S.; Perrot, A.; Pimbert, S.; Lecompte, T.; Faure, F. Properties of an industrial extruded HDPE-WPC: The effect of the size distribution of wood flour particles. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *162*, 543–552.
- [26] Ariffin, N.A.; Haslizam, N.N.; Samsurrijal, S.A.; Selimin, M.A.; Manap, N.; Chuan, L.T.; Abdullah, H.Z.; Idris, M.I. A comparative study of physical and mechanical properties of wood plastic composite produced from different agriculture residues. In *Proceedings of the 8th International Conference on Industrial Engineering and Operations Management, IEOM 2018*, 2018; pp. 2977–2986.
- [27] Moreno, D.D.P.; Saron, C. Low-density polyethylene waste/recycled wood composites. *Compos. Struct.* **2017**, *176*, 1152–1157.
- [28] Youssef, A.M.; El-Gendy, A.; Kamel, S. Evaluation of corn husk fibers reinforced recycled low density polyethylene composites. *Mater. Chem. Phys.* **2015**, *152*, 26–33.
- [29] Kassab, Z.; Abdellaoui, Y.; Salim, M.H.; Bouhfid, R.; Qaiss, A.E.K.; El Achaby, M. Micro- and nano-celluloses derived from hemp stalks and their effect as polymer reinforcing materials. *Carbohydr. Polym.* **2020**, *245*, 116506.
- [30] Correia, F.; Roy, D.N.; Goel, K. Chemistry and delignification kinetics of Canadian industrial hemp (*Cannabis sativa* L.). *J. Wood Chem. Technol.* **2001**, *21*, 97–111.
- [31] Giorcelli, M.; Khan, A.; Pugno, N.M.; Rosso, C.; Tagliaferro, A. Biochar as a cheap and environmental friendly filler able to improve polymer mechanical properties. *Biomass Bioenergy* **2019**, *120*, 219–223.
- [32] Panaitescu, D.M.; Vuluga, Z.; Ghiurea, M.; Iorga, M.; Nicolae, C.; Gabor, R. Influence of compatibilizing system on morphology, thermal and mechanical properties of high flow polypropylene reinforced with short hemp fibers. *Compos. Part B Eng.* **2015**, *69*, 286–295.
- [33] Tanasă, F.; Zănoagă, M.; Teacă, C.A.; Nechifor, M.; Shahzad, A. Modified hemp fibers intended for fiber-reinforced polymer composites used in structural applications – A review. I. Methods of modification. *Polym. Compos.* **2020**, *41*, 5–31.
- [34] Roumeli, E.; Terzopoulou, Z.; Pavlidou, E.; Chrissafis, K.; Papadopoulou, E.; Athanasiadou, E.; Triantafyllidis, K.; Bikiaris, D.N. Effect of maleic anhydride on the mechanical and thermal properties of hemp/high-density polyethylene green composites. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2015**, *121*, 93–105.
- [35] Vercher, J.; Fombuena, V.; Diaz, A.; Soriano, M. Influence of fibre and matrix characteristics on properties and durability of wood-plastic composites in outdoor applications. *J. Compos. Mater.* **2020**, *33*, 477–500.
- [36] Ratanawilai, T.; Taneerat, K. Alternative polymeric matrices for wood-plastic composites: Effects on mechanical properties and resistance to natural weathering. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *172*, 349–357.



- [37] Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Fombuena, V.; Balart, R.; Torres-Giner, S. Enhancement of the processing window and performance of polyamide 1010/bio-based high-density polyethylene blends by melt mixing with natural additives. *Polym. Int.* **2020**, *69*, 61–71.
- [38] Qiu, Z.; Mo, Z.; Yu, Y.; Zhang, H.; Sheng, S.; Song, C. Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ketone ether ketone ketone). *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *77*, 2865–2871.
- [39] Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Jorda-Vilaplana, A.; Balart, R.; Torres-Giner, S. A comparative study on the effect of different reactive compatibilizers on injection-molded pieces of bio-based high-density polyethylene/polylactide blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136*, 47396.
- [40] Liminana, P.; Garcia-Sanoguera, D.; Quiles-Carrillo, L.; Balart, R.; Montanes, N. Development and characterization of environmentally friendly composites from poly(butylene succinate) (PBS) and almond shell flour with different compatibilizers. *Compos. Part B Eng.* **2018**, *144*, 153–162.
- [41] Jorda-Reolid, M.; Gomez-Caturla, J.; Ivorra-Martinez, J.; Stefani, P.M.; Rojas-Lema, S.; Quiles-Carrillo, L. Upgrading argan shell wastes in wood plastic composites with biobased polyethylene matrix and different compatibilizers. *Polymers* **2021**, *13*, 922.
- [42] Chimeni, D.Y.; Toupe, J.L.; Dubois, C.; Rodrigue, D. Effect of hemp surface modification on the morphological and tensile properties of linear medium density polyethylene (LMDPE) composites. *Compos. Interfaces* **2016**, *23*, 405–421.
- [43] Mazzanti, V.; Pariante, R.; Bonanno, A.; de Ballesteros, O.R.; Mollica, F.; Filippone, G. Reinforcing mechanisms of natural fibers in green composites: Role of fibers morphology in a PLA/hemp model system. *Compos. Sci. Technol.* **2019**, *180*, 51–59.
- [44] Alao, P.F.; Marrot, L.; Burnard, M.D.; Lavrič, G.; Saarna, M.; Kers, J. Impact of Alkali and silane treatment on hemp/PLA composites' performance: From micro to macro scale. *Polymers* **2021**, *13*, 851.
- [45] Al-Qahtani, N.; Al-ejji, M.; Labidi, S. Influence of compatibilizers on date palm fiber and high density polyethylene composite. *Am. J. Sci. Eng. Technol.* **2021**, *10*, 62-81.
- [46] Rodríguez, L.J.; Álvarez-Láinez, M.L.; Orrego, C.E. Optimization of processing conditions and mechanical properties of banana fiber-reinforced polylactic acid/high-density polyethylene biocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2022**, *139*, 51501.
- [47] Majid, R.A.; Ismail, H.; Taib, R.M. Effects of PE-g-MA on tensile properties, morphology and water absorption of LDPE/thermoplastic sago starch blends. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2009**, *48*, 919–924.

- [48] Ludueña, L.; Vázquez, A.; Alvarez, V. Effect of lignocellulosic filler type and content on the behavior of polycaprolactone based eco-composites for packaging applications. *Carbohydr. Polym.* **2012**, *87*, 411–421.
- [49] Dolza, C.; Fages, E.; Gong, E.; Gomez-Caturla, J.; Balart, R.; Quiles-Carrillo, L. Development and characterization of environmentally friendly wood plastic composites from biobased polyethylene and short natural fibers processed by injection moulding. *Polymers* **2021**, *13*, 1692.
- [50] Siakeng, R.; Jawaid, M.; Ariffin, H.; Sapuan, S.M.; Asim, M.; Saba, N. Natural fiber reinforced polylactic acid composites: A review. *Polym. Compos.* **2019**, *40*, 446–463.
- [51] Jiang, H.; Kamdem, D.P. Development of poly (vinyl chloride)/wood composites. A literature review. *J. Vinyl Addit. Technol.* **2004**, *10*, 59–69.
- [52] Keskisaari, A.; Kärki, T. The use of waste materials in wood-plastic composites and their impact on the profitability of the product. *Resour. Conserv. Recycl.* **2018**, *134*, 257–261.
- [53] Chen, Y.; Zou, H.; Liang, M.; Cao, Y. Melting and crystallization behavior of partially miscible high density polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer (HDPE/EVA) blends. *Thermochim. Acta* **2014**, *586*, 1–8.
- [54] Sumesh, K.R.; Kanthavel, K.; Kavimani, V. Peanut oil cake-derived cellulose fiber: Extraction, application of mechanical and thermal properties in pineapple/flax natural fiber composites. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *150*, 775–785.
- [55] Liu, T.; Lei, Y.; Wang, Q.; Lee, S.; Wu, Q. Effect of fiber type and coupling treatment on properties of high-density polyethylene/natural fiber composites. *BioResources* **2013**, *8*, 4619–4632.
- [56] Srivastava, P.; Sinha, S. Effect of fiber hybridization on mechanical, thermal, and water absorption behavior of HF/CF/HDPE composites. *Polym. Polym. Compos.* **2021**, *29*, S882–S894.
- [57] Bendourou, F.E.; Suresh, G.; Laadila, M.A.; Kumar, P.; Rouissi, T.; Dhillon, G.S.; Zied, K.; Brar, S.K.; Galvez, R. Feasibility of the use of different types of enzymatically treated cellulosic fibres for polylactic acid (PLA) recycling. *Waste Manag.* **2021**, *121*, 237–247.
- [58] Mendes, J.F.; Martins, J.T.; Manrich, A.; Luchesi, B.R.; Dantas, A.P.S.; Vanderlei, R.M.; Claro, P.C.; Neto, A.R.d.S.; Mattoso, L.H.C.; Martins, M.A. Thermo-physical and mechanical characteristics of composites based on high-density polyethylene (HDPE) e spent coffee grounds (SCG). *J. Polym. Environ.* **2021**, *29*, 2888–2900.
- [59] Krishnamachari, P.; Zhang, J.; Lou, J.; Yan, J.; Uitenham, L. Biodegradable poly(lactic acid)/clay nanocomposites by melt intercalation: A study of morphological, thermal, and mechanical properties. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **2009**, *14*, 336–350.

- [60] Ferrero, B.; Fombuena, V.; Fenollar, O.; Boronat, T.; Balart, R. Development of natural fiber-reinforced plastics (NFRP) based on biobased polyethylene and waste fibers from *Posidonia oceanica* seaweed. *Polym. Compos.* **2015**, *36*, 1378–1385.
- [61] Lima, P.S.; Troccoli, R.; Wellen, R.M.; Rojo, L.; Lopez-Manchado, M.A.; Fook, M.V.; Silva, S.M. HDPE/chitosan composites modified with PE-g-MA. Thermal, morphological and antibacterial analysis. *Polymers* **2019**, *11*, 1559.
- [62] Sewda, K.; Maiti, N. Crystallization and melting behavior of HDPE in HDPE/teak wood flour composites and their correlation with mechanical properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *118*, 2264–2275.
- [63] Ivorra-Martinez, J.; Manuel-Mañogil, J.; Boronat, T.; Sanchez-Nacher, L.; Balart, R.; Quiles-Carrillo, L. development and characterization of sustainable composites from bacterial polyester poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) and almond shell flour by reactive extrusion with oligomers of lactic acid. *Polymers* **2020**, *12*, 1097.
- [64] Araújo, R.d.S.; Marques, M.d.F.V.; de Oliveira, P.F.; Rezende, C.C. Bio-Composites based on poly(lactic acid) containing mallow and eucalyptus surface modified natural fibers. *J. Polym. Environ.* **2018**, *26*, 3785–3801.
- [65] Zhang, Q.; Shi, L.; Nie, J.; Wang, H.; Yang, D. Study on poly(lactic acid)/natural fibers composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *125*, E526–E533.
- [66] Zhan, J.; Li, J.; Wang, G.; Guan, Y.; Zhao, G.; Lin, J.; Naceur, H.; Coutellier, D. Review on the performances, foaming and injection molding simulation of natural fiber composites. *Polym. Compos.* **2021**, *42*, 1305–1324.
- [67] Wang, K.; Addiego, F.; Laachachi, A.; Kaouache, B.; Bahlouli, N.; Toniazzo, V.; Ruch, D. Dynamic behavior and flame retardancy of HDPE/hemp short fiber composites: Effect of coupling agent and fiber loading. *Compos. Struct.* **2014**, *113*, 74–82.
- [68] Coburn, N.; Douglas, P.; Kaya, D.; Gupta, J.; McNally, T. Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of composites of poly(propylene) and MWCNTs. *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* **2018**, *1*, 99–110.
- [69] Kuo, M.C.; Huang, J.C.; Chen, M. Non-isothermal crystallization kinetic behavior of alumina nanoparticle filled poly(ether ether ketone). *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *99*, 258–268.
- [70] Yang, Z.; Peng, H.; Wang, W.; Liu, T. Crystallization behavior of poly( $\epsilon$ -caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *116*, 2658–2667.
- [71] Ueno, T.; Nakashima, E.; Takeda, K. Quantitative analysis of random scission and chain-end scission in the thermal degradation of polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 1862–1869.

- [72] Stevulova, N.; Estokova, A.; Cigasova, J.; Schwarzova, I.; Kacik, F.; Geffert, A. Thermal degradation of natural and treated hemp hurds under air and nitrogen atmosphere. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2017**, *128*, 1649–1660.
- [73] Waters, C.L.; Janupala, R.R.; Mallinson, R.G.; Lobban, L.L. Staged thermal fractionation for segregation of lignin and cellulose pyrolysis products: An experimental study of residence time and temperature effects. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2017**, *126*, 380–389.
- [74] Jeske, H.; Schirp, A.; Cornelius, F. Development of a thermogravimetric analysis (TGA) method for quantitative analysis of wood flour and polypropylene in wood plastic composites (WPC). *Thermochim. Acta* **2012**, *543*, 165–171.
- [75] Esmizadeh, E.; Tzoganakis, C.; Mekonnen, T.H. Degradation Behavior of Polypropylene during Reprocessing and Its Biocomposites: Thermal and Oxidative Degradation Kinetics. *Polymers* **2020**, *12*, 1627.
- [76] Wang, W.; Peng, Y.; Dong, Y.; Wang, K.; Li, J.; Zhang, W. Effect of coupling agent modified intumescent flame retardant on the mechanical properties, thermal degradation behavior, and flame retardancy of wood-flour/polypropylene composites. *Polym. Compos.* **2018**, *39*, 826–834.
- [77] Castro, D.; Ruvolo-Filho, A.; Frollini, E. Materials prepared from biopolyethylene and curaua fibers: Composites from biomass. *Polym. Test.* **2012**, *31*, 880–888.
- [78] Gironès, J.; López, J.; Mutjé, P.; Carvalho, A.J.F.d.; Curvelo, A.A.d.S.; Vilaseca, F. Natural fiber-reinforced thermoplastic starch composites obtained by melt processing. *Compos. Sci. Technol.* **2012**, *72*, 858–863.
- [79] Barčík, Š.; Gašparík, M.; Razumov, E. Effect of temperature on the color changes of wood during thermal modification. *Cellul. Chem. Technol.* **2015**, *49*, 789–798.
- [80] Luis, R.; Nisgoski, S.; Klitzke, R. Effect of Steaming on the Colorimetric Properties of Eucalyptus saligna Wood. *Floresta e Ambiente* **2018**, *25*, e00101414.
- [81] Schulz, H.R.; Acosta, A.P.; Barbosa, K.T.; Junior, M.A.P.d.S.; Gallio, E.; Delucis, R.d.A.; Gatto, D.A. Chemical, mechanical, thermal, and colorimetric features of the thermally treated eucalyptus grandis wood planted in Brazil. *J. Korean Wood Sci. Technol.* **2021**, *49*, 226–233.
- [82] Lu, N.; Swan, R.; Ferguson, I. Composition, structure, and mechanical properties of hemp fiber reinforced composite with recycled high-density polyethylene matrix. *J. Compos. Mater.* **2012**, *46*, 1915–1924.
- [83] Fang, H.; Zhang, Y.; Deng, J.; Rodrigue, D. Effect of fiber treatment on the water absorption and mechanical properties of hemp fiber/polyethylene composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *127*, 942–947.
- [84] Patil, Y.P.; Gajre, B.; Dusane, D.H.; Chavan, S.R.; Mishra, S. Effect of maleic anhydride treatment on steam and water absorption of wood polymer

composites prepared from wheat straw, cane bagasse, and teak wood sawdust using Novolac as matrix. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *77*, 2963–2967.

- [85] Alao, P.F.; Marrot, L.; Kallakas, H.; Just, A.; Poltimäe, T.; Kers, J. Effect of hemp fiber surface treatment on the moisture/water resistance and reaction to fire of reinforced PLA composites. *Materials* **2021**, *14*, 4332.



### III.3 ADAPTACIÓN DEL ARTÍCULO “Green Composites from Partially Bio-Based Poly(Butylene Succinate-Co-Adipate)-PBSA and Short Hemp Fibers with Itaconic Acid-Derived Compatibilizers and Plasticizers”.

#### ABSTRACT.

In this work, green composites have been developed and characterized using a bio-based polymeric matrix such as BioPBSA and the introduction of 30 wt. % short hemp fibers as a natural reinforcement to obtain materials with maximum environmental efficiency. In order to increase the interfacial adhesion between the matrix and the fiber to obtain better properties in the composites, a reactive extrusion process has been carried out. On the one hand, different additives derived from bio-based itaconic acid have been added to the BioPBSA/HEMP composite, such as dibutyl itaconate (DBI) and a copolymer of PBSA grafted with itaconic acid (PBSA-g-IA). On the other hand, a different copolymer of PBSA grafted with maleic anhydride (PBSA-g-MA) was also tested. The resulting composites have been processed by injection-molding to obtain different samples which were evaluated in terms of mechanical, thermal, chemical, dynamic-mechanical, morphological and wettability and color properties. In relation to the mechanical properties, the incorporation of hemp fibers resulted in an increase in the stiffness of the base polymer. The tensile modulus of pure BioPBSA increased from 281 MPa to 3482 MPa with 30% fiber. The addition of DBI shows a remarkable improvement in the ductility of the composites, while copolymers with IA and MA, generate mechanically balanced composites. In terms of thermal properties, the incorporation of hemp fiber and compatibilizing agents led to a reduction in thermal stability. However, from the point of view of thermomechanical properties, a clear increase in rigidity is achieved throughout the temperature range studied. As far as the color of the samples is concerned, the incorporation of hemp generates a typical color, while the incorporation of the compatibilizing agents does not modify this color excessively. Finally, the introduction of lignocellulosic fibers greatly affects water absorption and contact angle, although the use of additives helped to mitigate this effect.

## KEYWORDS.

BioPBSA; hemp natural fibers; green composites; itaconic acid; agricultural waste valorization.

### III.3.1 INTRODUCTION.

Plastics are a basic element of our daily life. They are widely used due to their versatility, durability, ease of processing and low cost [1]. Plastics are polymers that are chemically synthesized from fossil resources such as petroleum and which contain long monomer chains. As a consequence of its widespread use, there are large amounts of waste that must be properly managed to prevent these wastes from ending up in landfills or spread throughout the natural environment [2]. As a result of the intensive use of non-compostable or non-recyclable petroleum-derived materials, there is great concern about environmental pollution, greenhouse gas emissions, human health, and the depletion of fossil resources [3,4]. In addition, plastics are the main cause of pollution and toxicity of the aquatic ecosystem of rivers, seas, and oceans [5]. These are the main factors that have promoted the study and development of environmentally friendly polymeric materials with good properties in order to replace traditional petroleum-based plastics [6,7]. The development of biorefinery has been a major step forward in the production of the corresponding bio-based monomers or building blocks for the production of polyester, polyurethanes and polyamides [8,9,10], among others. As a result, the production of biobased polymers, as an alternative to fossil-sources, is currently in a growing state [11]. Bio-polyesters such as poly(butylene succinate) (PBS), poly[(butylene adipate)-co-terephthalate] (PBAT), poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV), and poly[(butylene succinate)-co-adipate] (PBSA) have high ductility, good processability and the capacity to biodegrade [12]. In this context, it is currently possible to obtain PBSA from renewable natural sources, thus obtaining a material with high environmental efficiency.

Bio-based PBSA is a random copolymer of poly(butylene succinate) (PBS); it is synthesized by polycondensation of 1,4-butanediol in the presence of succinic and adipic acids with relatively low production cost, satisfactory mechanical properties and also has excellent processability [13], being able to be conformed by extrusion, injection, blow molding, in addition to obtaining filaments, multifilaments and films [14,15,16,17]. Due to these characteristics, PBSA is a thermoplastic polyester with great potential. However, it has limited



thermal stability and gas barrier properties, which limit it in certain applications. [18]. To solve, or at least mitigate, this problem, several improvement strategies have been proposed in recent years, such as binary or ternary blending with other polymers, the development and introduction of copolymers, and the introduction of reinforcements or fillers, for example [19]. Currently, the so-called circular economy is growing, and its objective is to establish a loop in which waste could be reused to obtain new products, in order to reduce the requirement of raw materials and energy necessary to obtain them. In this context, the revalorization of by-products from industries or agroforestry is being applied to obtain natural fiber reinforced plastics (NFRP) [20,21] and wood-plastic composites (WPC) [22,23]. Natural fibers could play an important role in the development of biodegradable composites with improved properties and minimize existing environmental problems. Research has shown that the incorporation of fibers from husks, stems, leaves and forest residues into polymeric matrices has improved their mechanical properties [24,25,26].

One of the most interesting natural fibers is hemp fiber (*Cannabis sativa* L.), since it is an agricultural residue that is widely available, economical, and capable of reducing the cost of the polymer in which it is introduced. Although it is necessary to improve the affinity between the hemp fibers and the polymer matrix, there are several procedures such as the treatment of the fibers [27], or the use of additives (plasticizers and compatibilizers) [28], or the introduction of nanoparticles [29]. As a result of these strategies it is possible to produce components with a wide range of applications, such as indoor and outdoor furniture, manufacturing of automotive parts [30], building structures [31,32], or textile applications [33]. In particular, hemp fiber has been used effectively as a reinforcement in polymeric matrices such as polyethylene (PE), polypropylene (PP) and even polylactic acid (PLA) [34,35,36].

The use of compatibilizers is particularly interesting, because the complex treatments to be applied to fillers are not required. Due to their versatility and ease of use, a wide variety of these additives are now available, and new strategies are being developed to improve their synthesis and efficiency. In this respect, itaconic acid (IA) is attracting the interest of researchers and industries due to its natural origin, and it is the most easily produced bio-based unsaturated monomer by fermentation [37]. Itaconic acid (methylene succinic acid) is a crystalline unsaturated dicarbonic acid in which a carboxyl group is conjugated to the methylene group. It can be produced cost-effectively from sustainable substrates and has the potential to replace petrochemicals in the future [38]. It is used as a base chemical for the production of various value-added products, such as monomers, copolymers and terpolymers with properties similar to those of

acrylates. In this regard, dibutyl itaconate (DBI) is a biobased monomer derived from the esterification of IA and 1-butanol [39]. In addition, DBI is mainly utilized as a comonomer in the synthesis of bio-based elastomers [40].

The main objective of this work is the development of green composites from the incorporation of short hemp fibers from agroforestry waste into a PBSA bio-based polymeric matrix. The aim is to obtain maximum environmental efficiency and improved mechanical properties by introducing different compatibilizing additives. In order to improve the matrix-fiber interaction, different compatibilization strategies have been developed. The use of additives based on itaconic acid, such as DBI (dibutyl itaconate) and the development of copolymers grafted with maleic anhydride (MA) and itaconic acid (IA), has been another objective to follow during the development of the work due to the great novelty in this field. Finally, the effectiveness of these strategies has been evaluated by chemical, mechanical, morphological, thermal, thermomechanical and FTIR characterization, as well as visual and wetting characteristics.

### III.3.2 MATERIALS AND METHODS.

#### i. Materials.

The matrix polymer, BioPBSA with CAS number 152049-37-1, was supplied by PTTMCC Biochem Company (Chauchak, Bangkok 10900, Thailand). The manufacturer supplies this bio-based PBSA in white granules with a relative density of 1.20–1.30. The hemp fiber used as reinforcement was supplied by SCHWARZWÄLDER TEXTIL-WERKE (Schenkenzell, Germany). This fiber had an irregular cross section with an average size between 15–50  $\mu\text{m}$  and a specific weight of 1.48–1.50 g/cm<sup>3</sup>.

Itaconic acid (IA) and maleic anhydride (MA) were used to make the grafted copolymers. A dicumyl peroxide (DCP) initiator was used to improve the reaction. The above-mentioned compounds were supplied by Sigma-Aldrich S.A. (Madrid, Spain). The most important characteristics of each of these compounds are described below. Itaconic acid (IA), CAS number 97-65-4, has a molecular weight of 130.10 g/mol, relative density of 1.573 g/cm<sup>3</sup> at 25 °C and water solubility of 77.49 g/L at 20 °C. Maleic anhydride (MA), CAS number 33225-51-3, has a specific gravity of 100.07 g/mol and a purity of 98%. Both IA and MA were supplied in white powder form. Dicumyl peroxide (DCP), CAS number 80-43-3, has a specific gravity of 270.37 g/mol and a purity of 98%, with an appearance of crystals or flakes with a white to pale yellow color.

## ii. Sample preparation.

Due to the moisture absorption capacity of the materials used, specifically BioPBSA and hemp fibers, they were previously dried for 48 h in a dehumidifying dryer MDEO (Industrial Marsé, Barcelona, Spain), in order to avoid hydrolysis in the processing of the mixtures. The compositions were mixed and homogenized and then introduced into a co-rotating twin screw extruder, Construcciones Mecánicas Dupra, S.L. (Alicante, Spain). This extruder has a screw diameter of 25 mm with a length/diameter (L/D) ratio of 24. The extruder has 4 heating zones, from the hopper to the die, where an ascending temperature ramp of 115–120–125–135 °C was applied. Once the different compositions were extruded, they were introduced into a pelletizer to obtain granules for subsequent processing by injection molding, using a Meteor 270/75 injector from Mateu & Solé (Barcelona, Spain), with the same temperature profile used in the extrusion process. The different compositions obtained together with their codification are summarized in **Table III.3.1**.

**Table III.3.1.** Summary of compositions according to the weight content (wt.%) of BioPBSA/HEMP and parts per hundred resin (phr) of different compatibilizers.

Code	BioPBSA (wt.%)	Hemp (wt.%)	DBI (phr)	PBSA-g- IA (phr)	PBSA-g- MA (phr)
BioPBSA	100	0	-	-	-
BioPBSA/HEMP	70	30	-	-	-
BioPBSA/HEMP/7.5DBI	70	30	7.5	-	-
BioPBSA/HEMP/15DBI	70	30	15	-	-
BioPBSA/HEMP/PBSA-g-IA	70	30	-	5	-
BioPBSA/HEMP/PBSA-g-MA	70	30	-	-	5

## iii. Grafting procedure.

The grafting reaction was carried out in a mini mixer (HAAKETM PolyLabTM QC, Thermo Fisher Scientific, Karlsruhe, Germany), together with the dicumyl peroxide (DCP) initiator. To obtain PBSA-g-IA, PBSA granules were started with PBSA granules that were physically mixed with IA and DCP at contents of 10 and 1 parts per hundred resin (phr) of PBSA, respectively. PBSA-g-MA was obtained with MA and DCP, following the same process and amounts as with PBSA-g-IA. The resulting mixtures were introduced into the mixing device and processed at 135 °C for 7 min. The resulting material was purified by refluxing in chloroform (Panreac S.A., Barcelona, Spain) for 4 h, and the hot solution was filtered and precipitated in cold methanol (Sigma-Aldrich S.A.). For the removal of unreacted or excess reagents, methanol was used to perform

several successive washes, finishing the process with drying at 50 °C for 24 h in a CARBOLITE Eurotherm 2416 CG air circulation oven (Hope Valley, UK).

#### iv. Characterization of PBSA/HEMP composites.

##### *Mechanical characterization.*

The mechanical properties of neat BioPBSA pieces and PBSA/HEMP composites were evaluated for tensile properties, impact strength and hardness. Tensile tests were performed on an ELIB 50 universal testing machine from S.A.E. Ibertest (Madrid, Spain) on bone-type samples. The test was performed at a speed of 10 mm/min using a 5 kN load cell. The impact strength analysis was performed by Charpy impact test following ISO 179-1:2010 on 80×10×4 mm<sup>3</sup> rectangular specimens notched on a Charpy pendulum from Metrotec S.A. (San Sebastian, Spain) with a 6 J pendulum. The hardness of the different compositions was obtained in a 76-D hardness tester from J. Bot Instruments (Barcelona, Spain), using the Shore D scale with a stabilization time of 15 s according to ISO 868:2003, taking measurements in different parts of a rectangular specimen of 80×10×4 mm<sup>3</sup>. All mechanical characterizations were performed at room temperature, and a minimum of 6 samples of each formulation were tested, and the values were averaged.

##### *Morphology characterization.*

To study the morphology of the samples, the field emission scanning electron microscopy (FESEM) technique was used, using a ZEISS ULTRA 55 microscope from Oxford Instruments (Abingdon, UK). Samples used in the impact test were prepared, in which the breakage surface was treated by dispersing a thin layer of gold and palladium alloy in an EMITECH sputter coating SC7620 from Quorum Technologies, Ltd. (East Sussex, UK), to achieve a conductive surface, necessary for the correct operation of this technique. Subsequently, the samples were introduced into the microscope, with an accelerating voltage of 2 kV, with which 1000× images of the different samples were obtained.

##### *Infrared spectroscopy.*

Chemical analysis was carried out by attenuated total reflection Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy. Spectra were acquired using a Bruker S.A. Vector 22 (Madrid, Spain) attached to a PIKE MIRacle™ single reflection diamond ATR accessory (Madison, WI, USA). The results data were

obtained from the average of ten scans between 4000 and 600  $\text{cm}^{-1}$  with a spectral resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$ .

#### *Thermal analysis.*

The study of the main thermal transitions of BioPBSA composites was determined by differential scanning calorimetry (DSC) in a Mettler-Toledo 821 calorimeter (Schwerzenbach, Switzerland). To guarantee the reliability of the tests, the average mass of the samples was kept at 5–8 mg, and they were placed in standard 40  $\mu\text{L}$  aluminum crucibles. The samples were subjected to a thermal program that consisted of three steps, two heating cycles and one cooling cycle. The first heating cycle is destined to eliminate the thermal background trace due to processing and ranges from 20 to 130  $^{\circ}\text{C}$ , followed by the cooling cycle down to 0  $^{\circ}\text{C}$ , and finally a second heating cycle up to 250  $^{\circ}\text{C}$ . The heating and cooling rates were set at 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . The tests were performed under an inert nitrogen atmosphere with a flow rate of 66  $\text{mL}/\text{min}$ . The degree of crystallinity ( $\chi_c$ ) was calculated using **equation III.3.1**.

$$\% \chi_c = \left( \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0} \cdot \frac{100}{w} \right) \quad \text{equation III.3.1}$$

where  $\Delta H_m$  and  $\Delta H_{cc}$  are the cold melting and crystallization enthalpies, respectively, and  $\Delta H_m^0 = 116.9 \text{ J/g}$  corresponds to theoretical enthalpy of a 100% crystalline PBSA sample [41]. The term  $w$  represents the weight fraction of BioPBSA in the blend.

The thermal degradation and thermal stability of neat BioPBSA and composites were analyzed by thermogravimetric analysis (TGA) on a LINSEIS TGA 1000 thermobalance (Selb, Germany). The samples with an average mass of 15–20 mg were each placed in 70  $\mu\text{L}$  alumina crucibles and subjected to a dynamic heating schedule from 30 to 600  $^{\circ}\text{C}$  at a heating rate of 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  in nitrogen atmosphere. All tests were carried out in triplicate to obtain reliable results.

#### *Thermomechanical characterization.*

The thermomechanical properties of BioPBSA/HEMP were evaluated by dynamic-mechanical thermal analysis (DMTA) on a dynamic analyzer DMA1 from Mettler-Toledo (Schwerzenbach, Switzerland), working in single cantilever flexural conditions. Rectangular samples of dimensions 20×6×2.7  $\text{mm}^3$  were subjected to a dynamic temperature sweep from 30 to 140  $^{\circ}\text{C}$  at a constant heating rate of 2  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . The selected frequency was 1 Hz, and the maximum flexural

deformation or cantilever deflection was set to 10  $\mu\text{m}$ . A total of three tests per sample were averaged.

#### *Color and wetting characterization.*

For color measurement of samples, a Konica CM-3600d Colorflex-DIFF2 spectrophotometer from Hunter Associates Laboratory, Inc. (Reston, VA, USA) was used. Using this equipment, the coordinates ( $L^*a^*b^*$ ) were obtained according to the CIE  $L^*a^*b^*$  (CIELAB) color space.  $L^*$  is the coordinate representing brightness  $L^* = 0$ , darkness;  $L^* = 100$ , lightness;  $a^*$  represents the coordinate from green ( $a^* < 0$ ) to red ( $a^* > 0$ );  $b^*$  represents the coordinate from blue ( $b^* < 0$ ) to yellow ( $b^* > 0$ ). At least ten different measurements of the color coordinates were obtained and averaged. Contact angle measurements were performed with an EasyDrop Standard goniometer model FM140 (KRÜSS GmbH, Hamburg, Germany) that was equipped with a video capture kit and analysis software (Drop Shape Analysis SW21; DSA1). Distilled water was used as the test liquid. Wetting properties were evaluated on the surface of  $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$  rectangular samples. At least 10 water contact angle measurements were collected and averaged.

#### *Water uptake characterization.*

The evolution of the water absorption was studied using injection molded samples of  $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ , which were immersed in distilled water at 23 °C. The samples were removed and weighed weekly using an analytical balance with an accuracy of 0.1 mg, after removing the residual water with a dry cloth. The evolution of water absorption was followed for a period of 12 weeks. Measurements were performed in triplicate.

#### *Statistical analysis.*

To measure the significant differences among the samples were evaluated at 95% confidence level ( $p \leq 0.05$ ) by one-way analysis of variance (ANOVA) following Tukey's test. Software employed for this propose was the open-source R software (<http://www.r-project.org>).

### III.3.3 RESULTS.

#### i. Mechanical properties of BioPBSA/HEMP composites.

Mechanical characterization of BioPBSA composites are summarized in Table 2. The results indicate the effect on the mechanical properties of the different BioPBSA/HEMP composites. Neat BioPBSA showed a tensile modulus ( $E$ ) of 281 MPa, a tensile strength of 21.1 MPa, and an elongation at break of 313.6%. These are typical values for this polymer, similar to those reported by other authors [42,43]. These values are indicative of a material with high ductility but with some stiffness. The incorporation of 30 wt.% of hemp fibers leads to a great increase in the tensile modulus ( $E$ ), attaining a value of 3482 MPa and maintaining a tensile strength very similar to the neat BioPBSA, with a value of 19.6 MPa, thus an improvement in the stiffness of the BioPBSA matrix can be observed. These values are remarkable, because the introduction of fillers, in general, reduces the tensile strength values of the composites in comparison with the neat polymer [44]. Roumeli *et al.* have observed the same behavior in high density polyethylene (HDPE) composites with hemp fibers [45]. With the addition of DBI to the base mixture, a reduction of the tensile modulus can be observed as the amount of DBI in the formulations increases, having tensile modulus values of 2405 and 1726 MPa for the formulations with 7.5 phr and 15 phr DBI, respectively; with respect to tensile strength, the previous trend is repeated, with values of 16.3 and 12.7 MPa for the compounds formulated with a 7.5 and 15 phr DBI, respectively. This behavior could be due to the fact that the DBI produces some plasticization effect into polymer matrices [46]. The introduction of a plasticizer reduces tensile modulus and tensile strength, and at the same time the elongation increases with regard to the other compounds studied; all these phenomenon can be explained by several plasticization theories, such as the lubricity, gel and free volume theories [47,48]. With the introduction of PBSA-g-IA and PBSA-g-MA copolymers into the BioPBSA/HEMP, the tensile modulus and tensile strength results are 2505 MPa and 23.2 MPa, respectively, for the BioPBSA/HEMP/PBSA-g-IA composite, and 2748 MPa and 29.1 MPa for the BioPBSA/HEMP/PBSA-g-MA. These values may indicate an improvement in the interfacial adhesion between the polymer matrix and the natural fiber, as reported by El-Rafey *et al.* [49], as by preserving high tensile modulus values, an improvement in tensile strength is also achieved, surpassing even the polymer matrix.

**Table III.3.2.** Summary of mechanical properties of the BioPBSA/HEMP composites in terms of tensile modulus ( $E$ ), maximum tensile strength ( $\sigma_{max}$ ), elongation at break ( $\epsilon_b$ ), Shore D hardness and impact strength.

Code	$E$ (MPa)	$\sigma_{max}$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	Shore D hardness	Impact strength (kJ/m <sup>2</sup> )
BioPBSA	281 ± 3a	21.1 ± 1.0 a	313.6 ± 6.1a	56.2 ± 0.8a	30.7 ± 1.2a
BioPBSA/HEMP	3482 ± 23b	19.6 ± 2.6a	5.2 ± 0.6b	65.5 ± 0.4b	9.5 ± 0.4b
BioPBSA/HEMP/7.5DBI	2405 ± 28c	16.3 ± 0.3b	8.2 ± 0.8c	60.4 ± 0.5c	9.9 ± 0.2b
BioPBSA/HEMP/15DBI	1726 ± 19d	12.7 ± 0.4c	8.2 ± 0.5c	54.6 ± 0.9d	9.5 ± 0.2b
BioPBSA/HEMP/PBSA-g-IA	2505 ± 12e	23.2 ± 0.9d	5.4 ± 0.3d	64.2 ± 0.5e	9.7 ± 0.3b
BioPBSA/HEMP/PBSA-g-MA	2748 ± 15e	29.1 ± 0.4e	5.8 ± 0.2d	64.7 ± 0.6e	10.6 ± 0.3c

a-e Different letters in the same column indicate a significant difference among the samples ( $p < 0.05$ ).

On the other hand, the incorporation of the fibers randomly dispersed in the matrix causes a lack of homogeneity of the polymeric networks, due to the loss of cohesion between the polymer and the filler, which negatively affects the elongation at break values of the composites obtained [50]. This effect can be clearly seen in all PBSA/HEMP samples with an elongation at break ( $\epsilon_b$ ) ranging from 5.2–8.2%, significantly lower than that obtained by the neat BioPBSA with an elongation of 313.6%. Other authors have reported similar behavior when incorporating natural fibers in polymeric PBS matrices [51,52].

Neat BioPBSA is a very ductile material, with a relatively high impact strength, 30.7 kJ/m<sup>2</sup>, obtained on notched test samples. Again, it can be seen how all the samples with hemp have reduced their impact strength values, yielding very similar values among the different samples, ranging between 9.5 and 10.6 kJ/m<sup>2</sup>, with this last result being obtained due to the incorporation of the PBSA-g-MA copolymer, as the incorporation of DBI achieves a certain plasticizing effect, although it does not produce any significant effect on the impact strength properties. This loss of impact strength is related to the presence of internal stresses due to the finely dispersed hemp particles incorporated in the matrix [53]. Several authors reported a similar decrease in impact absorbed energy when incorporating natural fibers in polypropylene and HDPE polymeric matrices [54,55].

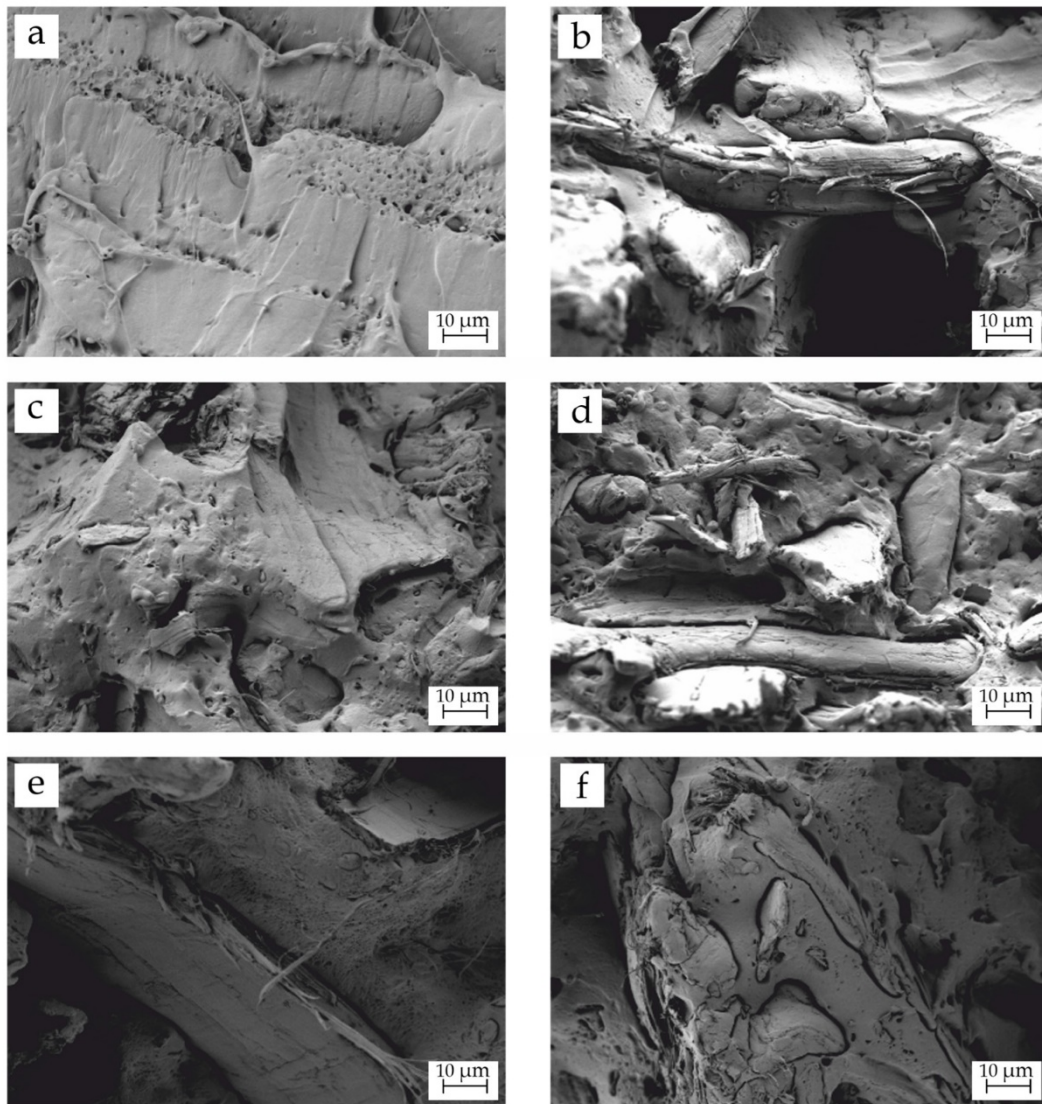
Regarding the Shore D hardness, the results obtained indicated a great improvement in hardness, with respect to the neat BioPBSA and the different hemp composites. The hardness of BioPBSA stands at 56.2, while the addition of hemp fibers into the BioPBSA matrix promotes an improvement in the surface hardness of the composites, with values reaching 65.5 for BioPBSA/HEMP. The plasticizing effects provided by the DBI into the BioPBSA matrix are similar to those observed in the tensile modulus, with a decrease in hardness as the



percentage of DBI in the composites increases, 60.4 and 54.6 for BioPBSA/HEMP/7.5DBI and BioPBSA/HEMP/15DBI composites, respectively. In relation to the composites compatibilized with PBSA-g-IA and PBSA-g-MA, their hardness values are close to those obtained in the PBSA/HEMP base composite.

## ii. Morphology of BioPBSA/HEMP composites.

The internal morphology of the composites is always related to their mechanical performance. **Figure III.3.1** gathers the field emission scanning electron microscopy (FESEM) images at 1000× magnification of the fractured surface of impact test samples from neat BioPBSA and BioPBSA/HEMP composites. **Figure III.3.1a** shows the fracture surface of neat BioPBSA. The observed morphology is the typical rough surface ascribed to the plastic deformation of the polymer, which is indicative of its highly ductile behaviour [35], as it was stated in the mechanical properties due to an extremely high elongation at break. **Figure III.3.1b** shows the addition of hemp fibers into BioPBSA. It can be seen that the adhesion and interaction between the lignocellulosic filler and the matrix is poor, due to the huge gap that exists between them. This is due to the filler being highly polar, while the matrix is mostly non-polar, promoting voids at the interface; this is indicative of some incompatibility between the polymer matrix and the fillers [56]. The difference in polarity provokes a debonding phenomenon during the impact test, as was also observed by Burgada *et al.* [35]. This poor adhesion is responsible for the poor mechanical properties observed in the previous section. The addition of DBI (**Figure III.3.1c,d**) reduced the gap between BioPBSA and hemp, which results in a better matrix–filler interaction. Additionally, the polymer surface seems to present higher roughness than the previous sample, which could be indicative of the plasticizing effect exerted by DBI, which corroborates the increase in elongation at break observed in the mechanical properties section. Finally, **Figure 1e,f** show the morphology of the blends with both compatibilizers, PBSA-g-IA and PBSA-g-MA, respectively. Their addition clearly improves the compatibility between the filler and the matrix. This fact is denoted by a practically inexistent gap between them. This is ascribed to the dual functionality of the compatibilizers. On the one hand, PBSA chains interact with the BioPBSA matrix. On the other hand, itaconic acid and maleic anhydride functionalizations interact with the hydroxyl groups present in hemp [57], thus leading to an improvement in the compatibility between the matrix and the loads, improving the interfacial adhesion between them, and providing a more homogeneous distribution of the applied external forces, which led to a higher mechanical strength [58].



**Figure III.3.1.** Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images at 1000× of the fractured surfaces of (a) neat BioPBSA; (b) BioPBSA/HEMP; (c) BioPBSA/HEMP/7.5DBI; (d) BioPBSA/HEMP/15DBI; (e) BioPBSA/HEMP/PBSA-g-IA; (f) BioPBSA/HEMP/PBSA-g-MA.

All in all, these results perfectly match what was observed in the mechanical properties section, corroborating the plasticizing effect of DBI and the efficiency of PBSA-g-IA and PBSA-g-MA as compatibilizers, overcoming the difference in polarity between BioPBSA and hemp.

### iii. Chemical properties of BioPBSA/HEMP composites.

Figure III.3.2 gathers the FTIR spectra of all the developed BioPBSA/HEMP composites in the range 4000–600  $\text{cm}^{-1}$ .

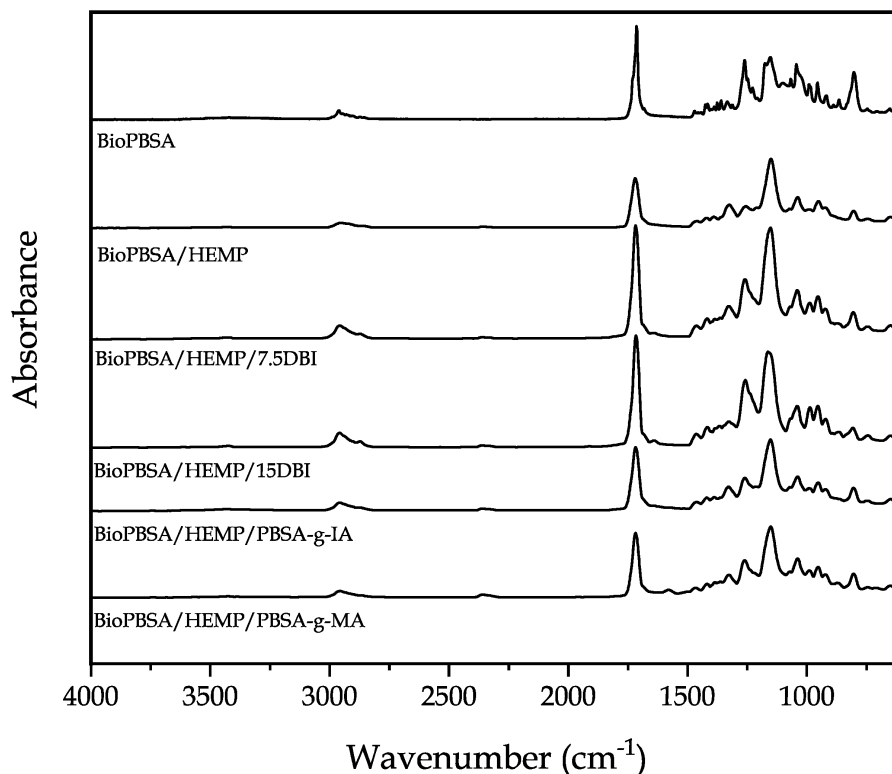


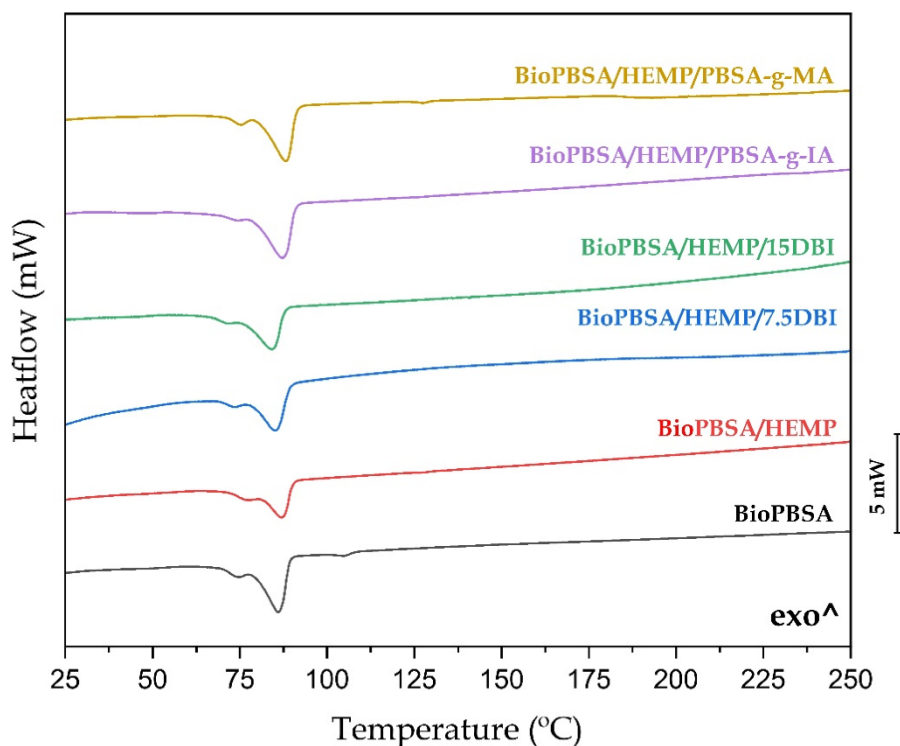
Figure III.3.2. FTIR spectra of the uncompatibilized and compatibilized BioPBSA/HEMP composites.

First, the FTIR spectra of neat BioPBSA shows the typical absorption peak at  $1740 \text{ cm}^{-1}$ , corresponding to the stretching vibration of  $-\text{OH}$  and  $-\text{C}=\text{O}$  groups [59]. Other characteristic bands appear at  $1451$ ,  $1080$  and  $1180 \text{ cm}^{-1}$ , which are related to  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  symmetric ( $1451 \text{ cm}^{-1}$ ) and asymmetric ( $1080$  and  $1180 \text{ cm}^{-1}$ ) stretching vibrations [60]. A very similar spectra for PBSA was observed by Seggiani *et al.* [61]. The mentioned peaks are present in all the blends, due to BioPBSA being the base material for all of them. When adding hemp to the blend, the main variation in the spectra is the appearance of a high intensity peak at  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , which is ascribed to the  $\text{C}-\text{O}$  stretch of the acetyl group in lignin present in hemp fiber [62]. This peak also appears in all the formulations with hemp, as it was expected. The incorporation of DBI does not provoke great modifications in the spectra. Nonetheless, a slight increase in the intensity of the peaks located in the range between  $2800$  and  $3000 \text{ cm}^{-1}$  is observed, attributed to the stretching vibration of the asymmetric stretching of the  $-\text{CH}$  and  $-\text{CH}_2$  groups [63,64]. The

main PBSA peak at  $1740\text{ cm}^{-1}$  seems to increase its intensity too, which could indicate higher concentration of C=O bonds present in DBI. Finally, the addition of PBSA-g-IA and PBSA-g-MA does not apparently vary the spectra of BioPBSA/HEMP. However, there is an increase of the intensity of the band at  $1740\text{ cm}^{-1}$  in comparison with the non-compatible sample, which could be ascribed to the carbonyl groups of itaconic acid and maleic anhydride, indicating a certain degree of interaction between the compatibilizer and the blend [65].

#### iv. Thermal properties of BioPBSA/HEMP composites.

Figure 3 shows the results obtained in differential scanning calorimetry (DSC) tests for the second heating cycle of BioPBSA/HEMP composites. Additionally, the main thermal parameters are listed in Table 3. The first parameter to be analyzed is the melting temperature ( $T_m$ ) of the different samples. It can be observed that the introduction of hemp in the compounds does not produce significant differences in this parameter. The melting points of the composites ranged between  $86.1\text{ }^\circ\text{C}$  and  $88.2\text{ }^\circ\text{C}$ . Chiu *et al.* [42] obtained similar fusing temperatures in composites of PBSA with kenaf fibers, with  $T_m$  varying between  $88\text{--}89\text{ }^\circ\text{C}$ . The addition of a plasticizing agent such as DBI and compatibilizing agents such as PBSA-g-IA and PBSA-g-MA did not alter the  $T_m$  of the composites. On the other hand, the introduction of fibers did cause changes in the enthalpy of fusion  $\Delta H_m$ , due to the dilution effect [66], which affects the proportion of polymeric chains undergoing thermodynamic transition during melting.



**Figure III.3.3.** Differential scanning calorimetry (DSC) thermograms of BioPBSA/HEMP composites.

**Table III.3.3.** Main thermal parameters of the composites with different amounts of hemp fiber in terms of melting temperature ( $T_m$ ), normalized melting enthalpy ( $\Delta H_m$ ), and degree of crystallinity ( $\chi_c$ ).

Code	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$\chi_c$ (%)
BioPBSA	$86.1 \pm 1.2a$	$21.6 \pm 0.9a$	$18.5 \pm 0.2a$
BioPBSA/HEMP	$87.1 \pm 2.4a$	$15.0 \pm 1.1b$	$18.3 \pm 0.5a$
BioPBSA/HEMP/7.5DBI	$85.1 \pm 1.7a$	$13.3 \pm 1.3c$	$16.3 \pm 0.2b$
BioPBSA/HEMP/15DBI	$84.3 \pm 1.3a$	$13.1 \pm 1.4c$	$16.0 \pm 0.3b$
BioPBSA/HEMP/PBSA-g-IA	$87.2 \pm 1.5a$	$18.1 \pm 1.1d$	$22.1 \pm 0.3c$
BioPBSA/HEMP/PBSA-g-MA	$88.2 \pm 1.1a$	$17.5 \pm 1.4d$	$21.4 \pm 0.4c$

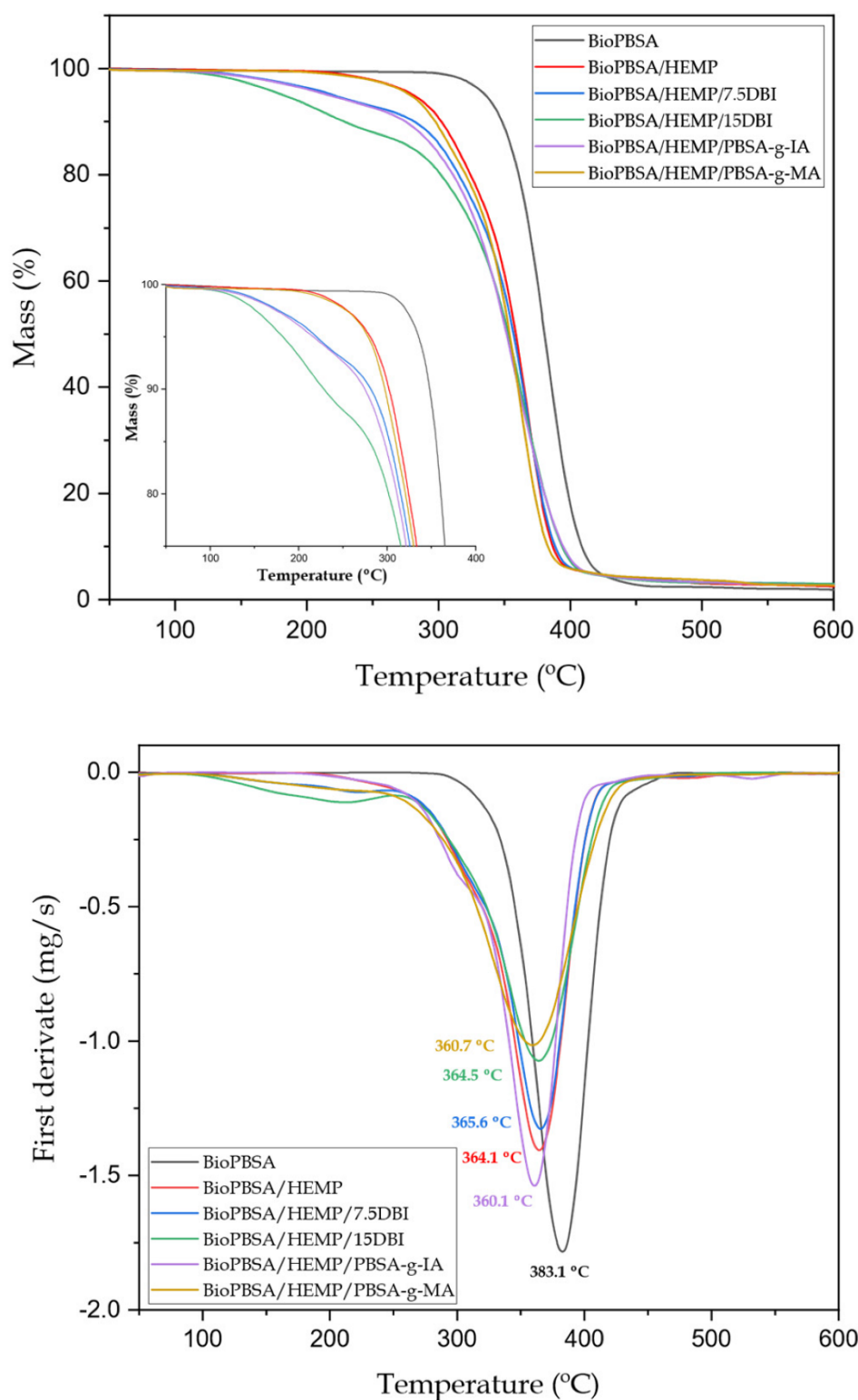
a-d Different letters in the same column indicate a significant difference among the samples ( $p < 0.05$ ).

Regarding to crystallinity, it can be observed how the degree of crystallinity of the neat BioPBSA and the composite with 30 wt.% of hemp fibers does not vary, with a value around 18.5% in both cases. According to the data reported by Dolça *et al.* this is due to the amount of fiber introduced in the matrix polymer, increasing the crystallinity values as the fiber percentage increases [67]. With the addition of DBI to the BioPBSA/HEMP composite, the degree of crystallinity decreases slightly, leading to a combined effect of, to a lesser degree,

plasticizing, predominating the compatibilization effect, increasing the polarity between the BioPBSA and hemp chains, resulting in a restriction in the mobility of the chains, with percentages of 16% for both formulations. With respect to the copolymers PBSA-g-IA and PBSA-g-MA, an increase in the percentage of crystallinity can be observed, exceeding the neat BioPBSA (18.5%) in both cases, with values of 22.1% for the BioPBSA/HEMP/PBSA-g-IA compound and 21.4% for BioPBSA/HEMP/PBSA-g-MA. This effect may be due to the better interaction between matrix and fiber provided by both compatibilizers, which favors the formation of crystallization nuclei, leading to a higher degree of crystallinity [68].

**Figure III.3.4** shows the mass percentage (**Figure III.3.4a**) and the first derivative with respect to temperature (**Figure III.3.4b**), corresponding to the study of the thermal stability and degradation of the BioPBSA/HEMP samples, while **Table III.3.4** gathers the main thermal parameter related to this test. Thermal degradation is highly dependent on the structure of the polymer and the additives and fillers it contains. Thermogravimetric analysis (TGA) allows the study of mass loss with increasing temperature. This mass loss is usually attributed to the scission of the polymer chain at high temperatures and to the volatilization of the low molecular weight components of the base polymer and of the additives used.

In this respect, the neat BioPBSA exhibited a one-step thermal degradation process, with  $T_{5\%}$  and  $T_{deg}$  values of 335.9 and 383.1 °C, respectively. It can be observed that the incorporation of hemp into BioPBSA causes a decrease in thermal stability. These fibers are composed of 44.5% cellulose, 33% hemicellulose and 22% lignin [69]. These compounds have a degradation range that is occasionally lower than the degradation temperature of BioPBSA. Cellulose degrades thermally at 300–400 °C, hemicellulose at 220–315 °C, and lignin in the temperature range of 150–900 °C [70]. As a consequence, the thermal degradation of the composite starts at a lower temperature, with  $T_{5\%}$  of 281.4 °C. With the addition of DBI to the composites, the  $T_{5\%}$  is 220.9 °C for the BioPBSA/HEMP/7.5DBI composite and 191.9 °C for BioPBSA/HEMP/15DBI. This decrease in thermal stability is caused by the high sensitivity of DBI to temperature, evaporating as it reaches a temperature close to 200 °C, as happens with other compounds based on itaconic acid [71]. Thus, the composite with PBSA-g-IA has a similar thermal degradation behavior to the composite with 7.5 phr of DBI, with a  $T_{5\%}$  value of 219.4 °C. On the other hand, the incorporation of PBSA-g-MA does not cause substantial changes in the  $T_{5\%}$ , being located in the same temperature range as the BioPBSA/HEMP base compound with a value of 278.9 °C.



**Figure III.3.4.** (a) Thermogravimetric analysis (TGA) curves and (b) first derivative (DTG) of BioPBSA/HEMP composites.

With respect to the degradation temperature,  $T_{deg}$ , a slight reduction of the values was observed in the composites, in a range of 360–366 °C, with a reduction of the degradation temperature varying between 17–23 °C, compared to the base polymer. This could be due to the thermal degradation of the hemp fiber components, which occurs over a wide range of temperatures, as mentioned above. The  $T_{deg}$  of the compatibilized composites show very similar results, indicating that the different additives added to the composites do not greatly affect the degradation temperature.

Regarding the residual mass, BioPBSA showed a mass percentage of 1.3%, while the hemp composites produced small residual amounts in the range of 2–3%. Similar values have been reported for blends with hemp fibers [69].

**Table III.3.4.** Main thermal degradation parameters of the BioPBSA/HEMP composites in terms of the onset degradation temperature at a mass loss of 5 wt.% ( $T_{5\%}$ ), maximum degradation rate (peak) temperature ( $T_{deg}$ ), and residual mass at 600 °C.

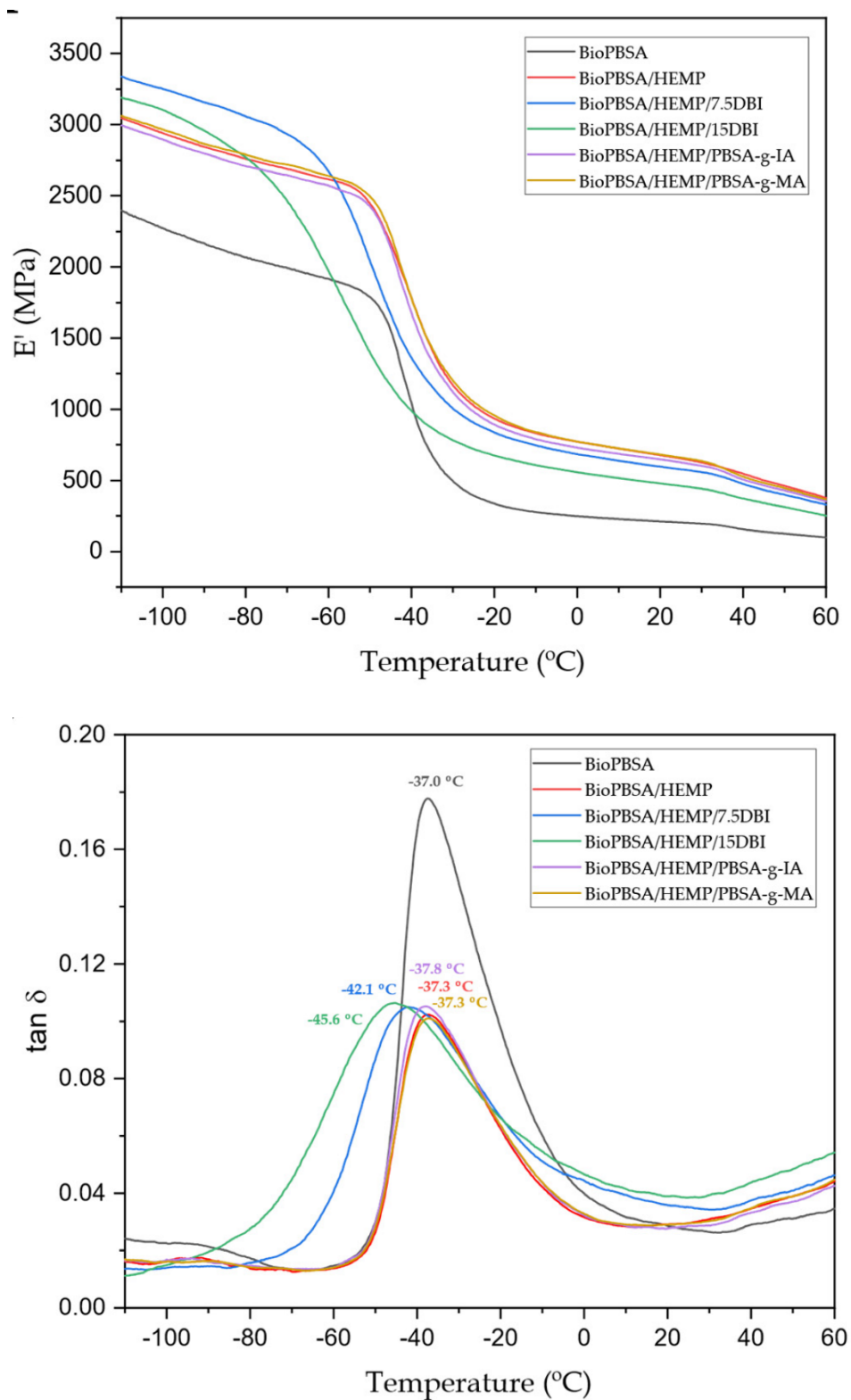
Code	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{deg}$ (°C)	Residual mass
BioPBSA	335.9 ± 2.3a	383.1 ± 2.6a	1.3 ± 0.1a
BioPBSA/HEMP	281.4 ± 3.3b	364.1 ± 1.9b	2.5 ± 0.1b
BioPBSA/HEMP/7.5DBI	220.9 ± 1.7c	365.6 ± 1.6b	3.0 ± 0.2c
BioPBSA/HEMP/15DBI	191.9 ± 1.5d	364.5 ± 2.2b	3.0 ± 0.1c
BioPBSA/HEMP/PBSA-g-IA	219.4 ± 2.8e	360.1 ± 2.3b	2.7 ± 0.2c
BioPBSA/HEMP/PBSA-g-MA	278.9 ± 1.4f	360.7 ± 1.9b	2.7 ± 0.1c

a–f Different letters in the same column indicate a significant difference among the samples ( $p < 0.05$ ).

#### v. Dynamic-mechanical behaviour of BioPBSA composites.

**Figure III.3.5a,b** show the curves of the evolution of the storage modulus ( $E'$ ) and the damping factor ( $\tan \delta$ ) as a function of temperature for BioPBSA samples and BioPBSA/HEMP composites with different compatibilizers. **Table III.3.5** summarizes the values of  $E'$  at different temperatures, as well as the glass transition temperature ( $T_g$ ), obtained from the maximum peak in the dynamic damping factor diagram.





**Figure III.3.5.** Plot evolution of (a) the storage modulus ( $E'$ ) and (b) the dynamic damping factor ( $\tan \delta$ ) of the injection-molded samples of BioPBSA/HEMP composites.

**Table III.3.5.** Dynamic-mechanical properties of injection-molded samples of BioPBSA/HEMP composites, at different temperatures.

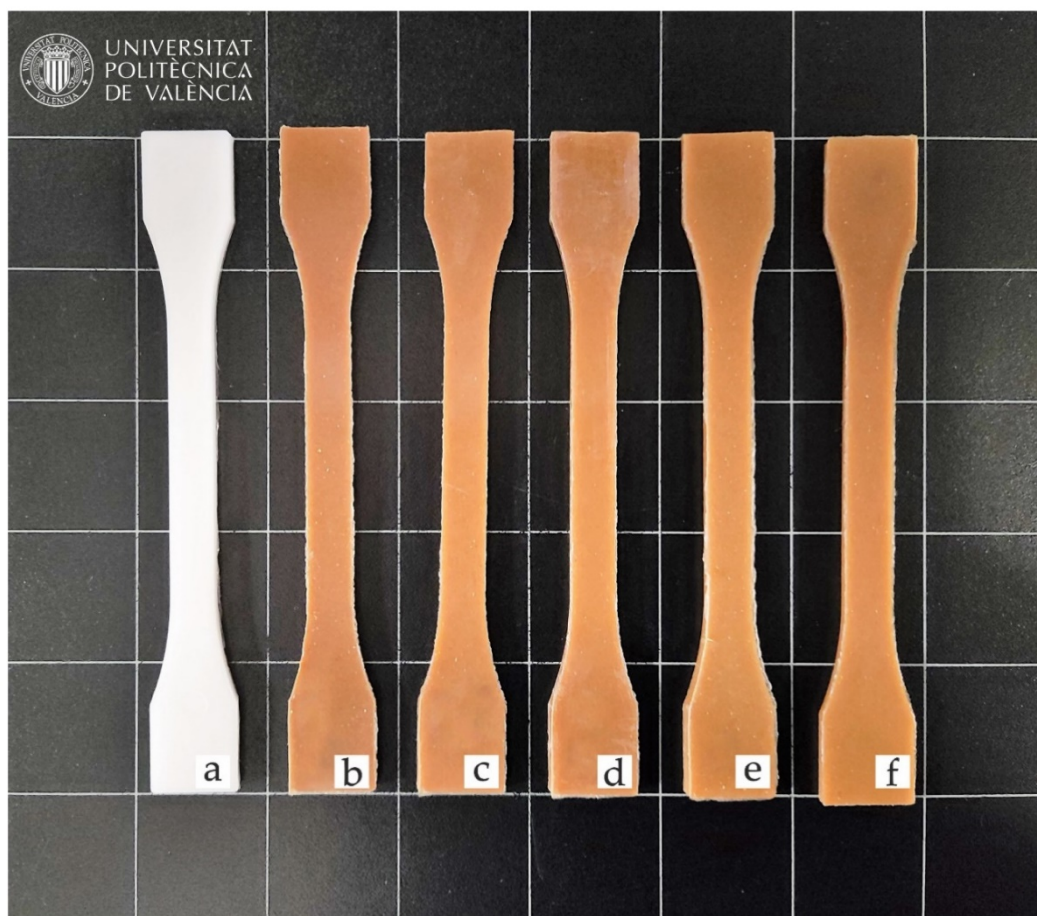
Code	$E'$ (MPa) at -110 °C	$E'$ (MPa) at 0 °C	$E'$ (MPa) at 20 °C	$T_g$ (°C)
BioPBSA	2405 ± 25a	247.5 ± 0.7a	212.6 ± 1.5a	-37.0 ± 0.7a
BioPBSA/HEMP	3056 ± 28b	770.4 ± 1.0b	676.1 ± 0.7b	-37.3 ± 0.5a
BioPBSA/HEMP/7.5DBI	3336 ± 31c	682.0 ± 0.8c	595.8 ± 2.1c	-42.1 ± 0.7b
BioPBSA/HEMP/15DBI	3194 ± 30c	555.3 ± 0.6d	477.5 ± 2.7d	-45.6 ± 0.8b
BioPBSA/HEMP/PBSA-g-IA	3000 ± 21c	729.0 ± 0.7e	646.7 ± 3.1e	-37.8 ± 0.6c
BioPBSA/HEMP/PBSA-g-MA	3070 ± 23c	771.2 ± 0.5e	682.0 ± 3.9e	-37.3 ± 0.5c

a-f Different letters in the same column indicate a significant difference among the samples ( $p < 0.05$ ).

The thermomechanical behavior of BioPBSA was characterized by a  $E'$  value of 2405 MPa at -110 °C. In the temperature range between 0 and 20 °C, the storage modulus decreases dramatically to 212.62 °C. This decrease in mechanical stiffness relates to the glass transition of the material, located at -37 °C and the low intrinsic stiffness of the base polymer [42]. By incorporating hemp fibers, an increase of the storage modulus is achieved in the different temperature ranges, as can be observed in the non-compatible BioPBSA/HEMP sample. This same trend is followed by the composites compatibilized with PBSA-g-IA and PBSA-g-MA copolymers, with slightly lower values for the BioPBSA/HEMP/PBSA-g-IA composite, and slightly higher for BioPBSA/HEMP/PBSA-g-MA. With respect to the  $T_g$  of the aforementioned composites, they are between -37 °C. In contrast, with the use of DBI as an additive, the  $T_g$  decreases to values of -42 °C and -45 °C as the proportion of DBI in both compounds increases. This decrease in  $T_g$  is an indicator of the plasticizing effect that DBI produces in the BioPBSA/HEMP base compound, as reported by Liu *et al.* [72]. The storage modulus for the BioPBSA/HEMP composites with DBI is characterized by the highest  $E'$  results at -110 °C, while increasing the temperature to the 0-20 °C range results in  $E'$  values below those of the other composites, with the lowest  $E'$  values being obtained as the amount of DBI in the mixture increases. These results are in agreement with those previously observed in the mechanical properties.

vi. Colour measurement and wetting properties of PBSA/HEMP composites.

The results of the visual appearance of neat PBSA and PBSA/HEMP composites are shown in **Figure III.3.6**. Generally, the introduction of natural fibers allows wood-plastic composites (WPC) to be obtained due to the intrinsic color of the lignocellulosic filler. In this case, the incorporation of short hemp fibers gives the composites a characteristic brown-like color [67].



**Figure III.3.6.** Visual appearance of the samples: (a) neat BioPBSA; (b) BioPBSA/HEMP; (c) BioPBSA/HEMP/7.5DBI; (d) BioPBSA/HEMP/15DBI; (e) BioPBSA/HEMP/PBSA-g-IA; (f) BioPBSA/HEMP/PBSA-g-MA.

Furthermore, the color coordinates of the CIELab space of each material have been measured, and these results are shown in **Table III.3.6**. BioPBSA has a whitish color, with color coordinates  $L^* = 76$ , with  $a^*$  and  $b^*$  showing values of  $-2$  and  $1.95$ , respectively. This is indicative of pure BioPBSA having low saturation shades between green and yellow. Similar color coordinates were reported by Liminana *et al.* [73] for PBS, with coordinates  $a^*$  and  $b^*$  very close to

PBSA, but with a luminance  $L^*$  of 85. With the addition of hemp fibers to virgin BioPBSA, a decrease in the luminance  $L^*$  can be observed, with values around 44 in their composites. On the other hand, the  $a^*$  and  $b^*$  coordinates underwent a notable increase, especially the  $b^*$  coordinate, with values between 17 and 22; on the other hand, the  $a^*$  coordinate for the different composites increased with values from 7.7 to 9.9. These values in the  $a^*$  and  $b^*$  coordinates denote red and yellow shades, resulting in brownish colors, similar to natural woods, such as pine and oak woods [74]. As mentioned, all the obtained composites show similar values regarding the coordinates  $L^*$ ,  $a^*$  and  $b^*$ , maintaining the same percentage of hemp in each of the samples, so the addition of the different additives does not significantly affect the value of the color coordinates. This could be an advantage since the most suitable formulation could be used according to the chosen performance without affecting its characteristic color.

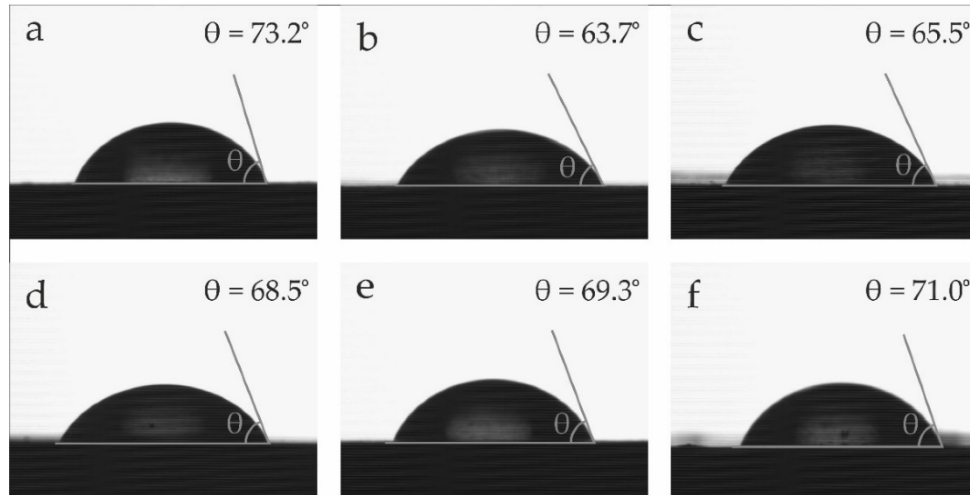
**Table III.3.6.** CIELab color space measurements in terms of luminance and color coordinates ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) of BioPBSA/HEMP composites.

Code	$L^*$	$a^*$	$b^*$
BioPBSA	$76.0 \pm 0.1a$	$-2.0 \pm 0.1a$	$2.0 \pm 0.1a$
BioPBSA/HEMP	$43.6 \pm 0.3b$	$7.7 \pm 0.1b$	$20.9 \pm 0.2b$
BioPBSA/HEMP/7.5DBI	$43.8 \pm 0.1b$	$8.8 \pm 0.1c$	$19.8 \pm 0.1b$
BioPBSA/HEMP/15DBI	$44.0 \pm 0.2b$	$8.7 \pm 0.2c$	$19.1 \pm 0.1b$
BioPBSA/HEMP/PBSA-g-IA	$44.1 \pm 0.1b$	$7.7 \pm 0.1c$	$17.7 \pm 0.1b$
BioPBSA/HEMP/PBSA-g-MA	$44.3 \pm 0.2b$	$9.9 \pm 0.1d$	$22.1 \pm 0.1c$

a-f Different letters in the same column indicate a significant difference among the samples ( $p < 0.05$ ).

In addition to the visual appearance, the surface wetting properties have also been evaluated. **Figure III.3.7** summarizes the water contact angle ( $\theta_w$ ) of BioPBSA and BioPBSA/HEMP composites. Low values of  $\theta_w$  are representative of hydrophilic materials, while high values of  $\theta_w$  imply low water affinity or hydrophobic behavior. In this aspect, a contact angle  $\theta_w > 65^\circ$  can be considered as the threshold of hydrophobicity [75]. Neat BioPBSA shows a  $\theta_w$  of  $73.2^\circ$ , which is representative for the typical hydrophobic nature of polyesters, with a high contact angle value. According to the literature, the water contact angle of PBSA varies between  $62^\circ$  and  $104^\circ$  [63,76]. This variation may be due to the sample preparation process, which directly affects the surface roughness of the samples, a parameter that strongly influences the wettability of polymeric composites [76,77]. With the addition of hemp fibers, the different composites undergo a decrease in the contact angle, the most notable being that of the BioPBSA/HEMP base composite, dropping to values of  $64^\circ$ . On the other hand, all the

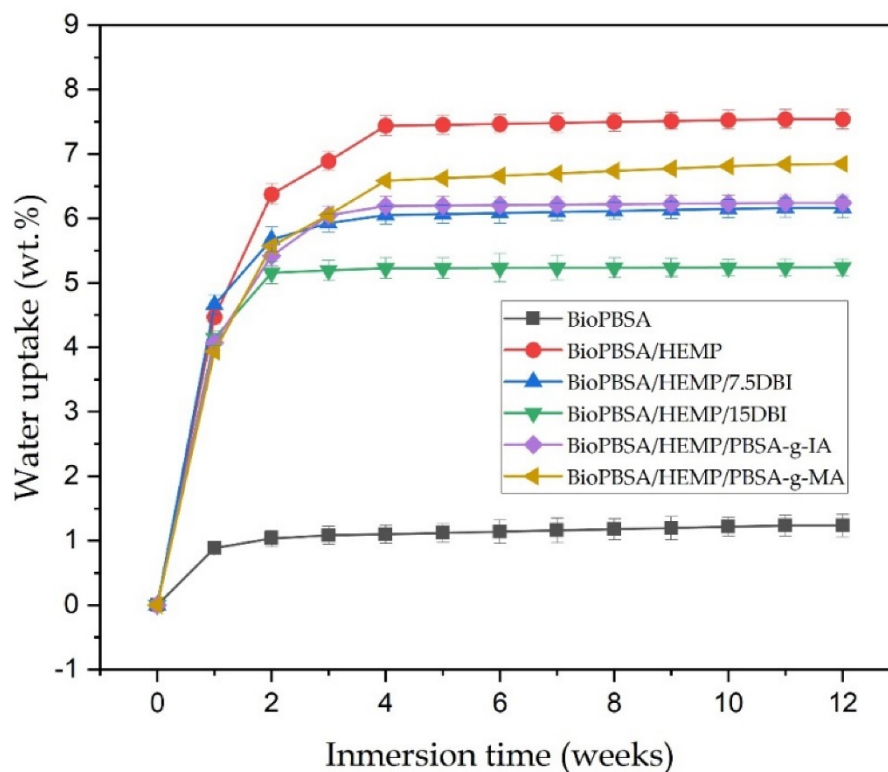
BioPBSA/HEMP samples with additives show angles greater than  $65^\circ$ , showing a hydrophobic behaviour, which demonstrates the effectiveness of the additives with respect to the hydrophilic behavior of the BioPBSA/HEMP base composite.



**Figure III.3.7.** Water contact angle ( $\theta_w$ ) of the samples: (a) neat BioPBSA; (b) BioPBSA/HEMP; (c) BioPBSA/HEMP/7.5DBI; (d) BioPBSA/HEMP/15DBI; (e) BioPBSA/HEMP/PBSA-g-IA; (f) BioPBSA/HEMP/PBSA-g-MA.

#### vii. Water uptake characterization.

In general, the use of natural fibers in composites leads to an increased water absorption capacity, due to the high proportion of lignin, cellulose and hemicellulose they contain, since these compounds are highly hydrophilic [78]. This tendency to absorb water is one of the main drawbacks of wood-plastic composites (WPC), since excessive water absorption can reduce the mechanical properties of the final product, which is an impediment for certain industries and applications. **Figure III.3.8** shows the evolution of water uptake absorption of injection-molded composites for a total period of 12 weeks.



**Figure III.3.8.** Water uptake of BioPBSA/HEMP composites after 12 weeks of immersion.

Neat BioPBSA has a very limited water uptake capacity, due to its hydrophobic behavior, with approximately 1 wt.% at 12 weeks of immersion in distilled water. Similar results were reported by Pei-lei *et al.* [79]. The BioPBSA/HEMP base mixture presents a maximum water absorption value of 7.5 wt.% in 12 weeks. Therefore, the addition of hemp fibers to the BioPBSA matrix significantly increases the water absorption capacity of the composites. This is due to the lignocellulosic nature of hemp fiber, which contains lignin, pectin, hemicellulose and cellulose, components with a high polarity that increase affinity for water [80]. The BioPBSA/HEMP/PBSA-g-IA and BioPBSA/HEMP/PBSA-g-MA composites yield water absorption results with values of 6.8 wt.% and 6.2 wt.%, respectively. This slight improvement is due to the functionalized groups of both formulations. On the one hand PBSA-g-MA presents some affinity for water due to the grafting of maleic anhydride, which has several highly hydrophilic oxygen-based groups [81], while itaconic acid (IA) presents polar carboxyl groups [82] with a less hydrophilic nature. In relation to the PBSA/HEMP formulations with DBI, the higher the DBI content, the lower the water absorption, with values of 6.2 wt.% for the formulation with a 7.5 phr of DBI and 5.2 wt.% for the formulation with a 15 phr of DBI. These results are

related to improved fibre/matrix adhesion, significantly reducing water dispersion through the structure.

The results obtained here demonstrate the great water absorption capacity of BioPBSA/HEMP composites, and although this may seem a drawback in some applications, in other applications such as packaging, where the ability to absorb moisture from the food to preserve it is needed, this water absorption capacity becomes a great advantage [83].

### III.3.4 DISCUSSION.

In this work, we have been demonstrated how the introduction of 30 wt.% of hemp fibers derived from agricultural waste has been used as reinforcement in BioPBSA matrices obtaining composites with a high environmental value. The obtention of the composites was assessed by means an extrusion process followed by an injection molding process to obtain the test samples. In terms of mechanical properties, the incorporation of fibers has allowed a large increase in the tensile modulus, starting from 2281–2748 MPa for the BioPBSA/HEMP base composite depending on the compatibilization strategy followed.

The introduction of different additives helped to improve the different mechanical properties compared with the uncompatibilized composite. On the one hand, DBI promoted a plasticization phenomenon overlapped with an improvement of the compatibility between the polymer and the fiber, as observed in FESEM analysis. As a result, a reduction in the tensile modulus was observed but the best elongation at break results were obtained with respect to the base compound. On the other hand, the use of copolymers, such as PBSA-g-IA and PBSA-g-MA, managed to reduce the gap between the polymer and the filler, allowing improvement of the compatibility so that the tensile strength of the composites improved the neat polymer due to the reinforcement obtained with the natural fiber.

With respect to thermal properties, the DBI-compatibilized composites show a decrease in terms of glass transition temperature and melting temperature with respect to the uncompatibilized compounds, while the other composites were not affected by the modifications proposed. In terms of thermal stability, the use of additive-based itaconic acid with a relatively low evaporation temperature led to a reduction of the thermal stability of the compatibilized composites; nevertheless, the initial degradation temperature is higher than the extrusion and injection molding working temperatures. With regard to the color

study, when hemp is introduced, the composites acquire a brown color, which does not vary significantly with the addition of the different compatibilizers, acquiring a wood appearance, characteristic of WPCs.

As could be expected, when adding a lignocellulosic filler, the contact angle decreases and the water absorption increases significantly with respect to the matrix polymer; although when adding the different compatibilizers, an increase in the contact angle can be observed, where the best results are obtained with the PBSA copolymers, and lower water absorption in DBI-containing composites. Overall, the results obtained with the different PBSA/HEMP compatibilized samples are really interesting, since the processing properties do not change too much, making it possible to use one material or another depending on the purpose of the application without affecting the visual aspect, an indispensable property in certain industrial sectors, such as rigid packaging. The employment of additives based on the itaconic acid has a great novelty since the polymer matrix employed and the filler are bio-based, so that the composites obtained are fully bio-based.

### **III.3.5 CONCLUSIONS.**

The use of new bio-based polymers, such as BioPBSA together with the addition of natural fibers from agroforestry industry residues, in this case short hemp fiber, allows the creation of novel environmentally friendly composite materials. The results of the mechanical tests indicate a great improvement in the tensile properties, and a decrease of the ductile properties; with the incorporation of the different additives this tendency is maintained, although with slight variations in the different mechanical properties, depending on the effect produced to the base compound (compatibilization or plasticization) that can be supported with the morphology results. The thermal properties obtained reveal negligible changes in the melting and glass transition temperatures, except for the compounds with DBI, which produced a decrease in these values. The DMTA results showed that the addition of hemp fibers and different compatibilizers resulted in an improvement of the storage modulus in the different temperature ranges studied. The use of compatibilizers also produced improvements in the water uptake properties, reducing the amount of water absorbed, as well as increasing the surface hydrophobicity of the compatibilized samples. Therefore, composites with attractive properties have been obtained, in addition to being environmentally friendly and helping to promote the circular economy.



## **FUNDING.**

Project with grant number PID2020-116496RB-C22 funded by the Ministry of Science and Innovation MCIN/AEI/10.13039/501100011033, and grant number AICO/2021/025 funded by Generalitat Valenciana. AITEX wants to thank CDTI (Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial) within the framework of grants for Technological Centres of Excellence “Cervera” (CER-20211013).

## **ACKNOWLEDGEMENTS.**

Microscopy Services at UPV are acknowledged for their help in collecting and analyzing images. R.T.-O. wants to thank UPV for the grant received through the PAID-01-20 program.

## REFERENCES.

- [1] Chidambarampadmavathy, K.; Karthikeyan, O.P.; Heimann, K. Sustainable bio-plastic production through landfill methane recycling. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *71*, 555–562.
- [2] Vollmer, I.; Jenks, M.J.; Roelands, M.C.; White, R.J.; van Harmelen, T.; de Wild, P.; van Der Laan, G.P.; Meirer, F.; Keurentjes, J.T.; Weckhuysen, B.M. Beyond mechanical recycling: Giving new life to plastic waste. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 15402–15423.
- [3] Kümmerer, K. Sustainable from the very beginning: Rational design of molecules by life cycle engineering as an important approach for green pharmacy and green chemistry. *Green Chem.* **2007**, *9*, 899–907.
- [4] Agarwal, S. Biodegradable polymers: Present opportunities and challenges in providing a microplastic–Free environment. *Macromol. Chem. Phys.* **2020**, *221*, 2000017.
- [5] Sohn, Y.J.; Kim, H.T.; Baritugo, K.A.; Jo, S.Y.; Song, H.M.; Park, S.Y.; Park, S.K.; Pyo, J.; Cha, H.G.; Kim, H. Recent advances in sustainable plastic upcycling and biopolymers. *Biotechnol. J.* **2020**, *15*, 1900489.
- [6] Van de Velde, K.; Kiekens, P. Biopolymers: Overview of several properties and consequences on their applications. *Polym. Test.* **2002**, *21*, 433–442.
- [7] Mohanty, A.K.; Misra, M.; Drzal, L.T. *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, **2005**.
- [8] Becker, J.; Lange, A.; Fabarius, J.; Wittmann, C. Top value platform chemicals: Bio-based production of organic acids. *Curr. Opin. Biotechnol.* **2015**, *36*, 168–175.
- [9] Reulier, M.; Avérous, L. Elaboration, morphology and properties of renewable thermoplastics blends, based on polyamide and polyurethane synthesized from dimer fatty acids. *Eur. Polym. J.* **2015**, *67*, 418–427.
- [10] Debuissy, T.; Pollet, E.; Avérous, L. Synthesis of potentially biobased copolyesters based on adipic acid and butanediols: Kinetic study between 1, 4- and 2, 3-butanediol and their influence on crystallization and thermal properties. *Polymer* **2016**, *99*, 204–213.
- [11] Yatigala, N.S.; Bajwa, D.S.; Bajwa, S.G. Compatibilization improves physico-mechanical properties of biodegradable biobased polymer composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2018**, *107*, 315–325.
- [12] Mohanty, A.K.; Vivekanandhan, S.; Pin, J.-M.; Misra, M. Composites from renewable and sustainable resources: Challenges and innovations. *Science* **2018**, *362*, 536–542.

- [13] Ray, S.S.; Bandyopadhyay, J.; Bousmina, M. Thermal and thermomechanical properties of poly [(butylene succinate)-co-adipate] nanocomposite. *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, *92*, 802–812.
- [14] Fujimaki, T. Processability and properties of aliphatic polyesters, 'BIONOLLE', synthesized by polycondensation reaction. *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *59*, 209–214.
- [15] Kasirajan, S.; Ngouajio, M. Polyethylene and biodegradable mulches for agricultural applications: A review. *Agron. Sustain. Dev.* **2012**, *32*, 501–529.
- [16] Pan, P.; Inoue, Y. Polymorphism and isomorphism in biodegradable polyesters. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 605–640.
- [17] Shih, Y.-F.; Chen, L.; Jeng, R. Preparation and properties of biodegradable PBS/multi-walled carbon nanotube nanocomposites. *Polymer* **2008**, *49*, 4602–4611.
- [18] Ray, S.S.; Bousmina, M.; Okamoto, K. Structure and properties of nanocomposites based on poly (butylene succinate-co-adipate) and organically modified montmorillonite. *Macromol. Mater. Eng.* **2005**, *290*, 759–768.
- [19] Koning, C.; Van Duin, M.; Pagnouille, C.; Jerome, R. Strategies for compatibilization of polymer blends. *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23*, 707–757.
- [20] Sinha, A.K.; Narang, H.K.; Bhattacharya, S. Mechanical properties of natural fibre polymer composites. *J. Polym. Eng.* **2017**, *37*, 879–895.
- [21] Agüero, Á.; Garcia-Sanoguera, D.; Lascano, D.; Rojas-Lema, S.; Ivorra-Martinez, J.; Fenollar, O.; Torres-Giner, S. Evaluation of different compatibilization strategies to improve the performance of injection-molded green composite pieces made of polylactide reinforced with short flaxseed fibers. *Polymers* **2020**, *12*, 821.
- [22] Carbonell-Verdu, A.; Boronat, T.; Quiles-Carrillo, L.; Fenollar, O.; Dominici, F.; Torre, L. Valorization of cotton industry byproducts in green composites with polylactide. *J. Polym. Environ.* **2020**, *28*, 2039–2053.
- [23] Garcia-Garcia, D.; Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Fombuena, V.; Balart, R. Manufacturing and characterization of composite fibreboards with *Posidonia oceanica* wastes with an environmentally-friendly binder from epoxy resin. *Materials* **2017**, *11*, 35.
- [24] Ashori, A. Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries! *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 4661–4667.
- [25] Abhiram, Y.; Das, A.; Sharma, K.K. Green composites for structural and non-structural applications: A review. *Mater. Today Proc.* **2021**, *44*, 2658–2664.
- [26] Shih, Y.-F.; Cai, J.-X.; Kuan, C.-S.; Hsieh, C.-F. Plant fibers and wasted fiber/epoxy green composites. *Compos. Part B Eng.* **2012**, *43*, 2817–2821.

- [27] Cruz, J.; Fangueiro, R. Surface modification of natural fibers: A review. *Procedia Eng.* **2016**, *155*, 285–288.
- [28] Panaitescu, D.M.; Vuluga, Z.; Ghiurea, M.; Iorga, M.; Nicolae, C.; Gabor, R. Influence of compatibilizing system on morphology, thermal and mechanical properties of high flow polypropylene reinforced with short hemp fibers. *Compos. Part B Eng.* **2015**, *69*, 286–295.
- [29] Abdallah, W.; Mirzadeh, A.; Tan, V.; Kamal, M.R. Influence of nanoparticle pretreatment on the thermal, rheological and mechanical properties of PLA-PBSA nanocomposites incorporating cellulose nanocrystals or montmorillonite. *Nanomaterials* **2018**, *9*, 29.
- [30] Wötzel, K.; Wirth, R.; Flake, M. Life cycle studies on hemp fibre reinforced components and ABS for automotive parts. *Die Angew. Makromol. Chem.* **1999**, *272*, 121–127.
- [31] Ingrao, C.; Giudice, A.L.; Bacenetti, J.; Tricase, C.; Dotelli, G.; Fiala, M.; Siracusa, V.; Mbohwa, C. Energy and environmental assessment of industrial hemp for building applications: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *51*, 29–42.
- [32] Kymäläinen, H.-R.; Sjöberg, A.-M. Flax and hemp fibres as raw materials for thermal insulations. *Build. Environ.* **2008**, *43*, 1261–1269.
- [33] Bonatti, P.M.; Ferrari, C.; Focher, B.; Grippo, C.; Torri, G.; Cosentino, C. Histochemical and supramolecular studies in determining quality of hemp fibres for textile applications. *Euphytica* **2004**, *140*, 55–64.
- [34] Dolza, C.; Fages, E.; Gongga, E.; Gomez-Caturla, J.; Balart, R.; Quiles-Carrillo, L. Development and characterization of environmentally friendly wood plastic composites from biobased polyethylene and short natural fibers processed by injection moulding. *Polymers* **2021**, *13*, 1692.
- [35] Burgada, F.; Fages, E.; Quiles-Carrillo, L.; Lascano, D.; Ivorra-Martinez, J.; Arrieta, M.P.; Fenollar, O. Upgrading recycled polypropylene from textile wastes in wood plastic composites with short hemp fiber. *Polymers* **2021**, *13*, 1248.
- [36] Mazzanti, V.; Pariante, R.; Bonanno, A.; de Ballesteros, O.R.; Mollica, F.; Filippone, G. Reinforcing mechanisms of natural fibers in green composites: Role of fibers morphology in a PLA/hemp model system. *Compos. Sci. Technol.* **2019**, *180*, 51–59.
- [37] De Carvalho, J.C.; Magalhães, A.; Soccol, C.R. Biobased itaconic acid market and research trends – Is it really a promising chemical. *Chim. Oggi-Chem. Today* **2018**, *36*, 56–58.
- [38] Saha, B.C. Emerging biotechnologies for production of itaconic acid and its applications as a platform chemical. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **2017**, *44*, 303–315.
- [39] Casas-Soto, C.R.; Conejo-Dávila, A.S.; Osuna, V.; Chávez-Flores, D.; Espinoza-Hicks, J.C.; Flores-Gallardo, S.G.; Vega-Rios, A. Dibutyl itaconate and lauryl

- methacrylate copolymers by emulsion polymerization for development of sustainable pressure-sensitive adhesives. *Polymers* **2022**, *14*, 632.
- [40] Kumar, S.; Krishnan, S.; Samal, S.K.; Mohanty, S.; Nayak, S.K. Itaconic acid used as a versatile building block for the synthesis of renewable resource-based resins and polyesters for future prospective: A review. *Polym. Int.* **2017**, *66*, 1349–1363.
- [41] Simao, J.A.; Bellani, C.F.; Branciforti, M.C. Thermal properties and crystallinity of PCL/PBSA/cellulose nanocrystals grafted with PCL chains. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, 44493.
- [42] Chiu, F.-C.; Hsieh, Y.-C.; Sung, Y.-C.; Liang, N.-Y. Poly (butylene succinate-co-adipate) green composites with enhanced rigidity: Influences of dimension and surface modification of kenaf fiber reinforcement. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 12826–12835.
- [43] Coiai, S.; Di Lorenzo, M.L.; Cinelli, P.; Righetti, M.C.; Passaglia, E. Binary green blends of poly (lactic acid) with poly (butylene adipate-co-butylene terephthalate) and poly (butylene succinate-co-butylene adipate) and their nanocomposites. *Polymers* **2021**, *13*, 2489.
- [44] Jorda-Reolid, M.; Gomez-Caturla, J.; Ivorra-Martinez, J.; Stefani, P.M.; Rojas-Lema, S.; Quiles-Carrillo, L. Upgrading argan shell wastes in wood plastic composites with biobased polyethylene matrix and different compatibilizers. *Polymers* **2021**, *13*, 922.
- [45] Roumeli, E.; Terzopoulou, Z.; Pavlidou, E.; Chrissafis, K.; Papadopoulou, E.; Athanasiadou, E.; Triantafyllidis, K.; Bikiaris, D.N. Effect of maleic anhydride on the mechanical and thermal properties of hemp/high-density polyethylene green composites. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2015**, *121*, 93–105.
- [46] Knuth, C.J.; Bruins, P.F. Plasticizers for poly (vinyl chloride) resins. *Ind. Eng. Chem.* **1955**, *47*, 1572–1578.
- [47] Wypych, G. Handbook of Plasticizers; ChemTec Publishing: Toronto, ON, Canada, **2004**.
- [48] Yu, Y.; Wang, S.; Yang, Z.; Wang, F.; Deng, L. A novel environment-friendly synthetic technology of dibutyl itaconate. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2020**, *95*, 2879–2885.
- [49] Poli, P.A.K. Effect of maleated compatibiliser (PBS-g-MA) addition on the flexural properties and water absorption of poly (butylene succinate)/kenaf bast fibre composites. *Sains Malays.* **2013**, *42*, 435–441.
- [50] Harnkarnsujarit, N.; Li, Y. Structure–property modification of microcrystalline cellulose film using agar and propylene glycol alginate. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, 45533.

- [51] Liu, L.; Yu, J.; Cheng, L.; Qu, W. Mechanical properties of poly (butylene succinate)(PBS) biocomposites reinforced with surface modified jute fibre. *Compos. Part. A Appl. Sci. Manuf.* **2009**, *40*, 669–674.
- [52] Nam, T.H.; Ogihara, S.; Tung, N.H.; Kobayashi, S. Effect of alkali treatment on interfacial and mechanical properties of coir fiber reinforced poly (butylene succinate) biodegradable composites. *Compos. Part B Eng.* **2011**, *42*, 1648–1656.
- [53] Siakeng, R.; Jawaid, M.; Ariffin, H.; Sapuan, S.; Asim, M.; Saba, N. Natural fiber reinforced polylactic acid composites: A review. *Polym. Compos.* **2019**, *40*, 446–463.
- [54] Negawo, T.A.; Polat, Y.; Kilic, A. Effect of compatibilizer and fiber loading on ensete fiber-reinforced HDPE green composites: Physical, mechanical, and morphological properties. *Compos. Sci. Technol.* **2021**, *213*, 108937.
- [55] La Mantia, F.; Morreale, M. Green composites: A brief review. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2011**, *42*, 579–588.
- [56] Wongphan, P.; Panrong, T.; Harnkarnsujarit, N. Effect of different modified starches on physical, morphological, thermomechanical, barrier and biodegradation properties of cassava starch and polybutylene adipate terephthalate blend film. *Food Packag. Shelf Life* **2022**, *32*, 100844.
- [57] Yazdani-Pedram, M.; Menzel, C.; Toro, P.; Quijada, R.; May-Pat, A.; Avilés, F. Mechanical and thermal properties of multiwalled carbon nanotube/polypropylene composites using itaconic acid as compatibilizer and coupling agent. *Macromol. Res.* **2013**, *21*, 153–160.
- [58] Katekhong, W.; Wongphan, P.; Klinmalai, P.; Harnkarnsujarit, N. Thermoplastic starch blown films functionalized by plasticized nitrite blended with PBAT for superior oxygen barrier and active biodegradable meat packaging. *Food Chem.* **2022**, *374*, 131709.
- [59] Wang, R.; Wang, S.; Zhang, Y. Morphology, rheological behavior, and thermal stability of PLA/PBSA/POSS composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *113*, 3095–3102.
- [60] Yang, C.; Tang, H.; Wang, Y.; Liu, Y.; Wang, J.; Shi, W.; Li, L. Development of PLA-PBSA based biodegradable active film and its application to salmon slices. *Food Packag. Shelf Life* **2019**, *22*, 100393.
- [61] Seggiani, M.; Gigante, V.; Cinelli, P.; Coltelli, M.-B.; Sandroni, M.; Anguillesi, I.; Lazzeri, A. Processing and mechanical performances of poly (butylene succinate-co-adipate)(PBSA) and raw hydrolyzed collagen (HC) thermoplastic blends. *Polym. Test.* **2019**, *77*, 105900.
- [62] Sgriccia, N.; Hawley, M.; Misra, M. Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2008**, *39*, 1632–1637.

- [63] Han, H.; Zhu, J.; Zhang, F.-F.; Li, F.-X.; Wang, X.-L.; Yu, J.-Y.; Qin, X.-H.; Wu, D.-Q. Hydrophilic and degradable polyesters based on l-aspartic acid with antibacterial properties for potential application in hernia repair. *Biomater. Sci.* **2019**, *7*, 5404–5413.
- [64] Enciso, B.; Abenojar, J.; Martínez, M.A. Effect of APPT treatment on mechanical properties and durability of green composites with woven flax. *Materials* **2020**, *13*, 4762.
- [65] Kim, J.S.; Jang, J.H.; Kim, J.H.; Lim, D.Y.; Lee, Y.S.; Chang, Y.W.; Kim, D.H. Morphological, thermal, rheological, and mechanical properties of PP/EVOH blends compatibilized with PP-g-IA. *Polym. Eng. Sci.* **2016**, *56*, 1240–1247.
- [66] Ivorra-Martinez, J.; Manuel-Mañogil, J.; Boronat, T.; Sanchez-Nacher, L.; Balart, R.; Quiles-Carrillo, L. Development and characterization of sustainable composites from bacterial polyester poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) and almond shell flour by reactive extrusion with oligomers of lactic acid. *Polymers* **2020**, *12*, 1097.
- [67] Dolça, C.; Fages, E.; Gongga, E.; Garcia-Sanoguera, D.; Balart, R.; Quiles-Carrillo, L. The effect of varying the amount of short hemp fibers on mechanical and thermal properties of wood-plastic composites from biobased polyethylene processed by injection molding. *Polymers* **2021**, *14*, 138.
- [68] Wang, K.; Addiego, F.; Laachachi, A.; Kaouache, B.; Bahlouli, N.; Toniazzo, V.; Ruch, D. Dynamic behavior and flame retardancy of HDPE/hemp short fiber composites: Effect of coupling agent and fiber loading. *Compos. Struct.* **2014**, *113*, 74–82.
- [69] Stevulova, N.; Estokova, A.; Cigasova, J.; Schwarzova, I.; Kacik, F.; Geffert, A. Thermal degradation of natural and treated hemp hurds under air and nitrogen atmosphere. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2017**, *128*, 1649–1660.
- [70] Waters, C.L.; Janupala, R.R.; Mallinson, R.G.; Lobban, L.L. Staged thermal fractionation for segregation of lignin and cellulose pyrolysis products: An experimental study of residence time and temperature effects. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2017**, *126*, 380–389.
- [71] Richard, J.-V.; Delaite, C.; Riess, G.; Schuller, A.-S. A comparative study of the thermal properties of homologous series of crystallisable n-alkyl maleate and itaconate monoesters. *Thermochim. Acta* **2016**, *623*, 136–143.
- [72] Liu, D.; Qi, Z.; Zhang, Y.; Xu, J.; Guo, B. Poly (butylene succinate)(PBS)/ionic liquid plasticized starch blends: Preparation, characterization, and properties. *Starch-Stärke* **2015**, *67*, 802–809.
- [73] Liminana, P.; Quiles-Carrillo, L.; Boronat, T.; Balart, R.; Montanes, N. The effect of varying almond shell flour (ASF) loading in composites with poly (butylene succinate) (PBS) matrix compatibilized with maleinized linseed oil (MLO). *Materials* **2018**, *11*, 2179.

- [74] Barčík, Š.; Gašparík, M.; Razumov, E.Y. Effect of temperature on the color changes of wood during thermal modification. *Cellul. Chem. Technol.* **2015**, *49*, 789–798.
- [75] Fang, Q.; Ye, F.; Yang, X. Influence of hydrolysis of polyvinyl alcohol on its lubrication for styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer. *Tribol. Int.* **2019**, *134*, 408–416.
- [76] Schwach, E.; Averous, L. Starch-based biodegradable blends: Morphology and interface properties. *Polym. Int.* **2004**, *53*, 2115–2124.
- [77] Chatkitanan, T.; Harnkarnsujarit, N. Effects of nitrite incorporated active films on quality of pork. *Meat Sci.* **2021**, *172*, 108367.
- [78] Zabihzadeh, S.M. Water uptake and flexural properties of natural filler/HDPE composites. *BioResources* **2010**, *5*, 316–323.
- [79] Pei-lei, W.; Wei, M.; Fang-ping, C.; Chang-sheng, L. Thermoplastic starch/PBSA composite compatibilized and modified by PBSA-g-MG. *J. Funct. Polym.* **2018**, *31*, 63–68.
- [80] Lu, N.; Swan, R.H., Jr.; Ferguson, I. Composition, structure, and mechanical properties of hemp fiber reinforced composite with recycled high-density polyethylene matrix. *J. Compos. Mater.* **2012**, *46*, 1915–1924.
- [81] Patil, Y.; Gajre, B.; Dusane, D.; Chavan, S.; Mishra, S. Effect of maleic anhydride treatment on steam and water absorption of wood polymer composites prepared from wheat straw, cane bagasse, and teak wood sawdust using novolac as matrix. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *77*, 2963–2967.
- [82] Yazdani-Pedram, M.; Vega, H.; Quijada, R. Functionalization of polypropylene by grafting with itaconic acid. *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 577–582.
- [83] Vilela, C.; Moreirinha, C.; Domingues, E.M.; Figueiredo, F.M.; Almeida, A.; Freire, C.S. Antimicrobial and conductive nanocellulose-based films for active and intelligent food packaging. *Nanomaterials* **2019**, *9*, 980.



# CONCLUS ONES

## **IV. CONCLUSIONES**



## **IV.1 CON RESPECTO A LAS PROPIEDADES DE COMPUESTOS DE BIOPOLIETILENO Y FIBRAS NATURALES.**

En primer lugar, las fibras naturales cortas pueden ser utilizadas de manera efectiva como elementos de refuerzo en piezas de polietileno de alta densidad (BioHDPE) completamente biobasadas preparadas por procesos industriales convencionales para materiales termoplásticos, como es el caso del moldeo por inyección.

La interacción fibra-polímero está bien equilibrada para todas las fibras gracias a la acción de PE-g-MA, que ejerce un efecto compatibilizador.

Las tres fibras aumentaron drásticamente el módulo de Young, con un incremento de más del 100% en relación al módulo del BioHDPE puro, siendo la fibra de cáñamo la que proporciona el mayor módulo de Young (1730 MPa).

La resistencia a la tracción, la dureza y la resistencia al impacto aumentaron para todas las fibras.

La cristalinidad se incrementó debido a la adición de las tres fibras naturales en comparación con la mezcla BioHDPE/PE-g-MA, siendo la fibra de lino la que proporciona mayor cristalinidad debido a que es la más pequeña.

En cuanto al comportamiento termomecánico, las tres fibras aumentaron el módulo de almacenamiento, especialmente la fibra de cáñamo, que mostró un módulo de almacenamiento de 2944 MPa a  $-145\text{ }^{\circ}\text{C}$ , lo que confirma el efecto reforzante de las fibras.

Las fibras de cáñamo, lino y yute aumentaron la absorción de agua del BioHDPE debido a su naturaleza lignocelulósica.

En cuanto a su comportamiento frente al fuego, las fibras naturales demostraron ejercer un efecto positivo sobre la duración de la llama, ya que son capaces de formar una capa carbonizada que cubre la superficie de la muestra y actúa como una barrera térmica. La fibra de yute presentó la menor duración de llama.

## **IV.2 CON RESPECTO A LAS PROPIEDADES DE L COMPUESTOS DE BIOPOLIETILENO CON DIFERENTES CONTENIDOS DE FIBRAS DE CÁÑAMO.**

En primer lugar, se demuestra que las fibras cortas de cáñamo derivadas de residuos industriales y agroalimentarios pueden utilizarse de manera eficiente como nuevos elementos de refuerzo en piezas de BioHDPE totalmente biológicas preparadas mediante procesos industriales convencionales como el moldeo por inyección.

En cuanto a las propiedades mecánicas, el aumento del contenido de fibra hasta un 40% en peso de fibra de cáñamo aumentó notablemente el módulo de Young, pasando de 826 MPa para BioHDPE puro a 5275 MPa para el compuesto.

La incorporación de fibras de cáñamo provoca una clara reducción del alargamiento a la rotura de los composites a medida que aumenta su contenido dentro de la matriz.

Además, el aumento progresivo proporciona una mejora en la resistencia a la tracción, obteniendo un valor de 22 MPa para el compuesto de 40% en peso de fibra de cáñamo.

Las imágenes FESEM permiten evaluar más profundamente la correcta distribución de las fibras a lo largo de la matriz y la buena entre el refuerzo y la matriz debido a la presencia PE-g-MA.

La muestra con 10% en peso de fibra obtuvo la mayor cristalinidad, con valores muy cercanos a los del BioHDPE puro.

Finalmente, en cuanto a la colorimetría, la introducción de fibras de cáñamo confiere a los composites un color pardo, otorgándoles un aspecto similar a la madera.

### **IV.3 CON RESPECTO A LAS PROPIEDADES DE COMPUESTOS DE POLIBUTILÉN SUCCINATO-CO ADIPATO CON REFUERZOS DE FIBRA DE CÁÑAMO.**

Se ha demostrado cómo la introducción de un 30% en peso de fibras de cáñamo derivadas de residuos agrícolas se ha utilizado como refuerzo en matrices de BioPBSA obteniendo composites de alto valor ambiental, junto con los tres compatibilizantes probados.

El dibutil itaconato promovió un fenómeno de plastificación superpuesto con una mejora de la compatibilidad entre el polímero y la fibra como se observó en el análisis FESEM. Como resultado, se observó una reducción en el módulo de tracción, aunque se obtuvieron los mejores resultados de alargamiento a la rotura.

En cuanto las propiedades térmicas, los compuestos compatibilizados con dibutil itaconato muestran un pequeño incremento en cuanto a temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión con respecto a los compuestos no compatibilizados. Además, el uso de este aditivo, con una temperatura de evaporación relativamente baja, condujo a una reducción de la estabilidad térmica de los compuestos compatibilizados, sin embargo, la temperatura de degradación inicial es más alta que las temperaturas de trabajo de extrusión y moldeo por inyección.

Por otro lado, el uso de copolímeros como PBSA-g-IA y PBSA-g-MA, logró reducir el hueco entre el polímero y el refuerzo permitiendo mejorar la compatibilidad de modo que la resistencia a la tracción de los compuestos mejoró.

El ángulo de contacto disminuye y la absorción de agua aumenta significativamente con respecto al polímero matriz, al agregar la fibra, aunque al agregar los diferentes compatibilizadores se puede observar un aumento en el ángulo de contacto, donde se obtienen los mejores resultados con los copolímeros PBSA.

Lo compuestos con dibutil itaconato presentan una menor absorción del agua.

En general, los resultados obtenidos con las diferentes muestras compatibilizadas con PBSA y fibra de cáñamo son realmente interesantes, ya que las propiedades de procesamiento no cambian demasiado, lo que permite utilizar un material u otro según el propósito de la aplicación sin afectar el aspecto visual.

Finalmente, el empleo de aditivos basados en el ácido itacónico presenta una gran ventaja ya que la matriz polimérica empleada y el refuerzo son biobasados por lo que los composites obtenidos son totalmente biobasados.

## IV.4 CONCLUSIONES GENERALES.

Los resultados obtenidos en los tres trabajos muestran que es posible obtener *Wood Plastic Composites* funcionales con alto contenido renovable con diferentes biopolímeros, como el BioHDPE y el PBSA, y altos contenidos en fibras cortas naturales como el cáñamo, procedente de residuos agroforestales. Todo ello, favorece el enfoque ecológico hacia la producción de materiales respetuosos con el medioambiente y que apoyan el concepto de economía circular.

Los compuestos analizados mostraron excelentes propiedades mecánicas en términos de rigidez y dureza, buena estabilidad térmica y aspecto similar al de la madera, lo cual es muy importante para algunas industrias y usos.

Finalmente, se ha demostrado la mejora en la interacción entre la fibra y la matriz polimérica mediante el uso de diferentes aditivos en los compuestos. Entre los cuales destaca el ácido itacónico ya que es posible obtener un compuesto totalmente biobasado.