

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

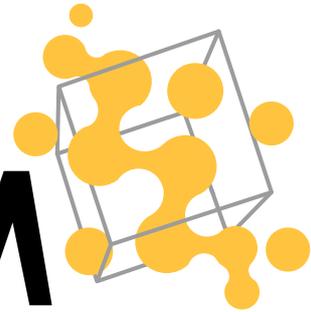
DOCTORADO EN INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

ITM

Instituto de Tecnología de los Materiales



TESIS DOCTORAL

**Desarrollo y optimización de mezclas de alto
rendimiento medioambiental basadas en
poliolefinas y cargas de origen natural**

Autor:

Dña. María del Carmen Morcillo Esquerdo

Dirigida:

Dr. David García Sanoguera

Dr. Juan Ivorra Martínez

Octubre 2023

**A mis abuelos M^a Carmen y Vicente,
por su cariño y sabiduría
en los proyectos de vida.**

Agradecimientos

Primeramente, deseo manifestar mi más sincero agradecimiento a mis directores de tesis, el Dr. David García Sanoguera y el Dr. Juan Ivorra Martínez. Muchas gracias por su constante dedicación en las diversas etapas de la realización de este proyecto. Les agradezco conseguir formarme como investigadora con su consejos, ayudas y profesionalidad. Sin esto, el camino habría sido más costoso y dilatado.

También deseo agradecer al Dr. Tomás Vicente Esquerdo Lloret, mi tío, por su afecto y ayuda en las diversas etapas de formación académica con sus amplios conocimientos y por guiarme a seguir sus pasos.

Al Instituto de Tecnología de Materiales (ITM) y al Campus de Alcoy de la Universitat Politècnica de València, por su cesión de instalaciones para la realización de los estudios experimentales que conforman este proyecto.

A mis compañeros de trabajo, por su constante interés y afecto cuando el camino se hacía más encaramado.

Por último, a mi familia. Con especial valor y consideración a mi madre, por confiar en mí desde el inicio de este proyecto. A Vicente, por su fuerza y apoyo diario para conseguir llegar a la meta aún con los obstáculos del camino y volviéndolo menos pedregoso.

Resumen

Debido a la gran problemática que concierne el uso de plásticos, se ha incrementado la conciencia social derivada de los problemas medioambientales como la gran cantidad de desechos plásticos generados, la escasez de petróleo, el aumento de la huella de carbono y la contaminación.

Como medida alternativa, aparece el uso de materiales de origen natural, consiguiendo reducir con éxito el uso de recursos no renovables y disminuir la cantidad de huella de carbono. Dentro de la industria del plástico, el polietileno de alta densidad (HDPE) es uno de los plásticos comerciales más utilizados, por lo que, el polietileno biobasado (BioHDPE), es una buena solución para reducir al máximo los problemas derivados de la utilización de recursos fósiles. El BioHDPE ofrece buena resistencia mecánica, alta ductilidad y resistencia al agua.

Por otro lado, las cargas naturales se han utilizado desde hace mucho tiempo con el objeto de disminuir el coste del material. En la mayoría de los casos la introducción de estas cargas en porcentajes limitados no afecta de forma significativa a las prestaciones del material compuesto.

En este trabajo de investigación, se pretende la obtención de nuevos materiales compuestos respetuosos con el medio ambiente a partir de una matriz polimérica (BioHDPE) con refuerzo de partículas de piña de pino para conseguir reducir los costes del uso del material virgen y, al mismo tiempo, mejorar sus propiedades. Debido a la naturaleza hidrofílica del HDPE, se introduce el copolímero el PE-g-MA con el fin de mejorar la interacción entre las fibras y la matriz.

Obtenidas las mezclas en base a la variabilidad porcentual de carga, se realizan estudios de compatibilidad según sus propiedades a base de ensayos experimentales como mecánicos, térmicos, morfológicos, termomecánicos y tratamiento superficial con plasma atmosférico.

Los resultados obtenidos permiten validar la obtención de “Wood Plastic Composites” en base a la incorporación de partículas de piña. La utilización de refuerzos de gran abundancia a un coste muy bajo como la piña de pino, ofrece la posibilidad de aumentar el rendimiento del compuesto obtenido. La utilización del compatibilizante PE-g-MA se muestra eficiente a la hora de mejorar las propiedades mecánicas dúctiles de los compuestos. La estabilidad térmica también mejora considerablemente con el uso del compatibilizante incluso con concentraciones mayores de piña. Con respecto al aspecto físico resultante de una pieza inyectada, se han obtenido muestras con un color marrón similar a la de algunas especies de madera natural. Se ha demostrado que la afinidad entre la matriz polimérica apolar y las partículas lignocelulósicas permite un incremento general de prestaciones en el compuesto resultante, lo que supone una notable reducción de coste en el producto final. Por todo ello, se demuestra que la afinidad entre la matriz polimérica apolar y las partículas lignocelulósicas permiten un incremento general de prestaciones en el compuesto.

Resum

A causa de la gran problemàtica que concerneix l'ús de plàstics, s'ha incrementat la consciència social derivada dels problemes mediambientals com la gran quantitat de deixalles plàstiques generades, l'escassetat del petroli, l'augmentant l'empremta de carboni i la contaminació.

Com a mesura alternativa, apareix l'ús de material de base biològica, aconseguint reduir amb èxit l'ús de recursos no renovables i disminuir la quantitat d'empremta de carboni. Dins la indústria del plàstic, el polietilè d'alta densitat (HDPE) és un dels plàstics comercials més utilitzats, per la qual cosa, el polietilè de base biològica (BioHDPE) és una bona solució per a reduir al màxim els problemes derivats de la utilització de recursos fòssils. El BioHDPE té bona resistència mecànica, alta ductilitat i resistència a l'aigua.

D'altra banda, les càrregues naturals s'han utilitzat des de fa molt de temps per tal de disminuir el cost del material. En la majoria dels casos, la introducció d'aquestes càrregues en percentatges limitats no afecta de manera significativa a les prestacions del material compost.

En aquest treball de investigació, es pretén obtenir nous materials compostos respectuosos amb el medi ambient a partir d'una matriu polimèrica (BioHDPE) amb reforç de partícules de pinya de pi per aconseguir reduir els costos de l'ús del material verge i, al mateix temps, millorar les propietats. A causa de la naturalesa hidrofílica del HDPE, s'introdueix el copolímer PE-g-MA per a millorar la interacció entre les fibres i la matriu.

Obtingudes les mescles en base a la variabilitat percentual de càrrega, es realitzen estudis de compatibilitat segons les seues propietats a base d'assajos experimentals com els mecànics, tèrmics, morfològics, termomecànics i tractament superficial amb plasma atmosfèric.

Els resultats obtinguts permeten validar l'obtenció de "Wood Plastic Composites" en base a la incorporació de partícules de pinya. La utilització de reforços de gran abundància a un cost molt baix com la pinya de pi ofereix la possibilitat d'augmentar el rendiment del compost obtingut. La utilització del compatibilitzant PE-g-MA es mostra eficient a l'hora de millorar les propietats mecàniques dúctils dels compostos. L'estabilitat tèrmica també millora considerablement amb l'ús del compatibilitzant fins i tot amb concentracions més grans de pinya. Pel que fa a l'aspecte físic resultant d'una peça injectada, s'han obtingut mostres amb un color marró semblant a algunes espècies de fusta natural. S'ha demostrat que l'afinitat entre la matriu polimèrica apolar i les partícules lignocel·lulòsiques permet un increment general de prestacions en el compost resultant, fet que suposa una notable reducció de cost en el producte final. Per tot això, es demostra que l'afinitat entre la matriu polimèrica apolar i les partícules lignocel·lulòsiques permeten un increment general de prestacions en el compost.

Abstract

Due to the great problem that concerns the use of plastics, there has been an increase in social awareness derived from environmental problems based on the large amount of plastic waste generated, the scarcity of oil, the increasing the carbon footprint and the pollution.

As an alternative measure, the use of bio-based materials appears, successfully reducing the use of non-renewable resources and reducing the amount of carbon footprint. Within the plastics industry, high-density polyethylene (HDPE) is one of the most widely used commercial plastics. Therefore, bio-based polyethylene (BioHDPE) is a good solution to minimize the problems derived from it of the use of fossil resources. BioHDPE has good mechanical, strength, high ductility and water resistance.

On the other hand, natural fillers have been used for a long time in order to reduce the cost of the material. In most cases, the introduction of these loads in limited percentages does not significantly affect the performance of the composite material.

In this research work, the aim is to obtain new environmentally friendly composite materials from a polymer matrix (BioHPDE) with reinforcement of pine cone particles to reduce the costs of using the virgin material and improve its properties. Due to the hydrophilic nature of HDPE, the PE-g-MA copolymer is introduced in order to improve the interaction between the fibers and the matrix.

Once the mixtures are obtained based on the percentage variability of load, compatibility studies are carried out according to their properties based on experimental tests such as mechanical, thermal, morphological, thermomechanical and surface treatment with atmospheric plasma.

The results obtained allow us to validate the production of Wood Plastic Composites based on the incorporation of pine particles. The use of highly abundant reinforcements at a very low cost, such a pine cone, offers the possibility of increasing the performance of the compound obtained. The use of PE-g-MA compatibilizer is shown to be efficient in improving the ductile mechanical properties of the compounds. The thermal stability also improves considerably with the use of the compatibilizer even with higher concentrations of pine. Regarding the resulting physical appearance injected piece, samples have been obtained with a brown color similar to that some species of natural wood. It has been shown that the affinity between the nonpolar polymeric matrix and the lignocellulosic particles allows a general increase in performance in the resulting composite, which represents a notable cost reduction in the final product. For all this, it is demonstrated that the affinity between the nonpolar polymer matrix and the lignocellulosic particles allows a general increase in performance in the composite.

Índice de contenido

Agradecimientos	5
Resumen.....	7
Resum.....	9
Abstract	11
Fórmulas.....	17
Abreviaciones.....	19
I. Introducción.....	21
I.1. Antecedentes.....	23
I.2. Materiales poliméricos e impacto medioambiental.....	25
I.3. Clasificación de los polímeros.....	28
I.4. “Green composites”.....	34
I.5. Biopolietileno de alta densidad (BioHDPE).....	50
I.6. Subproductos agroforestales de fibra de piña.....	56
I.7. Anhídrido maleico de polietileno (PE-g-MA).....	58
I.8. Uniones adhesivas.....	61
I.9. Utilización de tratamientos para mejorar la adhesión.....	66
II. Objetivos.....	71
II.1. Objetivos generales.....	73
II.2. Objetivos parciales.....	73
II.3. Planificación de la investigación.....	74
III. Experimental.....	79
III.1. Materiales.....	81
III.2. Preparación de las muestras.....	82
III.3. Modificación superficial de las muestras.....	83
III.4. Caracterización del comportamiento mecánico.....	84
III.5. Caracterización térmica.....	85
III.6. Caracterización de la superficie de adhesión.....	86

III.7. Caracterización de las propiedades de adhesión.	89
III.8. Recuperación hidrofóbica.	89
IV. Resultados y discusión.	91
IV.1 Estudio de las propiedades mecánicas de “Wood Plastic Composites” a partir de subproductos de piña.	93
IV.1.1. Análisis de las propiedades mecánicas.	95
IV.1.2. Análisis de las propiedades mecánicas obtenidas mediante el ensayo de tracción.	95
IV.1.3. Análisis de las propiedades mecánicas obtenidas mediante el ensayo de dureza.	98
IV.1.4. Análisis de las propiedades mecánicas obtenidas mediante el ensayo de impacto.	99
IV.1.5. Análisis de las morfologías de las partículas obtenidas mediante FESEM.	101
IV.1.6. Análisis de las morfologías de los compuestos obtenidos mediante FESEM.	102
IV.2 Estudio de las propiedades térmicas de “Wood Plastic Composites” a partir de subproductos de piña.	109
IV.2.1. Análisis de las propiedades térmicas.	111
IV.2.2. Análisis de las propiedades térmicas obtenidas mediante DSC.	111
IV.2.3. Análisis de las propiedades térmicas obtenidas mediante TGA.	117
IV.2.4. Análisis de las propiedades térmicas obtenidas mediante DMTA.	120
IV.3 Estudio de la modificación superficial de “Wood Plastic Composites” a partir de subproductos de piña mediante la aplicación de un tratamiento con plasma atmosférico. ...	125
IV.3.1. Análisis de la modificación superficial.	127
IV.3.2. Análisis de la hidrofiliidad.	127
IV.3.3. Análisis de la activación superficial mediante FTIR-ATR.	136
IV.3.4. Análisis de la topografía superficial mediante FESEM.	139
IV.3.5. Análisis de la topografía superficial mediante AFM.	146
IV.4 Estudio de las propiedades adhesivas de “Wood Plastic Composites” a partir de subproductos de piña mediante la aplicación de un tratamiento con plasma atmosférico. ...	157
IV.4.1. Análisis de la unión adhesivas.	159
IV.4.2. Análisis de la resistencia a cizalla de las uniones adhesivas.	159

IV.4.3. Análisis de la topografía superficial de las uniones adhesivas.....	162
IV.5 Estudio de la recuperación hidrofóbica de “Wood Plastic Composites” a partir de subproductos de piña mediante la aplicación de un tratamiento con plasma atmosférico. ...	171
IV.5.1. Análisis de la evolución de la humectabilidad en condiciones de almacenamiento controladas.	173
IV.5.2. Análisis de la evolución ángulo de contacto en condiciones de almacenamiento controladas.	174
IV.5.3. Análisis de la evolución de la energía superficial en condiciones de almacenamiento controladas.	178
V. Conclusiones.....	185
V.1 Conclusiones globales	187
V.2 Conclusiones parciales	188
VI. Referencias.	195
Referencias.....	197
VII. Anexos.....	215
Listado de figuras.....	217
Listado de tablas.....	224

Fórmulas

$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 (1 - w)}$	<p>χ_c = Grado de cristalinidad.</p> <p>ΔH_m = Entalpía de fusión medida.</p> <p>ΔH_m^0 = Entalpía de fusión de una muestra 100 % cristalina.</p> <p>w = Fracción en masa de subproducto de piña.</p>
$Rq = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l Z^2(x) dx}$	<p>Rq = Rugosidad en términos de desviación media cuadrática.</p> <p>Z = Altura medida.</p> <p>l = Longitud de muestreo.</p>
$Rt = \max(Z_{pi}) + \max(Z_{vi})$	<p>Rt = Rugosidad en términos de altura total.</p> <p>Z_{pi} = Altura máxima de pico.</p> <p>Z_{vi} = Altura máxima d valle.</p>

Abreviaciones

% p/p	Porcentaje en peso.
ΔH_m	Entalpía de fusión.
ΔH_{mc}	Entalpía de cristalización en estado fundido.
AFM	Microscopía de fuerza atómica.
ATR	Reflexión total atenuada.
BioHDPE	Polietileno de alta densidad biobasado.
DSC	Calorimetría diferencial de barrido.
E'	Módulo de almacenamiento.
EC	Economía circular.
E_t	Módulo de tracción.
FESEM	Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo.
FTIR	Espectroscopia por transformada de Fourier.
γ_s	Energía superficial.
γ_{sd}	Energía dispersiva.
γ_{sp}	Energía polar.
LDPE	Polietileno de baja densidad.
MA	Anhídrido maleico.
PA	Poliamida.
PBAT	Tereftalato de adipato de polibutileno.
PBS	Succinato de polibutileno.
PBSA	Polibutilensuccinato adipato
PBT	Tereftalato de polibutileno.
PC	Policarbonato.
PC	Piña.
PCL	Policaprolactona.
PDO	Polidioxanona.
PE	Polietileno.
PE-g-MA	Anhídrido maleico de polietileno.
PEK	Polietercetona.
PES	Polisulfona.
PET	Tereftalato de polietileno.
PGA	Ácido poliglicólico.
PHB	Polihidroxitirato.
PHBV	Poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxitirato).
PLA	Ácido poliláctico.

POM	Polioximetileno.
PP	Polipropileno.
PVA	Alcohol polivinílico.
PVC	Cloruro de polivinilo.
Rq	Rugosidad en términos de desviación media cuadrática.
Rt	Rugosidad en términos de altura total.
T _{5%}	Temperatura de pérdida del 5% de masa.
tan δ	Factor de amortiguamiento.
T _{deg}	Temperatura de máxima tasa de degradación.
TGA	Termogravimetría.
T _m	Temperatura de fusión.
T _{mc}	Temperatura de cristalización en estado fundido.
WPC	"Wood Plastic Composite".
ε _b	Elongación a la rotura.
σ _m	Tensión a la rotura.
χ _c	Grado de cristalinidad.

I. Introducción.

I.1. Antecedentes.

El uso de polímeros sintéticos ha sufrido un aumento progresivo a lo largo del paso de los años, llegando a generar alrededor de 300 millones de toneladas de desechos anuales en la actualidad. Gran parte de estos, provienen de la fabricación de envases para bienes de consumo con un alto impacto medioambiental. La utilización de polímeros derivados del petróleo contribuye directamente a la generación de gases de efecto invernadero, así como a la contribución de la huella de carbono [1, 2].

En base a la problemática medioambiental que conlleva el uso y comercialización de estos materiales, activistas ecologistas exigen el uso de materiales más sostenibles. Un ejemplo de ello es el uso de materiales obtenidos de fuentes renovables que no requieren de la extracción y procesado del petróleo. De esta forma, se evita la formación de gases de efecto invernadero en el proceso de obtención del polímero. Apoyando esta iniciativa, muchos países han implantado nuevas normas y leyes que favorecen la utilización de materiales más sostenibles [3].

A lo largo de los años, el estudio y aplicación de polímeros ha sido considerado como uno de los grandes avances del siglo XX, ya que se consiguió la formación de nuevos materiales con propiedades aplicables a diferentes sectores industriales. Ya en el año 1855 apareció el primer material sintético, la parkesina, extraído a partir de la celulosa [4]. Sin embargo, la principal materia prima de los polímeros sintéticos en la actualidad es el petróleo. El uso y desarrollo de estos materiales está motivado por sus buenas propiedades. Un ejemplo de las ventajas que ofrece el uso del polímero es la baja densidad que permite reducir el peso de muchos elementos que tradicionalmente eran fabricados con materiales metálicos. Adicionalmente, también tiene otras propiedades como la resistencia a la oxidación y la capacidad de no sufrir cambios ante la acción de los agentes atmosféricos que permite la fabricación diferentes tipos de envases. También cabe destacar su elevada versatilidad con la capacidad de actuar como aislante de la corriente eléctrica que le permite ser utilizado en la fabricación de recubrimientos de cables. Otro de los parámetros que también ha tenido un gran impacto sobre su amplia extensión a diferentes sectores industriales es el reducido coste de la materia prima, que junto a la facilidad que ofrece para su conformado, da lugar a que la fabricación de productos sea de bajo coste. Dando lugar así a que los polímeros sean firmes candidatos a suplir a materiales convencionales como la madera natural o metal [5]. No obstante, la preocupación por la escasez de petróleo está llevando a que sea necesario buscar alternativas a los polímeros actuales [6].

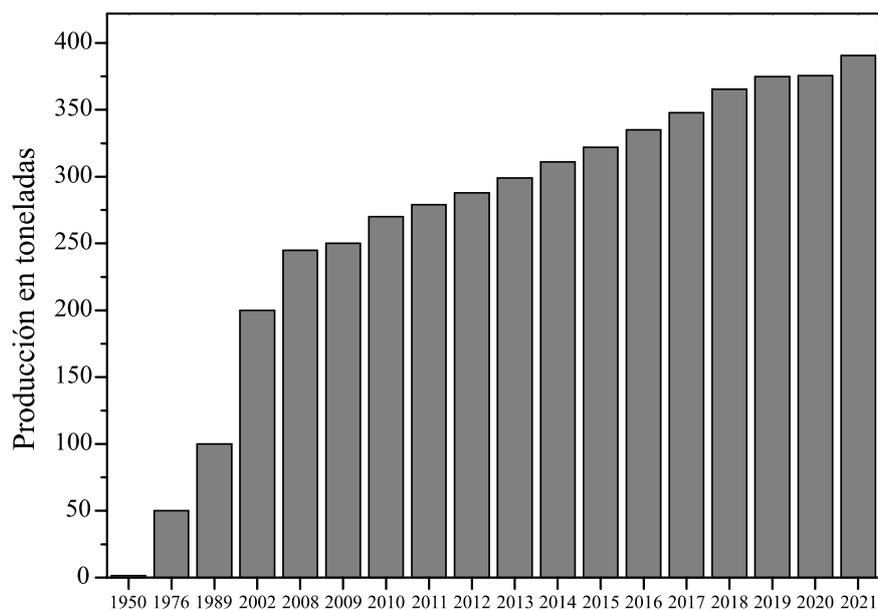


Figura I.1.1. Evolución de la producción de materiales poliméricos a nivel mundial en el periodo comprendido de 1950 a 2021 [7].

En la Figura I.1.1. se muestra el avance de la producción de materiales poliméricos en el mundo en millones de toneladas en la etapa comprendida entre 1950 y 2021. Año tras año, la producción crece cuantiosamente, sobre todo los primeros años analizados. Aunque, cabe destacar que durante los años 2019 y 2020 se aprecia una estabilidad constante de producción, coincidiendo con el auge del COVID-19. En este periodo, las grandes y pequeñas industrias del plástico tuvieron una reducción en la producción. Posteriormente, ya en el 2021 se vuelve a apreciar una tendencia ascendente de la producción hasta alcanzar una producción anual cercana a los 400 millones de toneladas anuales en 2021 [7].

Los hábitos de consumo de la sociedad actual demanda millones de toneladas de productos de un solo uso, siendo la una gran parte de ellos fabricados con materiales poliméricos. Un ejemplo de la demanda actual es el consumo de bolsas de plástico que da lugar a más de 380 millones de toneladas de residuos anualmente. De estas, la mayor parte de su masa total se desecha, otro se incinera y el mayor porcentaje restante se acumula en vertederos y el medio marino [8]. Esto supone un grave problema medioambiental, ya que el residuo generado permanecerá durante centenas de años sin degradarse. En cambio, si se incinera provocará emisiones de CO₂ a la atmosfera incrementando el calentamiento global.

Las ventajas de los polímeros mencionadas anteriormente pueden volverse en su contra y convertirse en los peores inconvenientes del material en cuestión. La alta resistencia ante diferentes agentes como la fuerza del agua o la disgregación por acción bacteriana los convierte en residuos difíciles de eliminar. En consecuencia se produce un grave problema ambiental si los residuos generados por el consumo humano no son procesados de forma correcta [9]. Según

diversos estudios, los materiales poliméricos pueden tardar hasta 500 años en desaparecer, acarreando una preocupante acumulación de residuos con un aumento creciente durante las últimas décadas [10].

La problemática que se atribuye al uso tan desmesurado de materiales poliméricos por los problemas mencionados anteriormente como es la escasez de recursos fósiles, las emisiones de gases de efecto invernadero y la contaminación, han hecho que aumente el interés en la investigación para la búsqueda de alternativas en materiales más sostenibles. Esto también está promovido a raíz de las nuevas restricciones que han dado lugar a un creciente el interés de los investigadores para desarrollar nuevos materiales poliméricos mediante recursos renovables. Se apuesta así por la substitución de los materiales derivados de origen petroquímico que son ampliamente empleados en la actualidad por materiales de origen polimérico natural y biodegradable que son cada vez más habituales en la actualidad [11, 12].

Los polímeros biobasados, provienen de materias primas agrícolas, fuentes animales, marinas, desechos de la industria o fuentes microbianas, teniendo un especial interés aquellos que tienen el origen en subproductos. De esta forma, se le da una segunda vida a los residuos o subproductos de la industria que de forma natural serían desechados o incinerados [13]. Otra de las ventajas que pueden ofrecer los materiales obtenidos a partir de recursos naturales es la capacidad de descomponerse en el medio ambiente ante diferentes condiciones ambientales evitando así su acumulación en vertederos o la naturaleza. Durante el proceso de desintegración da lugar a productos que son respetuosos con el medio ambiente y que incluso fomentan la generación de compost [14].

I.2. Materiales poliméricos e impacto medioambiental.

Con el paso de los años, el uso de materiales polímeros ha evolucionado con los diferentes cambios que han surgido en la sociedad. Aunque la aparición de estos materiales data del año 1855, no fue hasta después de la Segunda Guerra Mundial cuando tuvieron un gran auge. En esta época, los polímeros revolucionaron la medicina permitiendo fabricar dispositivos médicos de un solo uso con un coste reducido que permiten salvar vidas evitando el contagio de enfermedades entre los diferentes pacientes. Otras ventajas que aportan estos materiales es la reducción de peso que se logra permitiendo realizar viajes espaciales, la reducción de los consumos de combustible en los automóviles, etc. [15]. Otros de los sectores que encuentran un alto interés en el uso de polímeros es el de la alimentación para fabricar envases con los cuales conservar diferentes tipos de alimentos. Debido a las grandes comodidades que ofrecen los productos fabricados con materiales poliméricos y su bajo coste, surge una cultura de usar y tirar que finalmente desencadena la grave problemática de estos materiales en la actualidad. Esta problemática, está principalmente relacionada con el uso de materias primas y la contaminación que surge [16].

La contaminación de los materiales poliméricos de origen petroquímico viene dada por diferentes vías. La primera de ellas está relacionada con el proceso de obtención del material, el cual requiere de la extracción del petróleo y su posterior procesado que tiene como consecuencia la producción de gases de efecto invernadero. Tras el final de la vida útil del producto, éste es desechado. En este punto existen diferentes alternativas para procesar los residuos generados [17]:

-Incineración:

Uno de los métodos que se puede emplear para procesar los polímeros es la utilización de un proceso de incineración. En este proceso se aprovecha el poder calorífico de los polímeros para poder generar energía durante el proceso. En este caso se generan grandes cantidades de gases de efecto invernadero que repercuten negativamente en el medio ambiente.

-Reciclado:

Para evitar generar estos gases de efecto invernadero, se puede reutilizar esa materia prima para fabricar nuevos productos. En este caso se requiere de un complejo proceso de separación mediante el cual los residuos son capaces de ser reprocesados.

-Biodegradación:

Una de las ventajas que ofrecen algunos polímeros de nueva generación es su capacidad de desintegrarse en diferentes condiciones. En este caso, mediante la acción bacteriana y de algunos hongos se logra descomponer el material generando productos que no son nocivos para el medio ambiente.

-Vertedero:

Uno de los medios de procesar los residuos de forma tradicional es su acumulación en vertederos. En el caso de los polímeros, tienden a acumular una gran cantidad de volumen, lo cual implica que se requiere de grandes cantidades de espacio en el vertedero. Una vez se acumulan en el vertedero estos residuos ya no pueden ser reaprovechados mediante otras vías y permanecerán allí hasta lograr su descomposición tras un largo periodo de tiempo.

-Residuos no procesados:

Debido a que los usuarios no siempre depositan los residuos en papeleras o contenedores para poder ser correctamente procesados, éstos terminan en la naturaleza. En el caso de que los residuos terminen en el medio marino pueden generar graves problemas medioambientales debido a que dan lugar a problemas en las especies marinas. Algunos de los problemas están relacionados con la generación de microplásticos que pasan a formar parte de la cadena alimentaria de las especies marinas.

Con todo esto, si esta tendencia de consumo de polímeros sigue su curso actual, en 2050 habrá 12000 millones de toneladas de residuos poliméricos en vertederos y medio ambiente [18]. Parte de la problemática también está relacionada con el uso y la aplicación que se les da a los polímeros. En la actualidad, el 40 % de los productos fabricados con estos materiales tiene un solo uso. Algunos ejemplos son las bolsas de plástico y envases para la conservación de alimentos. En muchas ocasiones tienen una vida útil muy breve, pero persisten en el medio ambiente durante largos periodos de tiempo. Debido a la acción humana, muchos de estos envoltorios terminan en el medio marino. Las estimaciones proponen que actualmente entre 4 y 12 millones de toneladas de estos residuos se encuentran en los océanos. En definitiva, los plásticos no biodegradables permanecen en la naturaleza cientos de años, descomponiéndose en fragmentos más pequeños por la acción de diferentes agentes como pueden ser la radiación ultravioleta, fuerzas físicas e hidrólisis dando lugar a lo que se conoce como microplásticos. Estos microplásticos se están introduciendo en la cadena alimentaria del ser humano ya que durante su fragmentación pasan a formar parte de la dieta de diferentes especies marinas [19].

I.2.1. Reciclado de polímeros.

El continuo y abusivo uso de los materiales plásticos, ha conllevado a un aumento desmesurado de residuos en el medio ambiente, contribuyendo de forma considerable a un incremento de la huella de carbono y a otras consecuencias de impacto medioambiental. Por ello, el reciclaje y reutilización de estos plásticos una vez se termina su vida útil presenta un alto interés. En la actualidad, existen distintas opciones como la reutilización, el reciclaje mecánico y el reciclaje químico que se explican a continuación [20]:

-Reutilización:

En este proceso se vuelven a utilizar los productos sin requerir ningún proceso adicional. La desventaja de esto es que el proceso está limitado por el número de veces que se pueden reutilizar algunos productos. Es el proceso más sencillo y rentable desde una perspectiva económica y medioambiental debido a que no se requiere del aporte de energía para reprocesar el material entre cada uso.

-Reciclaje mecánico:

Este proceso está destinado a polímeros termoplásticos, ya que son aquellos que pueden ser fundidos y reprocesados para la obtención de un producto nuevo. Este proceso arranca con el triturado del producto a reciclar de forma que se obtienen gránulos que pueden introducirse de nuevo en el equipo de procesado. Durante el proceso de reciclado, se requiere de una fase de lavado de la materia prima, ya que en muchos casos proviene de usos alimentarios y, por lo tanto, tienen residuos de su utilización. Algunos de los parámetros más críticos están relacionados con

la separación de los diferentes polímeros evitando la mezcla de diferentes tipos de polímeros en el proceso. Tras el triturado de los residuos, del proceso de limpiado y la separación de los mismos, estos residuos pueden ser reintroducidos en un proceso industrial para la obtención de nuevos productos. Adicionalmente, se tiene que considerar la modificación de las propiedades mecánicas que surgen durante el reprocesado. En cada ciclo térmico se produce una degradación de las cadenas poliméricas que reducen las propiedades del material reciclado.

-Reciclaje químico:

Se trata de un proceso que en la actualidad se encuentra en una fase de investigación y todavía no se está explotando a nivel industrial debido a que se tiene que optimizar el proceso para que su escalado industrial sea rentable económicamente. En este caso, los polímeros se convierten químicamente en monómeros a través de una reacción química. Los monómeros resultantes se pueden utilizar para nuevas polimerizaciones con el fin de reproducir el original o un producto polimérico relacionado. Este proceso tiene un alto interés en el futuro ya que de esta forma se consigue volver a polimerizar el material con las propiedades originales, evitando así la modificación de las características mecánicas y físicas que tienen lugar de forma habitual en los procesos de reciclado mecánico en el cual interviene un proceso térmico que rompe las cadenas poliméricas [21].

En el futuro, las voluminosas corrientes de polímeros usadas pueden convertirse en una importante fuente de materia prima para la manufactura de plásticos y aplicaciones textiles, así como la fuente para la obtención de monómeros con la cual realizar la síntesis de nuevos polímeros. Por lo tanto, el reciclaje eficiente debe brindar nuevas oportunidades para la reintegración de materiales de descarte en el ciclo económico, creando una solución sostenible al inconveniente de los residuos de polímeros, y disminuyendo la dependencia de las empresas que utilizan petróleo para obtener materias primas para materiales y energía [22].

I.3. Clasificación de los polímeros.

Un polímero es un material formado por macromoléculas que se encuentran por la acción de enlaces covalentes. Estas macromoléculas están constituidas por monómeros, que son unidades simples que se van repitiendo para formar cadenas. Para llevar a cabo su obtención, tiene lugar un proceso de polimerización de los monómeros que lo componen. Por lo general, para llevar a cabo el proceso de obtención en la mayoría de los polímeros comercializados a nivel industrial, se utilizan productos procedentes del petróleo aunque en los últimos tiempos se está promoviendo la utilización de polímeros derivados de recursos naturales [23].

El término “polímero” proviene del griego, siendo definido poli- como “muchos” y -meros como “partes”. Así, un polímero se considera una macromolécula formada a partir de la

repetición de las “partes” denominadas monómeros. En la Figura I.3.1. se muestra la transformación química del monómero etileno al polietileno. El polietileno siendo este el polímero con más aplicaciones y, por lo tanto, con mayor utilización a nivel industrial, se obtiene mediante un proceso de polimerización a partir del eteno. El eteno se obtiene a partir de la fracción de naftas del petróleo. Para dar lugar al proceso de polimerización del monómero se requiere de una serie de condiciones especiales, es por ello que, mediante el uso de catalizadores y unas condiciones de presión y temperatura adecuadas es posible iniciar la reacción que permite la obtención del polietileno [24].

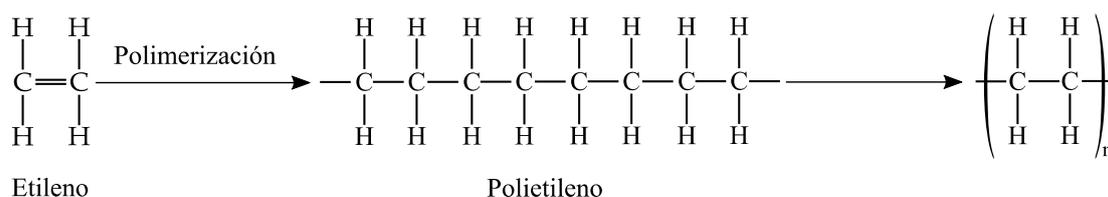


Figura I.3.1. Esquema de la formación del polietileno a partir del monómero de etileno mediante polimerización.

Los polímeros se logran agrupar de diferentes formas en base a diferentes criterios. La clasificación más obvia se basa en el origen del polímero. O sea, se pueden encontrar materiales poliméricos naturales o sintéticos. Otra clasificación se basa en la estructura del polímero, mecanismo de polimerización, técnicas preparativas o comportamiento térmico.

- Origen de las materias primas:

Los polímeros de origen natural son aquellos que se pueden encontrar en diferentes seres vivos como las biomoléculas presentes en animales o plantas. Esta familia de materiales incluye diferentes ácidos nucleicos, los polisacáridos, las proteínas entre otros. Entre sus características más importantes destacan algunas propiedades como la biocompatibilidad, accesibilidad, la capacidad de biodegradación y baja toxicidad. Algunas de la materias primas más habituales para la obtención de estos polímeros son el almidón, la glucosa o la celulosa [25].

Por otra parte, los polímeros de origen sintético se obtienen mediante procesos industriales que requieren un alto aporte de energía y, por lo tanto, tienen una alta huella de carbono. Para su obtención se emplean procesos químicos en laboratorios usando diferentes monómeros y catalizadores. Todos estos materiales provienen de recursos que se encuentran en la naturaleza como sería el petróleo, siendo ésta una materia prima no renovable. Cuando este recurso es correctamente modificado se logra el material deseado. Algunas características generales son tales como la insolubilidad en agua, la solubilidad en solventes polares y baja capacidad de conducción eléctrica. Algunos ejemplos son el poliestireno, la poliamida o el policloruro de vinilo [26, 27].

-Funcionalidad de la molécula:

La funcionalidad de una molécula es la capacidad de interconexión para conseguir la unión con otras moléculas bajo condiciones específicas de polimerización. Dicha molécula puede clasificarse en monofuncional, bifuncional o polifuncional dependiendo de si presenta uno, dos o más sitios libres para la unión de otras moléculas [24]. Según la geometría de la cadena polimérica, los polímeros pueden ser lineales, ramificados o entrecruzados. Las diferentes estructuras de cadenas disponibles se encuentran representadas en la Figura I.3.2. [28].

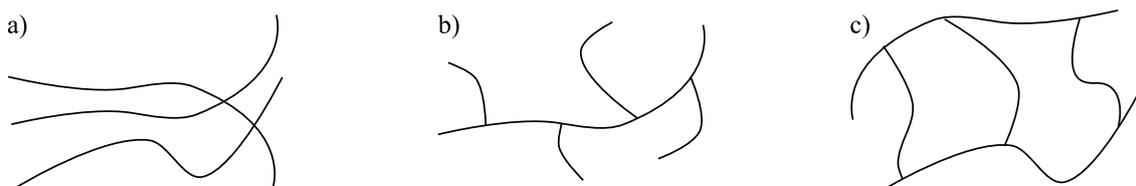


Figura I.3.2. Estructuras de los polímeros en función del tipo de cadenas poliméricas: a) polímeros lineales, b) polímeros ramificados y c) polímeros entrecruzados.

Los polímeros lineales y ramificados se relacionan con los polímeros termoplásticos mientras que los polímeros reticulares se coligan a los polímeros termoestables. El comportamiento ante el efecto de la temperatura depende en gran medida del tipo de uniones entre cadenas poliméricas.

De esta forma los polímeros termoplásticos con el incremento de la temperatura se funden adoptando un estado viscoso que permite darle forma tantas veces como se desee. Este estado se alcanza debido a que las cadenas poliméricas tienen la capacidad de deslizarse con libertad con el aumento de la temperatura y, por lo tanto, adoptar ese estado mencionado. Esta capacidad de deslizamiento se debe a que la interacción que existe entre las diferentes cadenas poliméricas se ve reducida con el incremento de la temperatura. Así pues, en función de las condiciones en las cuales se realiza el proceso de polimerización, se obtiene un polímero termoplástico con cadenas de tipo lineal o ramificadas.

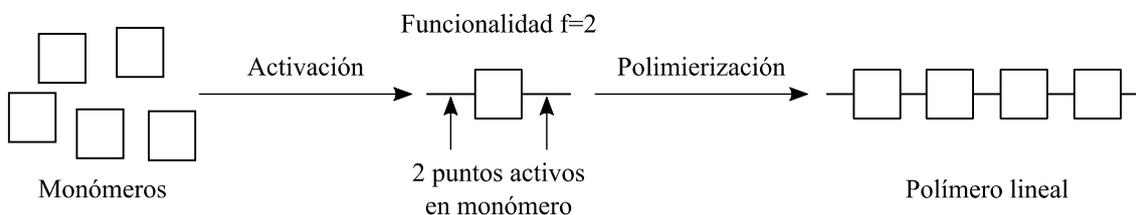


Figura I.3.3. Proceso de polimerización para la obtención de polímeros lineales.

En cambio, para los polímeros entrecruzados y reticulares (Figura I.3.4. y Figura I.3.5. respectivamente), el incremento de la temperatura no permite la fusión del material. La presencia de enlaces entre las diferentes macromoléculas impide adoptar un estado viscoso con el incremento de la temperatura con el que no es posible volver a dar forma al material. Estos materiales pueden

únicamente adoptar la forma previamente a la formación de los enlaces que unen las diferentes macromoléculas. Una vez se han formado estas uniones ya no es posible dar forma al polímero mediante la aplicación de calor. Los polímeros entrecruzados se asocian a los elastómeros que se obtienen en un proceso de vulcanización. En cambio, los polímeros reticulares forman parte de las resinas termoestables que, entre otros usos, se emplean en la fabricación de materiales compuestos a partir de fibras sintéticas como la fibra de carbono o la fibra de vidrio. Para su proceso de obtención se emplea un proceso químico de curado en el cual se consigue crear enlaces entre las diferentes cadenas poliméricas mediante la introducción de un catalizador.

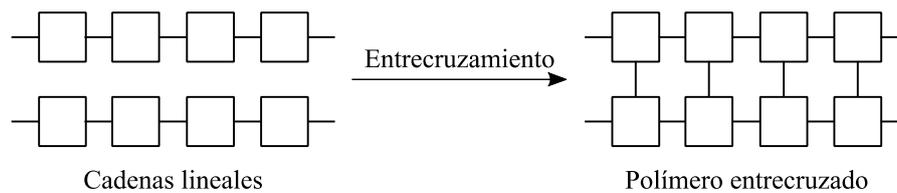


Figura I.3.4. Proceso de entrecruzamiento para la obtención de polímeros entrecruzados.

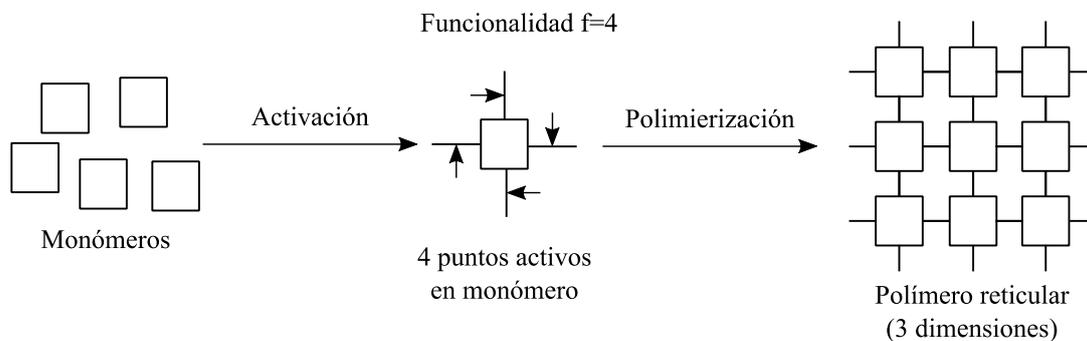


Figura I.3.5. Proceso de polimerización para la obtención de polímeros reticulares.

-Cristalinidad:

Este proceso sucede durante el ciclo de enfriamiento de los polímeros termoplásticos en los cuales se pasa de un estado fundido a un estado sólido. Con la disminución de la temperatura, las moléculas se atraen entre sí y tienden a juntarse con la menor energía posible. Algunos polímeros consiguen que sus cadenas se plieguen y empaqueten de manera ordenada consiguiendo un polímero con una estructura cristalina o, lo que es lo mismo, una estructura tridimensional ordenada. Sin embargo, debido a que las cadenas poliméricas pueden ser muy largas, es muy probable que estas se entrecrucen entre sí sin alcanzar un alto grado de empaquetamiento favoreciendo la baja cristalinidad. Esta cristalinidad, viene definida por la fracción del polímero total en las regiones cristalinas, pudiendo variar desde unos pocos puntos porcentuales hasta alrededor del 90 %, dependiendo de las condiciones de cristalización. Debido a que no es posible alcanzar un estado 100 % cristalino, estos materiales se denominan semicristalinos. Los polímeros con mayor grado de cristalinidad son el polietileno, poliacrilonitrilo, polietileno tereftalato y politetrafluoroetileno [29, 30].

Por otro lado, los polímeros amorfos poseen cadenas incapaces de presentar una disposición ordenada. Estos polímeros se vitrifican, formando un sólido vítreo amorfo en el que se disponen las cadenas moleculares. Los materiales más representativos son el polimetacrilato de metilo y el policarbonato [24]. Entre los polímeros semicristalinos destacan materiales como el polietileno (PE), el polipropileno (PP), las diferentes poliamidas (PA). También destacan algunos poliésteres termoplásticos como el ácido poliláctico (PLA), la policaprolactona (PCL), entre otros. En función de la capacidad de cristalizar que tenga cada uno de los materiales hará que las propiedades finales sean diferentes. Así pues, la modificación del grado de cristalinidad que adoptan los materiales en el proceso de fabricación y su modificación van a tener una clara influencia sobre las propiedades finales de éste [31, 32].

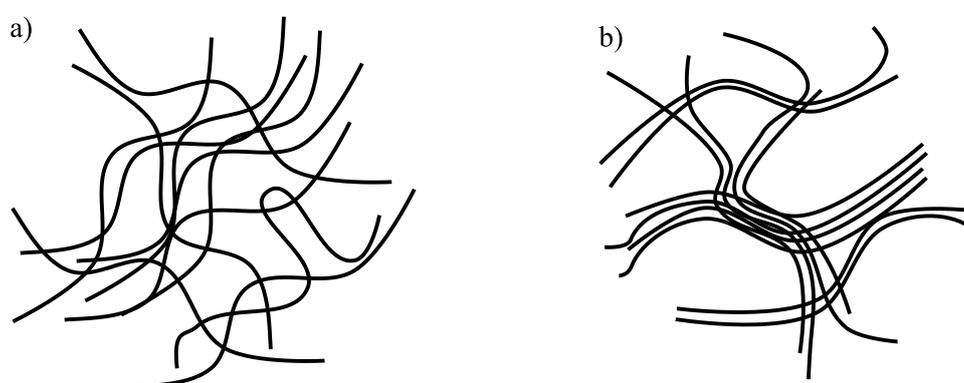


Figura I.3.6. Estructuras de polímeros en función de su cristalinidad: a) polímeros amorfos y b) polímeros semicristalinos.

De forma común, los polímeros se clasifican según su estructura o sus prestaciones, pero debido a la problemática medioambiental que concierne el uso de plásticos comunes, ha crecido el interés de clasificarlos también en función de cómo se comportan al fin de su vida útil. A raíz de ello, surge una nueva clasificación que combina diferentes aspectos como la que se puede observar en la Figura I.3.7. En este caso se combina el origen del material (petroquímico o renovable) y en su comportamiento tras haber completado su vida útil (biodegradable o no biodegradable). En esta clasificación destaca la amplia gama de materiales poliméricos respetuosos con el medio ambiente debido a su capacidad de biodegradación y su origen natural. Se muestra así un esquema clasificatorio basado en dos criterios mencionados.

En la actualidad los polímeros más empleados para la fabricación de componentes son los que pertenecen al grupo cuyo origen es petroquímico y no tienen la capacidad de biodegradarse. Para este grupo de polímeros existe una amplia variedad de polímeros con diferentes tipos de propiedades que van desde los más comunes hasta incluso algunos con aplicaciones técnicas debido a sus altas prestaciones. Entre ellos destacan los polipropilenos y los polietilenos que son ampliamente empleados en la manufactura de productos en diferentes industrias como la industria de los alimentos, industrias del mobiliario o la industria de fabricación

de elementos de automóviles entre otras. Esto se debe a las buenas propiedades que ofrecen como se ha comentado anteriormente y reducido coste que permite una gran cantidad de aplicaciones. Debido a estas ventajas que ofrecen y su amplia extensión en la industria hace que se les suela denominar también como “commodities”.

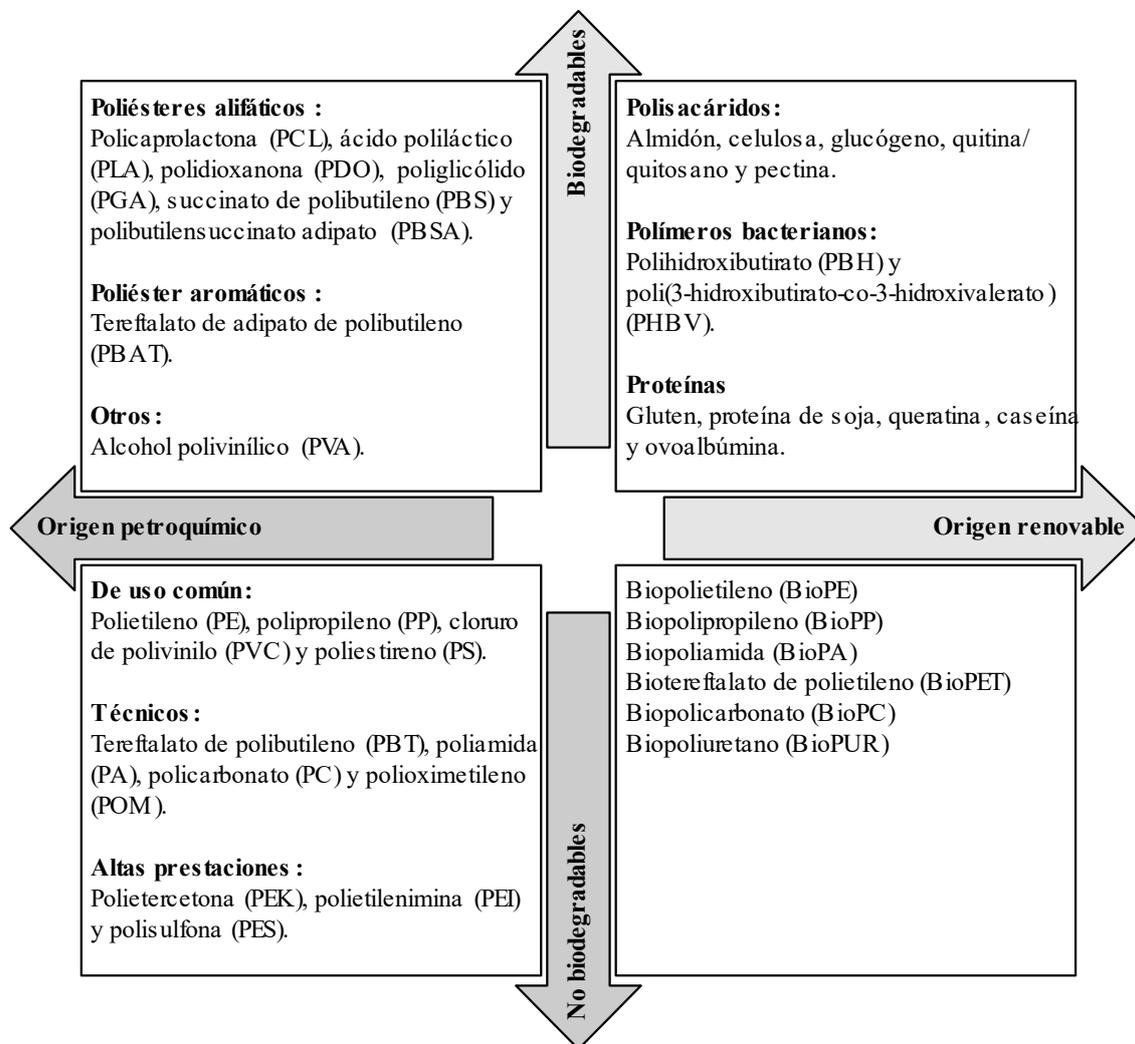


Figura I.3.7. Clasificación de polímeros en función de su origen y su capacidad de biodegradación.

En el grupo de polímeros de origen renovable sin capacidad de biodegradación, el polietileno obtenido a partir de materias primas renovables también conocido como el bioPE es el material más destacado. Este material se obtiene a partir de etanol procedente de la industria del biodiesel y mantiene las mismas propiedades que el PE obtenido a partir del petróleo. También se encuentran en este grupo otras alternativas como las biopoliamidas que se obtienen a partir del aceite de ricino o el biopolicarbonato [23]. Este grupo de polímeros tiene un especial interés ya que se convierten a una alternativa a los materiales obtenidos por el petróleo en un futuro a corto plazo. Esto se debe a que los fabricantes consiguen obtener un material con las mismas propiedades que el original, pero con materias primas sostenibles y renovables.

El interés de los polímeros biodegradables surge debido a su capacidad de descomposición en diferentes condiciones ambientales. Este fenómeno sucede atendiendo a que en sus cadenas poliméricas presentan grupos de fácil reacción y rotura por un agente físico o químico externo. Un ejemplo de mecanismos que permite la desintegración de estos materiales es el proceso de hidrolisis. En el caso del ácido poliláctico, es posible lograr la rotura de las cadenas de forma natural permitiendo que las bacterias puedan metabolizarlas. Además del PLA, es posible encontrar materiales biodegradables en una gran cantidad de poliésteres a base de petróleo, como el poliglicólido (PGA), policaprolactona (PCL), polibutilensuccinato (PBS) y su copolímero el polibutilensuccinato adipato (PBSA), alcohol polivinílico (PVA), entre otros [33, 34]. Algunos de estos tienen un origen biobasado mientras que otros se obtienen a partir de derivados del petróleo.

Muchos de estos materiales ya se comercializan con la intención de sustituir a los polímeros convencionales, aunque su uso no está siendo ampliamente extendido, debido al alto coste que supone el suministro y manipulación de estos polímeros más respetuosos con el medio ambiente. Además, las propiedades que presentan estos nuevos materiales en algunas ocasiones no son aptas para algunas aplicaciones. Es por ello que se están llevando a cabo diferentes trabajos de mejora y aditivación de estos polímeros biodegradables para que en un futuro próximo puedan ser aplicados en un mayor rango de aplicaciones industriales y tengan unas propiedades similares a los que se están empleando en la actualidad. La alternativa con mayor interés a niveles industriales en la actualidad está relacionada con aquellas versiones biobasadas de los polímeros empleados en la actualidad. Estos presentan unas buenas propiedades que les permite su aplicación directa en procesos industriales sin necesitar proceso de aditivación [35].

I.4. “Green composites”.

Cuando dos materiales se combinan para formar un único y nuevo material, se obtienen los denominados como materiales compuestos. Estos materiales se caracterizan por presentar una fase matriz y otra dispersa o refuerzo. Este refuerzo, es el material que soporta la carga, mientras que la matriz consigue formar la unión de refuerzo redistribuyendo la carga a lo largo del compuesto. Ambos materiales presentan propiedades distintas, pero con la combinación de ellos, se puede llegar a conseguir propiedades superiores en comparación a ambos por separado. Estos materiales están reemplazando a los metales destinados a sectores de la ingeniería, como el automóvil, la industria aeroespacial y equipos deportivos permitiendo la reducción de pesos. Otras de las aplicaciones con un menor nivel técnico están destinadas a la obtención de mobiliario [36, 37].

Los materiales compuestos a partir de polímeros de forma habitual han empleado materiales obtenidos a partir de petróleo. Debido a los cambios que han tenido lugar en la sociedad

en los últimos años que han llevado a buscar una reducción de la huella de carbono ha conllevado en la búsqueda alternativas para reemplazar estos compuestos para conseguir minimizar el uso de recursos fósiles.

Además de la matriz polimérica, en los materiales compuestos también tienen gran importancia los refuerzos empleados. Estos pueden ser muy variados en función de su origen. Así pues, se pueden emplear por ejemplo fibra de origen sintético como la fibra de carbono o la fibra de vidrio mediante las cuales es posible alcanzar unas altas prestaciones orientadas a sectores industriales como el aeroespacial. En otros sectores industriales en los cuales no se requiere unas prestaciones tan elevadas, se busca emplear refuerzos con un menor impacto medioambiental con los cuales además se puede alcanzar una reducción de costes debido a que se reduce la cantidad de polímero necesaria. Así pues, la mayoría de estos nuevos materiales están formados por refuerzos naturales y matrices poliméricas biobasadas para dar lugar a lo que se conoce como los “green composites”.

El interés de utilizar este tipo de materiales erradica en diferentes principios. Por ejemplo, uno de ellos es que las investigaciones muestran que la energía usada en la producción de fibras naturales es cerca de la mitad de la energía necesaria para la síntesis de fibras sintéticas. Además, mediante el empleo de los “green composites” se consigue reducir el peso del elemento que se quiere fabricar frente al uso de otros materiales tradicionales y en función la matriz polimérica empleada se puede aportar capacidad biodegradación [38, 39].

I.4.1. Matrices poliméricas usadas en “green composites”.

Entre las diferentes matrices poliméricas disponibles se distinguen dos grandes grupos como son las matrices poliméricas termoplásticas y las termoestables. En función del tipo de matriz polimérica empleada el proceso de fabricación empleado será diferente.

- Matrices termoplásticas:

Las matrices termoplásticas como se ha mencionado anteriormente pueden ser conformadas con el incremento de temperatura. Para la obtención de materiales compuesto con este tipo de matrices es necesario incrementar la temperatura hasta alcanzar un estado fluido en el cual pueden ser mezclados con las cargas naturales que generalmente se emplea en forma de pequeñas partículas. Para llevar a cabo su obtención de forma industrial, se emplea un proceso de extrusión mediante el cual se obtiene una granza que combina ambos materiales en la proporción deseada. Esta granza que se obtiene se puede emplear en procesos posteriores de conformado con los cuales se obtienen los componentes deseados. Algunos de los procesos industriales con los cuales se puede dar forma a estos “green composites” son el proceso de inyección o el proceso de termoconformado con los cuales se les puede dar forma mediante el uso de un molde.

Una de las limitaciones que ofrecen los materiales naturales que se emplean como refuerzo es la baja temperatura a la cual tiene inicio la degradación tal y como se mostrará posteriormente. En este sentido, es necesario emplear matrices poliméricas con bajas temperaturas de trabajo como es el caso del polietileno. Otros materiales de mayor temperatura de fusión pueden dar lugar al inicio de la degradación de los materiales naturales. Algunas de las propiedades más interesantes que aportan los polímeros termoplásticos son algunas de las siguientes [40]:

- Buena tenacidad a diferentes temperaturas.
- Resistencia mecánica adecuada para la mayoría de los productos.
- Buena flexibilidad a diferentes temperaturas.
- Resistencia ante la corrosión.
- Muy buena capacidad aislante.
- Inodoro e insípido.
- Buena resistencia química.
- Baja absorción de humedad.
- Tiempos de ciclo de procesado bajos.
- Capacidad de reparación mediante la aplicación de calor.
- Capacidad de ser reciclado.
- Posibilidad de almacenamiento en diferentes condiciones frente a las termoestables.

- Matrices termoestables:

Las matrices termoestables presentan una estructura química de uniones covalentes formadas debido a la reacción de reticulación o curado. Aunque estas matrices son más frágiles que las termoplásticas, son fáciles de procesar antes del curado por su bajo peso molecular y más tenaces por la formación química reticular. Este tipo de matriz polimérica se suele asociar a la utilización de tejidos obtenidos con fibras naturales, aunque también se pueden emplear partículas. Para la obtención de los materiales compuestos con partículas se requiere de un proceso de mezclado previo al curado de la resina. Una vez se produce el curado de la resina se logra la obtención del material compuesto. En cambio, si se emplean fibras tejidas, se realiza un proceso de laminado en el cual se combinan diferentes capas de fibras y tejido para dar forma al componente deseado con la ayuda de un molde.

Estos materiales cambian su estructura bajo condiciones de calor, luz o químicos, que permite iniciar la formación de enlaces entre las cadenas. Durante el proceso de curación, las cadenas poliméricas reaccionan entre sí formando macromoléculas orientadas en todas las direcciones y con gran cantidad de enlaces covalentes que forman una red reticular. Esta nueva estructura tridimensional, proporciona un material con propiedades mecánicas muy elevadas para

el uso en multitud de aplicaciones como puede ser el sector aeroespacial o el equipamiento deportivo de altas prestaciones en combinación con fibras naturales tejidas. Algunas de las ventajas para aplicaciones son [41]:

- Buen comportamiento a altas temperaturas.
- Alta rigidez.
- Estabilidad dimensional.
- Resistencia a la fluencia.
- Baja densidad.
- Capacidad de aislamiento eléctrico y térmico.

I.4.2. Fibras de refuerzo naturales.

Dentro de la naturaleza se pueden encontrar fibras naturales que presentan propiedades físicas y químicas que los convierten en materiales adecuados para gran cantidad de aplicaciones comunes y de uso común en la sociedad. El uso de estas fibras ha conseguido abastecer las necesidades humanas desde hace mucho tiempo, siendo la materia básica para la construcción de utensilios, tejidos y cobijos. Las denominadas fibras naturales se clasifican en dos grandes familias: fibras que tienen su origen en la madera y las que no. En la Figura I.4.1. se representan de forma esquemática los diferentes tipos de fibras naturales que se pueden encontrar [42].

Con el avance de la investigación en las fibras naturales, estas tienden a sustituir a las fibras sintéticas de uso común. Esto se debe a conseguir una reducción del impacto medioambiental, a la vez que se consigue disminuir los costes de inversión en la obtención del material sin que ello conlleve a una pérdida de propiedades que limiten su capacidad de aplicación [43].

De forma general, las fibras naturales se pueden clasificar en tres grandes grupos. El primero de ellos i más amplio se basa en fibras de origen vegetal, formadas por agrupaciones de células con gran resistencia mecánica a base de lignina y celulosa. Otro gran grupo es el formado por fibras de origen animal, donde se consiguen secreciones de glándulas o folículos que consiguen la formación de estas fibras. El último y menor grupo, se trata de fibras de origen mineral. Fuera de esta clasificación quedan las fibras con un origen sintético conocidas como fibra de vidrio, lanas de vidrio o fibras cerámicas refractarias que tienen una amplia gama de aplicaciones a nivel industrial pero que llevan asociada una elevada huella de carbono [42].

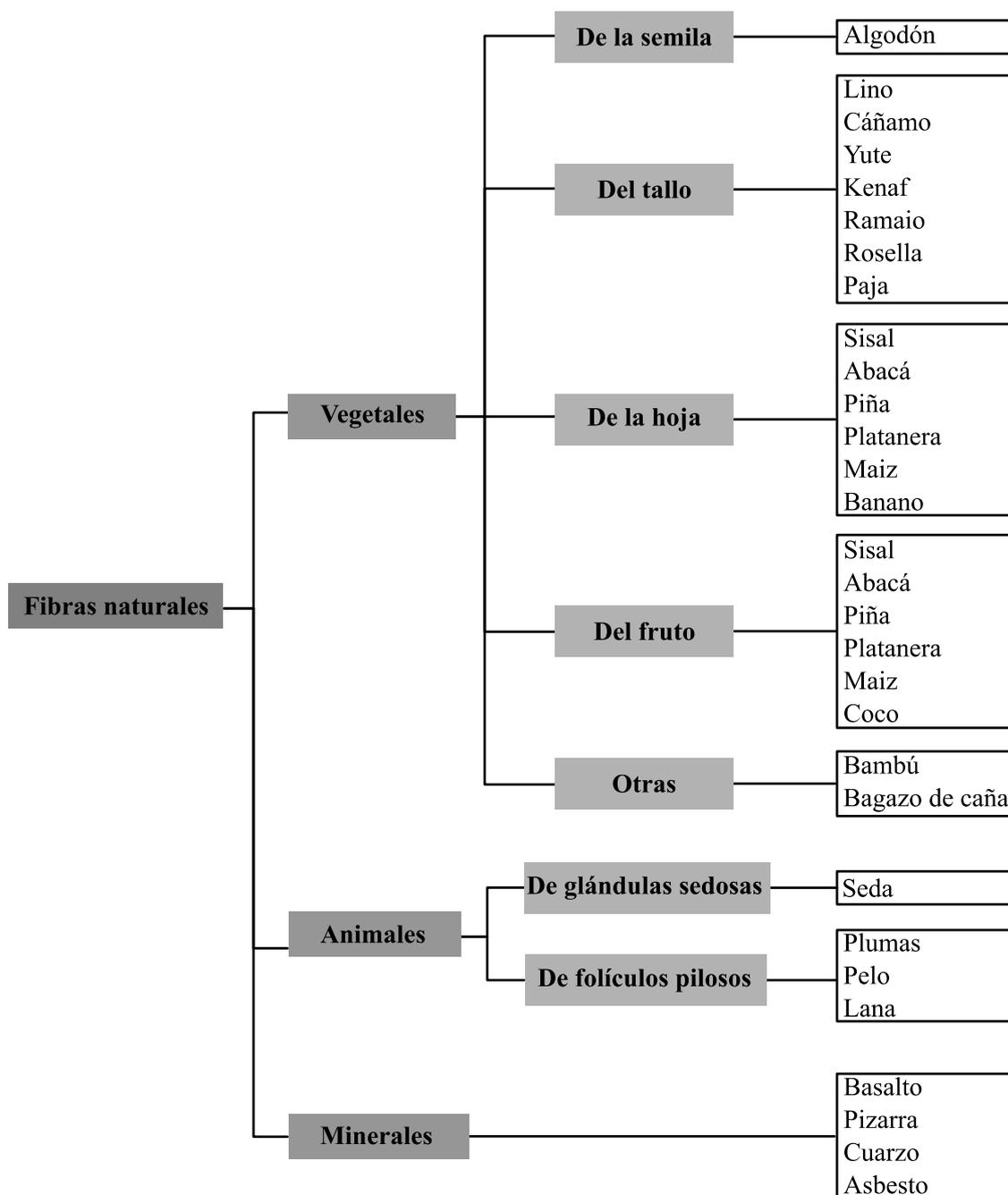


Figura I.4.1. Clasificación de los diferentes tipos de fibra empleados para la obtención de materiales compuestos de matriz polimérica.

Entre las diferentes fibras naturales, las de origen vegetal son aquellas con mayor interés en la actualidad. Así pues, la celulosa es el polímero natural de mayor abundancia. Para su obtención se pueden emplear diferentes fuentes entre las que se encuentran los vegetales y las algas como se observa en la Figura I.4.2. Este polímero se puede encontrar también en microorganismos y en el caparazón o estructura de algunos animales marinos [44].

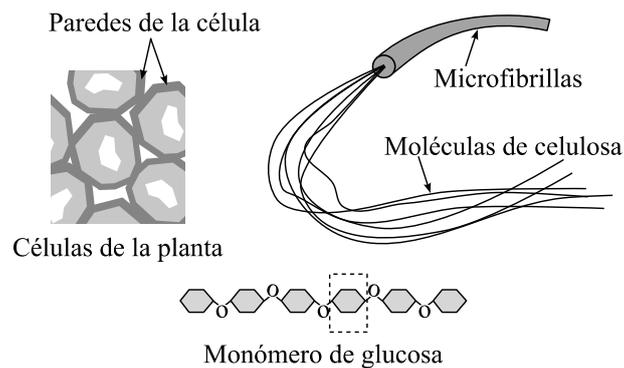


Figura I.4.2. Estructura química de las moléculas de celulosa obtenida a partir de la estructura de las plantas [45].

La celulosa se caracteriza por tener una estructura semicristalina que varía en función del origen del cual se obtiene. También, es posible obtener diferentes morfologías, estructuras supramoleculares o relaciones de aspecto. En función del origen, por lo tanto, las propiedades físicas y mecánicas son diferentes. Debido a la composición química que se observa en la Figura I.4.3., diversos grupos OH se encuentran presentes en cada una de las unidades estructurales. Esto admite su reacción con diferentes sustancias como el alcohol, un éster o un éter. Mediante esta capacidad de reacción, es posible obtener un amplio rango de celulosas modificadas pudiendo ser empleadas tanto por la industria farmacéutica, el sector alimentario o textil. En los últimos años también se han obtenido polímeros procedentes de la celulosa que presentan un alto interés debido a su potencial capacidad de biodegradación [42].

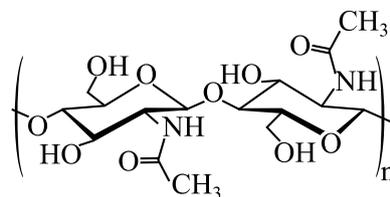


Figura I.4.3. Representación de la estructura química de la celulosa.

El empleo de fibras de origen vegetal se inició hace más de 40.000 años para su utilización en la confección de productos textiles. En estas, la celulosa ronda entre el 30 y 90 % de su composición en peso [46]. Las propiedades de las fibras dependen ampliamente de sus dimensiones. En este sentido es habitual clasificarlas en función de su longitud [47, 48]:

-Partículas o “harinas”:

Tienen una relación entre la longitud y el diámetro cercana a la unidad, permitiendo incrementar las propiedades resistentes a tracción de los materiales compuestos, como el módulo elástico. Algunos ejemplos pueden ser los serrines derivados de la madera, residuos triturados de cáscara de arroz, entre otras. Esta morfología se puede alcanzar en cualquier subproducto agrícola tras someterlo a un proceso de triturado. En función de la técnica empleada se puede obtener un

tamaño de partícula diferente. Con este proceso de molienda, los subproductos pueden ser fácilmente introducidos dentro de una matriz polimérica para su aplicación en diferentes sectores industriales.

-Fibras cortas:

Cuando se consiguen geometrías alargadas con una relación de aspecto superiores a la unidad se les pasa a denominar fibras. También tiene un efecto sobre las propiedades mecánicas destacando principalmente en el incremento del módulo y la mejora de la resistencia del material compuesto. Para incrementar las propiedades, se necesita mejorar la adhesión de las fibras con el polímero mejorando así la transmisión de esfuerzos. Este tipo de fibras surgen del reaprovechamiento de residuos de tallos, semillas u hojas para convertirlos en un subproducto. En función del subproducto empleado, mediante un proceso de triturado, es posible obtener este tipo de fibras.

-Fibras largas:

Este tipo de fibras tiene una relación de aspecto en las cuales la longitud es mucho más grande que el diámetro. Para su obtención generalmente se requiere de subproductos de la industria textil mediante el reaprovechamiento de tejidos, fieltros, entre otros. Consiguen mejorar notablemente las propiedades mecánicas de los materiales compuestos y generalmente se emplean con matrices termoestables para la obtención de materiales compuestos laminados.

Estas fibras de origen natural tienen una composición de celulosa, hemicelulosa y lignina que tiene una clara influencia sobre sus propiedades resistentes. Las fibras naturales están principalmente formadas por una matriz de tipo amorfo a partir de lignina y hemicelulosa con presencia de microfibrillas de celulosa [49]. La celulosa se compone de moléculas de glucosa unidas para formar cadenas largas que hacen que sea considerado como un polímero de origen natural. La resistencia de las microfibrillas de celulosa es muy alta, llegando a alcanzar una resistencia a rotura estimada hasta 7,5 GPa y una rigidez de entorno a los 140 GPa [50]. Respecto a la hemicelulosa, en su composición destacan cadenas de pequeño tamaño y una estructura ramificada a partir de polisacáridos, presentando un carácter hidrofílico. En lo que respecta a la hemicelulosa, es la que otorga la capacidad de biodegradación y tendencia a absorber humedad de las fibras. Respecto a la estabilidad térmica, se caracteriza por tener una temperatura de degradación baja que limita su utilización a altas temperaturas [51]. Por último, la lignina tiene una estructura tridimensional de tipo amorfo que otorga la rigidez estructural a la planta. Respecto al comportamiento ante el incremento de la temperatura, la lignina presenta un comportamiento similar al de un termoplástico mostrando una temperatura de reblandecimiento a 90 °C mientras que a 170 °C empieza a adoptar un estado fluido [52].

El porcentaje de estos elementos mencionados varía en función del origen de la fibra, pero de forma general tienen un contenido comprendido entre el 60 % y el 80 % de celulosa y hemicelulosa, lo cual se trata de un porcentaje muy relevante en su composición. En menor medida y en un rango que oscila entre el 5 % y el 20 % de lignina y aproximadamente entre 5 y un 10 % de humedad. Mediante la combinación de los diferentes elementos que conforman la estructura da lugar a sus propiedades finales, que suelen destacar por una buena resistencia a tracción, buenas capacidades para el aislamiento (térmico, acústico y eléctrico) así como la capacidad de biodegradación, su buena estabilidad dimensional y una buena reactividad [42, 53].

Las explotaciones agrícolas y la industria alimentaria generan grandes cantidades de residuos que pueden ser reaprovechados para la manufactura de materiales compuestos. Generalmente, este tipo de residuos son aprovechados para su incineración y posterior obtención de energía térmica o simplemente se biodegradan en el medio. De esta forma no se les aporta una revalorización como la que puede lograrse cuando se emplean para la fabricación de materiales compuestos. Un ejemplo claro de cómo un residuo puede convertirse en un subproducto puede ser mediante su reutilización. Un caso práctico es el reaprovechamiento de la cáscara de avellana, la cual se trata de un residuo sin ninguna aplicación y que, por lo tanto, tiene un coste muy bajo. Su suministro puede ser en forma de harina y puede emplearse directamente para su introducción dentro de una matriz polimérica dando lugar a biocompuestos con un aspecto similar al que tiene la madera. De esta forma se puede evitar la tala de árboles para la fabricación de componentes con apariencia de madera protegiendo así los recursos forestales [54].

Las problemáticas asociadas con el empleo de fibras naturales para la obtención de materiales compuestos están relacionadas principalmente con la adhesión interfacial entre la fibra y el polímero. Otro de los limitantes, está asociado a la absorción de humedad por parte de los materiales con hemicelulosa. Adicionalmente y debido a que los componentes presentes en las fibras tienden a empezar a degradar a bajas temperaturas, para su procesado no es recomendable sobrepasar los 200 °C.

Algunos de estos problemas se pueden solventar mediante la mejora de la adhesión de la fibra con el polímero. La transmisión de esfuerzos ante una fuerza externa, es a través de la matriz y la fibra. Es por ello que una buena interfase entre ambos materiales involucrados es fundamental. En el caso de obtener una unión débil, el comportamiento mecánico resultante será deficiente. Para mejorar dicho comportamiento, la adición de agentes que mejoran el acoplamiento también conocido como compatibilizantes, es de vital importancia para la mejora de su desempeño. La dificultad de lograr una buena interfase está vinculada a que las fibras naturales se caracterizan por un comportamiento hidrofílico y altamente polar, debido a la presencia de grupos hidroxilo en la superficie que tienden a reaccionar con el agua. Por otra parte,

las matrices termoplásticas son apolares y de naturaleza hidrofóbicas. Es por ello que resulta muy importante realizar un correcto tratamiento de las fibras antes de la obtención del material compuesto, permitiendo conseguir un material con buena interacción entre la fibra y la matriz [55, 56].

Una de las rutas seguidas para llevar a cabo este proceso, es el uso de estrategias de compatibilización que mejoran la interacción o adhesión en la entrecara entre la fibra y la matriz. Existen diferentes trabajos en los cuales se analizan diferentes tratamientos químicos con los cuales modificar la fibra y por lo tanto permitir que esta se adhiera correctamente al polímero. Algunos métodos modifican directamente la superficie de la propia fibra desde el punto de vista físico o químico. Algunos ejemplos de ellos son el desengrasado, mercerización, cianoacetilación, tratamientos con peróxidos, tratamientos con sosa, acrilación, acetilación, plasma, entre otros. La utilización de copolímeros capaces de reaccionar con las fibras y el polímero de forma simultánea permiten mejorar la interacción entre ambos y, por ende, mejorar las propiedades finales. Para llevar a cabo este proceso se suelen emplear copolímeros basados en el anhídrido maleico, silanos, isocianatos entre otros [57, 58].

Sin embargo, las principales desventajas de las fibras naturales están relacionadas con la elevada absorción de humedad. Por lo tanto, se consideran tratamientos químicos para variar las propiedades superficiales de la fibra, resultando en una mejor adhesión fibra-matriz. Estos tratamientos químicos incluyen desparafinado, tratamiento con álcali, tratamiento con peróxido, acetilación, acrilación, benzoilación, tratamiento con varios acoplamiento agentes, y otros. En términos generales, se busca eliminar la cantidad de grupos hidroxilos libres en la superficie del subproducto de tipo lignocelulósico, evitando así su capacidad para reaccionar con el agua [59].

El principal impulso en la búsqueda de fibras naturales en lugar de las sintéticas es el beneficio medioambiental que propone. Los materiales combinados y naturales brindan el potencial para crear grandes volúmenes, componentes estructurales con capacidad de biodegradación usando solo recursos provenientes de recursos renovables. Lo que resulta en cantidades reducidas de energía incorporada. Usar materiales como compuestos naturales que reducen el volumen de residuos y aumento de la eficiencia energética, daría una solución a las necesidades inmediatas de infraestructura mientras se promueve el concepto de sostenibilidad [60].

I.4.2.1. Fibras vegetales.

Materiales como el hormigón, el acero y la madera son los componentes más importantes en diversos tipos de objetos o construcciones creadas por el ser humano. Sin embargo, los costes de construcción, en gran parte son debido a los materiales. En años recientes, la utilización de materiales poliméricos reforzados con fibras ha ganado especial atención debido a que han

resultado atractivas alternativas a los materiales actuales. Algunas de las ventajas que ofrecen son una mayor resistencia y rigidez, además de mayor capacidad de absorción de energía de impacto. Las fibras naturales resultan especialmente interesantes ya que son fáciles de manejar durante el procesado y además tienen buenas propiedades de aislamiento acústico [61].

Los expertos en acústica y ciencia de los materiales han introducido nuevos materiales compuestos que favorecen la reducción de la contaminación acústica. Muchos de los reforzados son a partir de fibras vegetales como el algodón, el lino, las fibras de caña y de madera, siendo estas totalmente biodegradables. Este tipo de fibras vegetales usadas en aislamiento acústico, se suelen fabricar por el método de moldeo por compresión o en forma de tela no tejida que proporciona una protección con la propiedad anticorrosiva y resistente a la humedad. Se consiguen nuevas aplicaciones más baratas, reciclables y de elevada resistencia. Además, se trata de materiales disponibles mundialmente usadas junto a resinas termoestables y termoplásticas [62].

Los compuestos de fibras naturales junto a termoplásticos como el PLA han sido de gran atención no solo por el reemplazo de recursos fósiles sino por el efecto positivo beneficiosos desde el punto de vista medioambiental. Con la adhesión de estos refuerzos naturales se consigue una mejora de la dureza y la fragilidad, sensibilidad térmica y procesos de descomposición del PLA. El proceso de fabricación de estos materiales compuestos puede variar en función del formato en el cual se encuentren las fibras. En el caso de tener las fibras en forma de tejido, estas se pueden emplear mediante un proceso de termoconformado en la cual se intercalan capas de termoplástico con las fibras para formar estructuras en forma de lámina. En cambio, si estas se emplean como fibras cortas pueden ser directamente mezcladas con el termoplástico en un proceso de extrusión para obtener pellets y posteriormente ser utilizadas en otras técnicas para dar forma a la materia prima [63, 64].

Las fibras naturales están compuestas especialmente por celulosa, hemicelulosa, lignina y pectina. Esto se debe a que se obtienen directamente de subproductos de plantas orientadas a diferentes sectores industriales como son la alimentación o la industria textil. En comparación con las fibras inorgánicas convencionales como las fibras de vidrio y las fibras de carbono, las fibras naturales proporcionan muchas ventajas:

- Abundancia y bajo coste.
- Biodegradabilidad.
- Flexibilidad durante el procesado y menos desgaste de la maquinaria.
- Riesgos mínimos para la salud.
- Baja densidad.
- Aspecto de fibra deseable.

- Módulos de tracción y flexión elevados.

El ser renovables y sus características biodegradables de las fibras naturales facilitan su descomposición final por compostaje o incineración, lo cual no es posible con la mayoría de las fibras de orígenes industriales.

Los materiales compuestos reforzados con fibras naturales presentan ciertas ventajas frente a los polímeros sin reforzar. Esto es debido a la rigidez de las fibras en comparación con la matriz de PLA. Sin embargo, la tracción y resistencia al impacto del material compuesto están muy influenciadas por el tipo de fibra y el método de procesamiento. Las fibras naturales como el cáñamo, el sisal, el lino, el kenaf y el yute están cubiertas con materiales cerosos, lo que impide que los grupos hidroxilo reaccionen con matrices poliméricas. Esto puede conducir a la formación de ineficaces adhesiones entre las fibras y las matrices, con la consiguiente problemática basada en la desunión y los vacíos en los compuestos resultantes. Los tratamientos químicos proporcionan un medio importante y eficaz para eliminar componentes no celulósicos en las fibras de celulosa y agregar grupos funcionales para permitir una mejor unión en compuestos poliméricos. En diversos estudios, las fibras de cáñamo industrial fueron sometidas a diferentes tratamientos químicos como anhídrido acético en un intento de conseguir compuestos de PLA rígidos y de elevada resistencia. El uso industrial de compuestos biobasados está dirigido hacia sectores industriales como el de la automoción, la construcción, el mueble y el embalaje industrial [65].

Algunos contratiempos a tener en cuenta están relacionados con la naturaleza de las fibras que da lugar a que tiendan a absorber humedad. Como resultado, ésta se hincha y dan lugar a la presencia de espacios libres en la entre cara, mientras que las propiedades mecánicas se reducen, junto a la estabilidad dimensional que se obtiene en los materiales compuestos. Por último, otro de los parámetros a tener en cuenta es la baja resistencia microbiana y la tendencia a generar podredumbre que pueden desencadenar en problemas en fases de transporte o almacenamiento de las fibras si no se encuentran en las condiciones adecuadas.

I.4.2.2. Fibras animales.

Mediante los folículos pilosos o de las glándulas de animales domésticos, se consiguen extraer fibras del medio natural y, una vez, procesadas sirven de uso para la elaboración de productos de aplicación textil. Ya nuestros ancestros usaban estas fibras para protegerse de las inclemencias del tiempo, como la lana y la seda. Y hoy en día, sirven de refuerzo en materiales poliméricos. Estas fibras están formadas por proteínas, pudiendo dividirse en tres grandes grupos.

-Fibras de seda:

La mayor estabilidad ambiental de las fibras de seda en comparación con las proteínas

globulares se debe a los amplios enlaces de hidrógeno, la naturaleza hidrófoba de gran parte de la proteína y la cristalinidad significativa. Esta seda se obtiene directamente de los capullos de los gusanos, los cuales están formados por una fibra continua de entre 1000 a 1500 metros y aglutinado con sericina [66].

- Fibras de pluma:

Tal y como ocurre con los polímeros, gran cantidad de plumas de aves se desechan en vertederos. Estas plumas presentan baja densidad y una disposición estructural única y de bajo costo. Además, se trata de un desecho biodegradable y renovable, sirviendo de aplicación en muchos ámbitos. Debido a estas características, se usan plumas de ave como refuerzo en materiales compuestos y, además, para la formación de papel artístico [67].

- Fibras de lana:

Por lo general, la lana se obtiene de ovejas, aunque también se relaciona con el camello, la alpaca o la llama. Estas fibras están formadas por la proteína queratina, caracterizada por su finura y elasticidad. Estas fibras se pueden alargar hasta un 50 % de su longitud sin llegar a la rotura. Las fibras están protegidas por escamas que, dependiendo de su tamaño, proporciona elasticidad y resistencia en mayor o menor tamaño. En la industria, la lana se comercializa para la producción de nuevos materiales compuestos sustituyendo a los materiales usuales [68].

I.4.2.3. Fibras minerales.

Las fibras de origen mineral son materiales aislantes inorgánicos destinados a multitud de aplicaciones industriales debido a sus buenas propiedades térmicas y mecánicas. Un proceso de tejido de alta calidad es esencial para obtener unas propiedades óptimas, determinado por fibras largas y finas. Las propiedades de las fibras minerales dependen de parámetros y diseño de fabricación de las máquinas al hilar y de las propiedades del material. Las propiedades de las fibras se determinan en pruebas normalizadas realizadas en los laboratorios de las plantas de producción como pueden ser el diámetro de la fibra, la resistencia a la tracción y/o compresión [69].

- Asbesto:

Las fibras que se obtienen de este material son bastante finas, flexibles y se pueden hilar para formar tejidos resistentes al fuego y difíciles de rasgar. Presentan una elevada capacidad de aislamiento y resistencia al calor, agua salada y productos químicos corrosivos que pueden ser empleado en múltiples aplicaciones. La mezcla de estas fibras con matrices, consigue la formación de materiales con mayores propiedades a la de sus elementos por separado, flexibles e ignífugos. Estos materiales no se pueden disolver ni evaporar, lo que hace que las fibras sean más

ligeras y fáciles de mezclar.

Esta fibra mineral se usa en variedad de materiales de construcción de edificios para aislante de alta resistencia eléctrica y como ignífugo. Debido a la fuerza de sus fibras y propiedades resistentes al calor, este se usa en una amplia gama de productos de manufactura como tejas, baldosas y en productos de automoción como frenos y elementos de transmisión de automóviles.

Aun así, este material está siendo considerado en desuso debido a los riesgos para la salud que genera este material. El problema surge cuando las pequeñas y afiladas fibras se transportan por el aire y se llegan a inhalar. Estas penetran en los tejidos e imposibilita a los pulmones conseguir expulsarlas [70].

- Basalto:

Este material engloba rocas volcánicas de color grisáceo tras la solidificación de la lava. La fibra de basalto es un material hecho de fibras extremadamente finas del propio basalto, compuestas de los minerales plagioclasa, piroxeno y olivino. Estas fibras no tienen reacciones tóxicas con el aire o el agua, ni tampoco en reacciones químicas, evitando cualquier daño para la salud o el medio ambiente. En cuanto a sus propiedades, debido a su estabilidad térmica y alta dureza las hace óptimas para gran diversidad de aplicaciones en la construcción. Esta fibra supone un importante reemplazo al asbesto, condicionado por ser una gran amenaza para la salud [71].

- Pizarra:

La pizarra es una de las piedras más usadas en la construcción. Tanto los procesos de extracción y corte de la roca, así como los relacionados en su aplicación, producen gran cantidad de residuo en forma de polvo. Siendo conscientes del alto impacto que genera la pizarra debido a sus desechos, se reaprovecha esta merma en forma de fibra para su uso como relleno de materiales compuestos [72].

- Cuarzo:

Las fibras de cuarzo presentan mayor densidad, resistencia y rigidez que la fibra de vidrio, junto a un mayor alargamiento hasta la rotura. Esto, consigue un aumento de la durabilidad del material. Por otro lado, también tienen un coeficiente de expansión térmica próximo a 0, pudiendo mantener sus propiedades a pesar de estar expuestas de forma continuada a temperaturas elevadas. Además, poseen propiedades electromagnéticas. Debido a una estructura molecular cristalina que se consigue gracias al enfriamiento lento de las fibras de sílice. En comparación con las fibras de vidrio, esas son mucho más resistentes y ligeras. Se pueden usar como fibras largas o cortadas en segmentos más cortos [73].

I.4.3. Fenómenos de entre cara fibra-matriz.

Aunque las fibras naturales pueden ofrecer a los materiales compuestos muchas ventajas, las fibras generalmente polares tienen inherentemente baja compatibilidad con matrices poliméricas no polares como por ejemplo el PP y PE. Esta incompatibilidad puede causar problemas en el compuesto durante el procesamiento y sobre todo en las propiedades del material. Durante el procesado, se pueden llegar a formar puentes de hidrógeno entre las fibras hidrófilas, que tienden a aglomerarse en paquetes distribuyéndose de manera desigual a lo largo de la matriz no polar durante el procesado.

Fruto de esta falta de interacción, existe una humectación insuficiente de las fibras por las matrices poliméricas no polares, resultando en una adhesión interfacial débil. Como tal, esto se traduce en una reducción en la eficiencia de transferencia de la matriz a las fibras de refuerzo. En cuanto a sus propiedades térmicas, estas tienen una estabilidad limitada, dando lugar a una degradación térmica que puede suceder a elevadas temperaturas.

Con el propósito de aumentar el grado de interacción entre las fibras y el polímero se pretende alterar la superficie de las fibras y, conseguir así, aumentar la capacidad de adherencia. Los métodos empleados son diversos y se pueden clasificar de tipo físico, químico o biológico [74].

- Tratamientos físicos:

En este grupo de tratamientos, se encuentra el estiramiento, calandrado, tratamiento térmico o la producción de hilos híbridos. Mediante estos, se consigue alterar las propiedades de partida de las superficies de las fibras, consiguiendo alterar el material mecánicamente e incrementar la homogeneización de los materiales que conforman el material compuesto.

Un tratamiento a destacar en los que se basan en principios físicos es la utilización del plasma. Este se basa en la aplicación de un gas ionizado mediante el cual se altera el plano superficial de las fibras naturales. Dichos gases realizan un barrido y limpieza de la superficie de las fibras de refuerzo naturales para conseguir su activación de las mismas permitiendo que sean capaces de interaccionar con el polímero. Este tratamiento se puede subdividir en tres tipos, siendo el plasma con descarga de corona, el plasma a baja presión y el plasma a presión atmosférica [75].

- Tratamientos químicos:

Uno de los motivos por el que dos o más materiales sea incompatibles, se encuentra relacionado con el grado hidrofílico e hidrofóbico de cada uno de los materiales involucrados en el material compuesto. Debido a la elevada capacidad de absorción de agua de las fibras naturales, éstas resultan incompatibles con materiales poliméricos hidrofóbicos. Para lidiar con esto, es

posible la adhesión de un nuevo material con propiedades intermedias y con la capacidad de favorecer la compatibilidad entre la matriz y las fibras consiguiendo una mayor homogeneidad entre la matriz y las fibras. En este caso, los tratamientos químicos se basan en la utilización de agentes para mejorar la interacción entre fibra y matriz. Para su uso, previamente se deben considerar las reacciones químicas posibles y existentes entre los materiales y su capacidad de humectación y de energía superficial. Estas alteraciones químicas de los materiales se pueden englobar en tres grupos principales [74]:

- Tratamiento alcalino o mercerización:

Mediante este tratamiento se consigue una ruptura en los enlaces de hidrógeno presentes en las fibras vegetales. Con ello, se consigue eliminar un porcentaje de lignina presente en la superficie. Con el tratamiento, se mejora la interacción entre la fase matriz y las fibras naturales de refuerzo con una estructura más homogénea y estable.

- Acetilación:

Mediante una reacción química, las moléculas de bajo peso se añaden a otras, siendo el anhídrido acético el sustituto ante los grupos hidroxilo por grupos acetilo, bloqueando los grupos OH. Esta reacción consigue modificar la superficie de la fibra natural, pasando de un estado hidrofílico a hidrofóbico, de tal forma que el material pierde la capacidad de absorción de agua y, por tanto, adquiere un comportamiento similar al del polímero, y por lo tanto, permite una mejor interacción [76].

- Utilización de agentes de acoplamiento:

El proceso a llevar a cabo durante la aplicación del tratamiento depende ampliamente del tipo de agente de acoplamiento empleado. Así pues, se pueden destacar dos tipos de agentes principalmente. Por un lado, el uso de silanos y por otro el uso de copolímeros.

En primer lugar, el uso de silanos se lleva a cabo en un medio de disolución acuosa e hidroalcohólica. En este medio, se recurre al uso de silanos, siendo su formación de $R-SiX_3$. Este, tiene dos extremos funcionales distintos. Uno de ellos, interacciona con la matriz, denominado como grupo R. El otro, reacciona con los grupos activos de las fibras debido a un proceso de hidrólisis. Este segundo grupo, es nombrado como grupo silico-funcional. Debido al medio acuoso y, tras la hidrólisis padecida, suceden las reacciones químicas consiguiendo que los silanos obtenidos puedan adherirse al plano superficial de la fibra. Y, tras el mezclado de los materiales pertenecientes al material compuesto, se consigue asegurar la mezcla entre la matriz y las fibras de trabajo.

Por otro lado, el uso de copolímeros también tiene un especial interés debido a la facilidad

de su aplicación. En este sentido los copolímeros que injertan anhídrido maleico a las cadenas del polímero empleado tienen un especial interés. En cuanto al anhídrido maleico tiene la capacidad de interactuar con los grupos OH presentes en la superficie de la fibra. Por otro lado, el otro extremo del copolímero interactúa con las cadenas poliméricas.

- Tratamientos biológicos:

Otro proceso de modificación se basa en la eliminación de hemicelulosa y pectina, consiguiendo un consumo menor de energía y potencialmente reciclable tras su uso. En este tratamiento biológico se pueden usar enzimas, las cuales consiguen la formación de radicales en el plano superficial de la estructura química de la lignina. El proceso químico oxidativo se consigue mediante la exclusión de un átomo de hidrógeno propio de la lignina. Por ello, se consigue una mejora en la capacidad de adhesión de las fibras.

El uso de estas enzimas consigue mejorar la cristalinidad de las fibras, formando un material más uniforme y homogéneo. Además, sus propiedades mecánicas y térmicas se ven mejoradas por un mayor esparcimiento entre las fibra de la matriz [77].

I.4.4. Materiales compuestos de matriz polimérica con refuerzos de tipo lignocelulósicos, “Wood Plastic Composites”.

Los “Wood Plastic Composites” (WPC) son materiales pertenecientes a la familia de los biocompuestos, formados por una matriz polimérica termoplástica, la cual puede ser virgen, reciclada o bio-basada. Dentro de este grupo, se encuentran polímeros como el biopolietileno o el biopolipropileno. A estos materiales, se les suma un relleno de cargas de material de origen natural. Estos rellenos pueden ser de madera, polvo o residuos depositados en la naturaleza con características de la madera y aditivos aportando al compuesto mayor estabilidad y durabilidad. Se puede llegar a incorporar hasta un 60-70 % en peso y pueden actuar como relleno o como agente de refuerzo matriz, pero en la mayoría de los casos no se suele sobrepasar el 20 % en peso. La combinación de estos materiales no solo consigue obtener nuevos materiales con propiedades mejoradas en comparación a los originales, sino que, además, se consigue reducir los desechos medioambientales favoreciendo el reciclaje y, por tanto, la disminución de la gran problemática que concierna al mundo del plástico por el alto porcentaje de uso de plástico no degradable y contaminante. Con todo esto, se consigue ampliar el rango de aplicaciones de uso de estos nuevos materiales.

La producción de WPC ha ido aumentando en los últimos años como consecuencia de su elevado potencial en diversas aplicaciones industriales. Hace ya unos 100 años que empezó a resonar este concepto, pero el mayor auge productivo y demanda en varios sectores industriales de estos materiales se ha acentuado en los últimos años. La mayoría de los compuestos de WPC se fabrican y se consumen en Alemania. Por ello, este país domina el mercado de los WPC,

seguido de Bélgica [78].

Según la estadística presentada en la Figura I.4.4., el sector que abarca más el uso de estos materiales dentro de Europa, y con un valor de aproximadamente un 60 %, es el destinado a la construcción. Seguidamente, con un porcentaje de alrededor del 40 % se engloba la fabricación de piezas destinadas al sector automovilístico, donde gran parte se destina a la fabricación de piezas destinadas a confeccionar el interior de vehículos. Según OICA, a principios del año 2021, se produjeron en Europa alrededor de 11,87 millones de vehículos, en los cuales una gran cantidad de componentes están fabricados con materiales compuestos y en algunos casos estos componentes están fabricados con WPC.

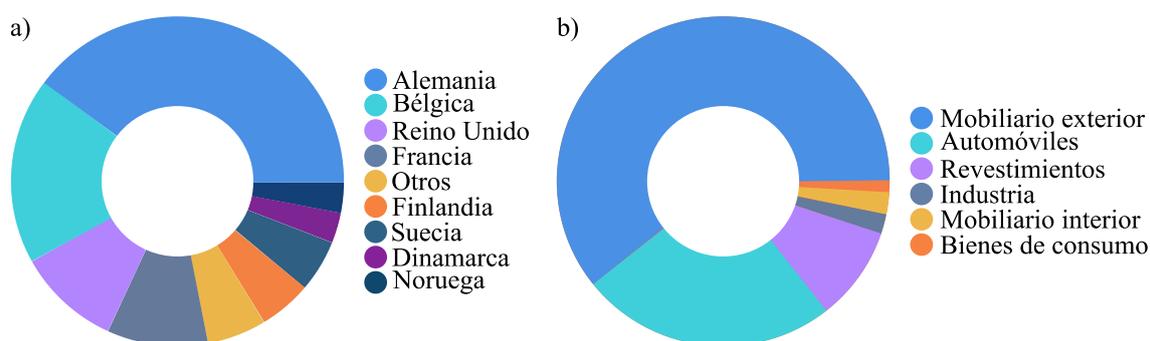


Figura I.4.4. Estadísticas de uso de WPC en Europa en el año 2021 por: a) países y b) sectores industriales [78].

Los WPC presentan ventajas en su empleo, debido a que son materiales muy versátiles pudiendo ser formulados a medida en función de la aplicación de destino destacando aquellas propiedades a resaltar. Además, el uso de estos reduce los costes de material debido a que, con el uso de subproductos, el volumen del polímero matriz disminuye y, por lo tanto, también disminuye el peso de la pieza, favoreciendo a una mayor ligereza. En cuanto a sus propiedades, estos materiales tienen buena resistencia a la humedad cuando se lleva a cabo un correcto proceso de compatibilización. Además, los esfuerzos mecánicos que resisten permiten su aplicabilidad en diferentes sectores. Por ello, es posible incluso emplear estos materiales en la fabricación de mobiliario de exterior sin necesidad del uso de pinturas o barnices para su mantenimiento [79].

Finalmente, desde el punto de vista ecológico, el uso de estos materiales implica una reducción del impacto medioambiental en menor huella de carbono. Como se ha mencionado, se reduce la cantidad de polímero empleado que se substituye por un subproducto de diferentes sectores como el sector agrícola o el sector de la alimentación [80].

I.5. Biopolietileno de alta densidad (BioHDPE).

Dentro del grupo de las poliolefinas, se encuentra el polietileno siendo este uno de los termoplásticos más comerciales a nivel industrial debido a la alta versatilidad que ofrece. Debido a su gran interés y debido a las nuevas tendencias seguidas por la sociedad que busca materiales

más sostenibles, el desarrollo de un polietileno biobasado ha tomado un gran interés. En el caso de los polímeros biobasados que replican otros polímeros obtenidos a partir del petróleo, consiguen mimetizar las mismas propiedades del polímero original, pero sin la necesidad de emplear petróleo. Para ello se emplean materias primas naturales que son renovables y que a lo largo de su producción no producen gases de efecto invernadero [81].

Esta matriz polimérica se puede procesar mediante diferentes técnicas. Algunos ejemplos son el moldeo por inyección, soplado, extrusión y termoformado siendo estas las principales técnicas de procesamiento empleadas para procesar los termoplásticos. Debido a sus buenas propiedades mecánicas, químicas y su bajo costo, se convierten en uno de los biopolímeros más populares y demandados en gran cantidad de aplicaciones. La estructura química del polietileno y por ende, del biopolietileno, se encuentra representada en la Figura I.5.1.

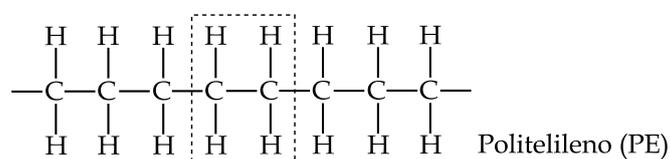


Figura I.5.1. Estructura química de las cadenas poliméricas de polietileno.

El polietileno, presenta gran variedad de referencias comerciales. La distinción de los mismos se encuentra relacionada con el peso molecular, la cristalinidad y su ramificación. Por ello, cuanto mayor sea la densidad del polímero, mayor será el grado de cristalinidad y más rígido será el material. El polietileno puede ser producido por diferentes reacciones químicas de polimerización, como [23]:

- Polimerización por radicales libres.
- Polimerización aniónica.
- Polimerización por coordinación de iones.
- Polimerización catiónica.

Según el proceso de polimerización realizado, se consigue polietileno de baja densidad o polietileno de alta densidad. El polietileno de alto peso molecular sin ramificación es bastante frágil. Para aumentar la flexibilidad, el etileno normalmente se copolimeriza con alquenos de bajo peso molecular, como buteno-1, hexeno-1 u octeno-2, que introduce ramificaciones de cadena corta en la cadena polimérica mayoritariamente lineal. Las estructuras resultantes en cada caso se encuentran representadas en la Figura I.5.2.

I. Introducción

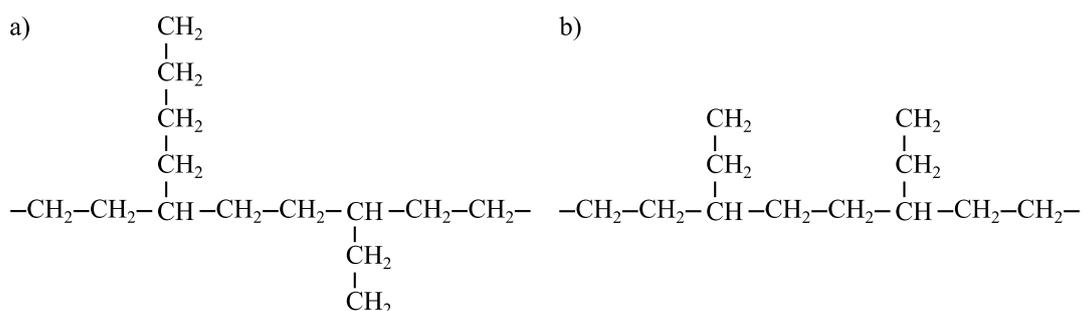


Figura I.5.2. Diferencias entre la estructura del polietileno: a) baja densidad y b) alta densidad.

El polietileno de alta densidad tiene un grado de ramificación mucho más bajo que el polietileno de baja densidad, lo que permite alcanzar un grado más alto de cristalinidad, de entre el 70 y el 80 %. Los cristales del material también son más grandes y uniformes permitiendo incrementar su densidad al alcanzar una estructura más compacta. En la Tabla I.5.1 se muestra una comparación entre algunas de las propiedades de los dos tipos de polietileno que se pueden encontrar en el mercado. El de alta densidad es más denso, rígido y menos permeable que los otros tipos de polietileno. Este es más resistente y duro, pero también tiene menos propiedades dúctiles que dan lugar a una clara reducción a la resistencia al impacto. Es por ello que en función de la aplicación que se desea dar al material, se puede seleccionar un grado comercial de polietileno ajustando el comportamiento del componente a fabricar.

Tabla I.5.1. Resumen comparativo de las propiedades del polietileno de alta y de baja densidad [82].

Propiedades	HDPE	LDPE
Densidad (g/cm ³)	0,955	0,923
Contracción de moldeo (%)	2,1	1,9
Resistencia a la tracción (MPa)	27	10,5
Dureza (Shore D)	65	49
Resistencia al impacto (kJ/m ²)	55	286

Así pues, el polietileno consiste en largas cadenas de átomos de carbono unidos covalentemente, cada uno unido a un par de átomos de hidrógeno. La longitud promedio de la cadena se puede expresar usando el grado de polimerización, definida por la ecuación:

$$D_p = \frac{\text{Peso molecular total del polímero}}{\text{Peso molecular de la unidad de monómero}}$$

El grado de ramificación de la cadena en una muestra de PE determina su densidad y su nivel de cristalinidad. Cuanto más bajo es el nivel de ramificación de la cadena, menos espacio intermolecular existe y más cristalino y denso es el material. Por el contrario, cuanto mayor es el nivel y el tamaño de la ramificación de la cadena, se reduce la densidad del polímero. Esto se

relaciona con las diferencias que existen entre el LDPE y el HDPE. Durante la polimerización de etileno, las cadenas crecen a diferentes velocidades, lo que da como resultado una distribución de longitudes de cadena. Esto da como resultado que todas las cadenas poliméricas presentes no tengan en todos los casos la misma longitud. Así pues, cuando se habla de peso molecular de un material no se puede hablar de un valor concreto sino de una distribución de peso molecular [83].

I.5.1. Síntesis del biopolietileno de alta densidad (BioHDPE).

El polietileno de alta densidad se sintetiza mediante la polimerización del etileno. En función del origen de este etileno se trata de un BioHDPE o de un HDPE convencional. De forma tradicional el etileno se obtiene de un proceso de destilación del petróleo. Así pues, en la actualidad este etileno se puede obtener a partir del bioetanol. El proceso mediante el cual se consigue obtener el polietileno se encuentra descrito en la Figura I.5.3.

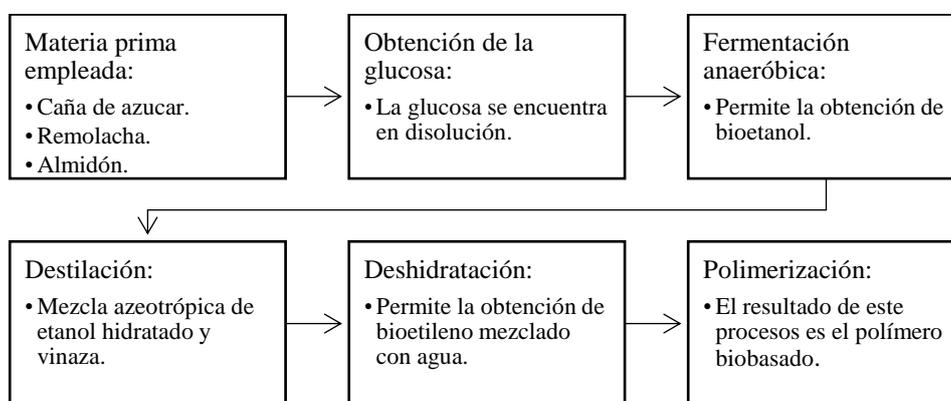


Figura I.5.3. Proceso de obtención del polietileno a partir de recursos naturales [23].

En este sentido cabe destacar que las materias primas empleadas para iniciar el proceso de síntesis del biopolietileno se emplean materias primas ricas en glucosas como la caña de azúcar o la remolacha. A partir de esta glucosa se inicia un proceso de transformación de ésta hasta alcanzar bioetanol que posteriormente se convierte en bioetileno. A partir de este producto es posible llegar a cabo un proceso de polimerización con el cual se obtiene el polímero que puede ser empleado a nivel industrial.

Dependiendo del método de polimerización del bioetileno, se conocen diferentes tipos de polietileno biobasado: polietileno de baja y alta densidad y lineal de baja densidad. El polietileno de baja densidad se produce por polimerización de radicales libres. Este proceso requiere un iniciador de radicales, como el oxígeno. Las moléculas iniciadoras se descomponen produciendo radicales libres. En cambio, para obtener el polietileno de alta densidad y el polietileno lineal de baja densidad, se requiere de un proceso de polimerización mediante procesos catalíticos [84].

I.5.2. Propiedades generales del biopolietileno de alta densidad (BioHDPE).

El biopolietileno de alta densidad es un material con una elevada versatilidad para adaptarse a una amplia gama de aplicaciones, desde membranas resistentes a la humedad para edificios hasta bolsas y películas ligeras y flexibles. Alterando la formulación del polietileno, se puede conseguir ajustar la resistencia al impacto, resistencia a la rotura, transparencia, flexibilidad y capacidad de recubrimiento. Un ejemplo de las propiedades que tiene este material se encuentra en la Tabla I.5.2.

Tabla I.5.2. Propiedades generales del polietileno de alta densidad [85].

Propiedad	Valor
Resistencia a la tracción	0,2-0,4 N/mm ²
Resistencia a impacto con entalla	Sin rotura
Coefficiente de expansión térmica	100-200 x 10 ⁻⁶
Temperatura máxima de uso	65 °C
Densidad	0,944 – 0,965 g/cm ³

Este material se puede reciclar, y debido a su alto poder calorífico, presenta una buena recuperación de energía a través de una incineración limpia. Entre sus propiedades más importantes, destaca su flexibilidad, translucidez, resistencia a la intemperie, buena tenacidad a baja temperatura y fácil procesamiento a bajo costo.

I.5.3. Aplicaciones del biopolietileno de alta densidad (BioHDPE).

El BioHDPE es el termoplástico obtenido de fuentes renovables más usado de la gama de polietilenos en gran variedad de aplicaciones. Esto es debido a su estructura molecular lineal caracterizado por unas buenas propiedades mecánicas que le otorgan un gran amplio rango de aplicaciones que junto a una baja densidad permite la obtención de productos de bajo peso. Otro de los parámetros a tener en cuenta es el coste que tiene, frente a otros polímeros de origen biobasado, teniendo un precio que le permite ser aplicado a nivel industrial. Así pues, este material destaca en una gran variedad de aplicaciones donde se necesita resistencia a la humectabilidad y rentabilidad. Los usos más comunes del BioHDPE pueden ser las misma que las des HDPE, agrupándose en varias partes [86, 87]:

- Alimentación: diferentes tipos de envases pueden ser fabricados con esta matriz polimérica debido a que permite su conservación gracias a las propiedades de barrera que logra.
- Juguetes: debido a la resistencia UV que presenta el material, este ayuda a mantener los juguetes resistentes a los efectos de los rayos solares y la pertinente decoloración.

- Envases de productos químicos: debido a la buena resistencia química del material, se consigue extender su uso en envases destinados a productos como detergentes, champús o limpieza del hogar.
- Sistemas de tuberías: debido a su resistencia, tenacidad, durabilidad y resistencia a productos químicos, este material se usa en una amplia gama de tuberías como las marinas, municipales o agrícolas.
- Medicina: debido a su dureza y a su superficie no porosa, este es un aspirante para la manufactura de cubiertas protectoras de los dispositivos médicos. Además, su baja competencia de impregnación de agua y afección de la mayoría de los ácidos, álcalis u oxidantes lo propicia al uso de implantes médicos.
- Mobiliario para exteriores: debido a sus temperaturas características permite ser empleado en diferentes ambientes por lo que no se quiebra ante ambientes fríos ni se deforma en ambientes calientes. Además, la resistencia ante la humedad, y baja porosidad, hace que sea un material fácil de limpiar.
- Tejido industrial: debido a su resistencia y durabilidad, se consigue un rendimiento de máxima protección solar.

I.5.4. Impacto medioambiental del biopolietileno de alta densidad (BioHDPE).

Con el avance de ciencia y tecnología, los materiales poliméricos han substituido gradualmente materiales tradicionales como madera, metal y vidrio en gran cantidad de aplicaciones debido a sus bajos costes de manufactura, durabilidad y alta resistencia en relación con otros materiales tradicionales. La mayoría de los productos fabricados con materiales poliméricos hasta la fecha se basa de materiales desechables en el medio ambiente. Aun así, el costo del proceso de reciclado de estos materiales es bastante más elevado que el propio coste del material. Por ello, se ha seguido favoreciendo la fabricación de productos mediante polímeros que sean incapaces de descomponerse de forma natural en el medio. Esto conlleva a una acumulación excesiva en el medio, impactando negativamente en los medios terrestres y marinos generando graves problemas medioambientales [20].

Para procesar los residuos de productos poliméricos existen diferentes alternativas que van desde los métodos mecánicos como es el reciclado mediante un triturado y separación de los residuos seguido de un reprocesado de la matriz polimérica. Posteriormente, han aparecido otros métodos basados en métodos biológicos y químicos. Los métodos biológicos son más respetuosos con el medio ambiente, donde los microorganismos siempre han jugado un papel insustituible en la naturaleza permitiendo la desintegración de los residuos. En el caso de las poliolefinas, los microorganismos no son capaces de descomponer el material y, por lo tanto, no es una alternativa para su eliminación. En los últimos tiempos surgen la posibilidad de emplear métodos de

reciclados químicos en los cuales se procede a descomponer las cadenas poliméricas hasta sus monómeros para a partir de la materia prima inicial llevar a cabo un proceso de polimerización y obtener polímeros que pueden ser procesados de nuevo. Esta vía todavía no se emplea a gran escala debido a que se encuentra en una fase de investigación bastante temprana.

Así pues, se observa que existen diferentes alternativas para poder eliminar los residuos, pero en la actualidad, toda la producción de polímeros aproximadamente solo el 7 % se recicla, mientras que alrededor del 8 % se incinera. Es por ello que en la actualidad la gran mayoría de productos poliméricos se destina a vertederos, aunque en ocasiones no son procesados correctamente y terminan en la naturaleza generando graves problemas medioambientales [88, 89].

Como se ha mencionado, la principal ventaja que aporta el uso del BioHDPE frente al HDPE es el uso de la reducción de consumo de petróleo. En este sentido, el consumo de combustibles lleva asociada una gran huella de carbono, estimando que por cada tonelada de PE producida se emiten entre 2,0 y 2.5 toneladas de CO₂. En cambio, la producción de la versión biobasada implica el cultivo de productos con un alto contenido de glucosa. Mediante los cultivos es posible convertir el CO₂ de la atmósfera en O₂ mediante el proceso de fotosíntesis, de esta forma a diferencia de lo que ocurre en el otro proceso se consigue reducir la cantidad de CO₂ de la atmósfera en 2,5 toneladas aproximadas por cada tonelada de BioPE fabricado [90].

I.6. Subproductos agroforestales de fibra de piña.

Durante mucho tiempo se ha tenido como objetivo conseguir una reducción de coste de material en polímeros obtenidos de fuentes renovables a partir de relleno con fibras naturales como la madera. Por ello, crece el interés en el estudio de los compuestos formados a partir de madera y plástico, conocidos como “Wood Plastic Composites” (WPC). Estos rellenos naturales se han ido usando como solución para la reducción del volumen de material necesario y abaratar su consumo. Mediante diversos estudios, se promueve que el uso de estos rellenos o cargas naturales mezclados en una matriz polimérica que no afectan significativamente a las propiedades finales del material compuesto. Es más, se puede llegar a mejorar algunas propiedades en algunas condiciones. Cabe destacar que siempre se busca maximizar la cantidad de subproducto que se incorpora dentro de la matriz polimérica, pero que de forma general es poco habitual encontrar cantidades superiores al 20 % en peso dentro de una matriz polimérica, ya que cantidades mayores dan lugar a una falta de cohesión [91, 92].

Teniendo en cuenta que estos refuerzos celulósicos provienen de subproductos agroforestales e industriales, se obtienen materiales amigables con el medio ambiente, por lo que se consigue reducir el impacto medioambiental y el coste en el uso de biopolímeros. Además, se consigue entrar en el flujo de una economía circular (EC) de reciclaje mediante la reincorporación

de materiales que de forma habitual no tendría una aplicación industrial y serían desechados o incinerados, pudiendo lograr obtener nuevos materiales [93].

Esta transición de la eliminación de residuos a la reutilización de residuos como materiales de valor añadido es la clave para alcanzar una economía circular. En las últimas décadas, los subproductos naturales han sido utilizados para ser combinados con materiales poliméricos. Los subproductos de plantas, ya sean partículas o fibras, son los más comunes para ser utilizados en materiales compuestos debido a su alta producción. Esto se debe a su obtención a partir de subproductos agrícolas e industriales o subproductos del ciclo de procesado de alimentos. Esto permite dar valor añadido de los materiales desechados y fomentar la economía circular, siendo este uno de los pilares fundamentales para alcanzar la sostenibilidad del sistema económico actual. Siguiendo este concepto, en los últimos tiempos se han desarrollado nuevos materiales basados en desechos vegetales como la partículas de cáscara de naranja [94], partículas de cáscara de babasú [95], partículas de cáscara de almendra [96], fibras de tallo de plátano [97], fibra de coco [98], fibra de lino [99], etc.

En territorios del clima mediterráneo, se encuentra una especie arbórea conocida como “*Pinus Halepensis*”, siendo más copioso en la parte occidental, concretamente en la península ibérica, Marruecos y Argelia. En España, estos vegetales crecen en las mitades este y sur, en altitudes por debajo de los 1000 metros de altura. Esto se debe a que esta especie se desarrolla mejor en regiones de temperaturas invernales suaves como las típicas cercanas al mar, aunque también puede soportar temperaturas más frías caracterizadas en el centro del valle del Ebro o la comarca de Baza en Granada. Esta especie vegetal tiende a desarrollarse en zonas con un ciclo de aridez extenso y agudo [100, 101].

Las piñas (Figura I.6.1.) de esta especie arbórea fructifican en el otoño del año siguiente a la floración. Cuando el fruto se encuentra con las caras exteriores lisas y prensadas al propio cuerpo, o más comúnmente conocido como estado cerrado, estas tienen forma cónica y alargada con una coloración verdosa. Por el contrario, una vez maduras las piñas, estas se abren creando una morfología globosa. En esta etapa de crecimiento, ya se consigue apreciar la parte interior de las escamas de color castaño. En cuanto a las dimensiones de las piñas habitualmente oscilan entre los 6 cm y los 12 cm.

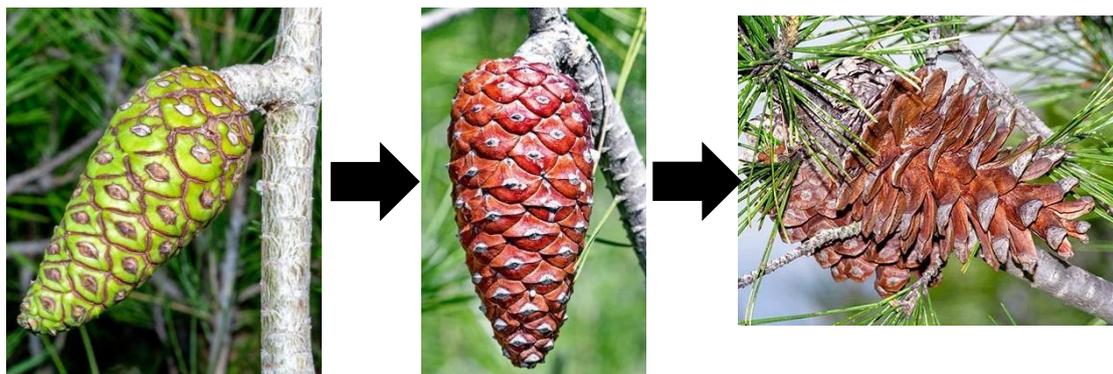


Figura I.6.1. Proceso de maduración de las piñas a lo largo del tiempo.

El ciclo de vida de este fruto es prolongado, de esta forma cabe destacar que la maduración de éste se desarrolla a lo largo de dos años y su apertura se produce en el periodo de primavera del tercer año. Dentro de este fruto se encuentran los piñones, que en el momento de la apertura de la piña pueden ser recolectados. Si no se realiza la recolección de estos, caerán, pero la piña permanecerá por un largo periodo de tiempo hasta que finalmente caerá del árbol. Este tipo de producto generalmente se acumula en la naturaleza tras su caída de los árboles y en pocas ocasiones es correctamente aprovechada. Es por ello que el desarrollo de materiales compuestos con este tipo de subproducto tiene un especial interés debido a su alta disponibilidad y su bajo coste.

Además de ser utilizadas las piñas para la obtención de WPC, es posible obtener otros beneficios del reaprovechamiento para obtener diferentes productos. Es posible obtener aceites con grandes cantidades de compuestos fenólicos [102]. Mediante la introducción de estos subproductos en los polímeros, los compuestos fenólicos también son introducidos en el material compuesto. Rojas *et al.* demostró que mediante la incorporación de estos productos se pueden mejorar las propiedades antioxidantes de los polímeros [103].

I.7. Anhídrido maleico de polietileno (PE-g-MA).

El mayor inconveniente de los WPC es su baja capacidad de interacción entre las matrices poliméricas con naturaleza hidrofóbicas y las fibras naturales de refuerzo altamente hidrofílicas. Estas débiles interacciones entre materiales suponen una pérdida de propiedades mecánicas junto a otros problemas como es el incremento de la capacidad de absorción de agua que limita algunas aplicaciones de estos materiales. Por ello, el uso de copolímeros supone una alternativa para dar lugar a una solución de estos conflictos de forma sencilla, y así, conseguir aumentar la interacción entre la matriz con los refuerzos naturales permitiendo optimizar las propiedades finales de estos materiales [104, 105].

Para mejorar las propiedades mecánicas de los compuestos, es fundamental obtener una morfología adecuada y una buena adherencia superficial utilizando un agente compatibilizante.

Un copolímero ampliamente empleado como compatibilizador es el anhídrido maleico injertado con polietileno. Mediante su incorporación, se consigue aumentar la interacción dipolar de una fibra natural y la propia matriz [106].

Con la creación de uniones químicas entre los diferentes componentes, se consigue incorporar grupos polares insaturados en la base principal de la estructura química del polímero que son capaces de reaccionar con los enlaces OH presentes en las partículas con origen celulósico. El anhídrido maleico es usado como monómero de injerto para activar la funcionalidad de las poliolefinas debido a su alta reactividad permitiendo maximizar el efecto que se busca con el uso del copolímero [107].

I.7.1. Síntesis del anhídrido maleico de polietileno (PE-g-MA).

La modificación del polietileno para obtener un copolímero de radicales libres injertado con anhídrido maleico como monómeros polares es una de las técnicas cruciales en la funcionalización de poliolefinas para fines comerciales. El injerto de anhídrido maleico (Figura I.7.1.) en polietileno es adecuado debido a su baja reactividad consigo mismo permitiendo así que reaccione de forma preferencial con la superficie de la carga lignocelulósica [108].

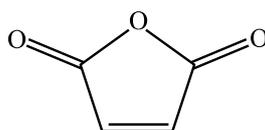
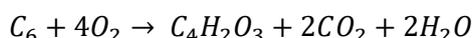


Figura I.7.1. Estructura química del anhídrido maleico (MA).

El anhídrido maleico es un sólido cristalino e incoloro, el cual se comercializa con una pureza del 99,5 %. Para su obtención, se lleva a cabo una reacción de oxidación catalítica de hidrocarburos en fase gas [109]. Entre los diferentes hidrocarburos con los cuales se puede realizar su obtención, el más empleado es el benceno siguiendo la siguiente reacción:



La modificación de la superficie o la polimerización de un injerto es una forma excelente de mejorar la adhesión entre el polímero y las fibras de refuerzo. La modificación de las cadenas poliméricas tras la incorporación del anhídrido maleico da como resultado la estructura química presente en la Figura. I.7.2.

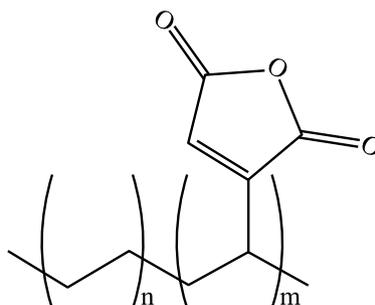


Figura I.7.2. Estructura química del anhídrido maleico de polietileno [110].

I.7.2. Propiedades generales del anhídrido maleico de polietileno (PE-g-MA).

Este compatibilizante resulta de interés debido a que proporciona una baja toxicidad y sus grupos anhídridos tienen la capacidad de injertarse en el compuesto del polímero y fibra natural. Su incorporación consigue mejorar la interacción entre ambos materiales que conforman el compuesto con propiedades mejoradas.

El uso del compatibilizador consigue aumentar el efecto de refuerzo que ofrecen los refuerzos naturales debido al aumento del grado de adhesión entre las superficies de los diferentes materiales involucrados. Además consigue reducir la tensión superficial, dando lugar a una reducción de los fenómenos de aglomeración de las partículas de refuerzo [111]. Una de las ventajas que ofrece este copolímero es que tiene presentes cadenas poliméricas de PE, lo cual implica que sus propiedades son muy similares a este tal y como se puede observar en la Tabla I.7.1. Por este motivo, para el procesamiento no es necesario tener unas condiciones especiales cuando se emplea este tipo de agentes compatibilizantes.

Tabla I.7.1. Propiedades generales del PE-g-MA.

Propiedad	Valor
Densidad	0,954 g/cm ³
Índice de fluidez	2 g/10 min
Temperatura de fusión	134 °C
Temperatura de reblandecimiento Vicat	127 °C
Temperatura máxima de procesamiento	300 °C

I.7.3. Aplicaciones del anhídrido maleico de polietileno (PE-g-MA).

Debido a las grandes ventajas que ofrece este copolímero, se usa en diversos sectores industriales, siendo destacados 3 campos de aplicación [110]:

- Mejora de las características mecánicas del material compuesto: con la incorporación de PE-g-MA, se consigue aditivar la matriz de forma que se permite mejorar la interacción polímero/refuerzo.

- Cambios en la morfología interna: fruto de una mayor adhesión de las cargas, se consigue reducir la cantidad orificios internos entre el polímero y los residuos. Además de la mejora de la adhesión, se logra una reducción de la capacidad de absorción de agua por parte de los materiales compuestos ya que se reducen los orificios internos. Adicionalmente, debido a la reacción que se produce, tiene lugar una reducción de la cantidad de enlaces OH presentes en la superficie de las partículas lignocelulósicas que reduce la tendencia a absorber humedad por parte de éstas.
- Mejora del comportamiento térmico: la mejor interacción entre residuos y polímero permite mejorar también el comportamiento de los componentes ante la acción de la temperatura. Así pues, la temperatura de Vicat que resulta de vital importancia para la selección de materiales en algunos sectores se ve incrementada debido al efecto de refuerzo que se aporta tras mejorar la adhesión con las partículas.

El polietileno interactúa con cadenas poliméricas debido a su analogía química y a su vez, los grupos anhídridos presentes en el compatibilizante puede interaccionar con grupos hidroxilo existentes en la superficie de las partículas lignocelulósicas. Ambas funciones conllevan a una mejora de función interaccional entre la matriz y la carga y una consecuencia positiva en el reparto de las cargas y rigidez del compuesto [81].

I.8. Uniones adhesivas.

El concepto de uniones adhesivas engloba el uso de un material intermedio que es capaz de conseguir la adhesión de dos superficies de materiales iguales o distintos entre ellos, conocidos como sustratos. Este adhesivo se aplica en forma de película entre las caras de los sustratos capaz de resistir esfuerzos mecánicos, cambios por reacciones químicas o condiciones ambientales como la temperatura, la humedad o el tiempo. El adhesivo tiene la capacidad de mantener la unión fija de los sustratos mediante el proceso de adhesión, el cual engloba la superficie del sustrato y el propio adhesivo. Por otro lado el mecanismo de cohesión, hace referencia a la unión entre el propio adhesivo. El esquema en el cual se representan los mecanismos involucrados en las uniones adhesivas se encuentra en la Figura I.8.1.

Durante el proceso de adhesión, suceden interacciones físicas y químicas entre las superficies del sustrato y del material adhesivo. A lo largo de este proceso, existe una región de grosor finito que consigue realizar el curado del adhesivo provocando el endurecimiento y fijación del mismo. En este momento, el material de adhesión se cristaliza alcanzando unas propiedades finales de resistencia. Las características superficiales de los sustratos interfieren en gran medida con el grado de resistencia en dichas propiedades finales de unión por adhesivo [112].

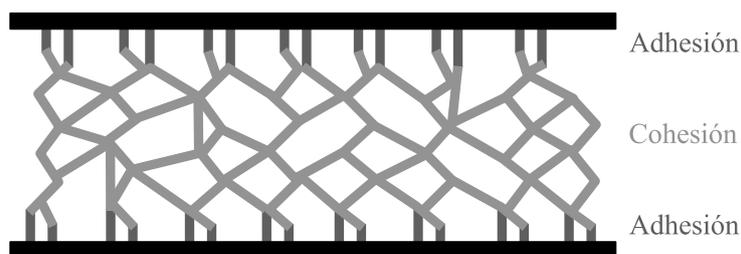


Figura I.8.1. Representación de los mecanismos involucrados en una unión adhesiva.

Coexisten varios grupos de adhesión enfocados a sus bases químicas o físicas. Las adhesiones físicas hacen referencia a los mecanismos de difusión mientras que las químicas abarcan fenómenos termodinámicos y el mojado superficial. La capacidad de unión y anclaje entre dos materiales está directamente relacionada entre otros parámetros con la morfología de ambas superficies de contacto tal y como se observa en la Figura I.8.2. Cuanto más llanas sean las superficies, menor será la adhesión entre los materiales, mientras que cuanto más rugosas sean las superficies, mayor presencia de vacíos y huecos existirá, facilitando la penetración del material adhesivo. Este fenómeno está relacionado con las interacciones físicas que tienen lugar durante el proceso de adhesión. Con esto, y con un grado elevado de humectabilidad, se consigue mayor homogeneidad y resistencia a la cizalla entre los materiales de unión por contacto. Si por el contrario, la humectabilidad es baja, el adhesivo no conseguirá cubrir todo el plano superficial, creando vacíos de nulo contacto superficial. Este hecho, aumenta el riesgo de rotura y separación de material [112].



Figura I.8.2. Esquema de la teoría de los mecanismos de adhesión: a) superficie lisa y b) superficie rugosa.

De la teoría de la adhesión, surge el concepto de humectabilidad. Este corresponde a la capacidad del adhesivo de estar unido a la superficie del material. Cuanto mayor sea el grado de humectabilidad, mayor adhesión existirá entre los materiales. El grado de humectabilidad debe mantenerse a lo largo de todo el plano de contacto superficial entre materiales. Si en algún punto, la humectabilidad se encuentra en un grado bajo, tendrá lugar una reducción de la capacidad de adhesión y, por lo tanto, será el punto por el cual se producirá la rotura de la unión.



Figura I.8.3. Geometría de una gota en función de la humectación, a) baja humectación, b) intermedia y c) alta humectación.

Para cuantificar la humectabilidad de un material se puede caracterizar con un estudio de goniometría en el cual se depositan gotas de diferentes líquidos sobre la superficie del material a estudiar. En función de la morfología de la gota, se puede establecer el comportamiento del material tal y como se propone en la Figura I.8.3. Así pues, en la Figura I.8.3 a se tiene un material con una baja humectación. En estas condiciones, el líquido tiene una baja interacción con la superficie del material. En cambio, en la Figura I.8.3 c se tiene una alta humectabilidad que da lugar a una alta interacción del líquido con la superficie. Cuanto mayor es la humectabilidad, la atracción debida a las fuerzas de Van der Waals son mayores dando lugar a una mayor resistencia en la unión.

A lo largo de la superficie de un sólido, suceden reacciones químicas en base a la interacción de este con otros sólidos, líquidos o gases. Durante estas reacciones aparece una energía libre en el plano superficial del material, lo cual conlleva a cambios químicos en el mismo relacionados con la variación del grado de humectabilidad del material y con las interacciones entre las moléculas que conforman el polímero. Debido a la falta de movimiento entre las moléculas de un material sólido comparado a uno líquido o gas, resulta más dificultoso la determinación de su energía superficial.

El fenómeno de mojabilidad se entiende como la capacidad que presenta el material en estado líquido para extenderse y realizar una traza sobre el plano superficial del líquido. Así pues, un substrato con alta mojabilidad al depositar un líquido en la superficie tenderá a abarcar la mayor superficie posible. En cambio, si hay una baja mojabilidad el líquido tendrá una superficie de contacto reducida. Este efecto determina un ángulo de contacto entre el plano del sólido y la capa superior de la gota. La geometría que puede presentar la gota y, por ende, la variación del ángulo de contacto depende de propiedades como las fuerzas de interacción entre las moléculas de los dos o más materiales de contacto. En este efecto de capilaridad cumple una función muy importante, ya que determina la capacidad que presenta la superficie del fluido para conseguir penetrar en la superficie del otro sólido, rompiendo la tensión superficial existente y aumentando la cohesión del fluido. En ese momento, el material en estado líquido puede penetrar por los capilares del material en estado sólido. Esta penetración se verá dificultada si la cohesión entre las moléculas del líquido es mayor que la adhesión al capilar, por lo que la tensión superficial provoca una menor capacidad de penetración [113].

Por todo lo anterior, la determinación del grado de mojabilidad es importante para aplicar aquel adhesivo con la fuerza suficiente que se necesita para la aplicación deseada. Si el ángulo de contacto entre superficies es menor a 90° , la fuerza de adhesión existente entre dos materiales conocidos funcionalmente como substratos, es mayor en comparación a un ángulo obtuso, el cual correspondiente a una baja fuerza de adhesión de contacto. En el caso de presentar un estado en

equilibrio, correspondería a que ambos materiales presentan la misma capacidad de unión, por lo que energía libre superficial sería igual en ambos materiales. Por otro lado, podría darse la situación de tener un equilibrio metaestable. Este estado se define por la separación de ambas energías debido a la aparición de barreras energéticas. Para cuantificar estos fenómenos, se realiza un estudio de la tensión superficial mediante la medición del ángulo de contacto θ creado en la superficie entre el material líquido y el sólido tal y como se proponen en la Figura I.8.4.



Figura I.8.4. Ángulo de contacto de la gota sobre una superficie sólida.

Para relacionar de forma matemática estos fenómenos existen diferentes modelos matemáticos mediante los cuales se puede estimar la energía superficial del sólido. En bibliografía diferentes autores proponen métodos basados en diferentes metodologías como es el caso del que propone Zisman [114]. En cambio, debido a la sencillez y la amplia información que ofrece el método de Owens-Wendt es ampliamente utilizado [115]. Este método ofrece información respecto a las diferentes componentes de la energía superficial polares y dispersivas involucradas en la energía superficial total.

La unión mediante adhesivos ofrece ventajas que la hacen especialmente atractiva desde el punto de vista industrial como es la capacidad de unir diferentes materiales permitiendo incluso alcanzar uniones selladas, otorgando así una gran flexibilidad en el diseño de diferentes productos aplicados en diferentes sectores industriales. En contrapartida existen una serie de desventajas como es la necesidad de preparar las superficies a unir mediante diferentes tratamientos. Es por ello que, el estudio de las modificaciones superficiales tiene vital importancia. Adicionalmente, también se tiene que considerar que una unión adhesiva es permanente de forma general. Por ello, la separación de los componentes unidos resulta una tarea complicada y en ocasiones se requiere de la rotura de los mismos para lograr su separación. A forma de resumen, en la Tabla I.8.1., se muestran las principales ventajas y desventajas que ofrecen este tipo de uniones adhesivas en las diferentes aplicaciones industriales.

Tabla I.8.1. Ventajas y desventajas del empleo de uniones adhesivas [116].

Ventajas	Desventajas
Capacidad de unión de materiales distintos.	Dificultad en su desmontaje.
Capacidad de unión de chapas finas.	Preparación de la superficie a tratar.
Mejor distribución de la tensión de unión.	Inexistencia de ensayos no destructivos.
Gran flexibilidad en el diseño.	Tiempos de curado.
Mejora estética.	Resistencias mecánicas a temperaturas limitadas.
Reducción del número de partes.	
Rigidización de las uniones.	
Obtención de uniones selladas.	
No producción de distorsión del sustrato.	
Aislamiento.	
Uniones híbridas.	
Compatibilidad del producto.	

Para determinar el comportamiento en condiciones reales del adhesivo, es posible emplear diferentes ensayos en los cuales se mide la fuerza generada por el adhesivo para evitar la separación de dos partes. En este caso, destacan dos métodos principalmente como es el test de pelado en forma de “T” y el ensayo de cizalla.

-Test de pelado en forma de “T”:

Se rige por la normativa UNE-EN 1895:2002, para su realización se emplean láminas del material a ensayar superpuestas verticalmente que se encuentran unidas mediante el adhesivo dejando libre los extremos. Esta zona en la cual no se aplica adhesivo se emplea para realizar la fijación de las mordazas de ensayo que se emplean en el equipo de ensayo universal trabajando en condiciones de tracción. Debido a la disposición de las muestras y la forma de fijar estas en el equipo de tracción, las muestras ensayadas adquieren una forma de “T” que dan forma al ensayo tal y como se observa en la Figura I.8.5. Durante el ensayo, las mordazas estirarán progresivamente el material hasta lograr la separación de las muestras. En todo momento se monitoriza la fuerza que ejerce la máquina para ejercer el desplazamiento programado. Así pues, el esfuerzo que se aplica a la muestra es en la dirección normal a la superficie de adhesión produciendo la separación de las superficies adheridas que empieza desde el lado en el cual se encuentra la mordaza hasta el otro extremo de la muestra ensayada.

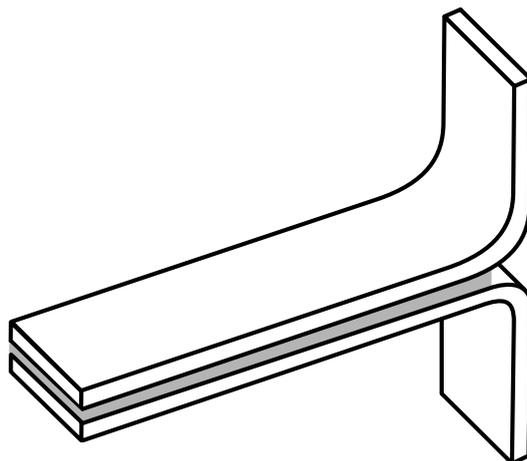


Figura I.8.5. Probeta empleada en el ensayo de pelado en forma de “T”.

-Test de cizalla:

Se rige por la normativa UNE-EN ISO 13445:2003, sigue un procedimiento similar al anteriormente descrito pero la forma de la muestra es diferente. En este caso el equipo de ensayo universal trabajando en una disposición de tracción aplica un esfuerzo de cizalla a la superficie de adhesión. Para lograr este esfuerzo se superponen dos láminas de material de forma longitudinal según la disposición propuesta en la Figura I.8.6. En el equipo de tracción se fija un extremo de cada una de las láminas a una mordaza dejando en la zona intermedia las superficies en las cuales se aplica el adhesivo. De nuevo, durante el ensayo se produce una rotura de la zona de adhesivo, en este proceso se realiza una medición de la fuerza generada para mantener la velocidad de ensayo programada.

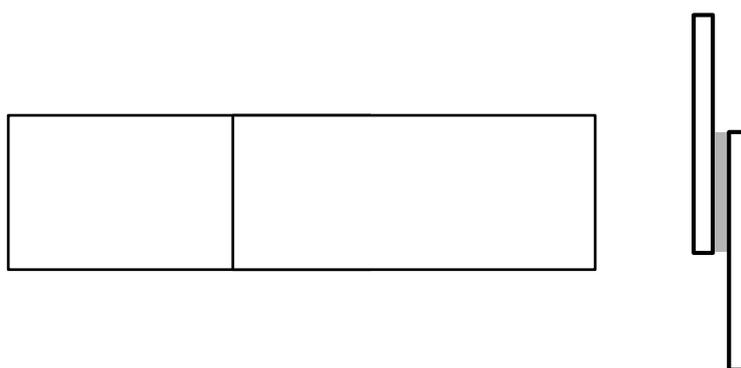


Figura I.8.6. Probeta empleada en el ensayo de cizalla.

I.9. Utilización de tratamientos para mejorar la adhesión.

Con el objetivo de maximizar la capacidad de adhesión de materiales poliméricos es posible realizar diferentes procesos en los cuales se mejora la superficie de adhesión optimizando la transferencia de esfuerzos entre los diferentes elementos. La modificación superficial del material únicamente tiene efecto en la capa superficial del material tratado. Es por ello que las propiedades generales del material no se ven modificadas. Debido a que para lograr mejorar las

propiedades adhesivas de un material es necesario incrementar su mojabilidad, los tratamientos realizados en todos los casos tratarán mejorar este parámetro desde diferentes perspectivas.

Mediante la modificación superficial, es posible alcanzar diferentes beneficios como es el caso de la eliminación de posibles contaminantes que se encuentran en la superficie de aplicación del adhesivo. Otro de los objetivos a alcanzar es la creación de grupos polares en la zona de adhesión con los cuales mejorar la interacción con el adhesivo debido a que así se logra modificar el carácter hidrófobo de la matriz polimérica. Cabe recordar que un material hidrófobo tiene un ángulo de contacto con los líquidos obtuso y, por lo tanto, tienen una baja mojabilidad. Finalmente, la última modificación que se puede alcanzar es la modificación de la morfología de la zona de adhesión. Se genera así una mayor rugosidad permitiendo mejorar la interacción con el adhesivo optimizando la interacción física de las superficies del sustrato con el adhesivo. Para llevar a cabo estas modificaciones se pueden emplear diferentes métodos como los que se describen a continuación [117]:

-Uso de químicos:

El uso de sustancias químicas como disolventes mediante los cuales alcanzar los objetivos anteriormente mencionados. La principal desventaja de este método es que se requiere de una gran cantidad de materia prima para llevar a cabo estos procesos encareciendo el proceso. Adicionalmente, algunos sectores industriales como el alimentario en el cual el uso de este tipo de sustancias está limitado por estar en contacto con los alimentos. El uso de productos químicos puede modificar la superficie del material a la vez que se produce una descontaminación de la superficie de contacto, siendo estos parámetros fundamentales para lograr una buena adhesión.

-Métodos mecánicos:

Se basan en la abrasión de la superficie mediante la realización de un proceso de lijado o granallado. Tras la aplicación de este tratamiento se generan residuos que deben de ser eliminados previamente de realizarse el proceso de unión para así asegurar el correcto resultado. Como la mayoría de los tratamientos superficiales para mejorar la adhesión, éste actúa directamente sobre la morfología superficial del sustrato.

-Uso de llama:

Mediante la aplicación de una llama de forma directa sobre la superficie de adhesión es posible modificar las propiedades de la superficie. Los parámetros a considerar son el tipo de combustible a emplear, el tiempo de aplicación, así como la distancia de aplicación. Mediante este método es posible modificar la rugosidad superficial y la mojabilidad.

-Uso de radiación:

Por último, la utilización de radiaciones tiene especial interés a nivel industrial debido a que permite realizar las modificaciones superficiales deseadas de una forma muy eficiente desde el punto de vista medioambiental a la vez que resulta eficiente desde el punto de vista del tiempo necesario para su realización. Un método sería la utilización de radiación UV sobre la superficie a tratar que permite la formación de una zona con capacidad oxidativa que genera grupos funcionales oxigenados en la superficie del polímero incrementando la energía superficial.

-Uso de plasma:

Otra opción es la utilización de plasma para tratar la superficie del polímero logrando así modificar la superficie del polímero generando una microrugosidad superficial que mejora la adhesión. También tiene la capacidad de modificar la composición de la superficie, lo cual permite modificar la energía superficial del sustrato. Éste último proceso, tiene sobre todo un gran interés a nivel industrial debido a su sencillez y bajo impacto medioambiental, tal y como se muestra a continuación.

I.9.1. Tecnología del plasma.

El plasma atmosférico se trata de una innovación tecnológica sin la generación de sustancias químicas nocivas para el medio ambiente y económica. Se trata del cuarto estado de la materia mediante la cual se logra que un gas se ionice tras la aplicación de una fuente de energía. Cuando el voltaje aplicado entre dos electrodos es lo suficientemente alto para provocar una rotura, se crea el plasma. Como consecuencia de la elevada movilidad de los electrones, estos pueden transmitir la energía suministrada a las partículas neutras por colisiones. Una vez que el electrón golpea a otro con suficiente energía, se produce el arranque de otro electrón y así crear un efecto de cascada, dando lugar a una gran cantidad de electrones y iones que son capaces de modificar la superficie tratada. Siempre y cuando el voltaje aplicado exceda el voltaje de rotura, el plasma continuará fluyendo [118].

Para generar el plasma existen diversas técnicas que tienen diferencias entre ellas. Algunas de ellas son la técnica de descarga luminiscente, descarga de corona, descarga de barrera dieléctrica y el sistema de plasma atmosférico. Ésta última técnica destaca por no necesitar de la presencia de una cámara de vacío ya que trabaja a presión atmosférica. De esta forma, se puede aplicar de forma sencilla a nivel industrial ya que se puede trabajar de forma continua pudiendo realizar el tratamiento de forma eficiente.

Las diferentes técnicas del plasma se basan en conseguir la separación o arranque de material de la superficie mediante un chorro de aire producido por una descarga eléctrica. Dicho chorro se aplica sobre la superficie del sustrato, consiguiendo distanciar los iones reactivos del

arco cargado de voltaje. Las colisiones que se producen se pueden clasificar según el intercambio de energía producida. En las colisiones inelásticas se producen iones excitados, mientras que no se produce un intercambio de energía entre las partículas carentes de carga, por lo que se produce un aumento de la energía cinética [119].

Así pues, mediante la aplicación de este tipo de tratamientos tiene lugar diferentes modificaciones superficiales tales como la pulverización (“sputtering”), la generación de microarranques superficiales (“etching”), la polimerización física y la polimerización química.

El impacto del plasma da lugar a una pulverización que permite modificar superficialmente el sustrato que genera un recubrimiento superficial. La modificación superficial se produce debido a que con el plasma se arrancan átomos y/o iones que dan lugar a este fenómeno. El fenómeno de los microarranques conocidos como “etching” es similar al anterior, pero en este caso con una menor intensidad. Como resultado tiene lugar un incremento de la rugosidad de la superficie tratada que depende principalmente del tipo de átomos proyectados.

También tiene lugar la rotura de cadenas poliméricas en la superficie generando nuevos grupos funcionales debido a la combinación con el oxígeno de la atmósfera junto a los carbonos presentes en la estructura polimérica. Se da lugar así a nuevos grupos carboxilo (-COOH), carbonilo (-CO) o grupos hidroxilo (-OH). Como consecuencia de estos nuevos grupos funcionales que aparecen en la superficie, tiene lugar un incremento en la energía superficial contribuyendo así a la mejora de la capacidad de adhesión [120].

En función del gas empleado, los resultados serán diferentes ya que se obtienen diferentes efectos. Así puedes, cabe destacar los efectos que tienen dos de los gases con mayor presencia en la atmósfera como son el oxígeno o el nitrógeno. En este caso el oxígeno permite modificar el polímero a la vez que se logra limpiar la superficie de contacto eliminando posibles residuos presentes como grasa. Por último, permite la hidrofiliación de la zona afectada. En lo que respecta el nitrógeno permite la activación del polímero. Así pues, con el uso de gas directamente obtenido de la atmósfera se pueden conseguir diferentes efectos de forma simultánea [121].

Estudios recientes demuestran que el uso del plasma ha conllevado a una mayor polaridad de la superficie, debido a la formación de grupos funcionales hidroxilo y carboxilo. Esto es debido al arranque de material por la colisión de iones, facilitando al material una mejora en la humectabilidad y, por tanto, la adhesión entre sustratos. Mediante este sistema de uso de plasma atmosférico, se logra incrementar la energía superficial del conjunto y de la morfología superficial, consiguiendo la unión entre sustratos caracterizados por tener una superficie hidrofóbica sin capacidad de adhesión y resistencia a cizalla entre ellas [117].

II. Objetivos.

II.1. Objetivos generales.

Con el estudio, investigación y desarrollo de este trabajo, se pretende añadir valor al creciente interés por el uso de materiales poliméricos con bajo impacto medioambiental junto al uso de subproductos agroforestales. Para ello, se usarán matrices de BioHDPE junto a subproductos agroforestales de pino y compatibilizante de PE-g-MA, con el interés de mejorar las propiedades finales del material compuesto biobasado.

Aunque el BioHDPE proviene de fuentes renovables y permite reducir el impacto medioambiental, sigue siendo un material no biodegradable, por lo que con el uso de las fibras naturales, se pretende disminuir la proporción de matriz polimérica del compuesto. Con ello, se consigue una variación de sus propiedades finales mecánicas y térmicas, además de un aspecto visual mejorado más semejante a la madera natural. También se propone el estudio de las variaciones que surgen en las propiedades adhesivas de los diferentes substratos obtenidos.

Previamente al inicio del estudio, se propone la obtención de las muestras de ensayo llevando a cabo un proceso de mezclado y otro de conformado para la obtención de muestras. Para ello, se emplea un primer proceso de extrusión con doble husillo co-rotante seguido de un proceso de inyección. Con las muestras obtenidas se realiza una primera fase en la cual se caracterizan las propiedades mecánicas y térmicas de los materiales desarrollados. Posteriormente se analiza el comportamiento de un adhesivo sobre las superficies de los WPC desarrollados.

II.2. Objetivos parciales.

A fin de conseguir el objetivo general anteriormente propuesto, se plantea una secuencia de objetivos parciales, los cuales engloban la finalidad de la realización de este trabajo de investigación. Dichos objetivos abarcan materiales formados por BioHDPE junto a la mezcla de este con cargas naturales. Mediante este proceso de unión de materiales, se pretende conseguir nuevos materiales compuestos con propiedades mejoradas.

- Estudio del arte sobre los temas de interés de este trabajo, el cual comienza por la hipótesis del problema de partida y las posibles soluciones por el camino del uso de materiales de origen renovable, y estudio de la teoría de la adhesión y del uso de plasma atmosférico.
- Estudio de la agregación de fibras naturales provenientes de subproductos agroforestales de pino en una base matriz de biopolietileno de alta densidad y su resultado en las nuevas propiedades del material compuesto.
- Estudio del efecto de la adición del anhídrido maleico de polietileno al material formado por la matriz de BioHDPE y las fibras naturales de pino.

II. Objetivos

- Análisis de la capacidad de adhesión de “Wood Plastic Composites” obtenidos a partir de BioHDPE/Piña.
- Utilización de un tratamiento superficial como plasma atmosférico para modificar la capacidad adhesiva de los sustratos de los WPC.
- Optimización de las condiciones empleadas en el tratamiento superficial con plasma, analizando dos distancias distintas entre la muestra y la tobera de plasma a velocidades constantes.
- Cuantificación de la humectabilidad de los materiales mediante el estudio de la energía superficial antes y después de aplicar el tratamiento con plasma atmosférico.
- Análisis de las propiedades adhesivas medidas en ensayos de cizalla. Se estudia la relación existente entre la humectabilidad con las propiedades adhesivas.
- Observación y análisis de la pérdida de humectabilidad del material en base a la estabilidad del tratamiento superficial mediante plasma atmosférico en un intervalo de tiempo y la posible variación de las propiedades adhesivas del compuesto.

II.3. Planificación de la investigación.

El desarrollo de este trabajo se planifica en 6 etapas correlativas correspondientes al apartado IV de resultados y discusión. A continuación, se describen cada una de ellas:

-Estudio de los materiales de partida:

Para lograr cumplir con los objetivos planeados, se precisa iniciar la investigación con una búsqueda y enriquecimiento de conocimientos sobre los materiales poliméricos y el impacto medioambiental que concierna el uso tan desmesurado de ellos. Por ello, se realiza un estudio bibliográfico mediante el repositorio accesible de portales web como Web of Science o Scopus. Tras la presentación de los materiales de estudio, siendo el HDPE como matriz polimérica y los residuos agroforestales de piña de pino de la variedad “Pinus Halapensis” como fibras de refuerzo, se analizan sus propiedades con el fin de poner en conocimiento el grado de compatibilidad existente entre ellos. Así, seleccionar el compatibilizante PE-g-MA como el mejor candidato para mejorar la interacción entre ambos materiales principales. Los compuestos formados a partir del BioHDPE y el subproducto de piña que varía de forma porcentual en su proporción en peso.

-Estudio de las propiedades mecánicas:

A lo largo de esta etapa se pretende analizar desde distintas perspectivas el comportamiento de los materiales sometidos a ensayos de tracción, impacto y dureza con el fin de analizar la capacidad de absorción de energía de los materiales. En los ensayos de tracción, se pretende la obtención de resultados como el módulo de elasticidad a tracción (E_t), resistencia (σ_m) y deformación en el punto de rotura (ϵ_b). También evalúa la influencia de las fibras en la dureza

superficial de los materiales, así como la tenacidad a la fractura mediante la resiliencia o energía absorbida por unidad de área. Además, para analizar los fenómenos que suceden en la matriz, se realiza un estudio de la morfología de las superficies que han sufrido la rotura mediante estudios de FESEM.

-Estudio de las propiedades térmicas:

En base a los diversos análisis térmicos realizados se pretende conocer las diversas transiciones térmicas que suceden en un intervalo de temperatura establecido y, conseguir medir la estabilidad térmica del material. Para completar y contrarrestar estos resultados, se pretende realizar un análisis térmico dinámico-mecánico para obtener el comportamiento mecánico del material ligado a un intervalo de temperatura preestablecido. Por ello, mediante ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC), se determinan las distintas transiciones térmicas, detectando entalpías de fusión (ΔH_m) y cristalización en caliente (ΔH_{mc}), temperatura de fusión (T_m) y temperatura de cristalización en caliente (T_{mc}) y, como consecuencia, el grado de cristalinidad del material (χ_c). Por otro lado, a partir de análisis termogravimétrico (TGA), se determina la estabilidad térmica de los materiales y la tasa de degradación (T_{deg}) del mismo. Además, el análisis térmico dinámico-mecánico (DMTA), ofrece el módulo de almacenamiento (E') a diferentes temperaturas, así como el factor de amortiguamiento ($\tan \delta$) con lo que se pueden establecer las transiciones térmicas.

-Estudio de la modificación superficial:

Con el uso del plasma atmosférico, se consigue modificar la superficie de los materiales. Así pues para determinar el efecto que tiene esta modificación, sobre las diferentes formulaciones obtenidas se aplican diferentes condiciones de tratamiento con el plasma modificando la distancia de aplicación (5 mm y 10 mm). Para comparar el efecto que tiene la aplicación del tratamiento con plasma, también se analizan las muestras sin ningún tipo de tratamiento superficial. De esta forma se pretende analizar los parámetros que tienen influencia sobre las propiedades adhesivas realizando estudios de la energía superficial de las muestras a partir de la medición del ángulo de contacto. Para determinar la modificación química que sucede en la superficie de los materiales se realiza un ensayo de espectroscopia por transformada de Fourier mediante reflexión total atenuada (FTIR-ATR). Mediante microscopia electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM), se realiza un estudio de la morfología superficial de los sustratos para determinar el cambio que se produce en la morfología superficial. Finalmente, a partir de resultados por microscopía de fuerza atómica (AFM), se caracteriza de forma cuantitativa la topografía de la superficie de análisis.

II. Objetivos

-Estudio de las propiedades adhesivas:

Conocidos los cambios físicos, químicos y morfológicos, se precisa medir la capacidad de adhesión de cada uno de los substratos, a partir de la medición de la fuerza que sucede cuando se ven sometidos a un esfuerzo de cizalla. Por ello, se realiza un ensayo mediante una cinta de polipropileno con un adhesivo a partir de caucho sintético y una pesa de 4 kg sobre la zona de unión. Posteriormente, se realiza un estudio de la superficie de adhesión mediante una lupa estereoscópica de luz blanca, así como el empleo FESEM.

-Estudio de la recuperación hidrofóbica:

Tras la modificación de las superficies por el plasma de las diferentes formulaciones estudiadas, se debe cuantificar la evolución a lo largo del tiempo. Para conocer la evolución de sus propiedades adhesivas se opta por emplear una cámara climática con temperatura y humedad específicas con el fin de analizar condiciones desfavorables que aceleran el proceso de la pérdida de las propiedades adhesivas. Para ello se realiza un estudio del ángulo de contacto de los diferentes materiales obtenidos tras haber sido tratados con plasma a 5 mm.

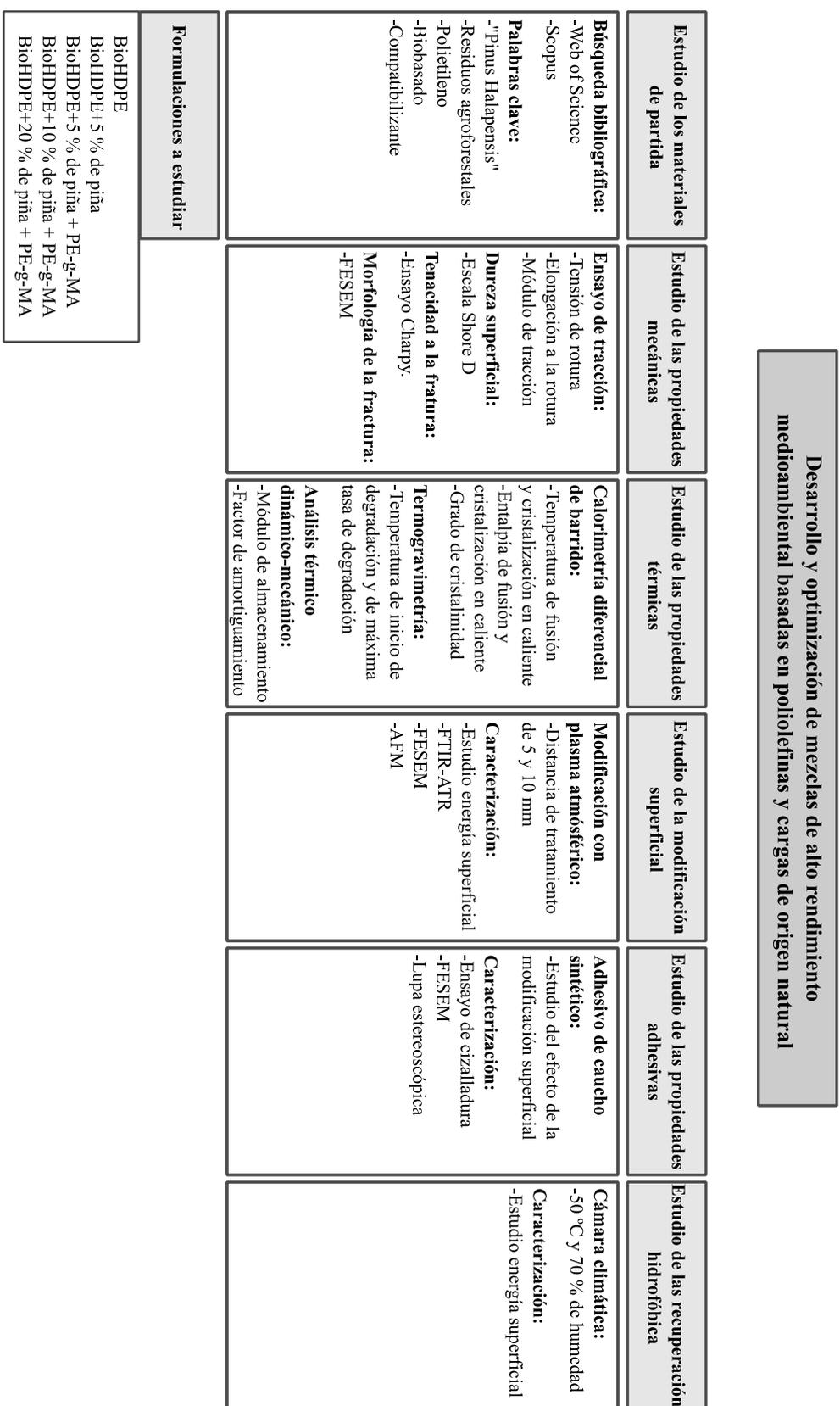


Figura II.3.1. Esquema de la planificación de la investigación.

III. Experimental.

III.1. Materiales.

En este trabajo experimental se lleva a cabo la caracterización de los materiales compuestos preparados a partir de un grado de polietileno de alta densidad obtenido a partir de recursos renovables. Para aditivar este polímero, se incorporan subproductos de piña de pino para la obtención de materiales compuestos. Como agente compatibilizante entre ambos materiales se considera un copolímero derivado del polietileno.

-Bio polietileno de alta densidad (BioHDPE):

El grado comercial de BioHDPE empleado en este trabajo experimental es el SHA7260 comercializado por parte de Kunststoff GmbH (Willich, Germany) y fabricado por Braskem (São Paulo, Brasil). Este grado comercial está especialmente pensado para su empleo en procesos de manufactura mediante técnicas de inyección. Algunas de sus principales características según la ficha técnica se presentan en la Tabla III.1.1.

Tabla III.1.1. Principales propiedades del BioHDPE empleado en la obtención de los materiales compuestos.

Propiedad	Método de ensayo	Unidades	Valor
Índice de Fluidez	190 °C con 2,16 kg	g/10 min	20
Densidad	D 792	g/cm ³	0,955
Tensión de rotura	ASTM D 638	MPa	26
Módulo de flexión	D 2400	MPa	1250
Dureza	D 2400	Shore D	60
Resistencia a impacto	D 256	J/m	20
Temperatura de deflexión	D 648 (0,455 MPa)	°C	67
Temperatura de Vicat	D 1525 (10 N)	°C	121

Se trata de un polímero obtenido a partir del azúcar extraído de la caña de azúcar, lo cual permite obtener un material biobasado. Para llevar a cabo dicho proceso se obtiene etileno mediante un proceso de deshidratación catalítica del bioetanol obtenido de la caña de azúcar. Según la ficha técnica suministrada por el fabricante, el contenido biobasado en la matriz polimérica es del 94 %.

-Subproductos de piña (PC):

La carga empleada para aditivar la matriz polimérica proviene de la molienda de piñas de pino de la variedad “Pinus Halepensis”, un árbol que se encuentra en la región Mediterránea. El subproducto de piña fue micronizado para poder ser introducido dentro de la matriz polimérica. Para ello, se siguió el siguiente procedimiento.

III. Experimental

El primero de los pasos es un triturado grueso en el cual se preparan las piñas para fragmentarlas y poder proceder a las siguientes etapas. En este caso, se empleó un molino de Maype mil (Valencia, Manises). Tras fragmentar el subproducto, se procede a una segunda etapa de triturado mediante un molino centrífugo ZM 200 de Retsch (Düsseldorf, Alemania), empleando una velocidad de 12 000 rpm.

-Copolímero del polietileno (PE-g-MA):

Para mejorar las propiedades del compuesto, se propone incorporar un copolímero que combina cadenas de polietileno con anhídrido maleico conocido como PE-g-MA. Se trata de un grado comercial de Sigma-Aldrich S.A (Madrid, España) con número CAS 9006-26-2.

III.2. Preparación de las muestras.

Previamente al procesado de los materiales compuestos empleados, se procede a llevar a cabo un secado de los diferentes materiales. Para ello, se emplea una estufa MDEO suministrada por Industrial Marsé (Barcelona, España) durante 48 horas y una temperatura de 60 °C.

Tras asegurar que los materiales se encuentran completamente secos, se procede a realizar el primero de los procesados. Para obtener las muestras de ensayo se realiza primero un mezclado mediante una extrusora de doble husillo co-rotante. Los materiales mezclados fueron triturados y posteriormente empleados en un proceso de inyección que da forma a las probetas.

Para la realización de las mezclas se sigue las formulaciones propuestas en la Tabla III.2.1. Para cada una de las formulaciones planteadas, se asigna un código para la designación del material compuesto.

Tabla III.2.1. Composición de los materiales compuestos obtenidos a partir del BioHDPE y el subproducto de piña. La proporción de material considerado se encuentra en porcentaje en peso (%p/p) y en partes por cada cien de resina (phr)

Código de la muestra	BioHDPE (%p/p)	PC (%p/p)	PE-g-MA (phr)
BioHDPE	100	0	0
BioHDPE/5PC	95	5	0
BioHDPE/5PC/PE-g-MA	95	5	2
BioHDPE/10PC/PE-g-MA	90	10	2
BioHDPE/20PC/PE-g-MA	80	20	2

Para llevar a cabo el proceso de extrusión se emplea una extrusora de doble husillo co-rotante fabricada por Construcciones Mecánicas Dupra, S.L. (Alicante, España). Los husillos empleados tienen 25 mm de diámetro y una relación de aspecto longitud-diámetro (L/D) de 24.

El perfil de temperatura empleado para la fusión de los materiales fue de 140 °C – 145 °C – 150 °C – 155 °C (desde la tolva hasta la matriz de extrusión). Para la mezcla se empleó una velocidad de giro de 20 rpm y una matriz de extrusión con geometría circular.

Los materiales extruidos fueron peletizados mediante el uso de un molino de Maype mil (Valencia, Manises). Esta granza fue correctamente etiquetada para posteriormente ser utilizada en el proceso de inyección.

En el proceso de inyección se emplea una inyectora Meteor 270/75 de Mateu & Solé (Barcelona, España). Los parámetros empleados durante el proceso fueron un perfil de temperatura de 140 °C – 150 °C – 155 °C – 160 °C desde la tolva hasta la boquilla de inyección. Para asegurar el llenado del molde se emplearon tiempo de llenado de 1 segundo seguido de un periodo de compactación de 10 segundos a 30 bares de presión. Tras el llenado las muestras se dejaron enfriar durante 10 segundos para evitar la deformación de las muestras de ensayo tras su extracción del molde.

Las geometrías obtenidas en el proceso de inyección son diferentes en función del ensayo considerado. Por una parte, se tienen las muestras de caracterización mecánica. Estas se obtienen con un único molde que obtiene de una inyectada una probeta de tracción y Charpy. La geometría de la muestra de tracción es la propuesta en la norma ISO 527-2:2012 con la especificación 1A. En el caso de las probetas de Charpy, la geometría se encuentra descrita por la ISO 179-1:2010. Por otra parte, con otro molde se fabricaron planchas con las cuales llevar a cabo la caracterización de las propiedades adhesivas, con unas dimensiones de 155 x 60 x 2 mm³.

III.3. Modificación superficial de las muestras.

La utilización de plasma para la modificación de la superficie de las muestras se llevó a cabo mediante un Plasma Jet RD1004 de Plasmatreat GmbH (Steinhagen, Alemania). Dicho plasma se obtiene con aire atmosférico con un flujo de aire comprimido de 2 m³/h que se encuentra libre de humedad. Se aplicó sobre las muestras tomando diferentes distancias desde la superficie a tratar y la salida de la tobera de 5 y 10 mm. En cuanto a la velocidad de pasada de las muestras para la realización de la modificación superficial fue de 100 mm/s, permitiendo controlar así el tiempo de exposición de la muestra.

Las muestras en forma de plancha que se consideraron para el estudio de la modificación superficial tenían unas dimensiones de 155 x 60 x 2 mm³. Para aprovechar mejor las dimensiones de las planchas y también poder abarcar toda la superficie de la muestra con el equipo de plasma disponible, se propone recortar las planchas en cuatro fragmentos de iguales dimensiones dando lugar a muestras con un tamaño de 77,5 x 30 x 2 mm³.

III.4. Caracterización del comportamiento mecánico.

Las propiedades mecánicas de los materiales fueron analizadas desde diferentes perspectivas mediante la realización de distintos ensayos. En este caso, se realizó un ensayo de tracción y, posteriormente, la caracterización de la capacidad de absorción de energía en condiciones de impacto y la dureza. Con el objetivo de analizar los fenómenos que tienen lugar dentro de la matriz polimérica se realiza un análisis de morfología mediante FESEM.

-Ensayo de tracción:

Durante el ensayo de tracción, se empleó una máquina de ensayos universal equipada con los accesorios pertinentes para la realización del ensayo de tracción. El modelo empleado fue el ELIB 50 fabricada por parte de S.A.E Ibertest (Madrid, España). El procedimiento seguido es el propuesto por la ISO 527-1:2019 con una velocidad de ensayo de 5 mm/min y una célula de carga de 5-kN. Durante la realización de los ensayos se recolectaron diferentes resultados como el módulo de elasticidad a tracción (E_t), resistencia (σ_m) y deformación en el punto de rotura (ϵ_b).

-Ensayo de dureza:

La medición de la dureza de los materiales compuestos se utilizó el procedimiento descrito por parte de la normativa ISO 868:2003 empleando la escala Shore D. Las mediciones se realizaron con la ayuda de un durómetro 676-D fabricado por parte J Bot Instruments (Barcelona, España). La medición de la dureza se llevó a cabo en diferentes puntos de una muestra de geometría cúbica con unas dimensiones de 80 x 10 x 4 mm³. Para el análisis de los resultados, se tomaron las diferentes mediciones para calcular un promedio y una desviación estándar.

-Ensayo de impacto:

La caracterización de la resistencia a impacto se llevó a cabo mediante un ensayo Charpy. En este caso se emplea un péndulo de 6 julios de energía suministrado por Metrotec SA (San Sebastián, España). Para llevar a cabo este ensayo se siguen las directrices propuestas por la norma ISO 179-1:2010. Las dimensiones de las muestras ensayadas fueron las definidas por la normativa con una geometría cúbica de 80 x 10 x 4 mm³. Para la obtención de los valores se realizan 5 mediciones mediante las cuales es posible obtener una media y una desviación típica.

-Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM):

Para observar la morfología superficial se empleó un equipo suministrado por Oxford Instruments (Abingdon, Reino Unido) bajo el nombre comercial de ZEISS ULTRA 55. Como ajustes del equipo para la observación de las muestras, se tomó un voltaje de 2 kV y una distancia de trabajo de 2 mm entre la muestra y el equipo.

Previamente a la observación de las muestras de los materiales compuestos, se realizó

una preparación de las mismas. Para ello, se pegaron las muestras sobre una chapa metálica conductora de aluminio con la ayuda de cinta adhesiva de doble cara de carbono. Para asegurar la conductividad desde la placa metálica hasta la superficie a observar de las muestras poliméricas, se emplea una disolución conductora de alcohol con partículas de carbono.

En el caso de la observación de las partículas, se empleó un porta muestras metálico al cual se aplicó cinta conductora de carbono de doble cara. Esta cinta de doble cara se impregnó con el polvo y se eliminó el sobrante.

El paso previo a la introducción de las muestras dentro del microscopio es la aplicación de un recubrimiento superficial. Para ello se emplea un proceso de pulverización catódica mediante un equipo suministrado por parte de Quorum Technologies (East Sussex, Reino Unido) con la referencia comercial SC7620. El recubrimiento aplicado es una aleación de oro paladio mediante la cual se le da continuidad eléctrica a la superficie de la muestra.

III.5. Caracterización térmica.

La caracterización térmica se realiza en dos sentidos, uno de ellos para conocer las transiciones térmicas que tienen lugar en el rango de temperatura analizado y adicionalmente para medir la estabilidad térmica de la muestra. Adicionalmente, se realiza un estudio de las propiedades térmico dinámico-mecánico mediante el cual se caracteriza el comportamiento mecánico del material ante un perfil de temperatura programado.

-Calorimetría diferencial de barrido (DSC):

La determinación de las transiciones térmicas se realiza en un equipo de DSC de Mettler-Toledo de la serie 821 (Schewerzenbach, Suiza). En el estudio se introdujeron tamaños de muestra entre 5 y 7 mg dentro de crisoles de aluminio con una capacidad de 40 μL . El perfil de temperaturas considerado en este ensayo va desde los 20 $^{\circ}\text{C}$ hasta los 160 $^{\circ}\text{C}$ en el caso del primer ciclo térmico. Seguidamente, se realiza un enfriamiento controlado hasta alcanzar los 0 $^{\circ}\text{C}$, de esta forma se asegura que todas las muestras han sido enfriadas en unas mismas condiciones y se elimina el historial térmico de las muestras. Finalmente, se considera un segundo ciclo de calentamiento en el cual se calienta la muestra hasta los 250 $^{\circ}\text{C}$. Todos los ciclos térmicos se llevaron a cabo con unas velocidades de enfriamiento y calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Con el objetivo de evitar una degradación debido a una atmósfera oxidante, se emplea un flujo de gas nitrógeno de 66 mL/min sobre la muestra.

Con el análisis de las curvas se pueden detectar entalpías de fusión (ΔH_m) y de cristalización en caliente (ΔH_{mc}). Estas transiciones se producen en un rango de temperatura, teniendo todas ellas un pico máximo denominado como temperatura de fusión (T_m) y temperatura de cristalización en caliente (T_{mc}) respectivamente. A partir de las entalpías medidas es posible

III. Experimental

determinar el grado de cristalinidad de la muestra siguiendo la expresión que se muestra a continuación:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 (1 - w)}$$

En esta ecuación, el parámetro w hace referencia a la cantidad de subproducto de piña correspondiente en cada material compuesto, dando lugar así a que las entalpías estén normalizadas en función de la cantidad de polímero. Adicionalmente, el parámetro ΔH_m^0 hace referencia a la entalpía de fusión de un polietileno con un grado de cristalinidad del 100 %. Este parámetro adopta un valor de 293 J/g según se encuentra en bibliografía [122].

-Termogravimetría (TGA):

La determinación de la estabilidad térmica de los materiales analizados se realizó en un TGA 1000 de LINSEIS (Selb, Alemania) tomando muestras con un tamaño entre 5 y 7 mg. Para ello, se consideran crisoles de alúmina con una capacidad de 70 μ L. El perfil de temperaturas empleado durante el ensayo va desde los 30 $^{\circ}$ C hasta los 700 $^{\circ}$ C siguiendo una velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}$ C/min y una atmósfera de aire. Para cuantificar el comportamiento de la muestra se toman valores de la temperatura a la cual se produce el 5 % de pérdida de masa ($T_{5\%}$) junto a la temperatura a la cual se produce la máxima tasa de degradación (T_{deg}).

-Análisis térmico dinámico-mecánico (DMTA):

El análisis de las propiedades mecánicas a diferentes temperaturas se lleva a cabo en un DMA1 suministrado por Mettler-Toledo (Schwerzenbach, Suiza). Para llevar a cabo el ensayo, se emplea una muestra con unas dimensiones de 20 x 6 x 2.7 mm³. Esta se fijó en uno de los extremos y se aplicó un esfuerzo de flexión para dar lugar a lo que se conoce como modo de trabajo en single cantiléver. El perfil de temperatura empleado en este caso arranca en -150 $^{\circ}$ C y se extiende hasta los 120 $^{\circ}$ C. Para la realización de este barrido, se considera una rampa de temperatura de 2 $^{\circ}$ C/min. En cuanto a la deformación aplicada, se considera un desplazamiento de 10 mm y una frecuencia de aplicación de 1 Hz. El comportamiento de las diferentes muestras ensayadas se mide a partir del módulo de almacenamiento (E') a diferentes temperaturas, así como la temperatura a la cual se producen los máximos en la curva del factor de amortiguamiento ($\tan \delta$) con lo que se pueden establecer las transiciones térmicas que tienen lugar.

III.6. Caracterización de la superficie de adhesión.

Los substratos empleados en el estudio se modifican superficialmente con plasma, para determinar los cambios que tienen lugar durante los diferentes ensayos. Con el objetivo de caracterizar aquellos parámetros que tienen influencia sobre las propiedades adhesivas se realiza un estudio de la energía superficial de las muestras a partir de la medición del ángulo de contacto.

Adicionalmente, también se realiza un estudio de la activación superficial mediante un estudio de la composición de los sustratos. Finalmente se estudia la morfología superficial de los sustratos para determinar el cambio que se produce.

-Ángulo de contacto:

Para llevar a cabo la medición del ángulo de contacto de diferentes líquidos con las muestras a ensayar se emplea un goniómetro suministrado por EASYDROP (Hamburg, Alemania). En concreto, se emplea un equipo bajo la referencia comercial FM140 110/220v, con la capacidad de medir ángulos de contacto entre 1° y 180 ° y una precisión de la medición de $\pm 0,1^\circ$. Para la adquisición de las imágenes cuenta con una cámara de 6 aumentos que permite la captura de fotogramas mediante el software de análisis DROP SHAPE ANALYSIS SW21 DSA1. Mediante el uso de software, es posible medir el ángulo que forma la gota del líquido depositado sobre la superficie del material.

Para llevar a cabo la medición del ángulo de contacto, el primer paso es dejar caer una gota mediante una jeringuilla dosificadora sobre la superficie de la muestra. Mediante el uso del software, se ajusta la línea base en la superficie de contacto para posteriormente utilizar la herramienta de medición del ángulo de contacto. Con el fin de asegurar que se obtienen valores de alta relevancia, se realizan 5 mediciones de cada uno de los líquidos y material siguiendo con las pautas propuestas por la normativa de ensayo ASTM D570 - 98(2018).

Los diferentes líquidos empleados son:

- Agua destilada.
- Glicerol con una pureza del 99 % suministrado por Scharlau Chemie S.A (Barcelona, España).
- Diiodometano con una pureza del 99 %, suministrado por Acros Organics (Madrid, España).
- Formamida para análisis, suministrado por Scharlau Chemie S.A (Barcelona, España).

Mediante el uso de diferentes líquidos es posible calcular la energía superficial de los diferentes materiales propuestos. Para ello se puede emplear un método matemático como es el que propone Owens-Wendt en el cual se contemplan las diferentes componentes de la energía superficial (γ_s) como es las componentes dispersivas no polares γ_s^d y las polares γ_s^p . Para ello, se requiere el empleo de diferentes líquidos de distinta polaridad anteriormente mencionados. Para realizar el cálculo se toma la siguiente ecuación:

$$\gamma_1 \cdot (1 + \cos(\theta)) = 2 \cdot (\gamma_s^d \cdot \gamma_1^d)^{\frac{1}{2}} + 2 \cdot (\gamma_s^p \cdot \gamma_1^p)^{\frac{1}{2}}$$

III. Experimental

En este caso, γ_s y γ_l hacen referencia a la energía superficial del sólido y del líquido respectivamente. Con el objetivo de calcular los diferentes parámetros se realiza una representación de la ecuación anterior en forma de una ecuación de regresión lineal ($y = a + b \cdot x$) tomando la siguiente forma:

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

En este caso, el parámetro θ hace referencia al ángulo de contacto mientras que γ_s y γ_l representan la energía superficial del sólido y del líquido. Por otro lado, los subíndices d y p hacen referencia a las componentes dispersivas y polares de cada una de las fases. La pendiente de la recta $e(\gamma_s^d)^{0,5}$ y para obtener la energía total se deben sumar ambas componentes.

-Espectroscopia por transformada de Fourier mediante reflexión total atenuada (FTIR-ATR):

Para determinar la modificación química que tiene lugar en la superficie de los diferentes materiales estudiados, se emplea espectrofotómetro Bruker S.A. Vector 22 (Madrid, España) y un accesorio acoplado para la medición en muestras solidas ATR PIKE MIRacleTM, (Madison, Wisconsin, USA).

Previamente al inicio del estudio se realiza la medición un espectro sin muestra para tomar en cuenta el patrón, y así considerar los parámetros como la atmosfera que se encuentra alrededor del equipo. Para la medición de las muestras se emplea un rango de medición entre 4000 cm^{-1} y 500 cm^{-1} con una resolución de la medición de 2 cm^{-1} . Para cada medición se realiza la adquisición de 10 espectros que se promedian.

-Microscopia electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM):

Para analizar de forma cualitativa la morfología superficial tras la realización del tratamiento con plasma, se procede a analizar la morfología de la muestra antes y después de aplicar el tratamiento. Para llevar a cabo la medición, se sigue el procedimiento anteriormente mencionado.

-Microscopía de fuerza atómica (AFM):

Mediante el uso de un palpador se caracteriza la topografía de la superficie de análisis. La medición se realizó con un equipo de Veeco Metrology Group (Cambridge, Reino Unido). Este equipo montaba un cantiléver fabricado en silicio suministrado por parte de NanoWorld Pointprobe (Matterhorn, Switzerland). Durante la medición, se aplicó una fuerza constante a lo largo de todo el proceso de 42 N/m junto a una frecuencia de resonancia de 320 kHz . En el estudio se consideró una superficie de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

III.7. Caracterización de las propiedades de adhesión.

Para medir la capacidad de adhesión de cada uno de los sustratos, se propone realizar una medición de la fuerza que desarrollan los diferentes materiales cuando se le somete a un estudio de cizalla. Tras el estudio se analiza la deformación sufrida por el adhesivo durante el proceso de separación.

-Estudio de cizalla:

Para caracterizar de forma cuantitativa la capacidad de adhesión de los diferentes materiales se realiza un test de cizalla sobre dos probetas que se encuentran unidas mediante cinta adhesiva de doble cara. Para el ensayo se considera una cinta de doble cara suministrada por Tesa SE (Hamburgo, Alemania). En este caso se trata de una cinta de polipropileno con un adhesivo a partir de caucho sintético. Para realizar la unión se consideró una superficie de adhesión de 10 x 50 mm². Con el objetivo de asegurar que todas las uniones adhesivas se realizan en las mismas condiciones, se aplicó una pesa de 4 kg sobre la zona de unión.

Para la realización de los ensayos se toma como referencia la UNE-EN-ISO 13445, estableciendo la fuerza máxima que es capaz de soportar la unión adhesiva. Para llevar a cabo el estudio, las dos probetas unidas por el adhesivo se someten a un ensayo de tracción en el cual ambos extremos de las probetas se fijan a las mordazas de la máquina. Para llevar a cabo el ensayo se consideran una velocidad de ensayo de 10 mm/min una célula de carga de 5 kN. Las mediciones se llevaron a cabo en una máquina de ensayo universal equipada con mordazas para realizar un ensayo de tracción. Todo el equipamiento fue suministrado por parte de Ibertest (Madrid, España) bajo la referencia comercial ELIB 50.

-Lupa estereoscópica:

Para analizar la superficie de rotura de la unión adhesiva de las diferentes formulaciones propuestas, se emplea una lupa Olympus SZX7, (Japón) a partir de luz blanca. Los incrementos considerados fueron 10x por parte los oculares, mientras que los objetivos tenían un rango ajustable entre 0,8x y 5,6x.

III.8. Recuperación hidrofóbica.

Con el objetivo de cuantificar la evolución de las propiedades adhesivas de los diferentes materiales tras haber sido tratadas con el plasma atmosférico, se propone utilizar una cámara en la cual se aplican unas condiciones de almacenamiento con una temperatura y humedad controladas. De esta forma, se busca unas condiciones desfavorables que aceleran el proceso de pérdida de propiedades adhesivas como son una temperatura de 50 °C y una humedad del 70 % en una cámara climática suministrada por Memmert GmbH + Co. (Büchenbach, Alemania). Estas condiciones se aplican sobre las muestras que están tratadas con el plasma atmosférico a una

III. Experimental

distancia de 5 mm. Estas condiciones de almacenamiento se mantienen durante 5 días y se van tomando mediciones del ángulo de contacto en diferentes intervalos de tiempo.

IV. Resultados y discusión.

IV.1 Estudio de las propiedades mecánicas de “Wood Plastic Composites” a partir de subproductos de piña.

IV.1.1. Análisis de las propiedades mecánicas.

El desarrollo de materiales compuestos de bajo impacto medioambiental tiene un especial interés desde el punto de vista medioambiental debido a que se involucran conceptos de economía circular mediante el aprovechamiento de subproductos. En esta tesis doctoral se implementa el reaprovechamiento de subproductos de piña (PC – pinecone) para la obtención de compuestos dando lugar a lo que se conoce como “Wood Plastic Composites”. La determinación de las propiedades mecánicas de los compuestos tiene especial importancia para asegurar que su comportamiento es adecuado para su utilización en la fabricación de productos a nivel industrial. Para obtener las propiedades mecánicas, se realizan diferentes ensayos mecánicos como el estudio de tracción, estudio de dureza y el ensayo de impacto Charpy. Adicionalmente, para comprender los fenómenos que dan lugar a la modificación del comportamiento mecánico de los materiales compuestos desarrollados, se realiza un estudio de la morfología de fractura de las muestras junto a un estudio de la morfología de las partículas de piña incorporadas.

IV.1.2. Análisis de las propiedades mecánicas obtenidas mediante el ensayo de tracción.

El estudio de las propiedades mecánicas obtenidas en el ensayo a tracción se muestra en la Tabla IV.1.1. El polímero sin modificar, el BioHDPE, presenta unas propiedades altamente dúctiles que dan lugar a que no se alcance la rotura de las muestras ensayadas en las condiciones propuestas y el equipo empleado. Se trata de un comportamiento similar al obtenido por parte de otras poliolefinas, pero obtenidas a partir de un origen petroquímico. Debido a la alta ductilidad, no se consigue la rotura de dicho material con las condiciones propuestas, ya que se supera el límite de elongación de la máquina. En este sentido, autores como Koriem *et al.* proponen valores de elongación superiores a 1200 % en su trabajo, en el cual se estudian diferentes formulaciones de HDPE con aditivos para mejorar el comportamiento ante los efectos de los rayos ultravioleta [123]. Este comportamiento está ampliamente ligado a la estructura de las cadenas poliméricas presentes que lo conforman. El material se caracteriza por tener una estructura lineal con un bajo nivel de ramificación que permite el deslizamiento de las cadenas durante el ensayo de tracción. Es por ello que se logra tener una gran deformación plástica y, por lo tanto, tiene lugar un comportamiento altamente dúctil.

Tabla IV.1.1. Propiedades mecánicas en el ensayo de tracción de los compuestos de BioHDPE/Piña. Los resultados se expresan en términos de módulo de elasticidad a tracción (E_t), resistencia (σ_m) y deformación en el punto de rotura (ϵ_b).

Código de la muestra	E_t (MPa)	σ_m (MPa)	ϵ_b (%)
BioHDPE	818 ± 12	14,6 ± 0,7	SR*
BioHDPE/5PC	920 ± 16	13,9 ± 0,6	45,1 ± 2,3
BioHDPE/5PC/PE-g-MA	840 ± 15	13,6 ± 0,9	50,1 ± 1,9
BioHDPE/10PC/PE-g-MA	890 ± 14	11,7 ± 0,5	23,5 ± 1,2
BioHDPE/20PC/PE-g-MA	1080 ± 25	10,6 ± 0,6	15,6 ± 0,4

SR*: no se alcanza la rotura con el equipamiento empleado.

En cuanto a la resistencia desarrollada por parte del BioHDPE, se alcanza una tensión máxima de 14,6 MPa y un módulo elástico a tracción de 818 MPa. Al igual que sucede con el HDPE derivado del petróleo, esta poliolefina biobasada se caracteriza por tener una baja rigidez como han mostrado otros autores. Amjadi *et al.* que reportó un módulo de en torno a 800 MPa para aquellas muestras procesadas mediante inyección con un espesor de 4 mm, la utilización de otras técnicas de procesamiento y diferentes espesores dio lugar a resultados diferentes en términos de rigidez de las muestras ensayadas [124]. Al igual que sucede con las propiedades dúctiles del material, en este caso la estructura lineal de las cadenas con baja interacción entre ellas da lugar a que durante el proceso de estiramiento de las muestras tenga lugar una baja resistencia a la deformación. Como resultado, el BioHDPE presenta una baja rigidez y resistencia.

Los resultados obtenidos en las muestras de BioHDPE/5PC revelan que la incorporación del subproducto da lugar a un efecto de refuerzo que incrementa la rigidez de las muestras fabricadas alcanzando así un módulo de tracción de 920 MPa, que supone un incremento de la rigidez respecto al material sin modificar del 12,5 %. Este efecto ha sido mostrado por otros autores tras la incorporación de diferentes cargas como refuerzo. Un ejemplo de ello, es la incorporación de ceniza volcánica logrando duplicar la rigidez de los compuestos con un 5 % en peso de refuerzo debido a que existe una alta interacción entre las partículas de ceniza y las cadenas poliméricas de HDPE [125].

Respecto a la resistencia desarrollada por esta composición, se produce una reducción de la tensión a la rotura desarrollada. Esto se debe a que la incorporación de las partículas de piña supone la introducción de discontinuidades dentro de la matriz polimérica que implica la presencia de concentradores de tensión que disminuyen la resistencia de los materiales compuestos desarrollados [126]. Debido a este efecto, la resistencia máxima de los compuestos se reduce hasta 13,9 MPa tras la incorporación de un 5 % en peso de piña y sin considerar el

compatibilizante respecto a los 14,6 MPa desarrollados por parte del polímero sin modificar.

Otro de los efectos que implica la incorporación de las partículas, es la reducción de las propiedades dúctiles. Esto es debido a que las partículas ofrecen dificultad a la movilidad de las cadenas poliméricas limitando así la deformación plástica de las muestras ensayadas lo cual implica que se reduce la capacidad de elongación durante los ensayos de tracción llevados a cabo [127]. Esta reducción, en términos numéricos implica que los valores de elongación alcanzados en el compuesto con 5 % de piña es de 45,1 %.

Como se ha podido observar, la incorporación del subproducto de piña da lugar a una modificación de las propiedades mecánicas. Cabe destacar que entre las diferentes formulaciones desarrolladas, se considera una de las composiciones con un 5 % de carga en peso sin emplear ningún agente de acoplamiento. Mientras que todas las otras formulaciones propuestas, incorporan como compatibilizante PE-g-MA. La utilización de este material, implica que se incorporan cadenas del polímero (PE) grafeadas con anhídrido maleico (MA). La incorporación de subproductos de tipo lignocelulósico como es la piña, da lugar a la incorporación de partículas con un comportamiento altamente hidrofílico [128]. En cambio, las poliolefinas como el polietileno tienen un comportamiento altamente hidrofóbico [129]. Esto implica que entre estos dos materiales existe una baja afinidad y, por lo tanto, no hay una interacción entre los diferentes materiales involucrados, afectando negativamente a las propiedades mecánicas de los materiales compuestos fabricados [130]. Mediante la incorporación del PE-g-MA, el extremo de la cadena interacciona con el polímero, mientras que el extremo con el anhídrido maleico tiene la capacidad de interactuar con los grupos hidroxilo (-OH) presentes en la superficie de las partículas lignocelulósicas [131, 132]. La incorporación del agente de acoplamiento, como se va a ver a lo largo de los diferentes test realizados, tiene una alta implicación en la mejora de las diferentes propiedades analizadas. Esto se debe a que se produce una mejora entre las diferentes partículas de tipo lignocelulósico y el BioHDPE.

Con la incorporación del PE-g-MA tiene lugar a una mejora en las propiedades mecánicas como es el caso de elongación a la rotura. Esto se debe, principalmente, a que debido a que existe una mejor interacción entre el polímero y las partículas. Cuando existe una baja interacción entre los materiales, el polímero no tiene la capacidad de adherirse a la partícula y por lo tanto existe una separación entre los diferentes materiales involucrados en el sistema BioHDPE/Piña como se podrá observar posteriormente en el estudio de morfología de la fractura de los materiales compuestos. La separación entre los materiales presentes en el sistema, promueve una reducción en términos de propiedades mecánicas [122]. En este caso, los compuestos con la misma cantidad de subproducto con y sin PE-g-MA, se puede observar una mejora en la capacidad de ductilidad por parte del compuesto compatibilizado. Se alcanza así un valor de elongación a la rotura de

50,1 %, lo cual supone una mejora del 11,0 % respecto a aquel que no tiene el agente compatibilizante.

Tras la incorporación de una cantidad creciente de subproducto de piña, hasta un 20 % en peso, se produce la misma tendencia mencionada anteriormente en términos de propiedades mecánicas. Así pues, el compuesto denominado como BioHDPE/20PC/PE-g-MA alcanza un valor de módulo elástico de 1080 MPa lo cual supone un 32,1 % de incremento de la rigidez respecto al polímero base. Al igual que cuando se incorporan pequeñas cantidades de piña, tiene lugar una reducción de la resistencia mecánica respecto al BioHDPE, dando lugar a que la tensión de rotura obtenida fuera de 10,6 MPa mientras que el valor de elongación a la rotura medido fuera de 15,6 %.

IV.1.3. Análisis de las propiedades mecánicas obtenidas mediante el ensayo de dureza.

Los resultados obtenidos tras la realización del ensayo de dureza empleando la escala Shore D se muestra en la Tabla IV.1.2. El resultado de dureza obtenidos para el polímero sin modificar fue de 62,3 en la escala Shore D. El valor obtenido, se encuentra en concordancia con los resultados obtenidos por parte de otros autores como Ait Benhamou *et al.* que reportó una dureza cercana a 60 también en la escala Shore D, la cual fue ligeramente incrementada mediante la incorporación de fibras de Opuntina ficus-indica [133].

En el trabajo experimental llevado a cabo en este caso, tiene lugar un ligero incremento de la dureza de los materiales compuestos obtenidos en función de la cantidad de subproducto que se incorpora. La utilización de agentes de acoplamiento con el objetivo de mejorar la interacción con la carga de tipo lignocelulósico también tiene un efecto sobre la dureza de los materiales compuestos desarrollados. Como resultado de la incorporación de subproducto de argán en un 5 % en peso, tiene lugar un ligero incremento de la dureza. Dicha modificación está motivada por la reducción de la movilidad de las cadenas poliméricas. Mediante la incorporación de partículas, se dificulta el deslizamiento de las cadenas poliméricas durante el proceso de deformación plástica que tiene lugar durante el ensayo de dureza. Una mayor dificultad a la movilidad de las cadenas poliméricas implica que existe una mayor resistencia a la penetración por parte del equipo de dureza y que, por lo tanto, el resultado de dureza medido sea mayor. Este mismo fenómeno fue descrito por Uyor *et al.*, en su trabajo se produce un incremento de la dureza debido a la reducción de la movilidad de las cadenas mediante la incorporación de nanopartículas de grafeno y óxido de titanio [134].

Tabla IV.1.2. Propiedades mecánicas en el ensayo de dureza de los compuestos de BioHDPE/Piña.

Código de la muestra	Dureza Shore D
BioHDPE	62,3 ± 0,9
BioHDPE/5PC	62,7 ± 0,5
BioHDPE/5PC/PE-g-MA	64,1 ± 0,5
BioHDPE/10PC/PE-g-MA	64,5 ± 0,7
BioHDPE/20PC/PE-g-MA	65,4 ± 0,8

Adicionalmente, los otros autores han reportado que la incorporación de un material de dureza elevada (como son las cargas consideradas) dentro de una matriz polimérica que se caracteriza por tener una baja dureza, da lugar a un incremento de dicha propiedad en los materiales compuestos obtenidos [135]. Otro de los fenómenos a tener en cuenta es la presencia de compatibilizante. En este caso, la incorporación de compatibilizante tiene una tendencia clara a incrementar la dureza. Esto se debe a que cuando se incrementa la interacción entre la partícula del subproducto y la cadena polimérica, tiene lugar una mayor reducción de la movilidad de las cadenas poliméricas. Como resultado, mientras que el material sin compatibilizar mostró una dureza de 62,7 en la escala Shore D, con la incorporación del agente de acoplamiento se logra un valor de 64,1 en la escala Shore D. Se demuestra así la mejora en términos de interacción en el sistema BioHDPE/Piña que aporta el PE-g-MA sobre las diferentes formulaciones propuestas tal y como se ha podido demostrar en diversas propiedades mecánicas analizadas.

IV.1.4. Análisis de las propiedades mecánicas obtenidas mediante el ensayo de impacto.

Los resultados obtenidos durante la realización de los ensayos de impacto sobre las diferentes formulaciones propuestas se encuentran resumidas en la Tabla IV.1.3. Para la realización de este ensayo, fue necesario emplear un péndulo de 6 julio mediante el cual fue posible suministrar la suficiente energía para alcanzar la rotura de todas las formulaciones propuestas. Los resultados obtenidos por parte de las muestras de BioHDPE, muestran una resistencia a impacto de 2,0 kJ/m² en las condiciones propuestas. Otros autores han obtenido resultados similares para este tipo de matriz polimérica como es el caso de Daramola *et al.* [136].

Tabla IV.1.3. Propiedades mecánicas en el ensayo de impacto de los compuestos de BioHDPE/Piña.

Código de la muestra	Resistencia a impacto (kJ/m ²)
BioHDPE	2,0 ± 0,2
BioHDPE/5PC	1,5 ± 0,1
BioHDPE/5PC/PE-g-MA	1,7 ± 0,2
BioHDPE/10PC/PE-g-MA	1,4 ± 0,1
BioHDPE/20PC/PE-g-MA	1,3 ± 0,1

La capacidad de absorción de energía en condiciones de impacto está ampliamente relacionada con las propiedades dúctiles de las muestras. De forma general, una reducción en las propiedades dúctiles como la capacidad de elongación de las muestras da lugar a una reducción de la resistencia a impacto. En este sentido, cabe destacar una clara excepción en el caso de la introducción de fibras. Mediante la introducción de fibras, es posible mejorar la resistencia a impacto de los materiales compuestos respecto a la matriz polimérica base. Durante el proceso de rotura en condiciones de impacto, las fibras tienden a arrancarse de la matriz polimérica disipando una gran cantidad de energía permitiendo así mejorar los resultados de resistencia a impacto. Un ejemplo de estos resultados, es el trabajo de Burgada *et al.*, mediante la introducción de fibras de cáñamo en una matriz de polipropileno, se pudo mejorar la resistencia a impacto del polipropileno reciclado empleado como matriz base [137]. En este caso se observa una relación de aspecto propio de una fibra corta, pero en algunos casos existen partículas que no tienen morfología de fibra que dan lugar a una reducción de la resistencia a impacto como es el caso de otros trabajos en los que se trabaja con diferentes subproductos de tipo lignocelulósico [138, 139]. En este trabajo experimental, se produce una reducción desde los 2,0 kJ/m² del polímero sin modificar hasta los 1,3 kJ/m² por parte del material compuesto con un 20 % en peso de carga de piña micronizada.

Otro de los fenómenos a destacar es que aquella formulación sin agente de acoplamiento obtiene una menor resistencia a impacto comparado con la formulación con la misma cantidad de subproducto. Esto es debido a una menor interacción entre las cadenas poliméricas y las partículas de piña. En bibliografía existen diferentes ejemplos mediante los cuales se logra mejorar la resistencia a impacto de diferentes materiales compuestos mediante la implementación de diferentes estrategias para mejorar la interacción entre polímero y subproducto frente a los materiales compuestos sin compatibilizar [140, 141].

IV.1.5. Análisis de las morfologías de las partículas obtenidas mediante FESEM.

El estudio de la morfología de las partículas tiene un alto interés a la hora de conseguir entender los resultados obtenidos en la caracterización mecánica de los materiales compuestos obtenidos. Para ello se realiza una inspección visual de las partículas mediante FESEM (Figura IV.1.1.) y también se analiza cuantitativamente la distribución de tamaño de las partículas (Figura IV.1.2.). En términos generales se observa una amplia distribución de tamaños y morfologías en las partículas obtenidas (Figura IV.1.1.a). Para la obtención de estas partículas, se emplea un molino centrífugo equipado con una malla de 250 μm . Las partículas obtenidas tienen una geometría que tiende a adoptar una estructura de fibra en la cual la longitud es mayor que el ancho de esta. Pero, en todo caso, la relación de aspecto entre la longitud de partícula y ancho es propia de una fibra corta. En algunas de las partículas se observan dimensiones superiores que no permiten alcanzar esos beneficios asociados a las fibras. En lo que respecta a la distribución de tamaños, se observa que la longitud de las partículas micronizadas de piña alcanza hasta los 500 μm de largo, mientras que el ancho de estas no sobrepasa los 135 μm . En las muestras observadas, se puede ver como la mayoría de las partículas tienen longitudes de entre 50 y 200 μm , mientras que los anchos de las partículas se encuentran concentrados, principalmente, entre los 30 y los 40 μm .

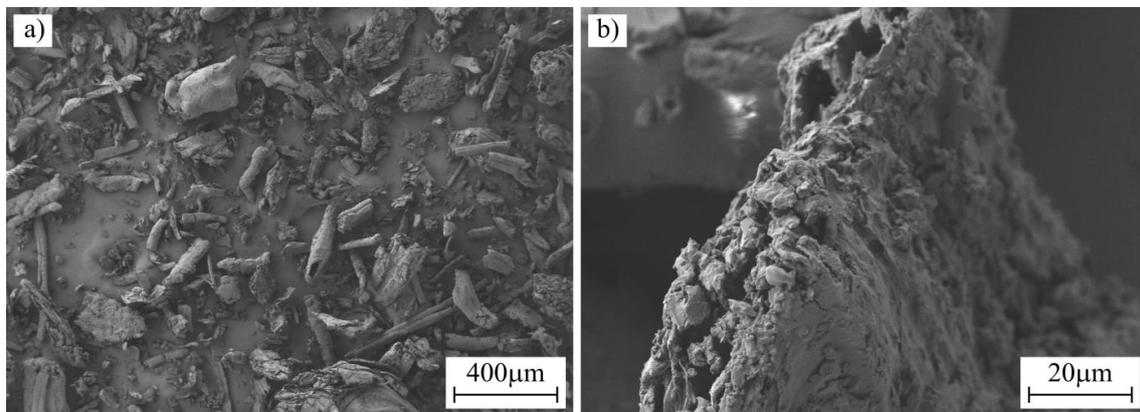


Figura IV.1.1. Imagen de FESEM de las partículas de piña micronizada: a) imagen tomada a 50 \times y b) imagen tomada a 1000 \times .

Autores como Naghmouchi *et al.* mostraron la diferencia en el comportamiento mecánico del polipropileno tras añadir diferentes cargas lignocelulósicas con una relación de aspecto propia de una fibra y otras con relación de aspecto de partícula [142]. En el caso del comportamiento mecánico, se muestra una clara tendencia por parte de las partículas con una morfología de fibra a mejorar la resistencia del compuesto sobre todo en aquellos casos que se incorpora un agente de acoplamiento para mejorar la interacción entre la fibra y la matriz polimérica. Esta tendencia no se observa en las partículas que no adoptan forma de fibra, pero en todo caso se muestra un mejor comportamiento mecánico en aquellos materiales compuestos que

presentan un agente de acoplamiento frente a aquellos que no lo incorporan.

El análisis de la morfología superficial de las partículas micronizadas (Figura IV.1.1.b) se aprecia la rugosidad generada durante el proceso de micronizado de las muestras. El molino centrífugo aplica altas velocidades que rompen las partículas dando lugar a la morfología observada. La superficie de las partículas obtenidas tiene un efecto sobre el comportamiento mecánico de los materiales compuestos desarrollados. En este sentido Ferreira *et al.* propone que partículas con rugosidad permiten mejorar su adhesión con el polímero permitiendo mejorar así las propiedades de los materiales compuestos obtenidos [143].

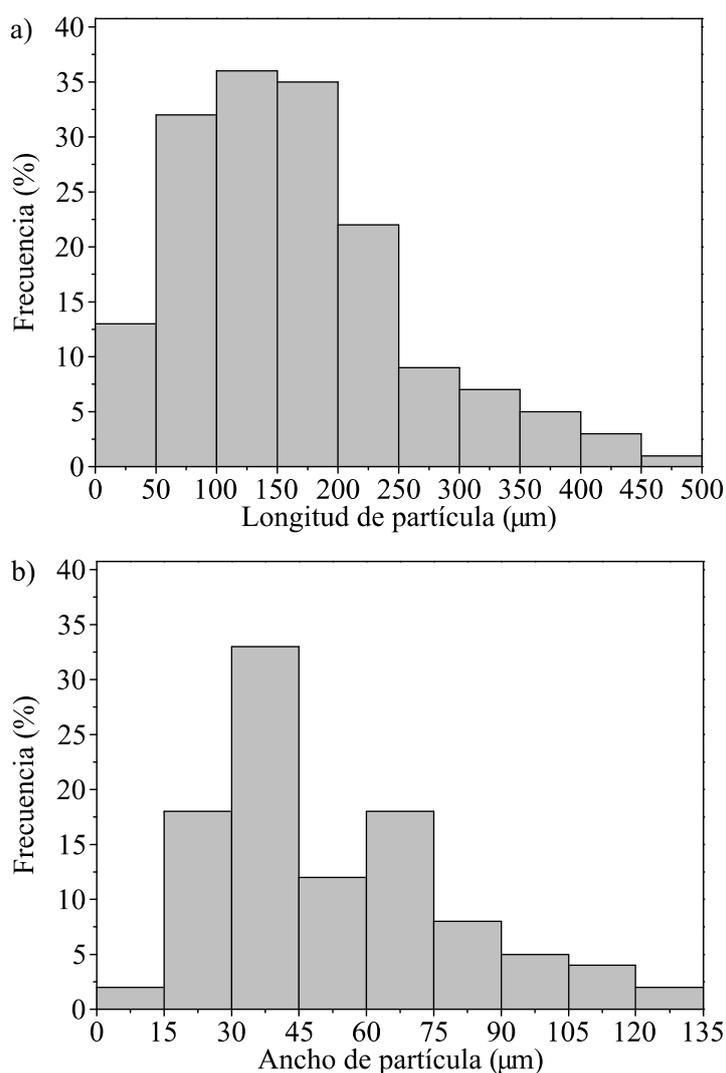


Figura IV.1.2. Histograma de la distribución de tamaño de las partículas de piña micronizada: a) longitud de partícula y b) ancho de partícula.

IV.1.6. Análisis de las morfologías de los compuestos obtenidos mediante FESEM.

El análisis de la morfología de las muestras tras la rotura en condiciones de impacto muestra el comportamiento mecánico de los compuestos en términos de capacidad dúctil. De esta forma, aquellas muestras con mejor capacidad de deformación mostraran signos de una mayor

deformación plástica. Uno de los casos más evidentes en cuanto a la capacidad de deformación plástica de las muestras se encuentra la Figura IV.1.3. con el análisis del BioHDPE. En este caso, las poliolefinas como el HDPE tienen una alta capacidad de deformación y, por lo tanto, una alta deformación plástica debido a su estructura lineal anteriormente mencionada. Fruto de esa deformación plástica que sufre la muestra en el proceso de rotura, surgen unas marcas como las que se pueden observar en detalle en la Figura IV.1.3. b en la cual se observa una gran rugosidad superficial [144]. Otro de los fenómenos que evidencia la deformación plástica de las muestras ensayadas, es la formación de desgarros en la superficie que también han sido encontrados por otros autores como Zhao *et al.* [145].

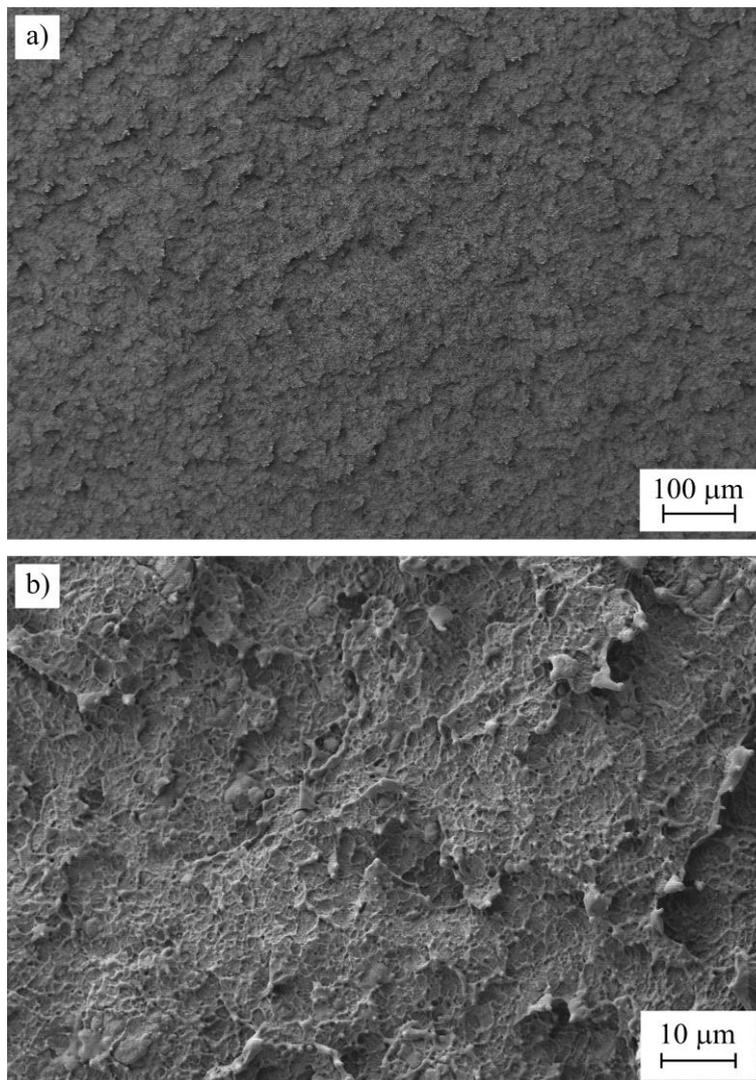


Figura IV.1.3. Imagen de FESEM de la superficie de fractura de los compuestos tras haber sido fracturados en el ensayo de impacto tomadas sobre muestras de BioHDPE: a) imagen tomada a $100\times$ aumentos y b) imagen tomada a $1000\times$ aumentos.

La introducción de las partículas de piña, tiene un claro efecto sobre la morfología de la fractura en la Figura IV.1.4. En este caso el material compuesto con un 5 % en peso da lugar a

que en la superficie de la fractura se observan las partículas micronizadas. Parte de las partículas se han quedado adheridas en la superficie de fractura mientras que otras han sido arrancadas de la matriz polimérica durante el ensayo de impacto. La presencia de orificios debido a que se produce el arranque de las partículas lignocelulósicas está ampliamente ligado a la interacción del sistema tal y como propone Wu *et al.* [146].

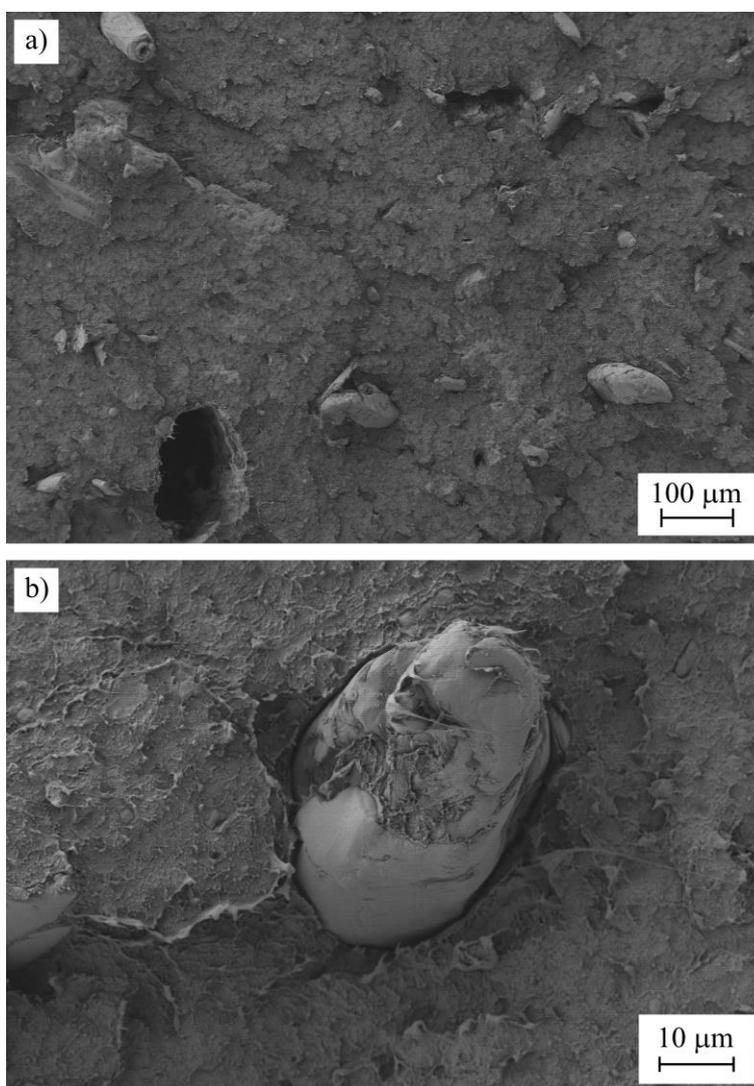


Figura IV.1.4. Imagen de FESEM de la superficie de fractura de los compuestos tras haber sido fracturados en el ensayo de impacto tomadas sobre muestras de BioHDPE/5PC: a) imagen tomada a 100× aumentos y b) imagen tomada a 1000 × aumentos.

En este caso, no se considera la introducción de agentes de acoplamiento, lo cual implica que existe una baja interacción entre el polímero y la carga. Dicha baja interacción en el sistema BioHDPE/Piña también se ve claramente en la interfase entre ambos materiales, que se encuentra evidenciada por la presencia de un gap de entre los diferentes materiales involucrados. En este sentido, Alkaron *et al.* fabricó compuestos a partir de poliamida 12 mediante la introducción de subproductos de cascara de huevo. Tras el análisis de la morfología de fractura pudo observar la

formación de un gap entre ambos materiales considerados en el sistema con partículas con una baja rugosidad superficial. En cambio, cuando se consideran partículas con una mayor rugosidad superficial y, por lo tanto, hay una mayor interacción que se traduce en una reducción de este gap [147].

Otra de las diferencias que se observa es una reducción de la capacidad de deformación plástica de la matriz polimérica debido a que las cargas introducidas reducen su ductilidad. Esta reducción en las propiedades dúctiles se ve claramente en la reducción de los signos de deformación plástica de la matriz polimérica, mostrando una menor rugosidad superficial. Esta reducción de las marcas de deformación plástica tras la incorporación de cargas es un fenómeno habitual. Un ejemplo de ello es el trabajo de Dolza *et al.* en el cual se incorporan diferentes fibras naturales derivadas del cáñamo, la linaza y el lino en una matriz de BioHDPE [148].

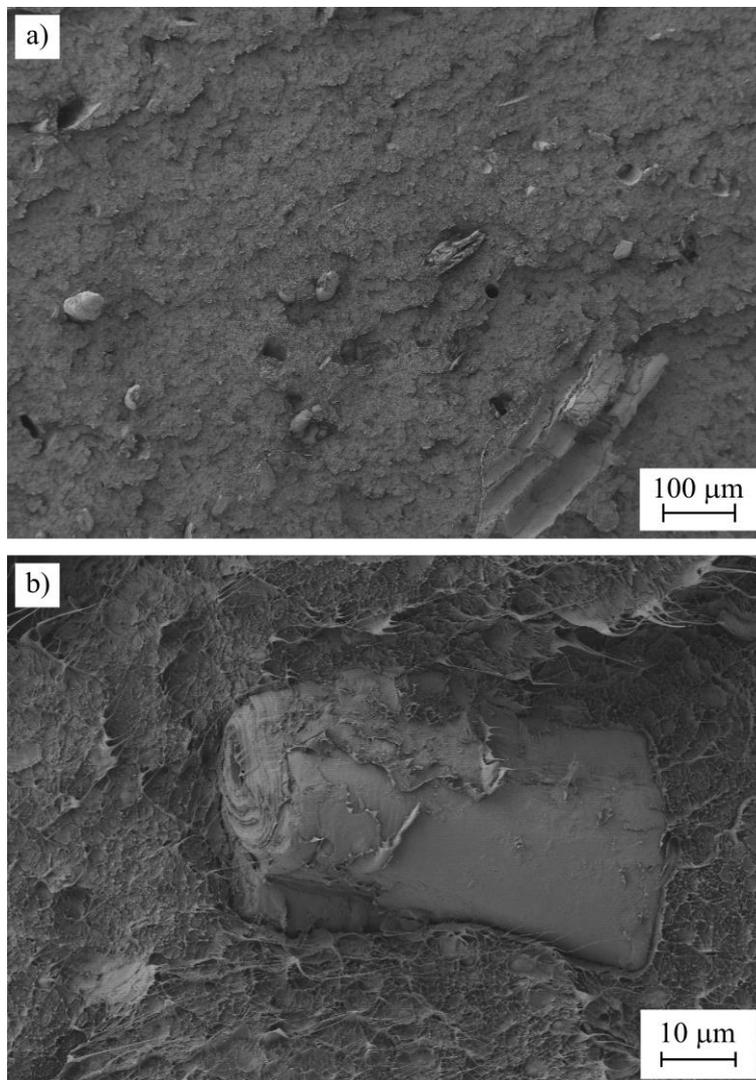


Figura IV.1.5. Imagen de FESEM de la superficie de fractura de los compuestos tras haber sido fracturados en el ensayo de impacto tomadas sobre muestras de BioHDPE/5PC/PE-g-MA: a) imagen tomada a 100× aumentos y b) imagen tomada a 1000 × aumentos.

IV. Resultados y discusión

Los diferentes compuestos compatibilizados obtenidos se observan entre la Figura IV.1.5 y la Figura IV.1.7. La incorporación del agente compatibilizante da lugar a una reducción del gap de la interfase entre materiales. De esta forma, las partículas se encuentran completamente embebidas dentro de la matriz polimérica [149]. En cada uno de los materiales compuestos existe una mayor cantidad de subproducto y por lo tanto en la morfología de fractura se observa una mayor cantidad de partículas micronizadas. En este caso, la matriz polimérica muestra signos de deformación plástica con la formación de desgarros lo cual no se puede observar en la muestra sin compatibilizar.

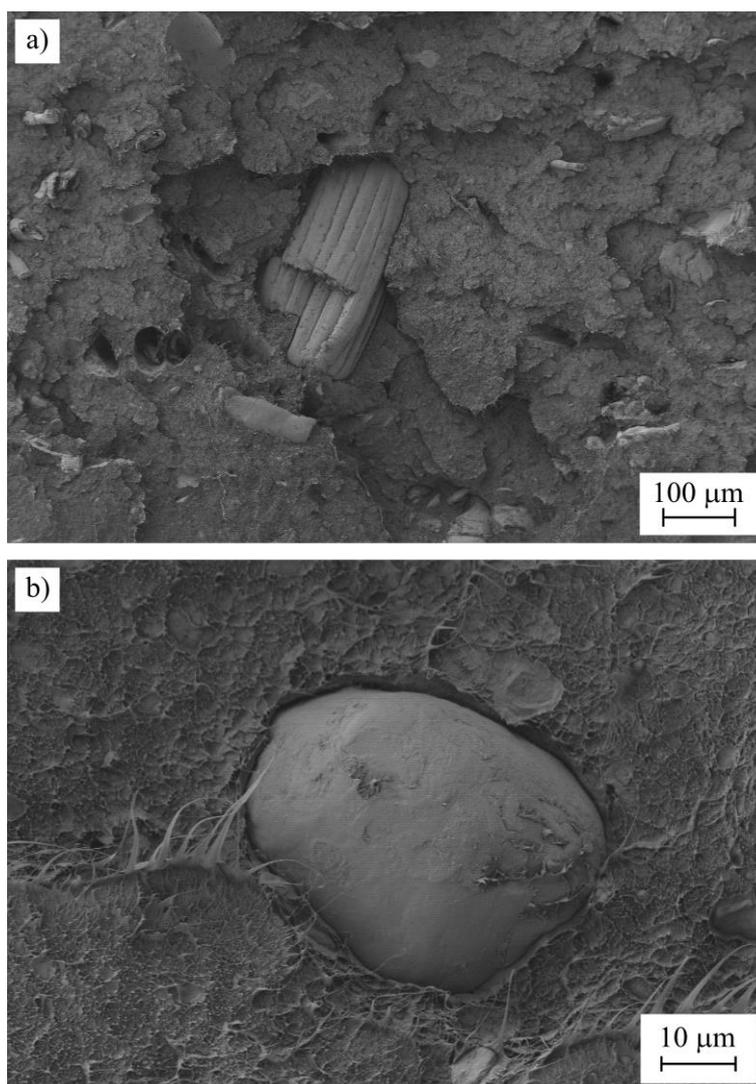


Figura IV.1.6. Imagen de FESEM de la superficie de fractura de los compuestos tras haber sido fracturados en el ensayo de impacto tomadas sobre muestras de BioHDPE/10PC/PE-g-MA: a) imagen tomada a 100× aumentos y b) imagen tomada a 1000 × aumentos.

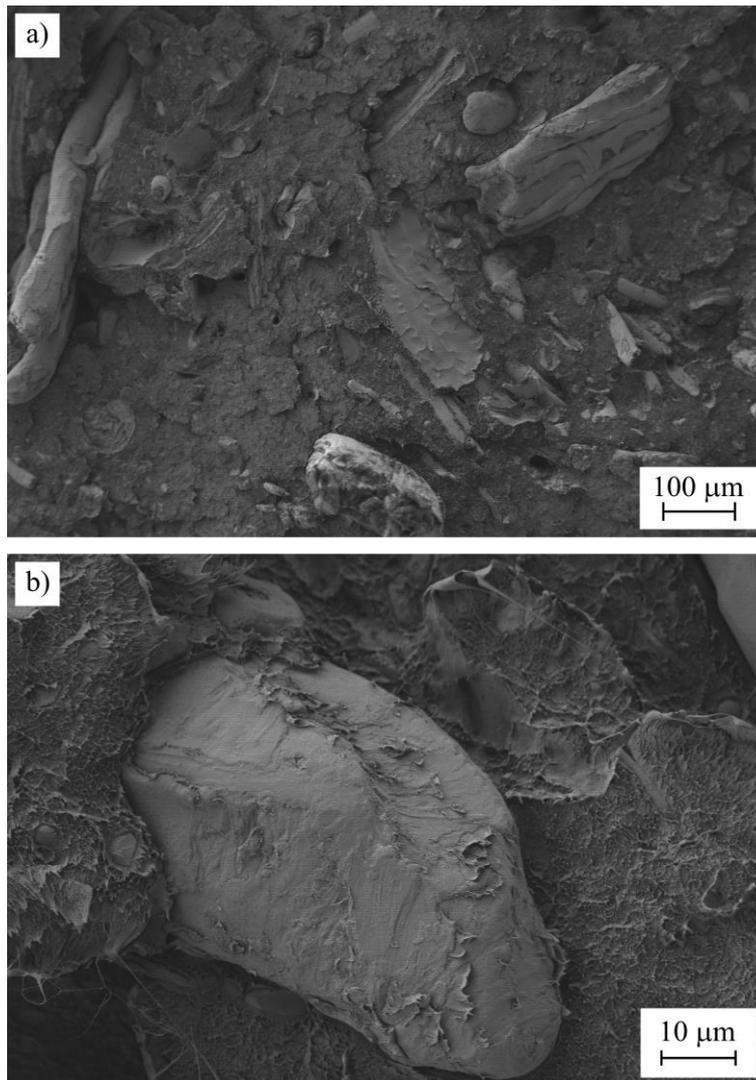


Figura IV.1.7. Imagen de FESEM de la superficie de fractura de los compuestos tras haber sido fracturados en el ensayo de impacto tomadas sobre muestras de BioHDPE/20PC/PE-g-MA: a) imagen tomada a 100× aumentos y b) imagen tomada a 1000 × aumentos.

IV.2 Estudio de las propiedades térmicas de “Wood Plastic Composites” a partir de subproductos de piña.

IV.2.1. Análisis de las propiedades térmicas.

El procesado de materiales poliméricos generalmente se lleva a cabo mediante la utilización de técnicas de procesado que implican sobrepasar una temperatura de fusión para alcanzar un estado viscoso del material con el cual se le puede dar forma. Para la determinación de los efectos sobre las propiedades térmicas que tiene la incorporación de los subproductos de piña se deben de realizar ensayos de DSC y TGA. Así se pueden tener cuenta los diferentes fenómenos que tienen lugar en los rangos de temperatura considerados en el estudio. Adicionalmente, también se realiza un estudio en el que se tienen en cuenta la variación de las propiedades mecánicas con la temperatura mediante un estudio de DMTA con el cual se puede analizar el comportamiento del material en servicio ante diferentes temperaturas.

IV.2.2. Análisis de las propiedades térmicas obtenidas mediante DSC.

El estudio de las propiedades térmicas mediante DSC permite determinar los fenómenos térmicos que surgen en el rango de temperatura considerado tales como la fusión del polímero o cristalización del mismos en los diferentes ciclos térmicos propuestos.

-Primer ciclo de calentamiento:

El primer ciclo de calentamiento de DSC muestra las propiedades térmicas de las formulaciones con las condiciones de enfriamiento obtenidas durante el proceso de inyección en el cual la muestra se enfría parcialmente dentro del molde y se termina de enfriar fuera de éste. Pero en todo caso, durante el procesado mediante inyección se produce un enfriamiento rápido desde la temperatura de procesado hasta la temperatura de extracción del molde en pocos segundos. Los resultados obtenidos se encuentran representados en la Figura IV.2.1. y las principales propiedades obtenidas se encuentran resumidas en la Tabla IV.2.1.

En el rango de temperatura considerado en este ciclo de DSC entre los 20 °C y los 160 °C, se produce un único fenómeno endotérmico como es el fenómeno de fusión localizado entorno a los 135 °C, mientras que este pico se extiende desde los 120 °C hasta los 140 °C. En el caso del HDPE, las temperaturas habituales de fusión se encuentran cercanas a las obtenidas en este ensayo tal y como propone Andersson *et al.* [83]. Otro de los resultados a destacar en este trabajo mencionado es que, en función del peso molecular de las cadenas poliméricas de polietileno, las temperaturas de fusión son diferentes. De esta forma, las temperaturas de fusión de un polietileno de baja densidad dan lugar a una temperatura de fusión de entorno a los 110 °C. Respecto a la temperatura de fusión de las muestras, no se produce un cambio significativo en cuanto a dicha temperatura mediante la incorporación de piña. Para lograr modificaciones en la temperatura de fusión ante unas mismas condiciones de ensayo de un polímero (misma velocidad de enfriamiento o calentamiento), es necesario realizar un cambio en la estructura cristalina. Para ello, se pueden emplear agentes nucleantes como son los nanotubos de carbono mediante los

cuales se puede promover la formación de estructuras cristalinas diferentes. De este modo, se puede fomentar el crecimiento de cristales con una estructura conocida como “shish-kebab”. En este tipo de estructura, los nanotubos de carbono actúan como agente nucleante heterogéneo a partir de los cuales crecen los cristales de la estructura polimérica que se concentran principalmente rodeando a los nanotubos de carbono [150]. Es posible modificar la estructura habitual del HDPE logrando alcanzar una estructura tipo “shish-kebab” como en el trabajo de Amoroso *et al.* [151]. Mediante esta modificación, la temperatura de fusión del polímero fue modificada desde los 135 °C habituales del HDPE hasta los 140 °C con la incorporación de únicamente un 5 % en peso de nanotubos de carbono.

Uno de los cambios más relevantes en cuanto a los datos obtenidos en DSC del primer ciclo está relacionado con la entalpía de fusión de las diferentes muestras. En este caso, la incorporación de pequeñas cantidades de piña da lugar a un incremento de la entalpía de fusión medida. Esto se debe a que existe una mayor proporción de cristales en la estructura que funden durante el proceso de calentamiento pasando desde una ΔH_m de 150,6 J/g del polímero base hasta los 174,5 J/g para la formulación de BioHDPE/5PC/PE-g-MA. La incorporación de pequeñas cantidades de piña permite incrementar el grado de cristalinidad. Esto es debido a que actúa como agente nucleante permitiendo fomentar la mayor formación de cristales en la matriz polimérica. Este efecto se puede lograr mediante la incorporación de diferentes cargas como pueden ser los subproductos de tipo lignocelulósico [152, 153].

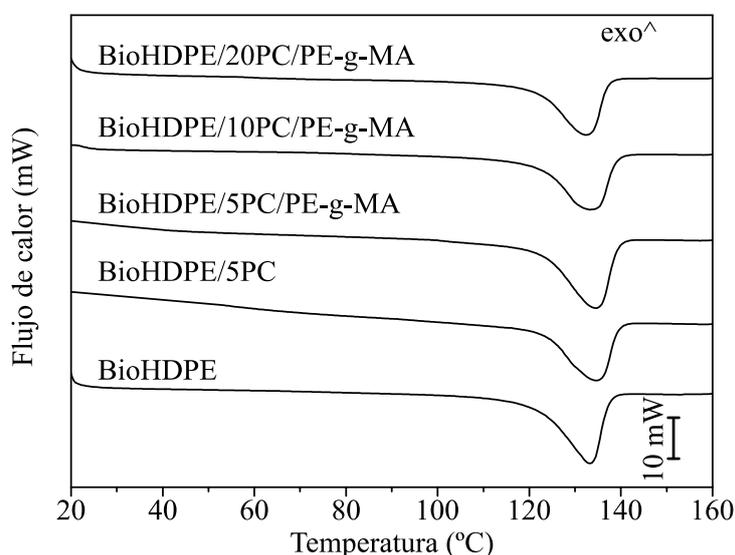


Figura IV.2.1. Termogramas obtenidos en el primer ciclo de calentamiento de DSC de los compuestos de BioHDPE/Piña.

Esta tendencia se rompe con el incremento de la cantidad de subproducto de piña considerado, debido a que la incorporación de partículas en grandes cantidades dificulta el proceso de cristalización tal y como propone Siddiqui *et al.* [154]. Este efecto está ampliamente

ligado con la movilidad de las cadenas poliméricas. En este sentido con la incorporación de plastificantes se permite incrementar la movilidad de las cadenas y, por lo tanto, se logra incrementar el grado de cristalinidad de las muestras [155]. En este caso, la incorporación de las partículas de piña tal y como se ha demostrado en la caracterización mecánica, lleva asociada una reducción de la movilidad de las cadenas poliméricas que impide su reordenación a pesar del ligero fenómeno de nucleación demostrado con pequeñas cantidades de piña.

De esta forma, los valores calculados en este caso pasan desde un 51,4 % para el BioHDPE hasta valores de entorno con 62 % para las formulaciones con un 5 % y 10 % en peso de subproducto compatibilizado. En cuanto el efecto que produce el agente compatibilizante, se produce un claro incremento en la entalpía de la muestra y del grado de cristalinidad. En este caso, la incorporación de PE-g-MA da lugar a que se mejore la interacción entre las cadenas poliméricas y la carga incorporada. Por lo tanto, permite favorecer el efecto de agente nucleante de las partículas debido a una mayor interacción con las cadenas poliméricas. Un ejemplo del efecto que tienen los agentes de compatibilización sobre el grado de cristalinidad de las muestras, se puede encontrar en el trabajo de Agüero *et al.* en el cual se analizan diferentes procesos de compatibilización de fibras de lino con PLA [92].

Tabla IV.2.1. Principales propiedades térmicas obtenidas mediante DSC de los compuestos de BioHDPE/Piña en el primer ciclo de calentamiento. Los resultados se expresan términos de temperatura de fusión (T_m), entalpía de fusión (ΔH_m) y grado de cristalinidad (χ_c).

Código de la muestra	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	χ_c (%)
BioHDPE	134,2 ± 0,8	150,6 ± 0,8	51,4 ± 0,8
BioHDPE/5PC	135,6 ± 0,7	153,3 ± 0,7	55,1 ± 0,7
BioHDPE/5PC/PE-g-MA	135,5 ± 0,5	174,5 ± 0,6	62,7 ± 0,6
BioHDPE/10PC/PE-g-MA	134,4 ± 0,6	145,7 ± 0,8	62,2 ± 0,7
BioHDPE/20PC/PE-g-MA	133,5 ± 0,4	139,6 ± 0,5	52,9 ± 0,7

-Primer ciclo de enfriamiento:

Para asegurar una cristalización homogénea entre las diferentes muestras consideradas, se requiere realizar un proceso de enfriamiento controlado e igual entre todas las muestras analizadas. En cuanto a este trabajo experimental, los resultados obtenidos en el ciclo de enfriamiento llevado a cabo entre los dos ciclos de calentamiento se muestran en la Figura IV.2.2. y la Tabla IV.2.2.

En el rango de temperatura analizado entre los 160 °C y los 0 °C, se observa un único pico exotérmico relacionado con un proceso de cristalización en caliente. Durante esta transición térmica, las cadenas poliméricas se reordenan para formar una estructura cristalina dando lugar

un estado energético de menor energía y, por lo tanto, se libera energía que da lugar al pico exotérmico mencionado.

Cabe destacar la alta importancia de la velocidad de enfriamiento empleada durante la realización de los ensayos de DSC. Es bien conocido el efecto que tiene la modificación de la velocidad de enfriamiento tiene un efecto claro sobre la cristalización de las muestras. Un ejemplo de ello es el trabajo llevado a cabo por Kourtidou *et al.* que analizó diferentes velocidades de enfriamiento en el HDPE [156]. Se observa que, con un incremento de la velocidad de enfriamiento, se produce una reducción de la temperatura a la cual se produce el pico de cristalización y un incremento de la entalpía. Por lo tanto, la velocidad de enfriamiento de las muestras tiene un efecto sobre el grado de cristalinidad de las muestras. En este caso se opta por emplear una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min, siendo esta velocidad un estándar a la hora de realizar los ensayos de DSC.

Los resultados obtenidos en este trabajo experimental, muestran que la incorporación de la piña como subproducto no tiene un efecto claro sobre la temperatura a la cual se produce el proceso de cristalización en caliente de las muestras analizadas que tiene lugar en todo caso entorno a los 115 °C en todos los casos. Para un enfriamiento como el que se realiza en este caso de 10 °C/min, en bibliografía se propone que la temperatura a la cual se produce el pico de cristalización en caliente se encuentra situado en torno a los 117 °C [157].

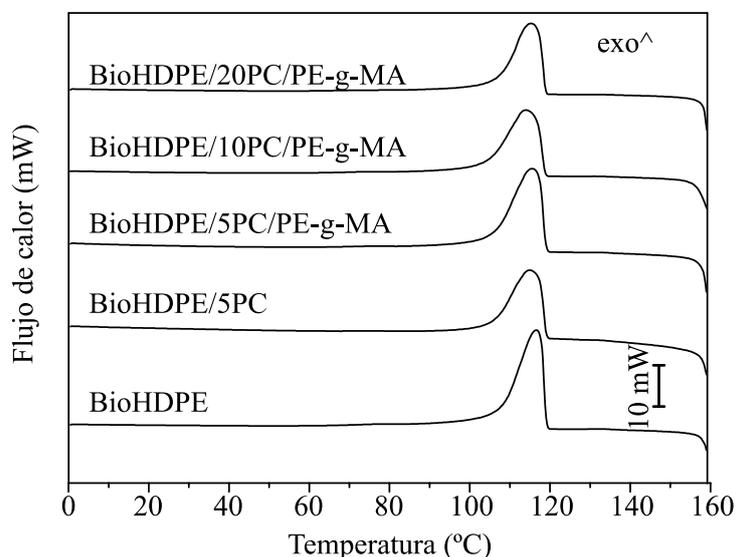


Figura IV.2.2. Termogramas obtenidos en el primer ciclo de enfriamiento de DSC de los compuestos de BioHDPE/Piña.

Respecto a la entalpía registrada en cada una de las formulaciones, se sigue la misma tendencia que con el grado de cristalinidad de las muestras en el primer proceso de calentamiento. Cabe destacar que para analizar el efecto que tiene sobre la matriz polimérica la incorporación de la carga es necesario analizar este parámetro teniendo en cuenta exclusivamente la fracción en

peso que representa en cada formulación el polímero. De esta forma, se observa que la incorporación de pequeñas cantidades de piña da lugar a que se produzca un incremento de la entalpía registrada durante el enfriamiento debido a que las partículas lignocelulósicas son capaces de fomentar el crecimiento de cristales. En cambio, tal y como se ha propuesto anteriormente, la incorporación de grandes cantidades de partículas micronizadas produce un efecto contrario reduciendo la entalpía de cristalización en caliente debido a una reducción de la movilidad de las cadenas que impide la correcta reordenación de la estructura cristalina del material. El efecto del agente de acoplamiento empleado también tiene una alta relevancia sobre la entalpía registrada.

En este caso, cuando no se considera el PE-g-MA, el efecto de agente nucleante que promueve la piña en las otras formulaciones no se observa ya que se logra incluso una entalpía inferior que la del polímero sin modificar. Cuando no hay copolímero no existe una alta interacción entre la carga y el polímero y, por lo tanto, no se experimenta ese efecto nucleante observado en las otras formulaciones.

Tabla IV.2.2. Principales propiedades térmicas obtenidas mediante DSC de los compuestos de BioHDPE/Piña en el primer ciclo de enfriamiento. Los resultados se expresan en términos de temperatura de cristalización en estado fundido (T_{mc}), entalpía de cristalización en estado fundido (ΔH_{mc}) y entalpía de cristalización en estado fundido normalizada en función de la cantidad de polímero (ΔH_{mc}^*).

Código de la muestra	T_{mc} (°C)	ΔH_{mc} (J/g)	ΔH_{mc}^* (J/g)
BioHDPE	117,3 ± 0,7	168,3 ± 1,1	168,3 ± 1,1
BioHDPE/5PC	115,6 ± 0,6	158,4 ± 1,2	166,7 ± 1,9
BioHDPE/5PC/PE-g-MA	116,1 ± 0,5	179,2 ± 0,8	188,6 ± 1,9
BioHDPE/10PC/PE-g-MA	114,6 ± 0,4	165,0 ± 0,8	183,3 ± 1,8
BioHDPE/20PC/PE-g-MA	115,8 ± 0,5	141,1 ± 1,2	176,4 ± 2,7

* Entalpía normalizada en función de la fracción en peso de BioHDPE.

-Segundo ciclo de calentamiento:

Tras haber llevado a cabo un primer ciclo de calentamiento y un enfriamiento controlado mediante el cual se logra eliminar el historial térmico de las muestras, se propone el análisis de las propiedades térmicas bajo unas condiciones de enfriamiento controladas y conocidas. Los resultados obtenidos tras haber realizado dicha caracterización se muestran en la Figura IV.2.3. y la Tabla IV.2.3.

En este caso, los resultados obtenidos en el segundo ciclo difieren ligeramente del primer

ciclo de calentamiento, pero en todo caso las tendencias observadas se mantienen constantes. En lo que respecta a la temperatura de fusión, de nuevo no se observan cambios entre las diferentes formulaciones, pero si existe una diferencia en cuanto a la temperatura de fusión obtenida respecto al primer ciclo de calentamiento. Al igual que sucede en el trabajo de Tarani *et al.*, se produce una reducción de la temperatura de fusión de las muestras entre el primer y segundo ciclo de calentamiento que también va asociado a un incremento del grado de cristalinidad de las muestras [158]. A pesar de existir una mayor cantidad de cristales que tienen que fundir en el segundo ciclo de calentamiento (mayor grado de cristalinidad), los cristales formados en el segundo ciclo de calentamiento tienen un menor nivel de perfección. Es por ello, que los cristales tienden a fundirse a una menor temperatura.

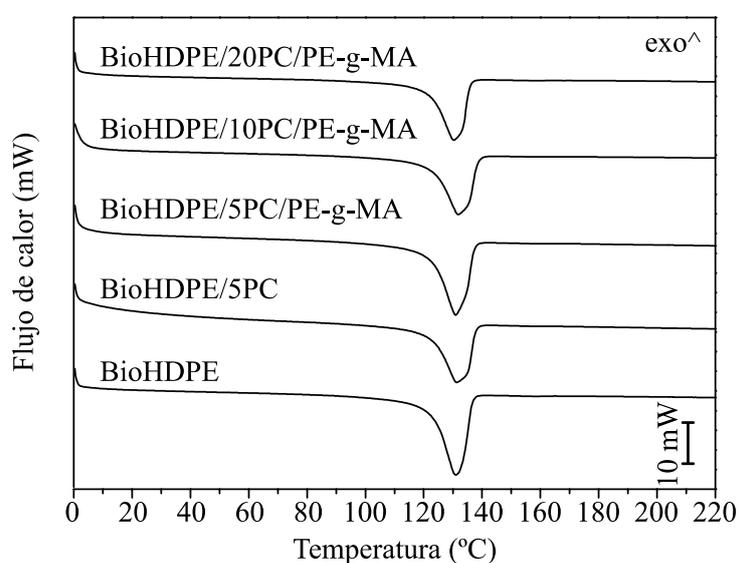


Figura IV.2.3. Termogramas obtenidos en el segundo ciclo de calentamiento de DSC de los compuestos de BioHDPE/Piña.

Cabe destacar una diferencia relevante en cuanto al grado de cristalinidad del primer y del segundo ciclo de calentamiento. Durante el primer ciclo de calentamiento el enfriamiento de las muestras no fue controlado debido a que procede del proceso de fabricación de las muestras de inyección. Dada esta circunstancia, se produce un proceso de enfriamiento rápido que limita la capacidad de reordenamiento de las cadenas poliméricas. En cambio, durante el segundo ciclo de calentamiento, se sabe que el enfriamiento se ha realizado a 10 °C/min con el cual se pueden comparar los resultados obtenidos con los de otros autores.

Tabla IV.2.3. Principales propiedades térmicas obtenidas mediante DSC de los compuestos de BioHDPE/Piña en el segundo ciclo de calentamiento. Los resultados se expresan en términos de temperatura de fusión (T_m), entalpía de fusión (ΔH_m) y grado de cristalinidad (χ_c).

Código de la muestra	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	χ_c (%)
BioHDPE	131,0 ± 1,1	181,4 ± 1,3	61,9 ± 1,1
BioHDPE/5PC	131,3 ± 1,0	159,1 ± 1,0	57,2 ± 0,9
BioHDPE/5PC/PE-g-MA	130,8 ± 0,9	175,6 ± 1,2	63,1 ± 0,9
BioHDPE/10PC/PE-g-MA	131,7 ± 0,8	166,0 ± 0,9	62,9 ± 0,8
BioHDPE/20PC/PE-g-MA	130,3 ± 0,7	135,1 ± 1,1	57,6 ± 0,7

En este caso, por ejemplo, se pasa de un grado de cristalinidad para del BioHDPE de 51,4 % en el primer ciclo a un valor de 61,9 %. En el trabajo de Tarani *et al.* se analiza el comportamiento del material tras haber sido sometido a diferentes condiciones de enfriamiento, y como consecuencia, se aprecia una tendencia similar. Se observa así que para un mismo material, el grado de cristalinidad crece cuando se emplean las velocidades de enfriamiento más bajas [157]. Esto se debe a que cuando se emplean velocidades de enfriamiento bajas, las cadenas poliméricas tienen una mayor capacidad para reordenarse para formar cristales y, por lo tanto, se alcanza un mayor grado de cristalinidad.

IV.2.3. Análisis de las propiedades térmicas obtenidas mediante TGA.

El estudio termogravimétrico de los materiales propuestos se encuentra resumido en la Figura IV.2.4. y los principales parámetros que se pueden obtener se encuentran resumidos en la Tabla IV.2.4. El análisis de las curvas termogravimétricas tiene una especial importancia desde el punto de vista del procesado. De esta forma se conoce la temperatura a la cual se produce el inicio de la degradación y, por lo tanto, se puede establecer la ventana de temperatura que se puede emplear durante el conformado para evitar la degradación térmica de los materiales. Adicionalmente, el estudio de TGA tiene un especial interés en los materiales con subproductos de tipo lignocelulósico. Esto se debe a que este tipo de materiales tienen una temperatura de inicio de la degradación reducida que puede solaparse con el rango de temperaturas a emplear en algunos procesos de fabricación como puede ser el conformado por extrusión o por inyección de polímeros.

Los materiales de tipo lignocelulósico tienen una composición principalmente compuesta por hemicelulosa, celulosa y lignina que se descomponen a diferentes temperaturas [159]. El primero de ellos en empezar a descomponerse es la hemicelulosa, que tiene una degradación en un rango de temperatura aproximado entre 200 °C y 300 °C. A una temperatura algo superior comprendida entre 250 °C y 350 °C se empieza a degradar la celulosa. Por último, la degradación

de la lignina se produce en un amplio rango de temperaturas que se extiende aproximadamente entre los 300 °C y los 500 °C. La composición de la pinya ha sido estudiada por diferentes autores como Trifol *et al.* estableciendo que la lignina representa un 35 % del peso y la hemicelulosa aproximadamente un 23 % [160]. Otros autores como Brebu *et al.* proponen que la pinya tiene una composición de 32,7 % de celulosa, 37,6 % de hemicelulosa y 24,9 % de lignina [161]. Esta composición, como se verá a continuación, tiene un efecto en los parámetros de degradación como la temperatura de inicio de degradación y la temperatura a la cual tienen la máxima tasa de degradación.

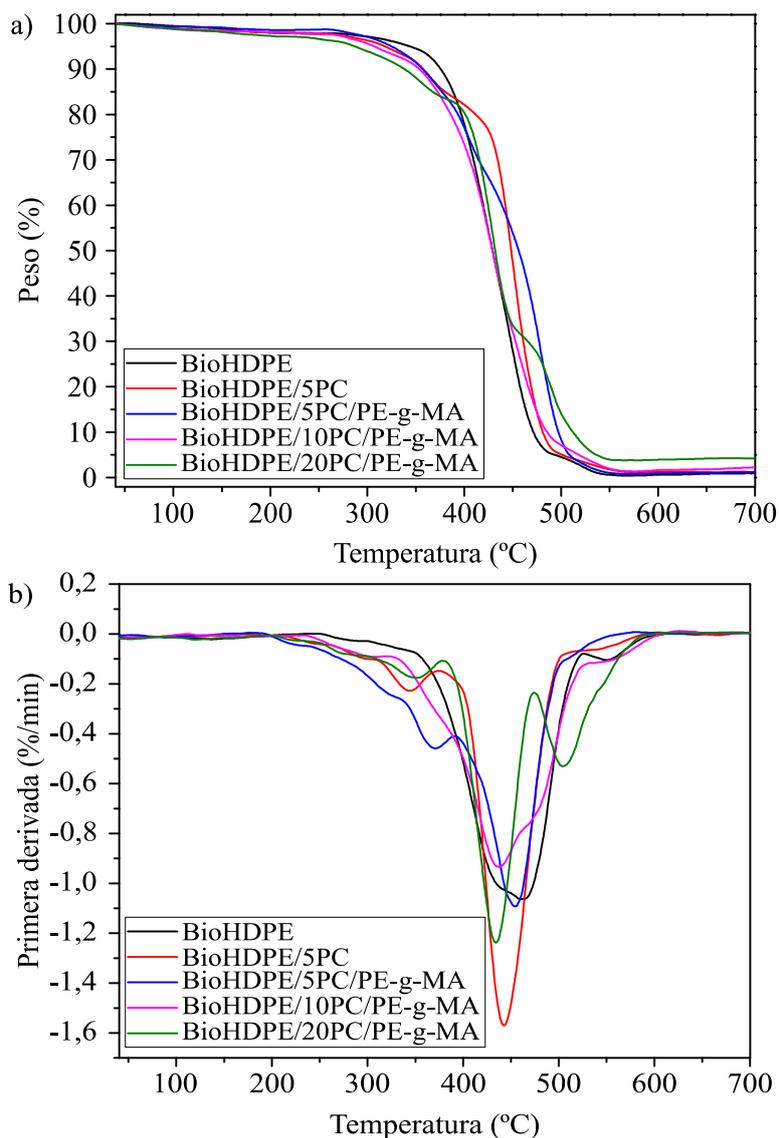


Figura IV.2.4. Curvas de TGA de los compuestos de BioHDPE/Piña: a) pérdida de peso en función de la temperatura y b) primera derivada en función de la temperatura.

El proceso de descomposición del BioHDPE se caracteriza por tener un único escalón de degradación en el cual se descomponen las cadenas poliméricas y se volatilizan dando lugar a la pérdida de masa que se extiende en un rango de temperaturas comprendido entre 343 °C y

550 °C. Este comportamiento ha sido también descrito por otros autores como Jeziorska *et al.* para el HDPE obtenido a partir de derivados del petróleo [162]. En este rango de temperaturas de degradación existe una tasa de máxima degradación por unidad de tiempo en 443,7 °C. Tras este análisis térmico, se puede concluir que la utilización de esta matriz polimérica permite su utilización en un amplio rango de temperaturas durante el conformado. El procesado del HDPE se puede realizar incluso a temperaturas de entorno a los 240 °C debido a su alta estabilidad térmica [163].

Fruto de la incorporación de los subproductos de piña, se produce una reducción de la temperatura de inicio de pérdida de masa de las muestras. Es por ello que, en la formulación con un 20 % en peso de piña inicia su degradación a los 287,6 °C, lo cual supone una reducción de más de 50 °C respecto al polímero sin modificar. La utilización de subproductos de tipo lignocelulósico es bien conocida por dar lugar a este tipo de fenómenos en los cuales la degradación del material tiene lugar a una menor temperatura [164]. Se observa que la temperatura de degradación de cada material es diferente, pero para comparar los resultados entre las diferentes formulaciones con las mismas condiciones de procesado se opta por emplear un único perfil de temperaturas en el proceso de extrusión e inyección para todas las formulaciones fabricadas.

Teniendo en cuenta dichos valores, para el procesado de los materiales compuestos se debe elegir un perfil de temperatura por debajo de los 280 °C, evitando el inicio de la degradación de los materiales. Adicionalmente, se sabe que a pesar de no mostrar una pérdida de masa clara entorno a los 200 °C, parte de los componentes presentes en la carga lignocelulósica inician su proceso de degradación a dicha temperatura. Para evitar la degradación de la piña, se opta por emplear temperaturas de hasta 160 °C, dejando así un margen para evitar el inicio de la degradación de la hemicelulosa. A la temperatura seleccionada, el material ya se encuentra por encima de la temperatura de fusión y, por lo tanto, adopta un estado fundido. Así pues, es capaz de fluir dentro de la cavidad del molde para poder realizar la fabricación de las muestras de ensayo.

Si se comparan los resultados obtenidos por las composiciones de la muestra compatibilizada y sin compatibilizar, la incorporación del compatibilizante tiene un efecto beneficioso en cuanto las temperaturas a las cuales tiene inicio la degradación y la tasa de degradación máxima. Se pasa de 317,8 °C a 325,7 °C en la temperatura de inicio de degradación y respecto a la temperatura de tasa máxima de degradación pasa desde los 425,4 °C hasta los 436,3 °C. Este mismo efecto mediante el cual se logra un incremento de la estabilidad térmica de los materiales compuestos a partir de subproductos de tipo lignocelulósico, ha sido reportado por otros autores como es el caso de Elkhaoulani *et al.* el cual consiguió mejorar la estabilidad térmica

de compuestos cáñamo con polipropileno mediante la incorporación un copolímero en el cual se graftea anhídrido maleico a cadenas de estireno-(etileno-buteno)-estireno tres para mejorar la interacción entre el polímero base y las fibras de cáñamo [165].

Tabla IV.2.4. Principales propiedades térmicas obtenidas mediante TGA de los compuestos de BioHDPE/Piña. Los resultados se expresan en términos de temperatura de pérdida del 5% de masa ($T_5\%$), temperatura de tasa de degradación máxima (T_{deg}) y masa residual a 700 °C.

Código de la muestra	$T_5\%$ (°C)	T_{deg} (°C)	Masa residual (%)
BioHDPE	343,2 ± 1,5	443,7 ± 1,6	0,9 ± 0,1
BioHDPE/5PC	317,8 ± 1,2	425,4 ± 1,3	1,2 ± 0,2
BioHDPE/5PC/PE-g-MA	325,7 ± 1,1	436,3 ± 1,6	1,2 ± 0,3
BioHDPE/10PC/PE-g-MA	306,4 ± 1,1	421,1 ± 1,9	2,1 ± 0,4
BioHDPE/20PC/PE-g-MA	287,6 ± 0,9	416,0 ± 1,1	4,3 ± 0,3

Un último parámetro a tener en cuenta es que a partir de 550 °C, la masa residual que queda en el crisol es una serie de residuos principalmente cenizas derivados de la calcinación de las cadenas poliméricas y, en este caso, también de la piña [149]. En cuanto a los valores de masa residual, se obtienen valores en todo caso inferiores al 5 %. Esto se debe a que la matriz polimérica empleada genera un bajo residuo de 0,9 %. Este valor se encuentra en el rango de masa residual obtenido por otros autores en el caso del HDPE [166]. Es bien conocido que las partículas de tipo lignocelulósico tienen una mayor masa residual en el rango de temperaturas analizado. Para las piñas, autores como Chen *et al.* han mostrado que tras realizar un ensayo de TGA con subproducto de piña, se obtienen masas residuales superiores al 30 % a 700 °C [167]. Como consecuencia de este mayor residuo por parte de la carga considerada en los materiales compuestos, se produce una tendencia creciente en función de la cantidad de piña considerada en cada una de las formulaciones llegando a alcanzar un residuo de 4,3 % en la formulación con un 20 % de subproducto de piña.

IV.2.4. Análisis de las propiedades térmicas obtenidas mediante DMTA.

El estudio del comportamiento dinámico del material en función de la temperatura a la cual se encuentra la muestra se realiza mediante un estudio de DMTA. Las curvas obtenidas tras la realización de los ensayos se encuentran en la Figura IV.2.5. mientras que los principales parámetros obtenidos se resumen en la Tabla IV.2.5. En el estudio de las propiedades dinámicas cabe destacar la importancia de analizar las curvas del módulo de almacenamiento del material en función de la temperatura (Figura IV.2.5. a) junto a la evolución del factor de amortiguamiento con el incremento de la temperatura (Figura IV.2.5. b). Para poder tener un amplio conocimiento de las propiedades del material, se propone utilizar un rango temperaturas desde - 150 °C hasta

100 °C, alcanzando así temperaturas cercanas a la de fusión del material.

El comportamiento del material en función de la temperatura se encuentra gobernado por las transiciones térmicas que tienen lugar durante el ciclo térmico programado. En este caso se puede apreciar claramente dos transiciones térmicas en la Figura IV.2.5.b, asociadas a dos picos en las curvas de factor de amortiguamiento. En este caso, estos picos en bibliografía se encuentran documentados como transición γ (-120 °C) y α (50 °C) [168]. La primera de estas transiciones se encuentra relacionada con las cadenas en la fase amorfa del material que también se suele denominar temperatura de transición vítrea o T_g , mientras que la segunda de ellas se asocia a una relajación de la fase cristalina. La temperatura de transición vítrea es un parámetro de gran importancia en el comportamiento en servicio de un polímero.

Debido a estas dos transiciones térmicas se puede dividir el gráfico en tres zonas claramente diferenciadas. Una primera zona a baja temperatura conocida como “glassy región” en el cual el polímero se comporta de forma rígida. Una zona intermedia denominada zona de transición γ , finalmente, un estado conocido como “rubbery plateau” región en la cual el material presenta una baja rigidez. Por debajo de la T_g el material tiene un comportamiento rígido y frágil que limita su utilización por debajo de esta temperatura (“glassy región”) [169]. En cambio, cuando se sobrepasa la transición α , el material adopta una mayor ductilidad hasta alcanzar la “rubbery plateau” en la cual el material se encuentra en un estado de baja rigidez y se limita su utilización. Es por ello que este material tiene un comportamiento mecánico adecuado en la zona de transición que para el BioHDPE empleado se encuentra entre los -100 °C y los 50 °C. En este rango de temperatura el material adopta una rigidez que le permite ser aplicado de forma industrial.

Para el BioHDPE empleado en este caso, se mide una T_g de 112,8 °C. Este valor se encuentra en concordancia con los valores obtenidos por otros autores como es el caso de Di Maro *et al.* [170]. Un fenómeno a destacar es la evolución a la cual se encuentran sometidos los materiales compuestos obtenidos en términos de temperatura de transición vítrea cuando se incorporan las partículas micronizadas de piña. Es habitual que la T_g obtenida con la incorporación de partículas crezca debido a que se dificulta el movimiento de las cadenas poliméricas. Esto es debido a que cuando se dificulta la movilidad de las cadenas, se requiere de una mayor temperatura para alcanzar un estado altamente dúctil. Este fenómeno ha sido descrito por autores como Gama *et al.* que menciona que mediante la incorporación de fibras de eucalipto en una matriz polimérica de HDPE se espera un incremento de los valores de T_g obtenidos pero que las variaciones medidas son poco relevantes [171]. En este caso se produce una tendencia decreciente desde los 112,8 °C del polímero sin modificar hasta los -119,0 °C en el caso de la formulación con un 10 % de carga en peso de piña.

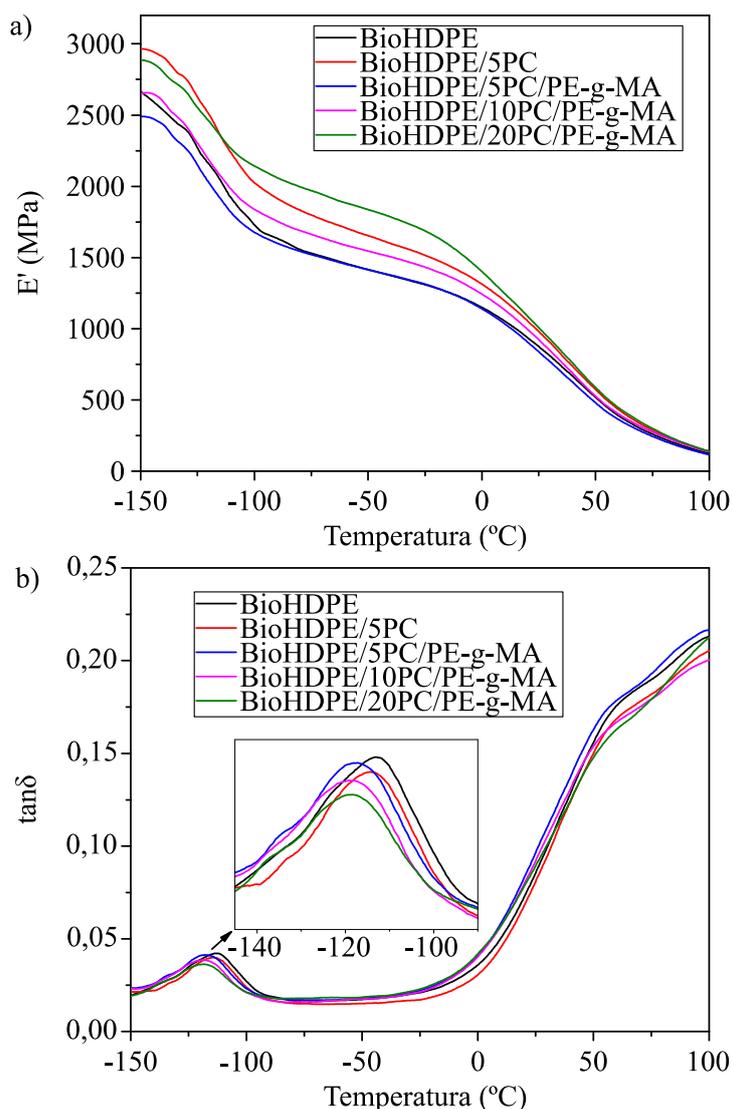


Figura IV.2.5. Curvas de DMTA de los compuestos de BioHDPE/Piña: a) módulo de almacenamiento (E') en función de la temperatura y b) factor de amortiguamiento ($\tan \delta$) en función de la temperatura.

En términos generales, se produce una tendencia decreciente con el incremento de la temperatura del módulo de almacenamiento medido para las diferentes formulaciones de BioHDPE. Este fenómeno se debe a que, con el incremento de la temperatura, las cadenas poliméricas adoptan una mayor movilidad, lo cual implica que se reduce la rigidez que desarrollan las muestras ensayadas. Esta tendencia decreciente es habitual en los polímeros termoplásticos excepto en aquellas ocasiones en las cuales se produce una recristalización de la muestra en el proceso de calentamiento. Este fenómeno es habitual en aquellos materiales que no son capaces de cristalizar durante el enfriamiento, debido a su baja cinética de cristalización como es el caso del ácido poliláctico [172].

En cuanto a la incorporación de las partículas de piña dentro de la matriz polimérica, tiene un claro efecto que permite incrementar el módulo de almacenamiento de las muestras. Siguiendo

así una tendencia similar a la obtenida por parte los materiales compuestos en el ensayo de tracción en el cual se muestra una clara tendencia a incrementar la rigidez cuando se añade la carga. Un ejemplo de ellos es el valor de E' obtenido para $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ en el BioHDPE es de 2658 MPa mientras que con para la formulación con un 20 % en peso de piña se alcanza un valor de 2886 MPa. Un comportamiento similar ha sido obtenido por parte de diferentes autores tras incorporar diferentes subproductos de tipo lignocelulósico en diferentes matrices poliméricas [173, 174].

Esta tendencia mediante la cual se observa que se produce una predisposición creciente del módulo de almacenamiento con la cantidad de piña incorporada, se observa a largo de todo el rango de temperatura considerado. Debido a las transiciones térmicas que se producen, se ha mencionado que existe una reducción de los valores de E' medidos. De forma numérica se puede observar que para el polímero sin modificar a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ se mide un valor de 1154 MPa y que $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ se alcanza un valor de 259 MPa. De forma homóloga el compuesto con BioHDPE/20PC/PE-g-MA muestra unos valores de 1409 MPa y de 299 MPa a las temperaturas mencionadas anteriormente.

Tabla IV.2.5. Principales propiedades térmicas obtenidas mediante DMTA de los compuestos de BioHDPE/Piña. Los resultados se expresan términos de módulo de almacenamiento (E') a diferentes temperaturas y temperatura de transición vítrea (T_g).

Código de la muestra	E' (MPa) a $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$	E' (MPa) a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$	E' (MPa) a $75\text{ }^{\circ}\text{C}$	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
BioHDPE	2658 ± 12	1154 ± 15	259 ± 8	$-112,8 \pm 0,8$
BioHDPE/5PC	2965 ± 14	1315 ± 19	288 ± 6	$-113,0 \pm 0,9$
BioHDPE/5PC/PE-g-MA	2490 ± 21	1145 ± 12	244 ± 7	$-117,2 \pm 0,9$
BioHDPE/10PC/PE-g-MA	2658 ± 26	1245 ± 21	274 ± 8	$-119,0 \pm 1,4$
BioHDPE/20PC/PE-g-MA	2886 ± 19	1409 ± 16	299 ± 9	$-118,8 \pm 1,2$

**IV.3 Estudio de la modificación superficial de
“Wood Plastic Composites” a partir de
subproductos de piña mediante la aplicación de
un tratamiento con plasma atmosférico.**

IV.3.1. Análisis de la modificación superficial.

Se ha observado que en los compuestos de BioHDPE/Piña las propiedades hidrofóbicas de la matriz de BioHDPE predominan sobre las propiedades de la carga de fibra de piña. Para mejorar la humectabilidad y, por ende, la adhesión de estos materiales, se propone el uso de la tecnología de plasma atmosférico para llevar a cabo la modificación superficial. En este capítulo, se llevará a cabo la cuantificación de las modificaciones en la humectabilidad, los cambios en la energía superficial y las alteraciones morfológicas de las muestras después de ser sometidas al tratamiento con plasma atmosférico. Para simplificar el proceso de análisis de datos, se propone únicamente realizar una velocidad de pasada de la muestra por el haz del plasma, regulando el tiempo de exposición que tiene un área de la muestra. Otro de los parámetros relevantes a la hora de aplicar el tratamiento de plasma es la distancia del haz hasta la muestra, que en este caso, se consideran dos distancias de 5 y 10 mm variando así el efecto que tiene el tratamiento.

IV.3.2. Análisis de la hidrofiliidad.

En esta sección, se llevará a cabo un estudio de la hidrofiliidad de los materiales compuestos desarrollados a partir de una matriz polimérica de BioHDPE. El polietileno se caracteriza por tener un comportamiento altamente hidrofóbico, lo cual implica que tiene una baja afinidad por el agua. Esta baja afinidad por el agua está relacionada también con una baja adhesión, es por ello que se busca modificar esta propiedad con el objetivo de incrementar la adhesión de las diferentes formulaciones desarrolladas mediante la modificación de la superficie con la utilización del plasma atmosférico [175].

Para llevar a cabo el proceso de caracterización de la hidrofiliidad de los diferentes materiales, se procede a realizar la medición del ángulo de contacto de gota depositadas sobre la superficie de los materiales. Mediante la utilización de líquidos con diferentes polaridades es posible realizar el cálculo de la energía superficial. Mediante este procedimiento experimental y junto al empleo de las ecuaciones propuestas es posible llevar a cabo dicho cálculo. Todo esto permite establecer la humectabilidad de los diferentes materiales compuestos tratados y sin tratar. Esta capacidad está directamente relacionada con las propiedades adhesivas del material tal y como será corroborado posteriormente.

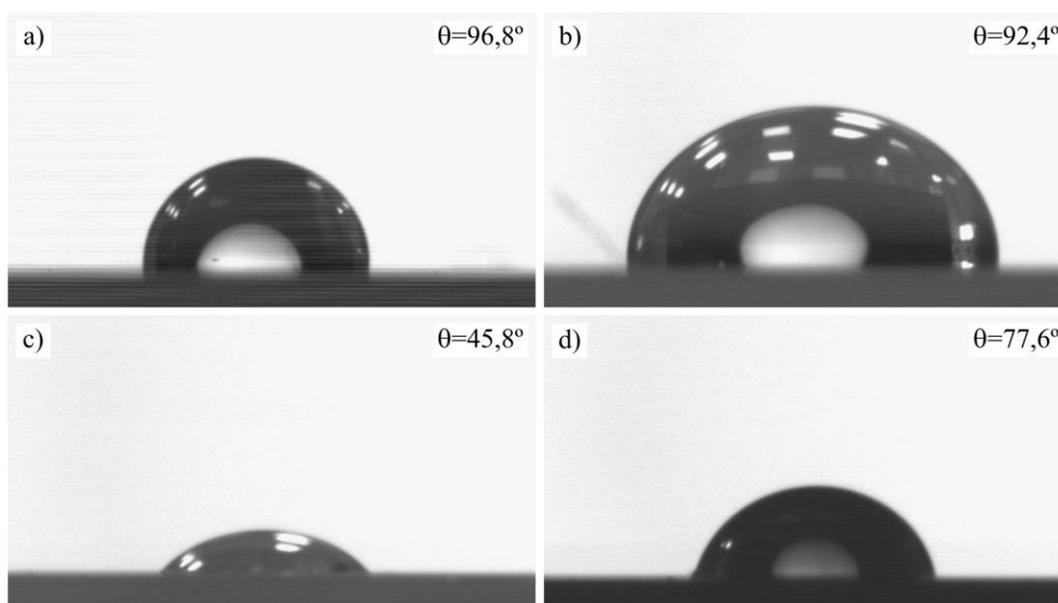


Figura IV.3.1. Imágenes del ángulo de contacto los diferentes líquidos utilizados sobre la superficie de BioHDPE sin tratamiento con plasma atmosférico: a) agua destilada; b) glicerol; c) diiodometano; d) formamida.

En la Figura IV.3.1 se presentan los ángulos de contacto correspondientes a cada líquido utilizado en una muestra de BioHDPE sin tratar. Cada ángulo representa un líquido de contacto diferente (agua, glicerol, diiodometano y formamida), ya que se requiere el uso de líquidos con diferentes polaridades para calcular la energía superficial utilizando el método matemático de Owens-Wendt, y determinar las componentes dispersivas (no polar) y polares de la energía superficial (γ_s^d y γ_s^p , respectivamente), y en consecuencia, la energía superficial total (γ_s), que servirá como referencia para evaluar los cambios experimentados por las muestras después de ser tratadas con plasma atmosférico.

El agua destilada y el glicerol exhiben una energía superficial más alta en comparación con el diiodometano y la formamida. El agua destilada posee el componente polar más elevado, con un valor de 50,2 mJ/m², mientras que el diiodometano presenta el componente dispersiva más alta, con un valor de 48,5 mJ/m² [176]. Fruto de ello, dichos líquido muestran ángulos de contacto mayores. Para determinar si un material tiene un comportamiento hidrofóbico o hidrofílico, en bibliografía se establece que el límite entre estos comportamientos para el agua se encuentra en el ángulo de contacto de 60 ° [177]. Es por ello que el valor de 96,8 ° del BioHDPE con agua corrobora el comportamiento hidrofóbico anteriormente propuesto para las poliolefinas. A pesar del valor de 60 ° que habitualmente se utiliza para distinguir el comportamiento de un material entre hidrofóbico o hidrófobo, se pueden lograr uniones adhesivas satisfactorias a partir de ángulos de contacto inferiores a los 90 °.

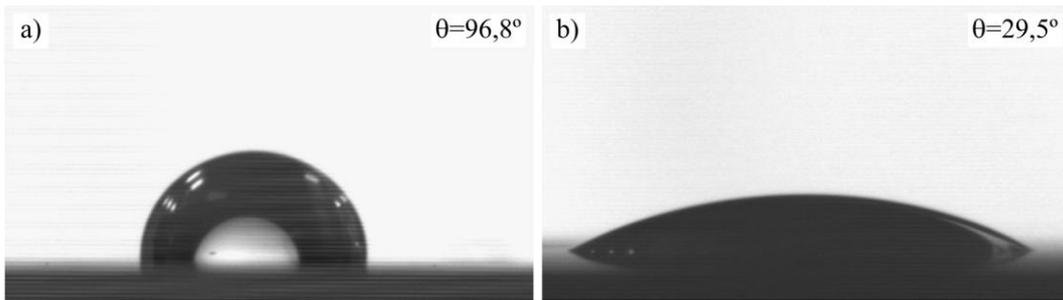


Figura IV.3.2. Imágenes del ángulo de contacto con agua del BioHDPE: a) sin tratamiento; b) plasma atmosférico a 5 mm.

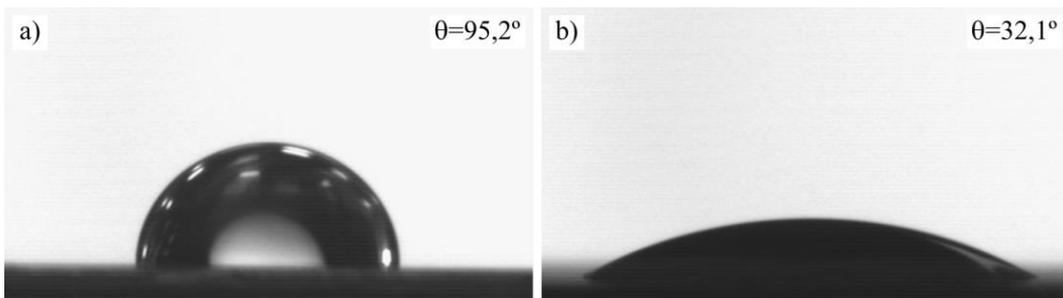


Figura IV.3.3. Imágenes del ángulo de contacto con agua del BioHDPE/5PC/PE-g-MA: a) sin tratamiento; b) plasma atmosférico a 5 mm.

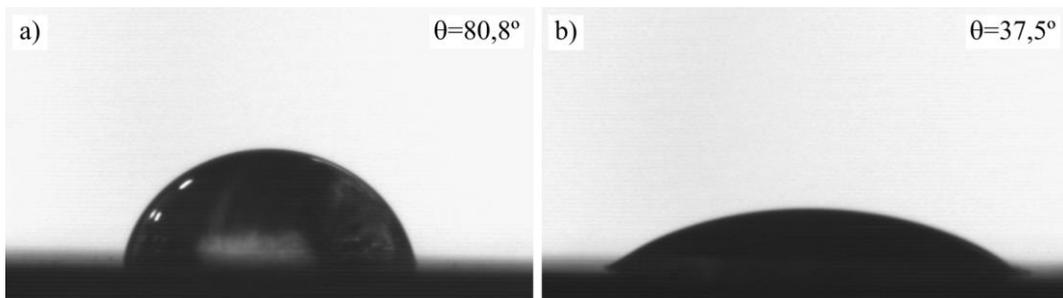


Figura IV.3.4. Imágenes del ángulo de contacto con agua del BioHDPE/10PC/PE-g-MA: a) sin tratamiento; b) plasma atmosférico a 5 mm.

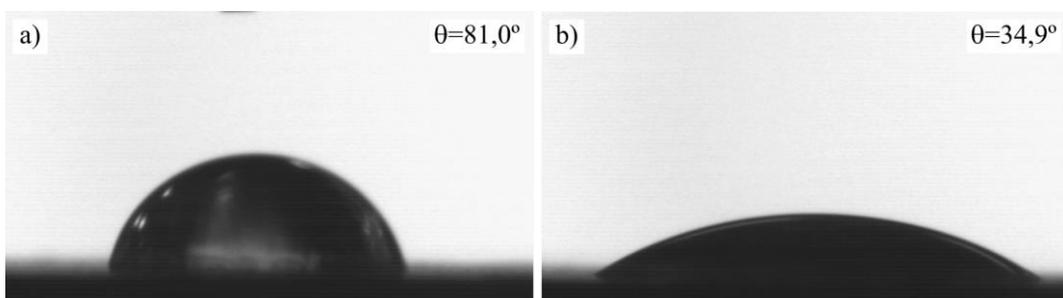


Figura IV.3.5. Imágenes del ángulo de contacto del BioHDPE/20PC/PE-g-MA: a) sin tratamiento; b) plasma atmosférico a 5 mm.

En las figuras comprendidas entre la Figura IV.3.2. y la Figura IV.3.5., se muestra el ángulo de contacto con agua en las diferentes muestras, tanto sin tratar como tratadas con plasma atmosférico a 5 mm. Se observa claramente una disminución en el ángulo de contacto en los

diferentes materiales propuestos después del tratamiento, lo que indica un aumento en la afinidad con el agua por parte de las muestras tras la realización del tratamiento superficial. Este mismo comportamiento ha sido observado por otros autores como es el caso de Huang *et al.* en su trabajo en el cual explora diferentes condiciones de plasma atmosférico para modifica superficialmente muestras fabricadas con polietileno tereftalato. Aquellas condiciones en las cuales el efecto del plasma produce una mayor modificación superficial, el cambio del ángulo de contacto es más acusado. El empleo del tratamiento con plasma da lugar a diferentes cambios como son la modificación de la morfología de la superficie dando lugar a una mayor rugosidad superficial [178]. Estos cambios que se proponen como mecanismo de modificación de las propiedades de humectabilidad será corroborado posteriormente con los diferentes análisis de la morfología llevados a cabo.

Es importante destacar que un ángulo de contacto cercano a 0° indica una afinidad total por el líquido empleado, mientras que un ángulo cercano a 180° indica una nula afinidad. Por lo tanto, como se puede observar en las imágenes, el BioHDPE presenta una mojabilidad intermedia antes del tratamiento y una buena mojabilidad después de ser tratado con plasma atmosférico. Estas imágenes son útiles para visualizar el cambio en el ángulo de contacto antes y después del tratamiento, lo que facilita la comprensión de las gráficas que se presentarán a continuación. En las Figura IV.3.6. y Figura.IV.3.7. se representarán los ángulos de contacto de cada líquido utilizado en cada muestra con el fin de analizar el efecto de la aplicación del plasma atmosférico considerando así muestras sin tratamiento, tratadas a una altura de 5 mm y tratadas a una altura de 10 mm.

En la Figura IV.3.6. se puede apreciar que la incorporación de subproductos de piña presenta un bajo efecto en el ángulo de contacto medido. Esto se debe a que, sin la modificación superficial, las propiedades del polímero son predominantes frente a las propiedades de la fibra de piña. Así pues, los valores líquidos como el agua y el glicerol mostraron valores elevados superiores a 80° . Especialmente estos valores fueron elevados para líquidos como el agua, el glicerol y la formamida, lo cual indica que las muestras son altamente hidrofóbicas sin la realización del tratamiento. Es importante remarcar la diferencia existente entre el ángulo de contacto del diiodometano y el ángulo de contacto de los otros líquidos, como se observa en la Figura IV.3.6. debido a su baja polaridad, lo que permite considerar al diiodometano como un líquido no polar [179].

En todo caso, cabe destacar que con la incorporación de una cantidad creciente del subproducto de piña da lugar a una tendencia decreciente del ángulo de contacto de las muestras. En este caso, este resultado es esperado debido a que las partículas de piña tienen una alta afinidad por el agua debido a que le otorga un carácter hidrofílico. Este mismo fenómeno también fue

observado por Tejada *et al.* para unas muestras fabricadas con polibutilensuccinato adipato al cual se le incorporan subproductos del cáñamo para obtener materiales compuestos [177].

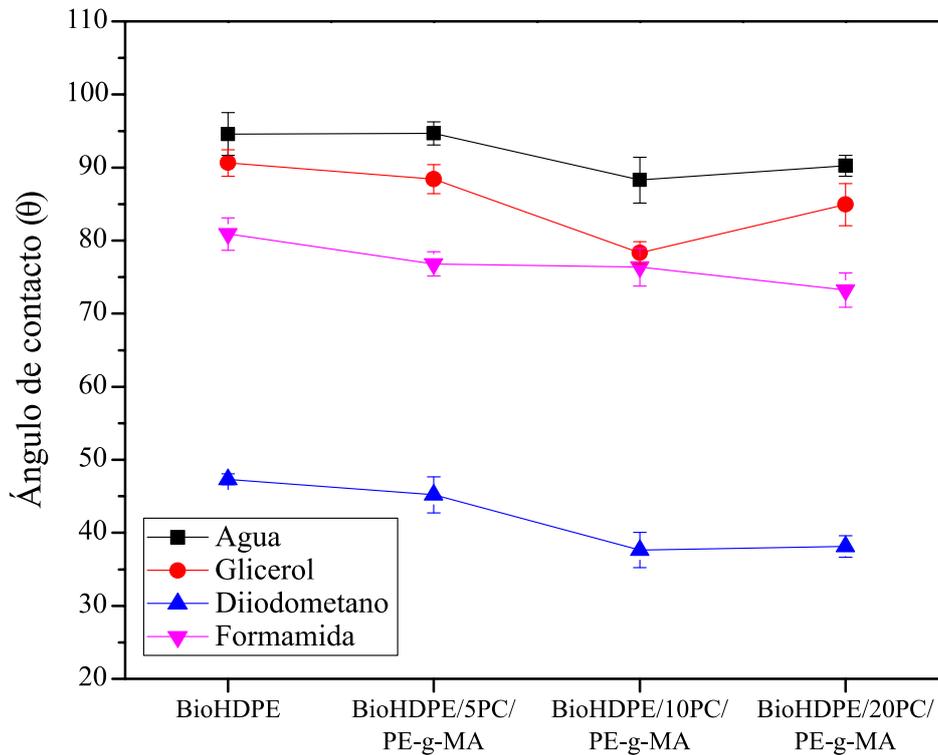


Figura IV.3.6. Ángulo de contacto para los diferentes líquidos utilizados en los compuestos de BioHDPE/Piña sin tratamiento con plasma atmosférico.

En la Figura IV.3.7. se muestra cómo varía el ángulo de contacto para los diferentes líquidos utilizados en cada uno de los compuestos de BioHDPE tratados a una distancia de 5 mm. Como se puede apreciar, una vez que las muestras fueron tratadas a esta distancia, se observa una disminución significativa de los ángulos de contacto quedando en todos los casos por debajo de los 60 ° dando lugar a que se pueda considerar que todos los materiales presentan un comportamiento hidrofílico tras haber aplicado el tratamiento con plasma atmosférico.

Al analizar el agua como referencia, se puede observar que, después la modificación superficial con el plasma atmosférico, los valores medidos para el agua disminuyeron de alrededor de 95 ° hasta unos 22 °, esto representa una reducción de este parámetro del 77 % aproximadamente en los diferentes materiales analizados. En el caso del diiodometano la diferencia que surge es inferior debido a la polaridad que presenta el líquido de forma natural. Por otro lado, al observar los valores correspondientes al agua, se aprecia una diferencia de BioHDPE frente a los materiales que contienen subproductos de piña. Esta diferencia es de aproximadamente 10 °, lo que nos lleva a concluir que la incorporación de la carga al BioHDPE, junto al tratamiento superficial, mejora la humectabilidad en un 33 %. Esto puede deberse a que, al modificar la superficie de los substratos de fibra de piña, una mayor cantidad de fibra queda

expuesta. Como ya se ha mencionado anteriormente, esta se caracteriza por un comportamiento hidrofílico y, por lo tanto, contribuye a la mejora esta propiedad. La utilización de plasma para modificar la superficie de contacto en WPC ha sido analizada para diferentes matrices poliméricas por otros autores como es el caso de Yáñez-Pacios *et al.* que estableció que respecto al material sin modificar se experimenta una reducción del ángulo de contacto en los materiales analizados [180].

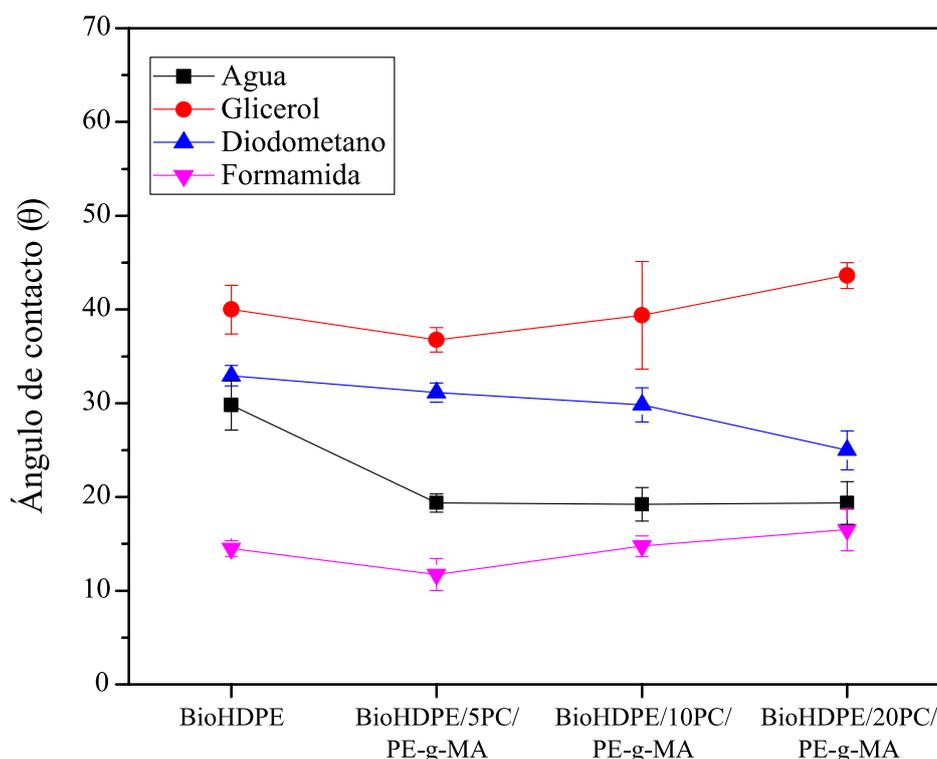


Figura IV.3.7. Ángulo de contacto para los diferentes líquidos utilizados en los compuestos de BioHDPE/Piña tratados con plasma atmosférico a una distancia de 5 mm.

Por su parte, la Figura IV.3.8. muestra cómo varía el ángulo de contacto para los diferentes líquidos utilizados en cada uno de los compuestos de BioHDPE tratados a una distancia de 5 mm. En esta gráfica se muestran los ángulos de contacto después de tratar las muestras a una distancia de 10 mm. Al observar la línea correspondiente al agua, se puede notar un aumento del ángulo de contacto en las muestras que contienen un 5 % y un 10 % de fibra de piña, alrededor de 10 °, lo que representa un incremento de un tercio con respecto al valor inicial. Sin embargo, en el substrato sin fibra de piña se observa una disminución del 30 % aproximadamente, mientras que el substrato con un 20 % se mantiene en el mismo rango. Estos resultados podrían atribuirse al aumento del área de trabajo del plasma al ampliar la distancia entre la tobera rotativa del equipo de plasma y la superficie de la muestra. Esto hace que el BioHDPE mejore las condiciones superficiales mientras que, en los substratos con fibra de piña, la presencia de la fibra en la superficie, que tiene una polaridad diferente al BioHDPE, puede empeorar las condiciones superficiales. Esto puede provocar una interacción reducida entre las moléculas del plasma y el

substrato, lo que evita la generación de radicales libres que puedan crear puntos de inserción de especies polares. Estos aspectos se examinarán en los siguientes apartados, donde se abordará la energía superficial y sus componentes polares y dispersivas.

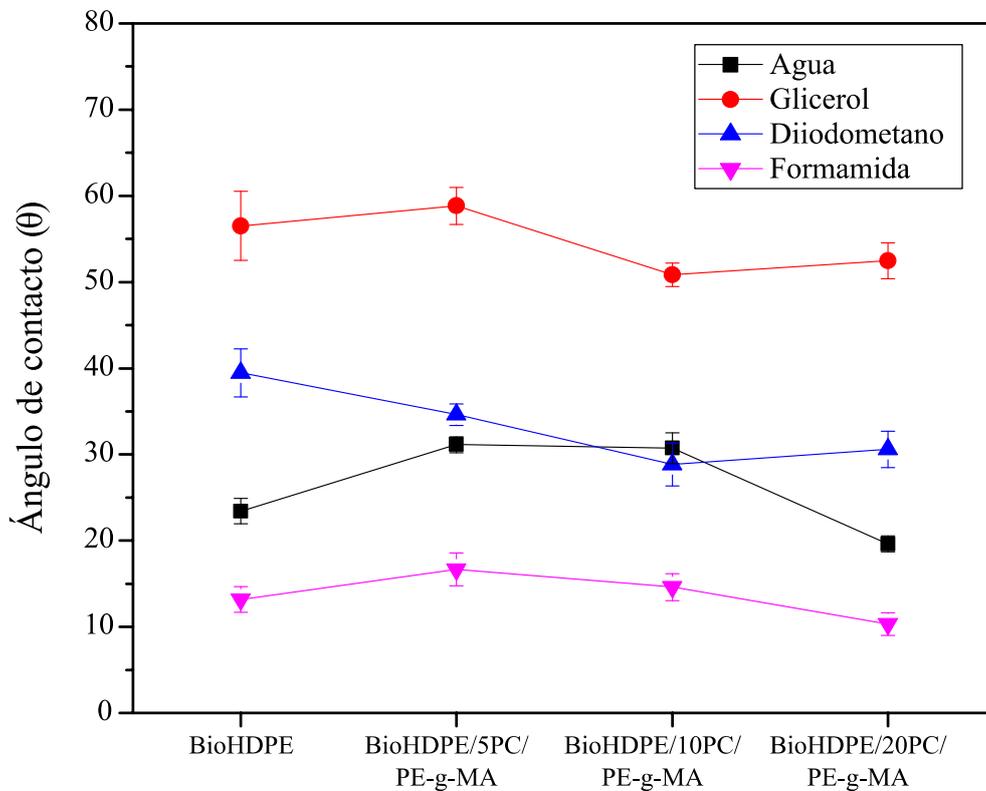


Figura IV.3.8. Ángulo de contacto para los diferentes líquidos utilizados en los compuestos de BioHDPE/Piña tratados con plasma atmosférico a una distancia de 10 mm.

En la Figura IV.3.9. se muestra la energía superficial (γ_s) y sus componentes polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d) para las diferentes formulaciones BioHDPE propuestas sin tratamiento con plasma atmosférico. Se evidencia que ninguna de las muestras presenta la componente polar de la energía superficial en los materiales no tratados. Este fenómeno se atribuye al mecanismo de ionización de las especies presentes en el aire durante el funcionamiento del plasma atmosférico. Estas especies inestables interactúan con las cadenas poliméricas superficiales del sustrato, causando la ruptura de las cadenas y generando radicales libres. Estos radicales libres actúan como puntos de anclaje para especies polares, lo que resulta en un aumento de la energía superficial. Sin embargo, debido a la ausencia de tratamiento superficial, no se han generado estos puntos de anclaje para especies polares, lo que explica la práctica inexistencia de la componente polar de la energía superficial [181].

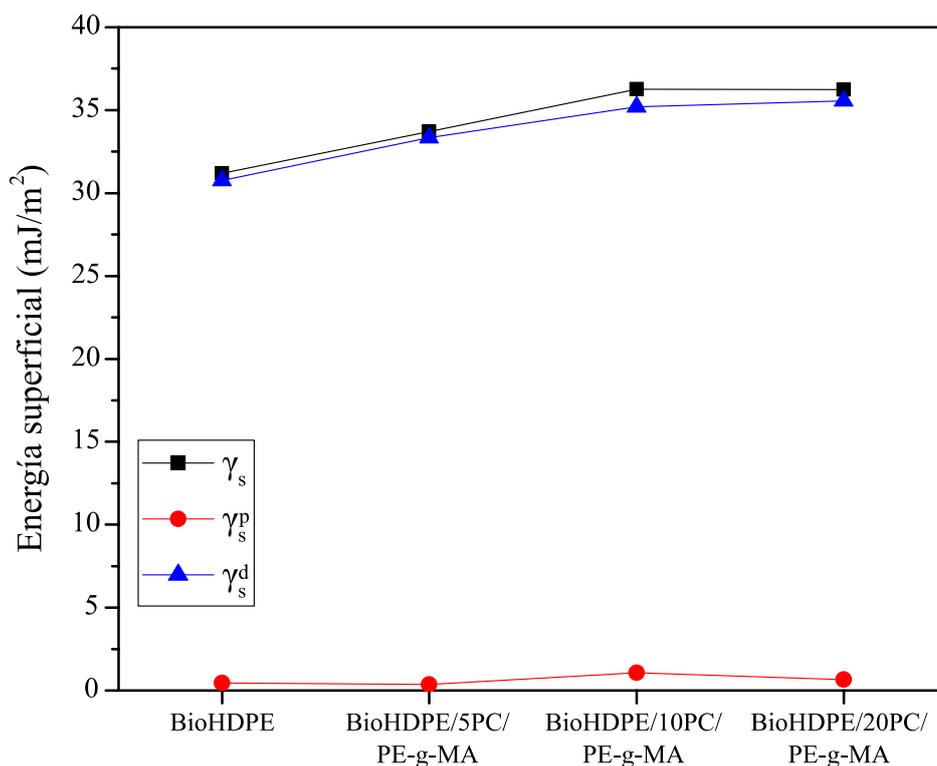


Figura IV.3.9. Evolución de la energía superficial (γ_s) y sus componentes polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d) para las superficies de los compuestos de BioHDPE/Piña sin tratamiento con plasma atmosférico.

En la Figura IV.3.10., se puede apreciar claramente la presencia de ambas componentes de la energía superficial. Esto se debe a que, en los substratos analizados después del tratamiento, se ha modificado la superficie generando radicales libres, lo que facilita la interacción con las cadenas poliméricas. La componente polar de la energía superficial ha experimentado un aumento significativo, partiendo de una muy baja energía superficial, propia de una poliolefina, hasta alcanzar un promedio de 35 mJ/m², mientras que la componente dispersiva ha disminuido. Cabe destacar que la energía superficial es la suma de estas dos componentes y para que una componente aumente, la otra necesariamente debe disminuir [182, 183]. De manera más concreta, se observa que los substratos con un contenido de fibra de piña del 5 % y 10 % presentan una energía superficial mayor. Este resultado coincide con lo observado en la Figura IV.3.7., donde se muestra un menor ángulo de contacto en estas superficies.

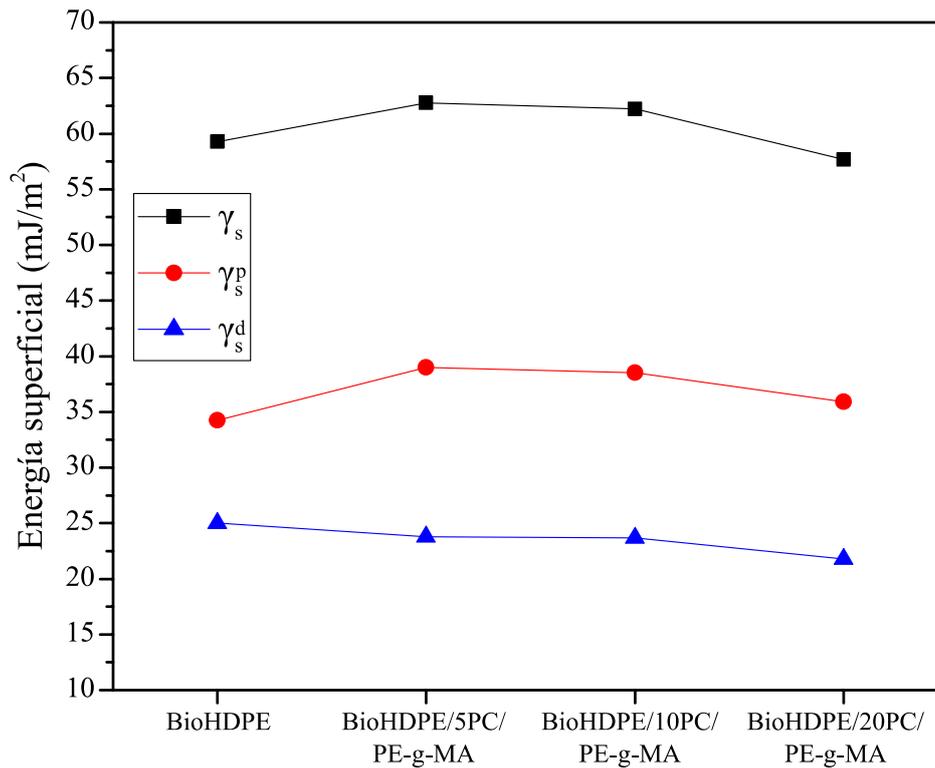


Figura IV.3.10. Evolución de la energía superficial (γ_s) y sus componentes polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d) para las superficies de los compuestos de BioHDPE/Piña tratados con plasma atmosférico a una distancia de 5 mm.

En la Figura IV.3.11. muestra la representación gráfica de la energía superficial después del tratamiento a una distancia de 10 mm. En el caso del BioHDPE y la formulación BioHDPE/20PC/PE-g-MA, se observa un aumento en la componente polar, mientras que los compuestos con un 5 % y 10 % de subproducto muestran una disminución en esta componente. Esto indica que los compuestos con un 5 % y 10 % de carga muestran un aumento en la componente dispersiva, lo cual implica una mayor alteración física de la superficie y una disminución en la modificación química. Por lo tanto, la fibra de piña parece reducir la ruptura de las cadenas poliméricas, lo cual contradice el aumento observado en el compuesto con un 20 % de fibra de piña. Es importante considerar que la variable que podría afectar estos resultados es la distancia de 10 mm de tratamiento de plasma. Al incrementar la distancia, se incrementa la superficie afectada por el plasma [184].

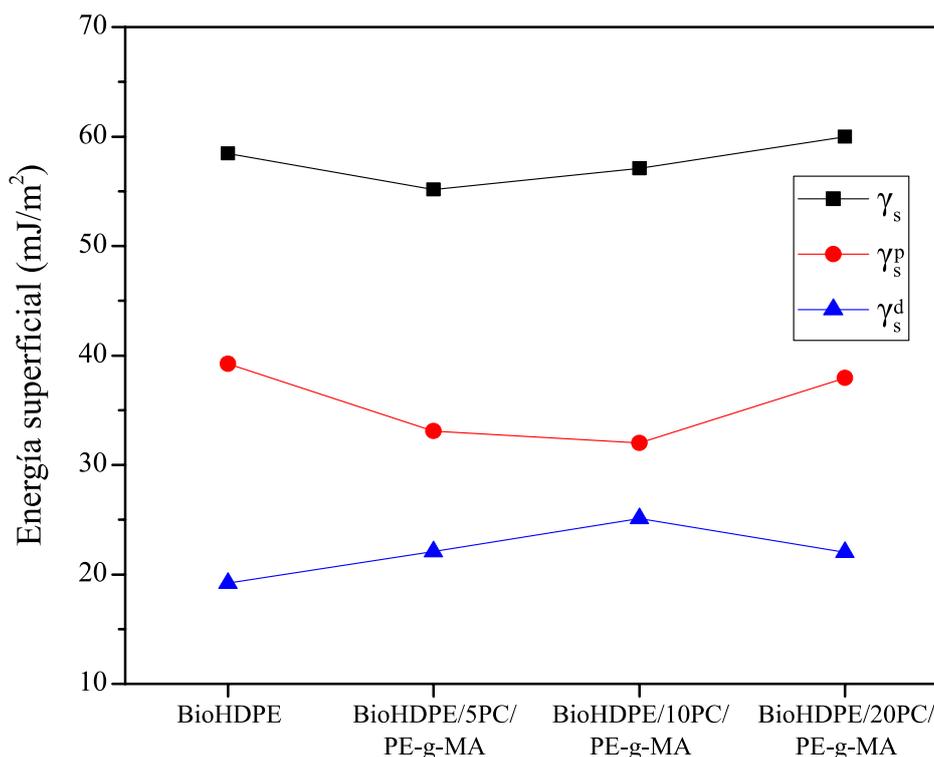


Figura IV.3.11. Evolución de la energía superficial (γ_s) y sus componentes polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d) para las superficies de los compuestos de BioHDPE/Piña tratados con plasma a una distancia de 10 mm.

IV.3.3. Análisis de la activación superficial mediante FTIR-ATR.

Se ha empleado la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) mediante reflexión total atenuada (ATR), para determinar el efecto que tiene el tratamiento con plasma en la activación superficial de los diferentes materiales propuestos. En este punto, se pretende verificar si ha habido cambios de tipo químico en la superficie del material después del tratamiento con plasma atmosférico, tales como generación de nuevas especies, degradación o presencia de aditivos. Se han analizado muestras de los compuestos de BioHDPE sin tratamiento, además de con tratamiento a una distancia de 5 mm y a una distancia de 10 mm, con el fin de detectar diferencias significativas en la estructura del material. Cada material presenta un espectro infrarrojo que proporciona información de la composición química superficial mediante los diferentes picos presentes en el espectro.

Se ha empleado la técnica de reflectancia total atenuada (ATR) de FTIR para obtener un mejor estudio referente a la superficie de las muestras donde incide el tratamiento con plasma. Fruto de la utilización del módulo ATR se observa una distorsión en forma de ruido en valores de número de onda que oscilan entre 1800 y 600 cm⁻¹ en los gráficos obtenidos.

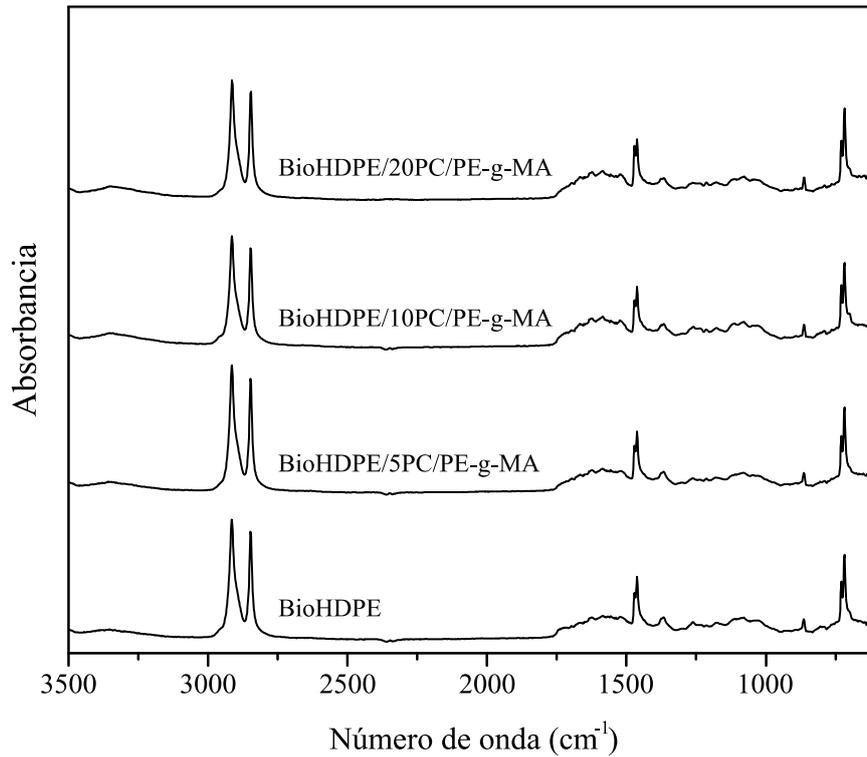


Figura IV.3.12. Comparativa de gráficos FTIR-ATR de los compuestos de BioHDPE sin tratamiento con plasma atmosférico.

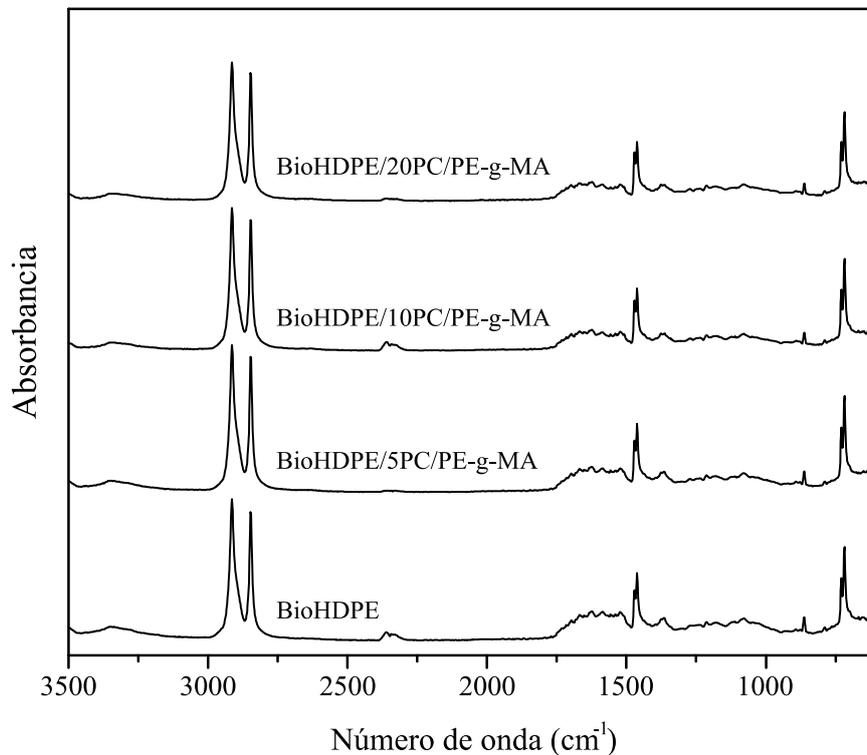


Figura IV.3.13. Comparativa de gráficos FTIR-ATR de los compuestos de BioHDPE con tratamiento con plasma atmosférico a una distancia de 5 mm.

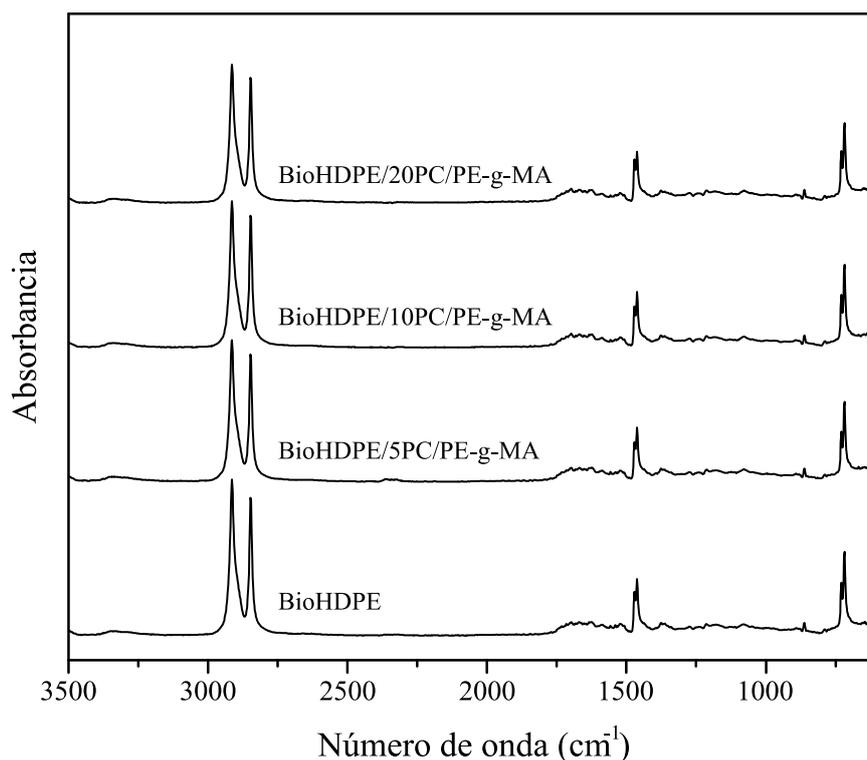


Figura IV.3.14. Comparativa de gráficos FTIR-ATR de los compuestos de BioHDPE con tratamiento con plasma atmosférico a una distancia de 10 mm.

Desde la Figura IV.3.12. hasta la Figura IV.3.14. se puede observar los picos correspondientes a las principales especies presentes en el BioHDPE. Destacan la presencia de 4 picos característicos a diferentes números de onda: 2916, 2848, 1463 y 719 cm^{-1} . Estos picos se deben a la tensión y deformación causada por la flexión y el balanceo de los grupos metileno CH_2 . También hay presentes otros grupos con una intensidad menor en 1378 y 1177 cm^{-1} , asociados a la deformación por traslación y deformación simétrica de los grupos CH_2 y CH_3 [185]. Se presenta un resumen de los principales picos de absorbancia en la Tabla IV.3.1.

Las modificaciones llevadas a cabo en el BioHDPE no muestran grandes diferencias respecto al material base. La presencia del copolímero PE-g-MA no altera los resultados debido a que comparte la misma estructura ya que el BioHDPE se obtiene a partir de cadenas de polietileno y por lo tanto su espectro presenta una alta similitud [186]. Los picos principales asociados a las partículas de tipo lignocelulósico se encuentran principalmente en el rango entre los 900 cm^{-1} y los 1200 cm^{-1} , en el cual se encuentran diferentes picos asociados a los enlaces presentes en la celulosa como la vibración de C-O, C-OH y C-O-C [186]. A pesar de la presencia estos picos, estos tienen una baja intensidad y no modifican los picos observados para los materiales compuestos obtenidos tratados y sin tratar.

Tabla IV.3.1. Valores de Número de onda de las principales especies presentes en del BioHDPE obtenidos con FTIR-ATR.

Nº Onda (cm ⁻¹)	Correspondencia	Intensidad
2916	CH ₂ , estiramiento asimétrico	Fuerte
2848	CH ₂ , estiramiento simétrico	Fuerte
1463	CH ₂ , Deformación por flexión	Fuerte
1378	CH ₃ , deformación simétrica	Débil
1350	CH ₃ , Deformación por torsión	Débil
1177	CH ₃ , Deformación por agitación	Muy débil
719	CH ₃ , Deformación por balanceo	Media

Al comparar los diferentes espectros teniendo en cuenta la variable de tratamiento de plasma atmosférico a diferentes distancias, se puede observar que, en los materiales sin modificar (Figura IV.3.12.), los valores de absorbancia son menores en comparación con los materiales tratados superficialmente con plasma atmosférico (Figura IV.3.13 y Figura IV.3.14.). Además, al comparar los tratamientos a 5 mm y 10 mm, se aprecia una mayor intensidad de absorbancia en el tratamiento a 10 mm (Figura IV.3.14.). En conclusión, se puede afirmar que el tratamiento de plasma atmosférico aumenta la intensidad de la absorbancia en los compuestos de BioHDPE/Piña, sin modificar la posición de los picos en la región infrarroja. Esto se debe a que prevalece las características propias de las poliolefinas como el BioHDPE. Los cambios obtenidos en la intensidad de los espectros de FTIR que se pueden observar también han sido reportados por otros autores como Murthy *et al.* [187].

IV.3.4. Análisis de la topografía superficial mediante FESEM.

Se detalla la caracterización mediante microscopía electrónica de barrido con el fin de observar la alteración superficial generada por el tratamiento de las superficies mediante el uso de plasma atmosférico a una escala de micrométrica. Esta técnica proporciona únicamente información cualitativa ya que no aporta los valores de rugosidad. Para llevar a cabo el estudio cuantitativo se realizará posteriormente un estudio cuantitativo mediante AFM. Las siguientes imágenes han sido capturadas utilizando un microscopio electrónico de barrido a un aumento de 15.000x.

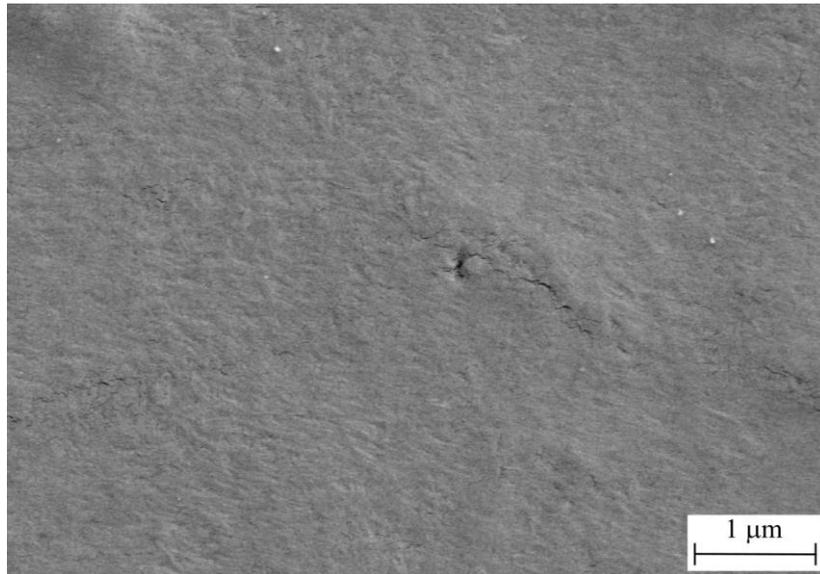


Figura IV.3.15. Imagen FESEM de la morfología superficial del BioHDPE sin tratamiento con plasma atmosférico. Imagen tomada a 15000 aumentos.

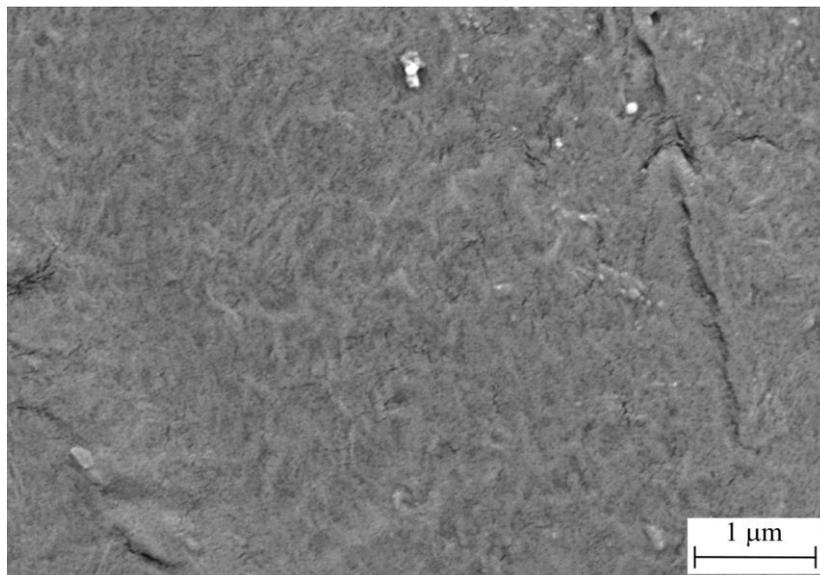


Figura IV.3.16. Imagen FESEM de la morfología superficial de la muestra de BioHDPE/5PC/PE-g-MA sin tratamiento con plasma atmosférico. Imagen tomada a 15000 aumentos.

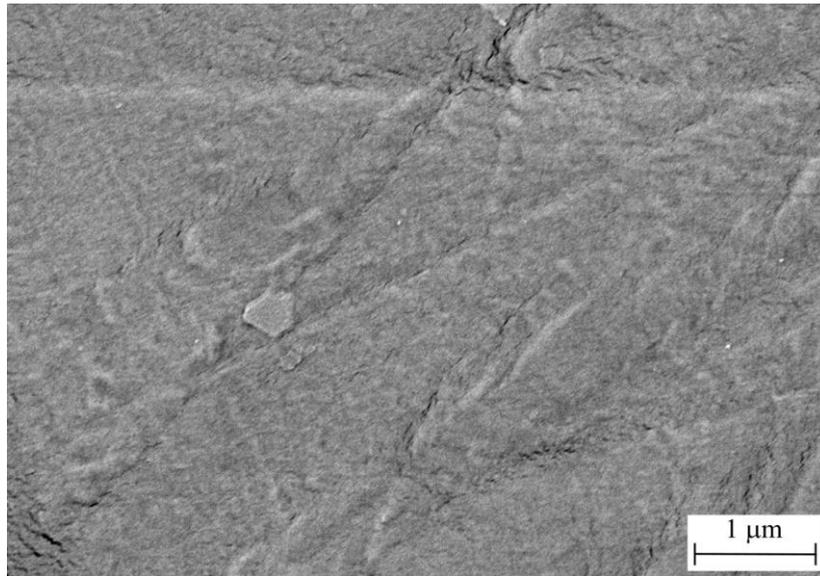


Figura IV.3.17. Imagen FESEM de la morfología superficial de la muestra de BioHDPE/10PC/PE-g-MA sin tratamiento con plasma atmosférico. Imagen tomada a 15000 aumentos.

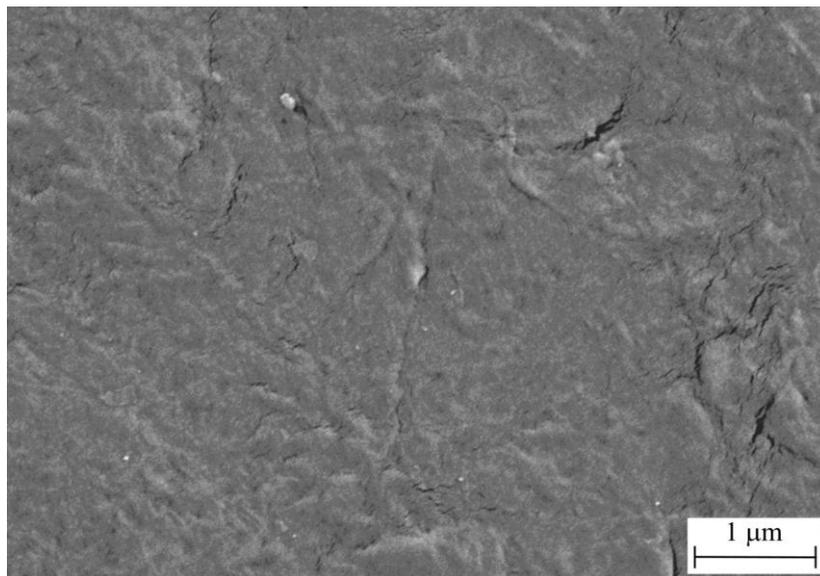


Figura IV.3.18. Imagen FESEM de la morfología superficial de la muestra de BioHDPE/20PC/PE-g-MA sin tratamiento con plasma atmosférico. Imagen tomada a 15000 aumentos.

Entre las Figura IV.3.15. y la Figura IV.3.18., se muestran las imágenes obtenidas mediante FESEM de las diferentes superficies analizadas sin la aplicación del tratamiento con plasma atmosférico. Como se puede observar, no proporcionan información relevante, pero adquieren significado cuando se comparan con las imágenes posteriores a los tratamientos con plasma atmosférico en las diferentes condiciones consideradas de distancia entre la tobera rotativa del equipo y la superficie de la muestra. En términos generales los diferentes materiales analizados presentan una baja rugosidad de forma previa a la aplicación del tratamiento de plasma. Como se

verá a continuación, esta baja rugosidad superficial da lugar a una baja fuerza de adhesión. Según los resultados obtenidos por parte de los estudios de goniometría también se intuye una baja capacidad de adhesión por parte de estos compuestos sin modificar superficialmente.

En este sentido, al examinar las imágenes del BioHDPE tratadas y sin tratar (Figura IV.3.15. y Figura IV.3.19. respectivamente), se evidencia el cambio superficial donde se observan estrías en la superficie debido a la modificación resultante del tratamiento a una distancia de 5 mm. Estas estrías que aparecen en la dirección de aplicación del plasma, también están presentes en la Figura IV.3.23., correspondiente al tratamiento a una distancia de 10 mm, aunque con menos intensidad (debido a que la distancia de aplicación es mayor y por lo tanto tiene un menor efecto).

Estos surcos son evidencia de la transformación física de la superficie del material debido al microarraje de partículas en la superficie del BioHDPE inducido por al tratamiento con plasma atmosférico. Estos cambios en la morfología tras aplicar el tratamiento de plasma en la superficie de la muestra ensayada mediante la observación en FESEM, ha sido reportada por parte de otros autores como es el caso de Encinas *et al.* [188]. Como consecuencia de los cambios superficiales tras la aplicación del plasma también se obtienen cambios en la humectabilidad del material que se relaciona directamente con la capacidad de adhesión que se obtiene en cada uno de los materiales propuestos.

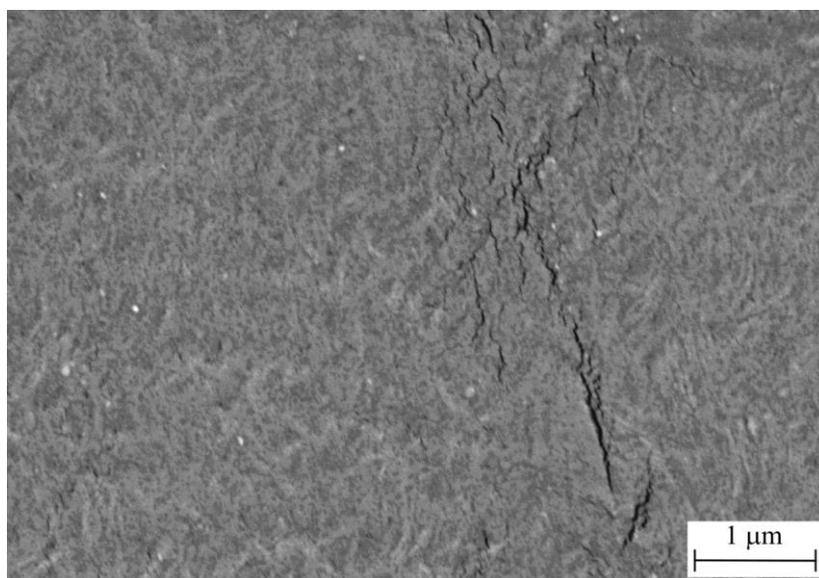


Figura IV.3.19. Imagen FESEM de la morfología superficial de la muestra de BioHDPE con tratamiento con plasma atmosférico a una distancia de 5 mm. Imagen tomada a 15000 aumentos.

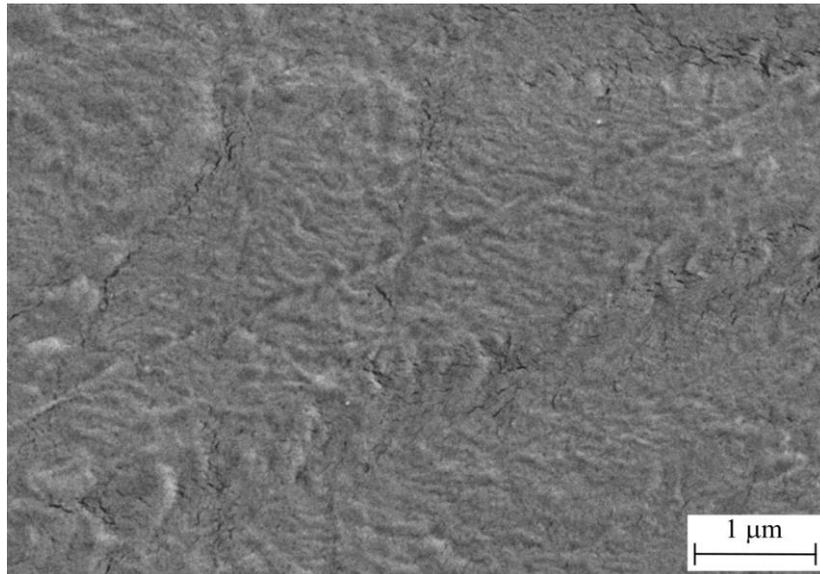


Figura IV.3.20. Imagen FESEM de la morfología superficial de la muestra de BioHDPE/5PC/PE-g-MA con tratamiento con plasma atmosférico a una distancia de 5 mm. Imagen tomada a 15000 aumentos.

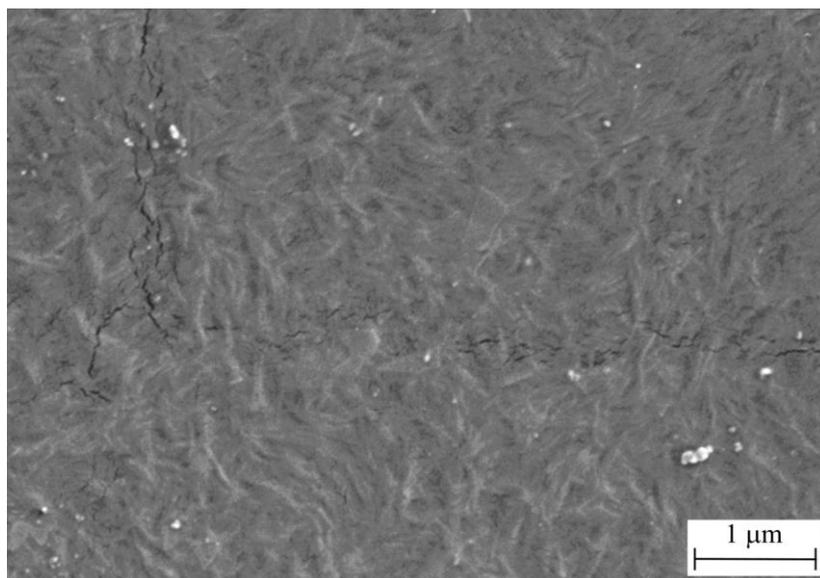


Figura IV.3.21. Imagen FESEM de la morfología superficial de la muestra de BioHDPE/10PC/PE-g-MA con tratamiento con plasma atmosférico a una distancia de 5 mm. Imagen tomada a 15000 aumentos.

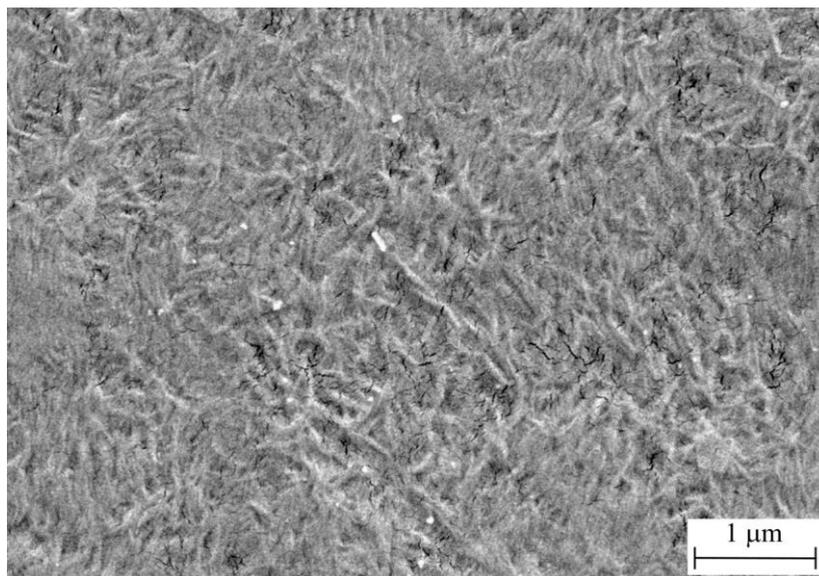


Figura IV.3.22. Imagen FESEM de la morfología superficial de la muestra de BioHDPE/20PC/PE-g-MA con tratamiento con plasma atmosférico a una distancia de 5 mm. Imagen tomada a 15000 aumentos.

En el caso de los compuestos de BioHDPE con la incorporación de un 5 % de fibra de piña, en las Figura IV.3.20. y Figura IV.3.24. se observan un incremento de la rugosidad y la aparición de estrías en la dirección de aplicación del plasma que no son observadas en el compuesto sin tratamiento (Figura IV.3.16.). Con respecto al compuesto de BioHDPE/10PC/PE-g-MA, también se observa una modificación superficial clara, pero en este caso con mayor intensidad tal y como se observa en las Figura IV.3.21. y Figura IV.3.25. en comparación con aquella que no se encuentra tratada con plasma atmosférico (Figura IV.3.17.).

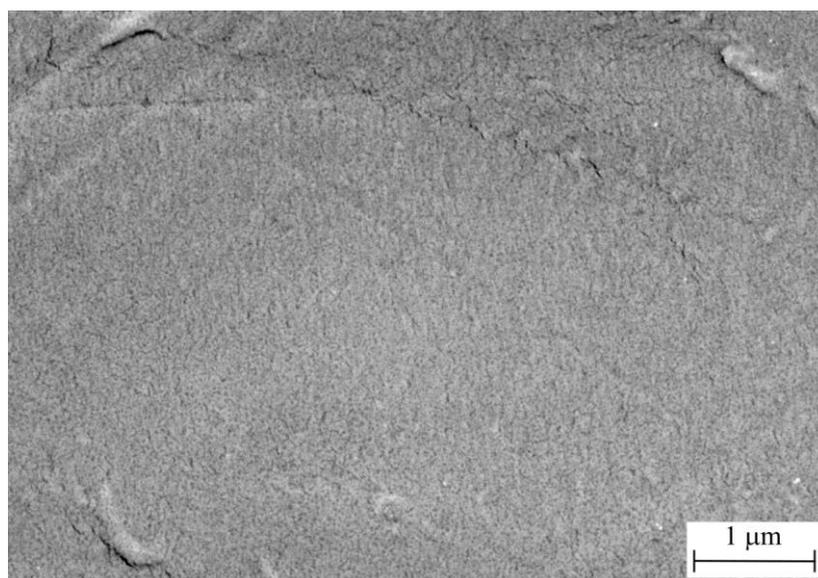


Figura IV.3.23. Imagen FESEM de la morfología superficial de la muestra de BioHDPE con tratamiento con plasma atmosférico a una distancia de 10 mm. Imagen tomada a 15000 aumentos.

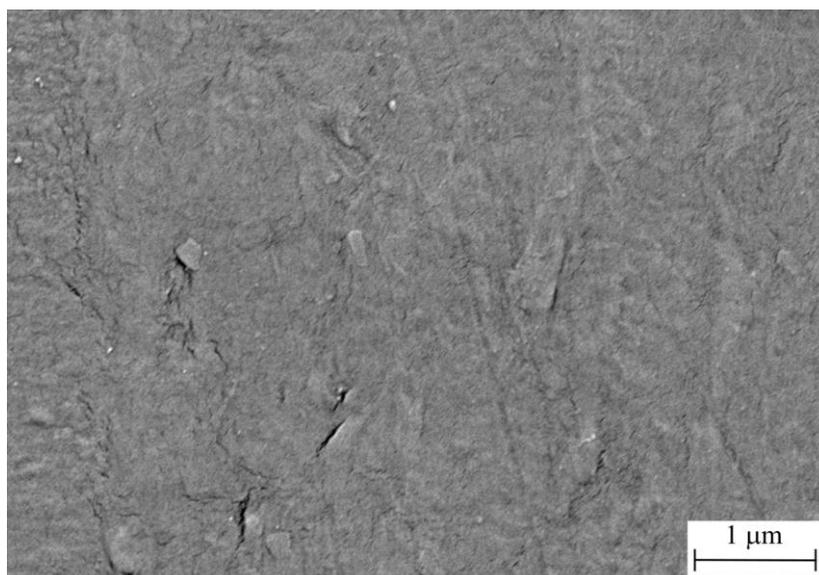


Figura IV.3.24. Imagen FESEM de la morfología superficial de la muestra de BioHDPE/5PC/PE-g-MA con tratamiento con plasma atmosférico a una distancia de 10 mm. Imagen tomada a 15000 aumentos.

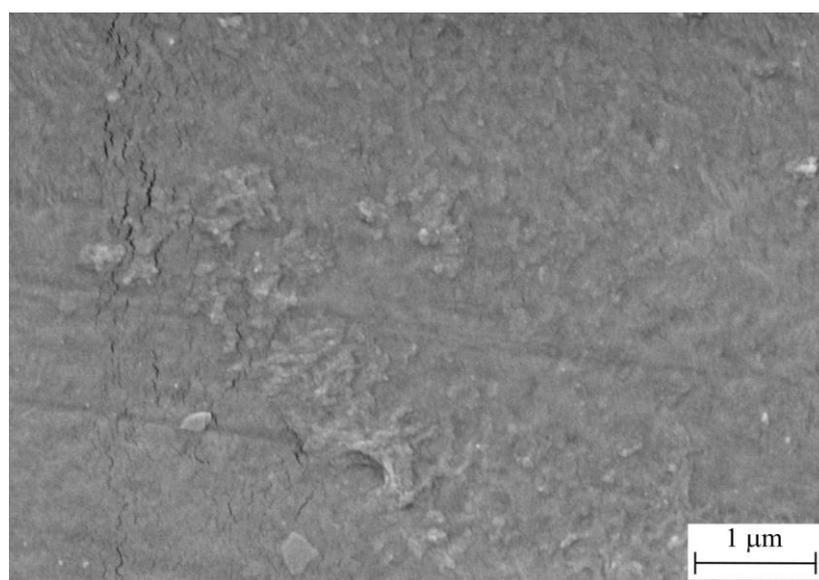


Figura IV.3.25. Imagen FESEM de la morfología superficial de la muestra de BioHDPE/10PC/PE-g-MA con tratamiento con plasma atmosférico a una distancia de 10 mm. Imagen tomada a 15000 aumentos.

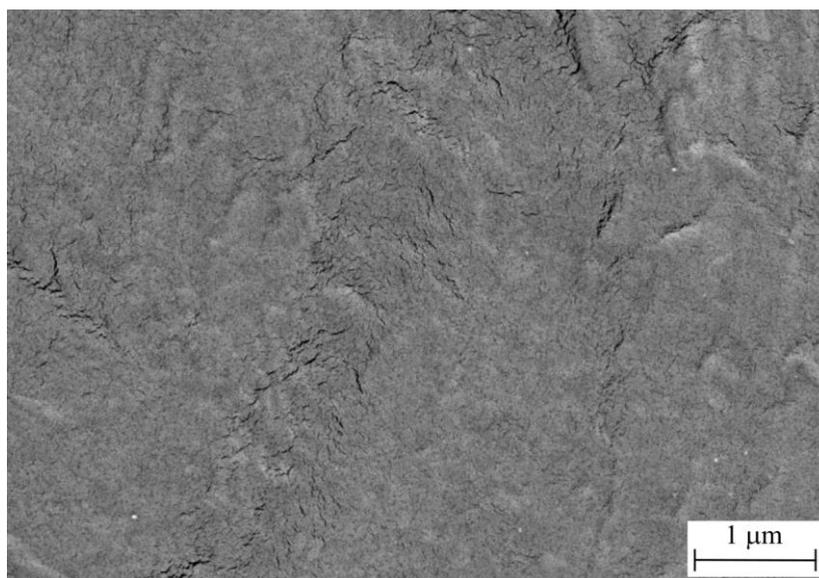


Figura IV.3.26. Imagen ESEM de la morfología superficial de la muestra de BioHDPE/20PC/PE-g-MA con tratamiento con plasma atmosférico a una distancia de 10 mm. Imagen tomada a 15000 aumentos.

Finalmente, en el compuesto BioHDPE/20PC/PE-g-MA, se aprecia un cambio de la Figura IV.3.22. y Figura IV.3.18., correspondiente a la muestra tratada con plasma a una distancia de 5 mm y la muestra sin tratar. En cambio, no se observa una modificación superficial aparente y significativo en la Figura IV.3.26. correspondiente al tratamiento con plasma a una distancia de 10 mm. Esto puede deberse, al fenómeno mencionado anteriormente en la Figura IV.3.14., en la cual se propone la pérdida de energía superficial dispersiva en la superficie del material a una distancia de 10 mm durante el tratamiento. En conclusión, esta caracterización mediante microscopía electrónica de barrido no proporciona información a nivel cuantitativo, sino simplemente a nivel cualitativa, por lo que es necesario la utilización de otra técnica complementaria como la microscopía de fuerza atómica (AFM) para la cuantificación de la rugosidad superficial.

IV.3.5. Análisis de la topografía superficial mediante AFM.

Con el objetivo de cuantificar los cambios en la morfología superficial que se han observado mediante FESEM, se procede a realizar un estudio mediante AFM en el cual una muestra de cada composición se analiza para determinar el perfil de rugosidad que se obtienen para tomarlos como referencia (Figura IV.3.27 a Figura IV.3.30.). Con el objetivo de establecer el efecto de las modificaciones obtenidas por parte del tratamiento de plasma, se procede a analiza muestras tratadas con una distancia de 5 y 10 mm (Figura IV.3.31. a Figura IV.3.38.). Adicionalmente, a partir de cada uno de los análisis en 3D realizados se toma un perfil 2D en la cual se mide directamente la rugosidad de cada una de las muestras analizadas dando lugar a perfiles de rugosidad presentes en las Figuras IV.3.39. a Figura IV.3.42. A partir de los perfiles

2D se obtienen los parámetros de rugosidad se resumen en la Tabla IV.3.2

La obtención de una rugosidad apropiada es vital para lograr mejorar las propiedades adhesivas de cada uno de los materiales, incrementado la superficie específica de contacto entre el sustrato y el adhesivo. La creación de orificios o discontinuidades en el material pueden afectar negativamente en aquellas situaciones en las cuales el adhesivo no es capaz de adaptarse a las discontinuidades. Para analizar la morfología superficial hay que diferenciar entre nanorugosidad (por debajo de 100 nm) y microrugosidad superficial (entre los 100 nm y los 100 μm) [189]. En las diferentes muestras analizadas a continuación la rugosidad se encuentra en el rango de la escala nanométrica. Alcanzar el rango de la microrugosidad es un efecto deseado con la aplicación del tratamiento de plasma, ya que de esta forma se logra incrementar el efecto del adhesivo.

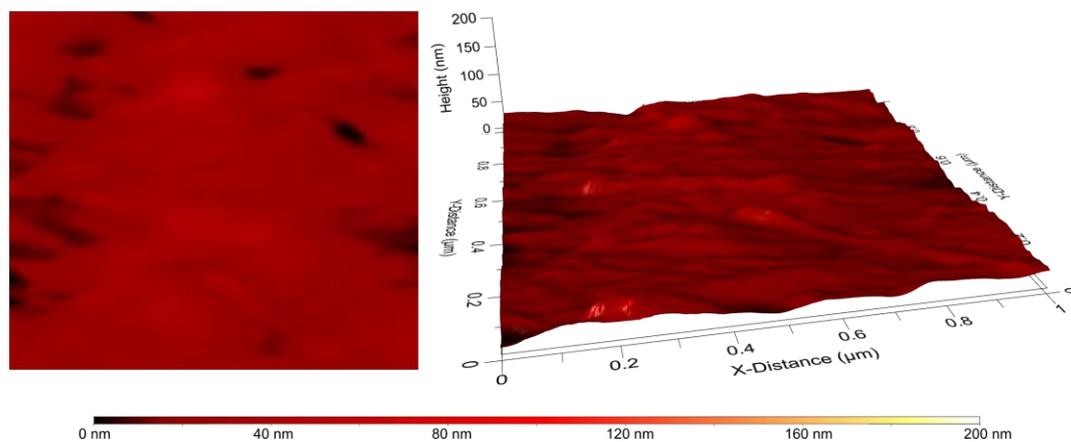


Figura IV.3.27. Micrografía obtenida en AFM 2D y 3D de la muestra de BioHDPE sin tratamiento con plasma atmosférico.

En cuanto a la tendencia que siguen los materiales sin tratar con el plasma (Figura IV.4.27. a Figura IV.3.30.) se observa una tendencia creciente con el incremento de la cantidad de subproducto de piña que se considera. En este sentido se sigue la misma tendencia observada el estudio de morfología mediante FESEM. La rugosidad obtenida en los componentes fabricados mediante inyección está marcada por diferentes parámetros como pudo observar Guo *et al.* que demostró que la rugosidad de los componentes siempre es superior a la del molde y depende de diferentes variables del proceso [190]. La incorporación del subproducto supone introducir partículas con una alta rugosidad que fomentan el incremento observado.

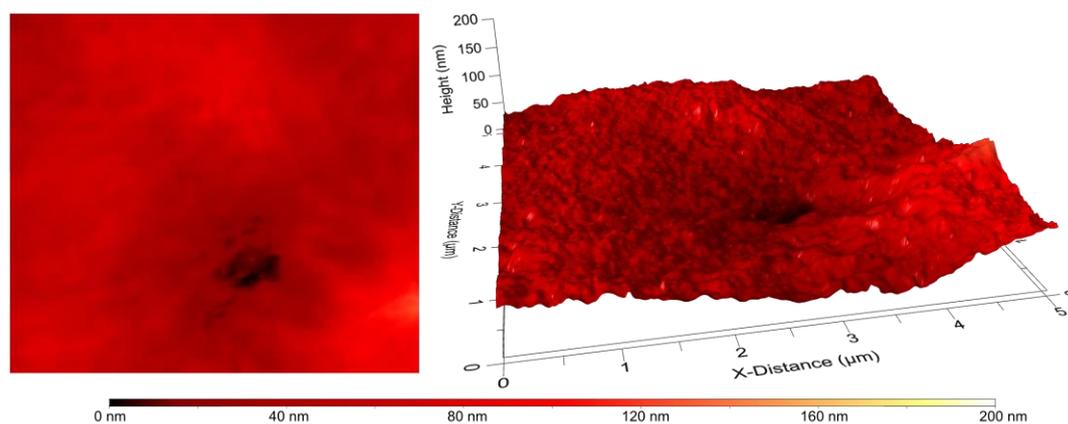


Figura IV.3.28. Micrografía obtenida en AFM 2D y 3D de la muestra de BioHDPE/5PC/PE-g-MA sin tratamiento con plasma atmosférico.

Cabe destacar que la rugosidad superficial observada en la muestra de BioHDPE sin tratar muestra un perfil suave, mientras que tras la incorporación del subproducto de piña se muestra un perfil de rugosidad con una mayor altura de picos pero a su vez junto a un mayor número de picos presentes. Este efecto está inducido por la incorporación de las partículas micronizadas.

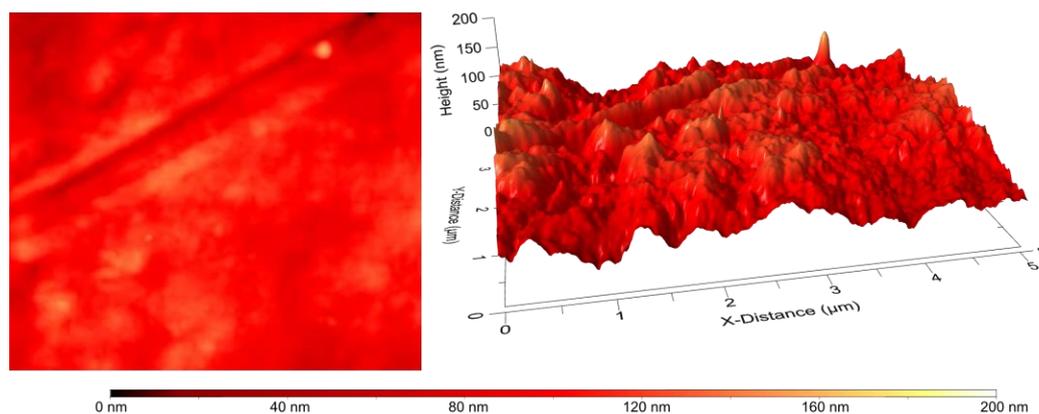


Figura IV.3.29. Micrografía obtenida en AFM 2D y 3D de la muestra de BioHDPE/10PC/PE-g-MA sin tratamiento con plasma atmosférico.

Tras la aplicación del tratamiento superficial se muestran evidentes cambios superficiales tal y como se ha observado anteriormente en el estudio de FESEM. En este caso se produce un incremento de la rugosidad media de las muestras (Figura IV.4.31. a Figura IV.3.34.). Mediante esta modificación, se logra también que para la muestra de BioHDPE se modifique la morfología de la superficie eliminando ese perfil suave, adquiriendo un perfil con mayor número de picos que permite mejorar la adhesión de las muestras. Como se verá en próximos apartados, la modificación superficial observada en este estudio permite mejorar ampliamente la capacidad de adhesión de las muestras. Estos cambios en la superficie también permiten mejorar la humectabilidad de la superficie tal y como se ha podido observar en el estudio de goniometría llevado a cabo para calcular las energías superficiales de cada uno de los materiales y los

diferentes tratamientos superficiales.

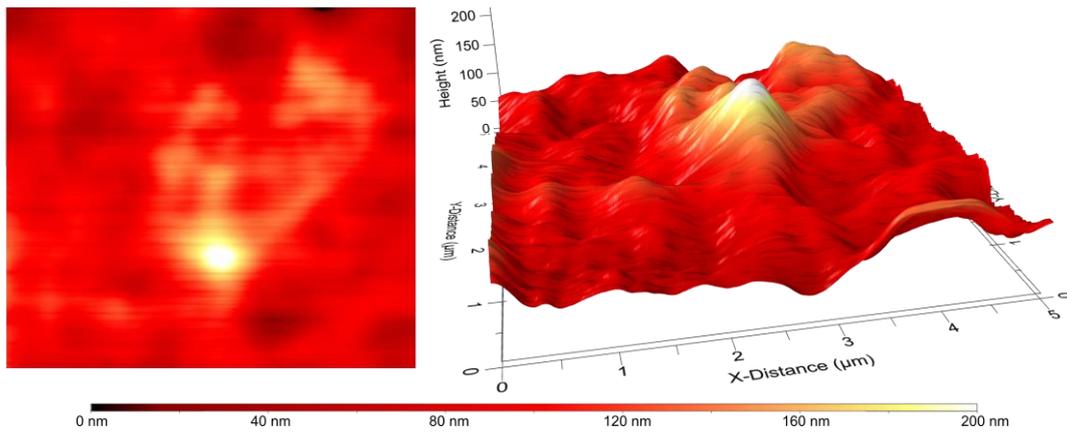


Figura IV.3.30. Micrografía obtenida en AFM 2D y 3D de la muestra de BioHDPE/20PC/PE-g-MA sin tratamiento con plasma atmosférico.

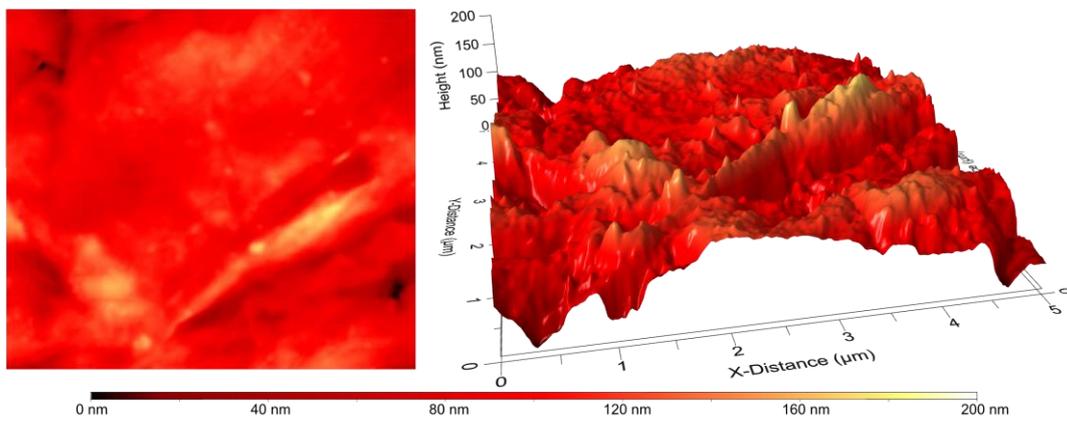


Figura IV.3.31. Micrografía obtenida en AFM 2D y 3D de la muestra de BioHDPE tratado con plasma atmosférico a una distancia de 5 mm.

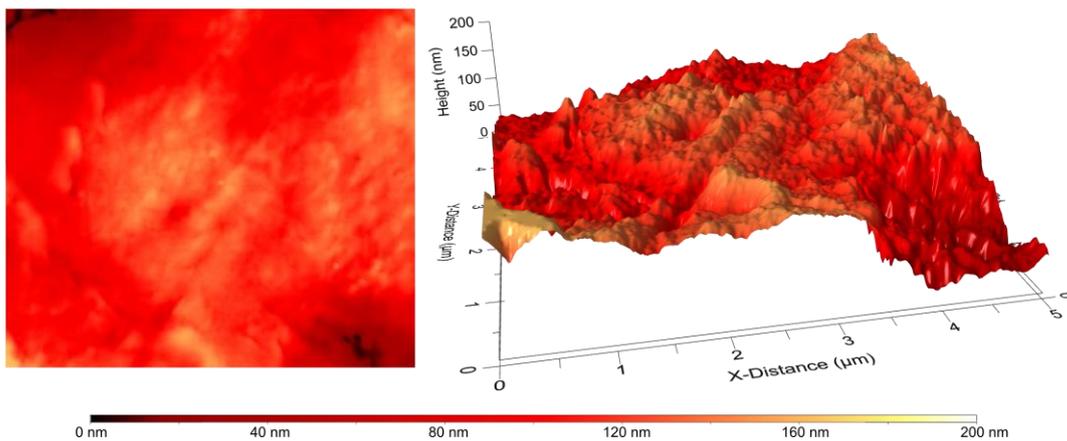


Figura IV.3.32. Micrografía obtenida en AFM 2D y 3D de la muestra de BioHDPE/5PC/PE-g-MA tratado con plasma atmosférico a una distancia de 5 mm.

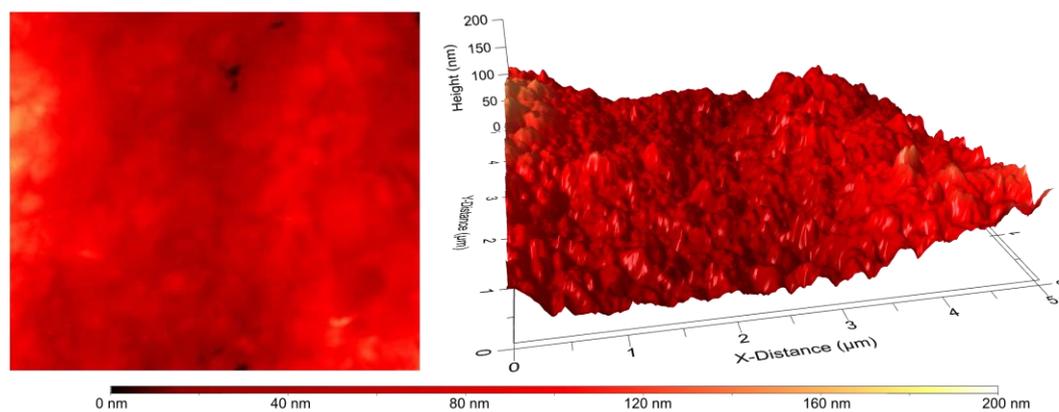


Figura IV.3.33. Micrografía obtenida en AFM 2D y 3D de la muestra de BioHDPE/10PC/PE-g-MA tratado con plasma atmosférico a una distancia de 5 mm.

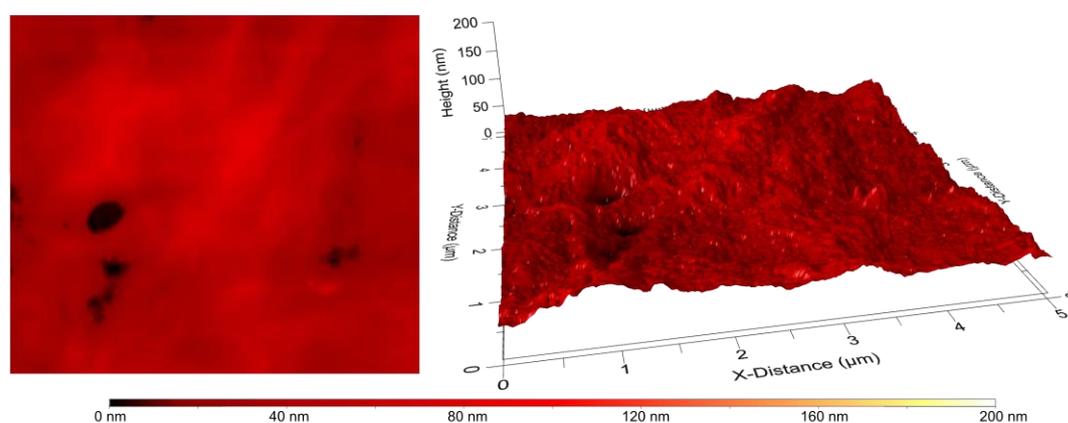


Figura IV.3.34. Micrografía obtenida en AFM 2D y 3D de la muestra de BioHDPE/20PC/PE-g-MA tratado con plasma atmosférico a una distancia de 5 mm.

Tal y como se ha observado anteriormente en los estudios de morfología mediante FESEM y en el estudio de goniometría, el tratamiento plasma realizado a 5 mm de distancia tiene el mayor efecto sobre la muestra. En la segunda condición considerada a 10 mm, el efecto es menor, es por ello que en las muestras que se muestran a continuación (Figura IV.4.35. a Figura IV.4.38.) el incremento de la rugosidad es menor respecto a los materiales sin tratar. Es por ello que se alcanzan valores intermedios de rugosidad entre el material sin tratar y el tratado a 5 mm. Estos resultados están en concordancia con los anteriormente observados en el estudio del ángulo de contacto de los diferentes materiales y también con los valores de fuerza máxima observados en el ensayo de cizalla en el cual se mide el desempeño real del adhesivo sobre los diferentes materiales considerados en el estudio.

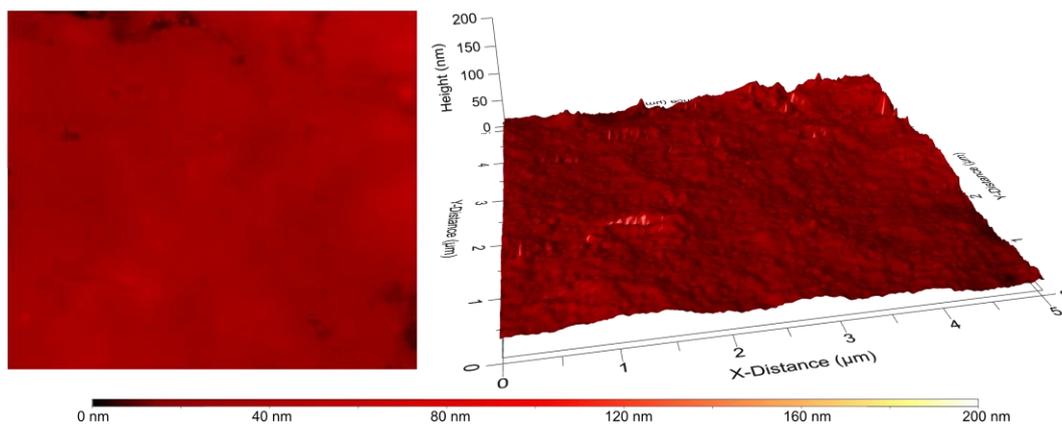


Figura IV.3.35. Micrografía obtenida en AFM 2D y 3D de la muestra de BioHDPE con plasma atmosférico a una distancia de 10 mm.

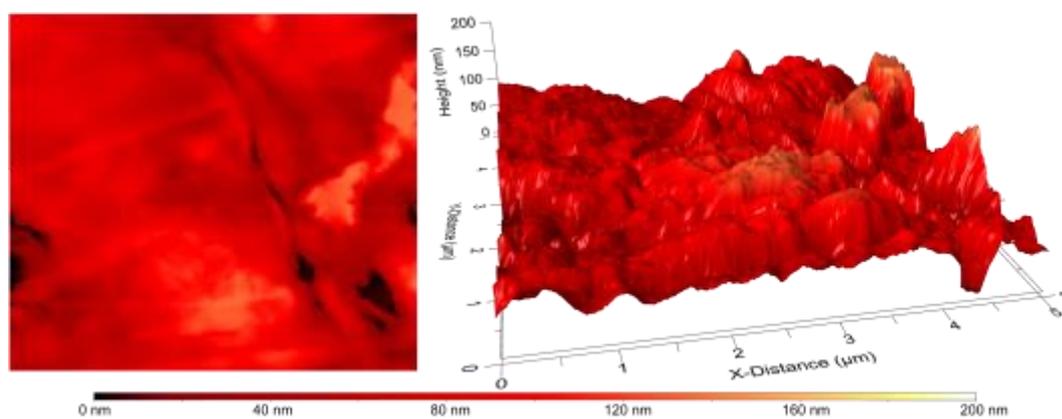


Figura IV.3.36. Micrografía obtenida en AFM 2D y 3D de la muestra de BioHDPE/5PC/PE-g-MA tratado con plasma atmosférico a una distancia de 10 mm.

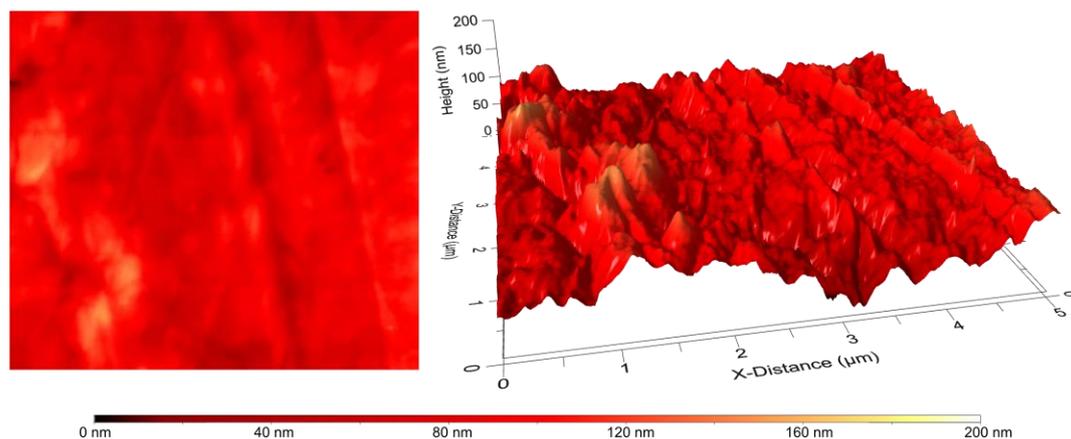


Figura IV.3.37. Micrografía obtenida en AFM 2D y 3D de la muestra BioHDPE/10PC/PE-g-MA tratado con plasma atmosférico a una distancia de 10 mm.

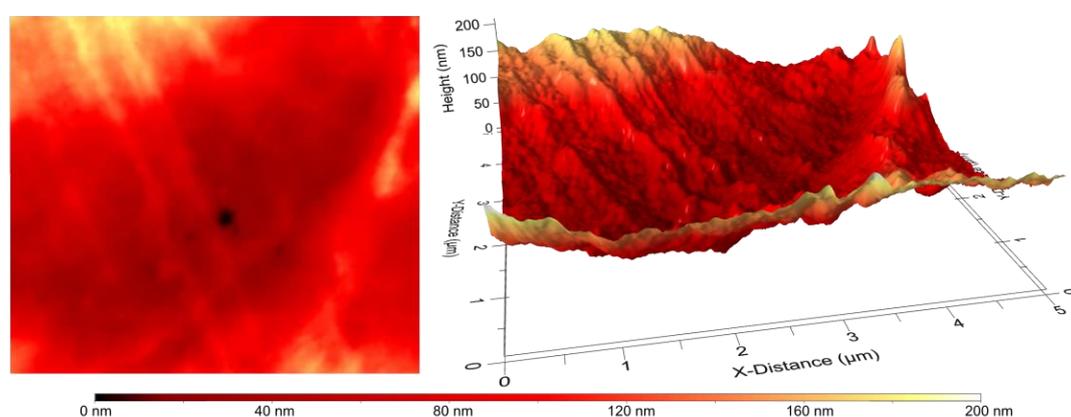


Figura IV.3.38. Micrografía obtenida en AFM 2D y 3D de la muestra de BioHDPE/20PC/PE-g-MA tratado con plasma atmosférico a una distancia de 10 mm.

Con el objetivo de cuantificar los valores de rugosidad obtenidos se realiza un barrido con el cual se cuantifica la rugosidad superficial de las diferentes muestras. Los resultados obtenidos se muestran desde la Figura IV.3.39. a Figura IV.3.42. En este caso se observa las mismas tendencias analizadas anteriormente. Se observa esa tendencia creciente de la rugosidad tras incorporar el subproducto de pinya. Adicionalmente, cuando se aplica el tratamiento de plasma con una distancia se observa un gran cambio de la morfología de los picos, pasando a tener un perfil más abrupto con el cual se logran los cambios en la humectabilidad, así como en las capacidades adhesivas del material.

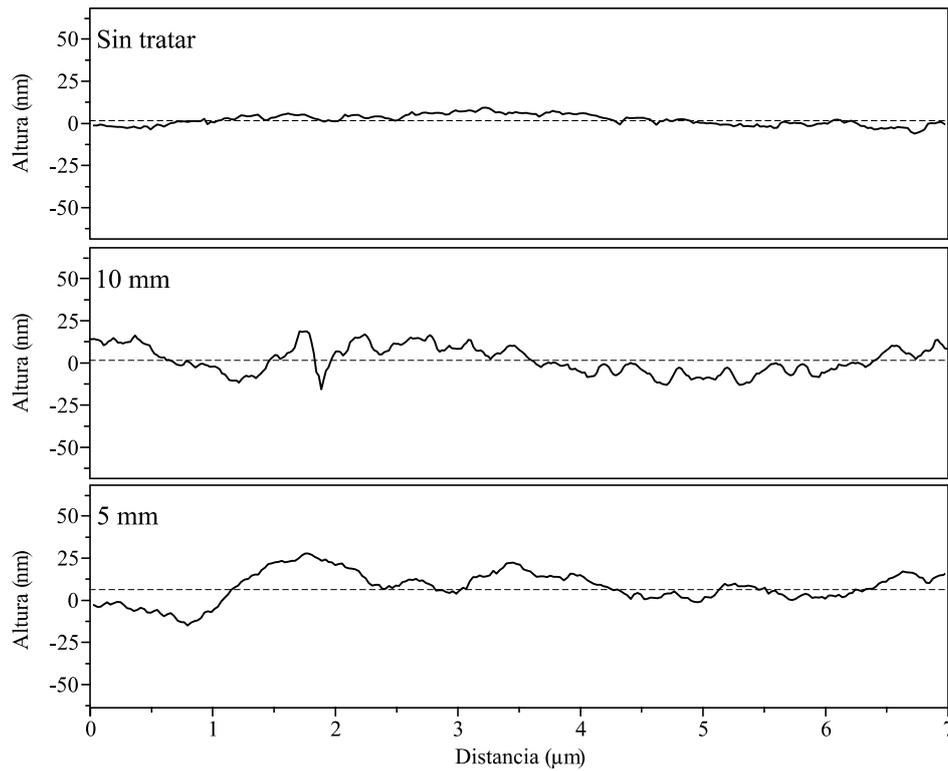


Figura IV.3.39. Perfil de rugosidad de la muestra de BioHDPE para las diferentes condiciones consideradas.

En este caso para las formulaciones con fibra de piña (Figura IV.3.40. a Figura IV.3.42.) presenta un perfil con una mayor rugosidad como consecuencia de la incorporación de la fibra de piña. Tras aplicar el tratamiento de plasma como es esperado se produce una abrasión superficial que permite incrementar la rugosidad de la superficie dando lugar a todas las modificaciones en el comportamiento.

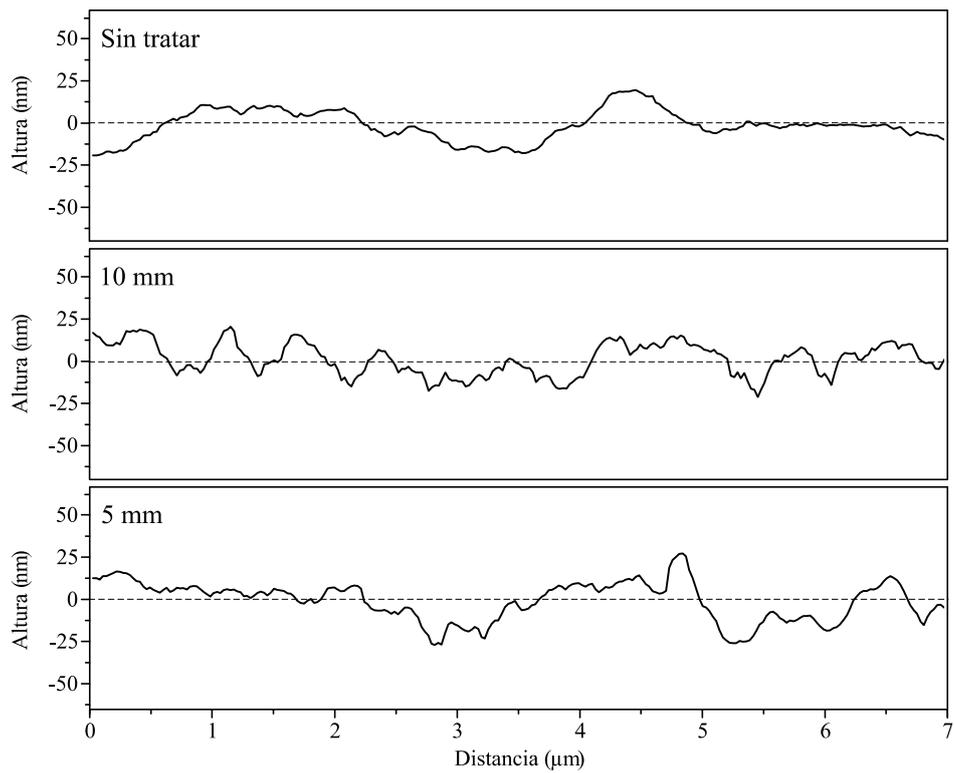


Figura IV.3.40. Perfil de rugosidad de la muestra de BioHDPE/5PC/PE-g-MA para las diferentes condiciones consideradas.

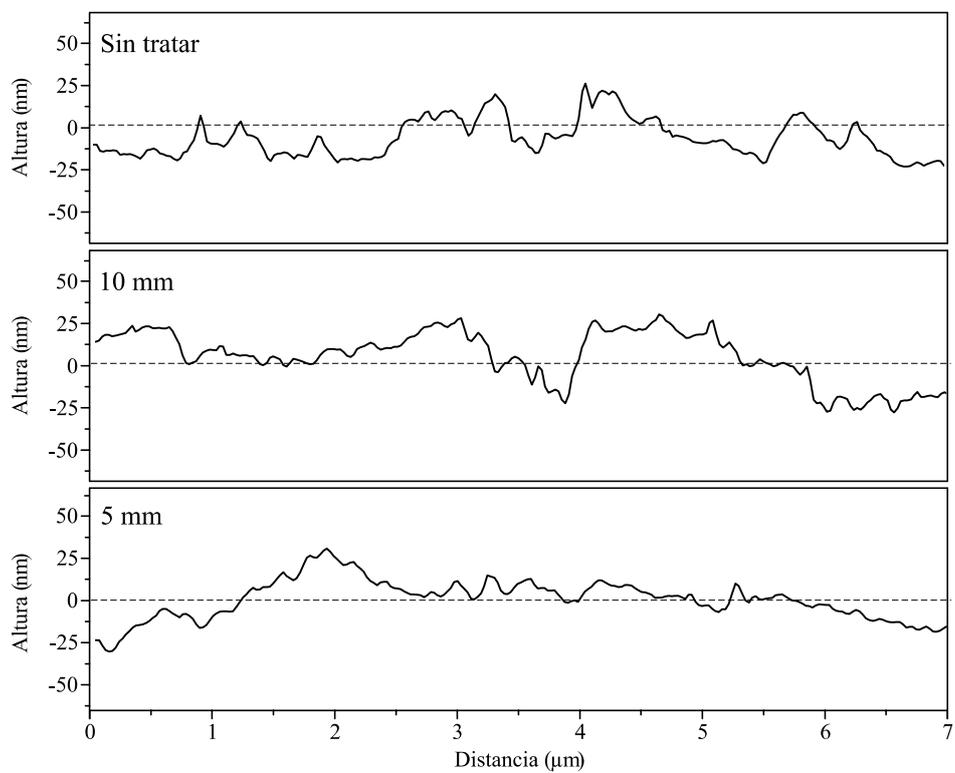


Figura IV.3.41. Perfil de rugosidad de la muestra de BioHDPE/10PC/PE-g-MA para las diferentes condiciones consideradas.

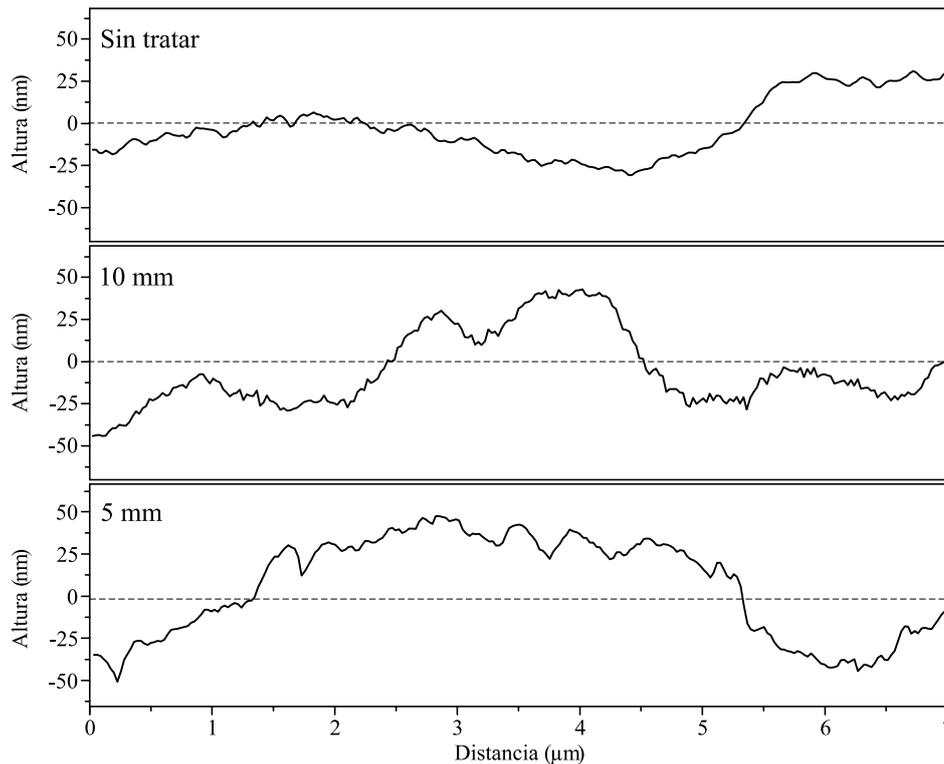


Figura IV.3.42. Perfil de rugosidad de la muestra de BioHDPE/20PC/PE-g-MA para las diferentes condiciones consideradas.

Para resumir este análisis superficial de las muestras, en la Tabla IV.3.2. se recogen los principales valores de rugosidad de los diferentes materiales analizados para las diferentes condiciones de plasma consideradas. Cuando se hace referencia al término de media cuadrática (R_q) se tiene en cuenta la altura promedio que tiene la superficie medida, mientras que la altura total (R_t) tiene en cuenta la diferencia de altura entre el punto más bajo medido y el más alto. En todos los casos se experimenta esa tendencia a incrementar la rugosidad con el incremento del contenido de fibra de paja pasando de un valor de R_q de $14,6 \mu\text{m}$ y una R_t de $65,6 \mu\text{m}$ para el BioHDPE hasta unos valores de $50,6 \mu\text{m}$ y $151,1 \mu\text{m}$ para el BioHDPE/20PC/PE-g-MA. Adicionalmente, se observa esa tendencia por parte del tratamiento de plasma por dar lugar a un incremento en los valores de R_q y R_t debido a la erosión superficial obtenida también se observa. Por ejemplo, el valor de R_t para el BioHDPE/10PC/PE-g-MA presenta un valor de $94,1 \mu\text{m}$ con el tratamiento a 5 mm mientras que cuando no se encuentra tratado este parámetro adopta un valor de $76,0 \mu\text{m}$.

IV. Resultados y discusión

Tabla IV.3.2. Valores rugosidad en términos de media cuadrática (Rq) y altura total (Rt) para las diferentes combinaciones obtenidas para los materiales compuestos a partir de BioHDPE y subproducto de piña.

Código de la muestra	Distancia de aplicación	Rq (μm)	Rt (μm)
BioHDPE	5 mm	14,6	65,6
	10 mm	13,0	53,4
	-	7,3	23,7
BioHDPE/5PC/ PE-g-MA	5 mm	21,0	83,4
	10 mm	17,2	64,2
	-	15,8	59,6
BioHDPE/10PC/ PE-g-MA	5 mm	23,9	94,1
	10 mm	18,7	89,9
	-	17,8	76,0
BioHDPE/20PC/ PE-g-MA	5 mm	50,6	151,2
	10 mm	34,9	134,3
	-	26,9	95,3

**IV.4 Estudio de las propiedades adhesivas de
“Wood Plastic Composites” a partir de
subproductos de piña mediante la aplicación de
un tratamiento con plasma atmosférico.**

IV.4.1. Análisis de la unión adhesivas.

Se determina la fuerza máxima que puede resistir la unión adhesiva a partir de una cinta de doble cara con adhesivos a partir del caucho. Esta unión adhesiva fue realizada sobre los diferentes materiales propuestos para poder llevar a cabo diferentes técnicas de caracterización con las cuales determinar el comportamiento de los diferentes substratos. La primera de ellas es un ensayo de cizalla realizado utilizando una máquina de ensayo universal preparada para realizar ensayos de tracción, donde se cuantifica numéricamente la fuerza máxima que resiste el adhesivo antes de producirse el fallo en cada uno de los materiales, tanto antes como después del tratamiento. Posteriormente, se realiza un estudio cualitativo para el cual se ha utilizado una lupa estereoscópica para observar la deformación que tiene lugar en adhesivo tras haberse producido la rotura junto al análisis de unas fotografías.

IV.4.2. Análisis de la resistencia a cizalla de las uniones adhesivas.

Se propone el análisis de las fuerzas que es capaz de resistir las diferentes uniones adhesivas en los diferentes substratos propuestos. Para cuantificar esta fuerza existen diferentes técnicas con las cuales se somete la unión a un ensayo destructivo de forma controlada. Para llevar a cabo esta caracterización se puede emplear un ensayo de pelado en forma de “T” o el ensayo de cizalla. En este caso se opta por emplear el ensayo de cizalla debido a su alta sencillez de aplicación y permite la obtención de resultados relevantes desde el punto de vista industrial.

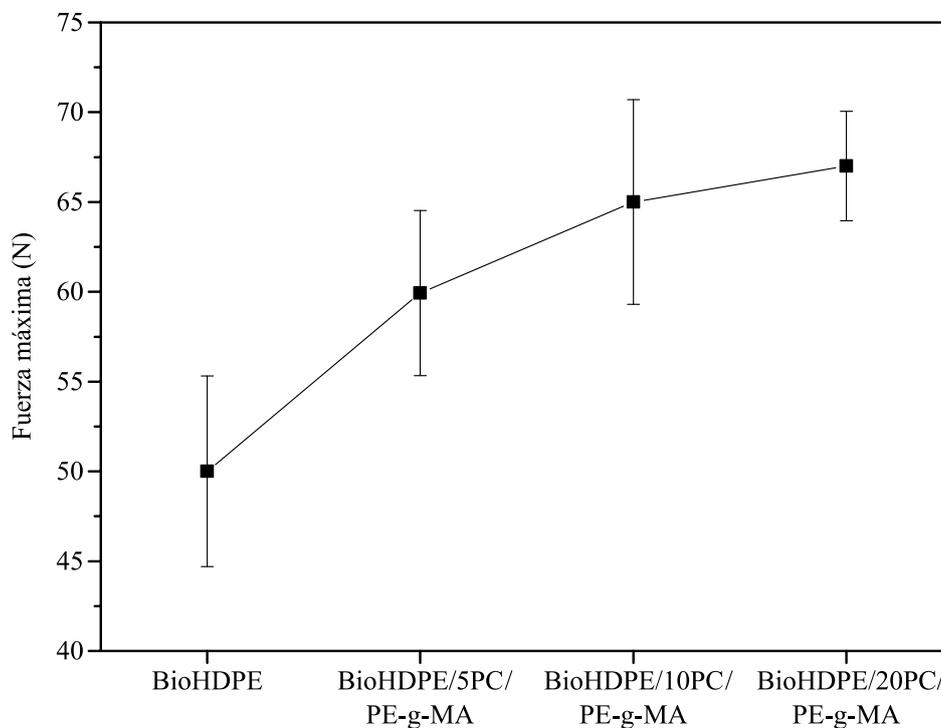


Figura IV.4.1. Evolución de la fuerza máxima obtenida para los diferentes compuestos de BioHDPE sin tratamiento con plasma atmosférico.

En la Figura IV.4.1., se propone la cuantificación de la fuerza máxima de todos los substratos mediante el ensayo de cizalla sin considerar una modificación superficial de las mismas. En este caso, se toman los valores medidos para los diferentes materiales sin tratar como referencia. Así pues, las muestra de BioHDPE mostraron los peores resultados en este caso con fuerzas máximas por debajo de 50 N. La incorporación de partículas de tipo lignocelulósico como es el subproducto de piña da lugar a un incremento de la fuerza a desarrollar permitiendo obtener valores de entorno a los 65 N para el BioHDPE/20PC/PE-g-MA. Con la incorporación de un 20 % en peso de fibra de piña permite incrementar la fuerza máxima en un 34 %. Como se ha podido observar anteriormente con la incorporación de la piña, se produce una modificación de la humectabilidad de la superficie debido a la reducción de la hidrofobicidad que tiene lugar. El incremento de la rugosidad superficial también ofrece un efecto positivo en las fuerzas adhesivas.

En la Figura IV.4.2., se muestra la evolución de la fuerza máxima de adhesión para las muestras tratadas con plasma atmosférico a una distancia de 5 mm. En este caso las fuerzas se comprenden en el rango comprendido entre los 135 N y los 150 N aproximadamente, lo cual implica un incremento significativo frente a las muestras sin tratar. Respecto a éstas, se observa un incremento muy considerable de resistencia en la adhesión de hasta un 272 % para la muestra de BioHDPE y de un 221 % para la muestra de BioHDPE/20PC/PE-g-MA. Además, se produce la misma tendencia observada para las muestras sin tratamiento, el incremento de fibra en el material compuesto aumenta mejora la mojabilidad de la superficie y, por ende, la fuerza máxima de adhesión también se incrementa.

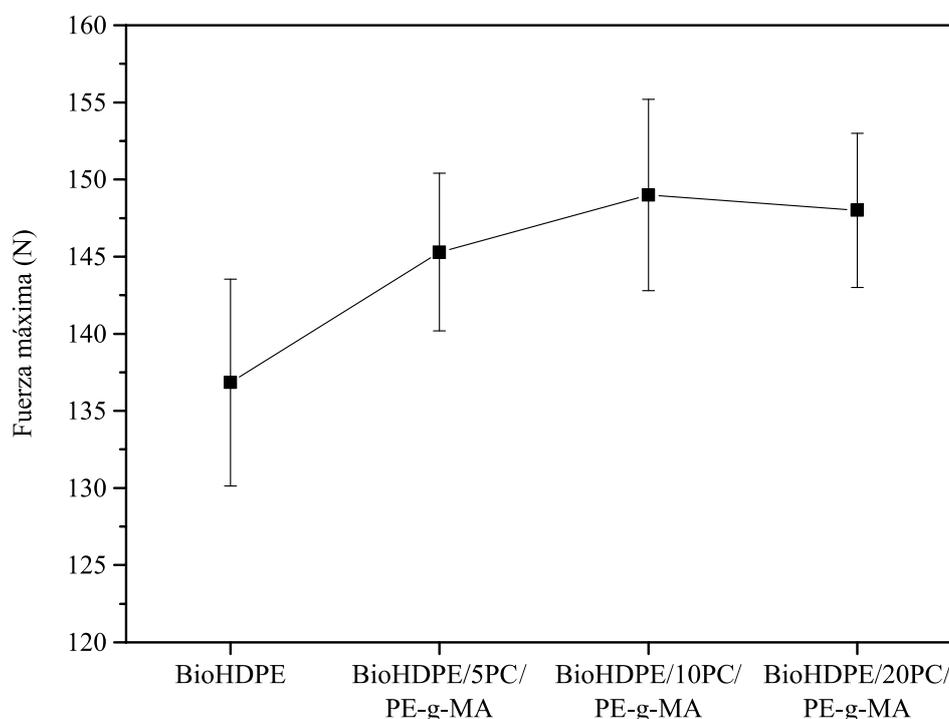


Figura IV.4.2. Evolución de la fuerza máxima obtenida para los diferentes compuestos de BioHDPE tratados con plasma atmosférico a una distancia de 5 mm.

Respecto a las muestras sin tratar, anteriormente se observa una clara diferencia en la morfología superficial que se sabe que forma un papel fundamental a la hora de mejorar la capacidad adhesiva. La incorporación del tratamiento superficial implica que para un mismo material incrementa la rugosidad superficial. Este incremento en la rugosidad está vinculado a la mejora de la interacción física entre las diferentes muestras incrementando la fuerza necesaria para separar las superficies. Otro de los efectos que se produce con el tratamiento de plasma es el incremento de la componente polar de la energía superficial de las muestras, este incremento en la energía polar permite incrementar la atracción con el adhesivo permitiendo mejorar la fuerza máxima obtenida.

En la Figura IV.4.3. se puede observar la fuerza soportada de las muestras tratadas con plasma atmosférico a una distancia de 10 mm. Al igual que ocurría con las muestras tratadas a 5 mm y con las no tratadas, la fuerza de adhesión experimenta un incremento a medida que aumenta el porcentaje de fibra en el compuesto desde los 95 N a los 140 N. Esta tendencia es similar a la observada para otro tipo de materiales de tipo lignocelulósico, estos por defecto presentan una humectabilidad creciente proporcional a la cantidad de partículas lignocelulósicas que incorporan y por lo tanto tienen una alta afinidad por los adhesivos [192]. Si se compara con las muestras sin tratamiento, los valores de fuerza máxima de adhesión se duplican para todas las muestras.

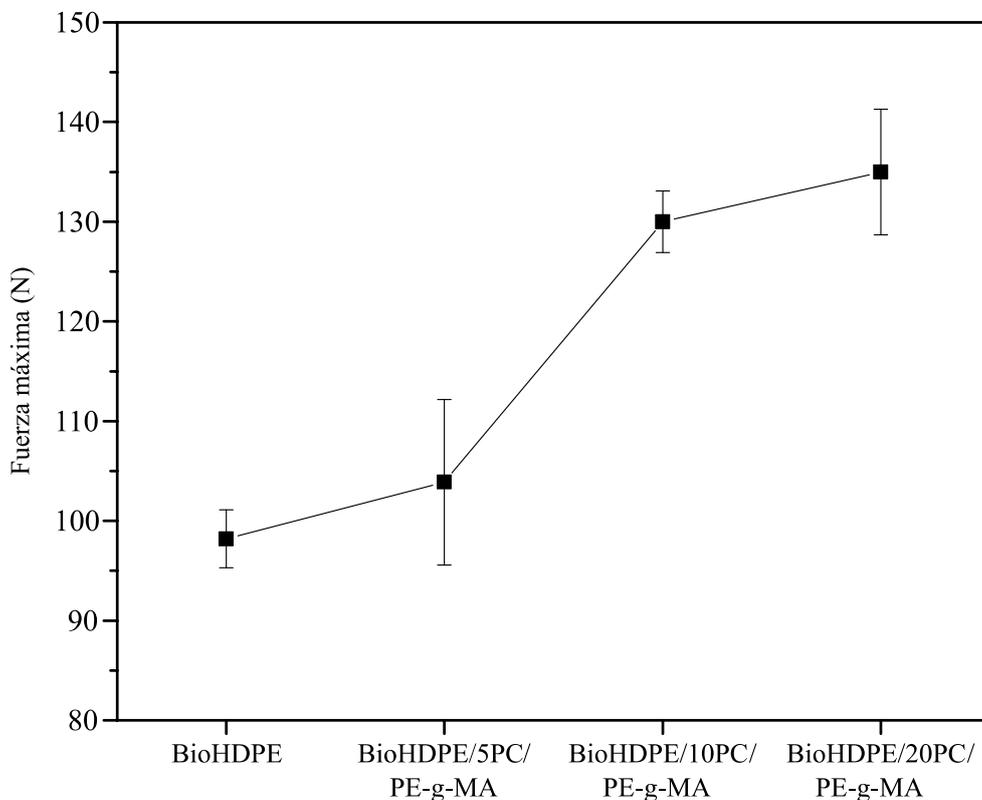


Figura IV.4.3. Evolución de la fuerza máxima obtenida para los diferentes compuestos de BioHDPE tratados con plasma atmosférico a una distancia de 10 mm.

Por último, en la Figura IV.4.4. se muestra una comparativa de las fuerzas máximas de adhesión para las diferentes combinaciones fibra-matriz y los diferentes tratamientos realizados con plasma. Por un lado, se muestra la tendencia creciente en función de la cantidad de partículas lignocelulósicas de cada una de las formulaciones propuestas. Las partículas permiten mejorar la humectabilidad de la superficie, y por lo tanto, logran incrementar la fuerza máxima desarrollada durante el ensayo. Por otro lado, se observa el claro efecto que tiene el plasma sobre la fuerza máxima. En este caso, un tratamiento más agresivo con el plasma da lugar a una mayor modificación de la rugosidad superficial junto a un incremento de la componente polar de la energía superficial. Ambos efectos han demostrado una clara capacidad para mejorar las propiedades adhesivas.

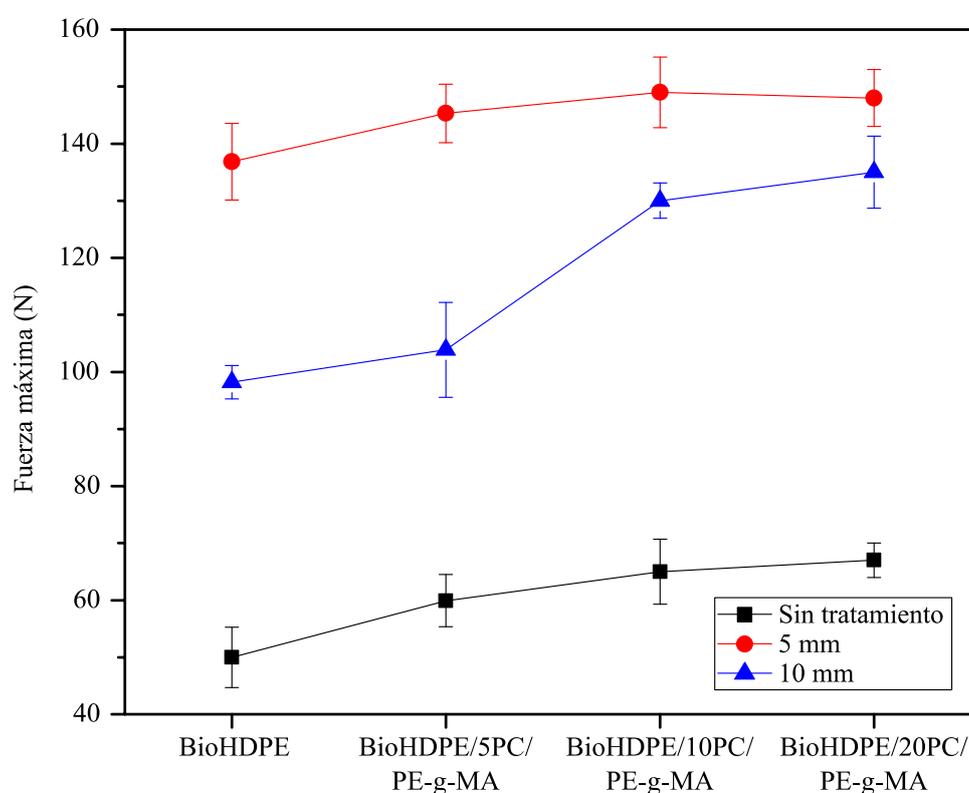


Figura IV.4.4. Comparativa de los valores de fuerza máxima para los diferentes compuestos de BioHDPE tratados con plasma atmosférico a diferentes distancias.

IV.4.3. Análisis de la topografía superficial de las uniones adhesivas.

A continuación, se analizarán las superficies obtenidas tras el ensayo de cizalla realizado en el apartado anterior. De esta forma, se comprobará el comportamiento de la zona adherida y se estudiarán los cambios producidos durante el ensayo en la superficie del adhesivo utilizado. Al igual que el estudio de la morfología de fractura tras el ensayo de Charpy permite obtener una estimación cualitativa de los fenómenos que tienen lugar durante el proceso de rotura. A continuación, se muestra un ejemplo de las morfologías obtenidas mediante el uso de una lupa estereoscópica en cada uno de los materiales y tratamientos con plasma considerados.

En la Figura IV.4.5. se muestra una imagen de las superficies del adhesivo tras el ensayo de cizalla para las muestras de BioHDPE con diferentes condiciones de tratamiento con plasma atmosférico. No se pueden observar cambios significativos entre las tres muestras, si bien en la muestra tratada con plasma a una distancia de 5 mm, sí se observa ciertos pliegues aparentes en adhesivo, debido a la separación del adhesivo del sustrato propio del material, como consecuencia de una mayor resistencia a la cizalla y por tanto una mejor adhesión. Para poder observar con mayor detalle las modificaciones superficiales se procede a analizar la morfología superficial mediante el uso de la lupa estereoscópica.



Figura IV.4.5. Fotografía de la zona de adhesión tras el ensayo en las muestras de BioHDPE: a) sin tratamiento; b) con tratamiento con plasma a una distancia de 5 mm; c) con tratamiento con plasma a una distancia de 10 mm.



Figura IV.4.6. Detalle de la zona de adhesión tras el ensayo de la muestra de BioHDPE sin tratamiento con plasma atmosférico.

Al observar estas superficies con mayor detalle (Figura IV.4.6. a la Figura IV.4.8.) se puede observar las diferencias que surgen con aplicación del tratamiento de plasma atmosférico. En la muestra tratada a 5 mm de distancia (Figura IV.4.7.), la cinta adhesiva utilizada, contiene una rugosidad ligera en forma de ondulaciones o arrugas en la parte superior. En cambio, la muestra tratada con 10 mm (Figura IV.4.8.) y la superficie sin tratar (Figura IV.4.6.), estas deformaciones no son detectables. Una mayor deformación superficial del adhesivo está asociada

a una mayor resistencia de la unión. En cambio, cuando hay una baja adhesión entre las superficies la morfología superficial del adhesivo no se ve afectada. Los resultados observados en las morfologías superficiales, corroboran los resultados observados en los ensayos de cizalla.



Figura IV.4.7. Detalle de la zona de adhesión tras el ensayo de la muestra de BioHDPE tratado con plasma atmosférico a una distancia de 5 mm.



Figura IV.4.8. Detalle de la zona de adhesión tras el ensayo de la muestra de BioHDPE tratado con plasma atmosférico a una distancia de 10 mm.

Para los compuestos de BioHDPE/5PC/PE-g-MA, se produce efecto similar al experimentado por la muestra de BioHDPE al aplicar el tratamiento de plasma tal y como se propone en la Figura IV.4.9. Aparecen ondulaciones en forma de arrugas en superficie tratada a 5 mm (Figura IV.4.11.), en este caso también surge en la muestra tratada a 10 mm de distancia (Figura IV.4.12.), aunque en este último caso, las ondulaciones son más suaves. La presencia de ondulaciones en la muestra tratada a 10 mm en esta formulación se debe al incremento de la fuerza máxima generada al incorporar las partículas lignocelulósicas que se

ha observado en la caracterización mecánica de la unión. Para esta condición de tratamiento superficial en el caso del BioHDPE estas marcas no fueron observadas debido a la menor capacidad adhesiva. En lo que respecta a la superficie sin tratar que como se ha demostrado anteriormente es aquella que presenta una menor capacidad resistente, no se muestran deformaciones superficiales producidas durante el ensayo de cizalla tal y como se muestra en la Figura IV.4.10. A pesar de haber mostrado una mejora de la adhesión cuando se incorpora un 5 % en peso de fibra de piña, no es suficiente como para lograr deformar el adhesivo.



Figura IV.4.9. Fotografía de la zona de adhesión tras el ensayo en las muestras de BioHDPE/5PC/PE-g-MA: a) sin tratamiento; b) con tratamiento con plasma a una distancia de 5 mm; c) con tratamiento con plasma a una distancia de 10 mm.

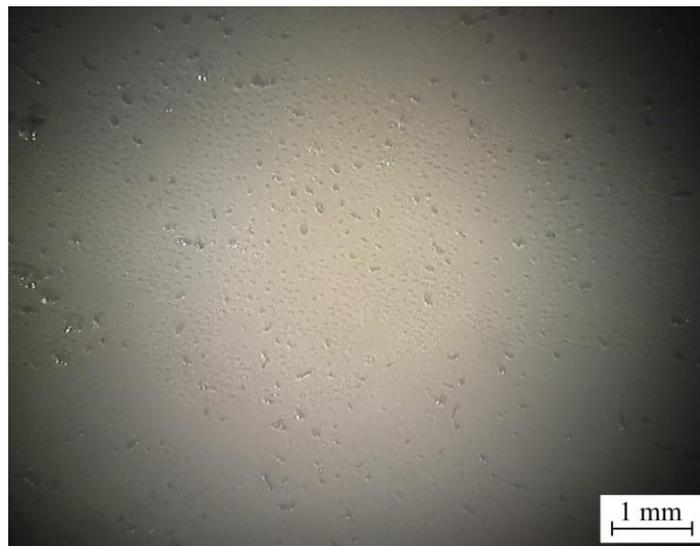


Figura IV.4.10. Detalle de la zona de adhesión tras el ensayo de la muestra de BioHDPE/5PC/PE-g-MA sin tratamiento con plasma atmosférico.



Figura IV.4.11. Detalle de la zona de adhesión tras el ensayo de la muestra de BioHDPE/5PC/PE-g-MA tratado con plasma atmosférico a una distancia de 5 mm.



Figura IV.4.12. Detalle de la zona de adhesión tras el ensayo de la muestra de BioHDPE/5PC/PE-g-MA tratado con plasma atmosférico a una distancia de 10 mm.

Por su parte en Figura IV.4.13., se muestra la comparativa de superficie obtenidas tras el ensayo de cizalla, para las muestras de BioHDPE/10PC/PE-g-MA, ensayadas en diferentes condiciones de tratamiento con plasma. Para este compuesto, ocurre algo similar a lo visto en los compuestos BioHDPE/5PC/PE-g-MA, mostrando signos de deformación en el adhesivo que serán observados en mayor detalle con las imágenes de lupa.



Figura IV.4.13. Fotografía de la zona de adhesión tras el ensayo en las muestras de BioHDPE/10PC/PE-g-MA: a) sin tratamiento; b) con tratamiento con plasma a una distancia de 5 mm; c) con tratamiento con plasma a una distancia de 10 mm.

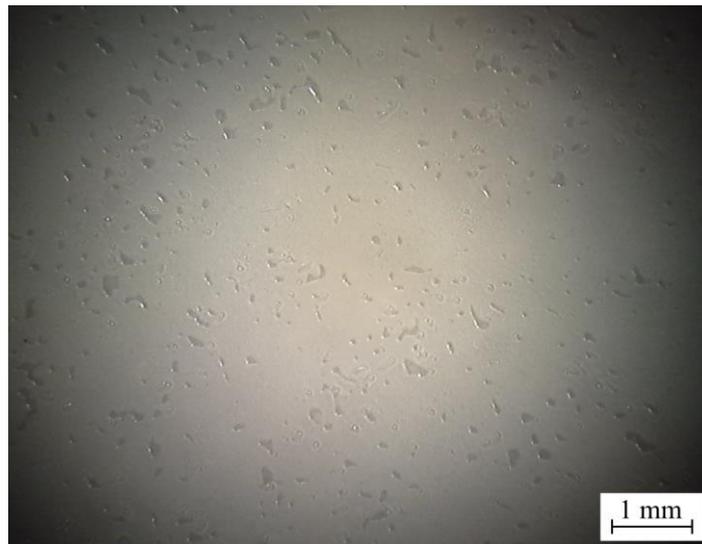


Figura IV.4.14. Detalle de la zona de adhesión tras el ensayo de la muestra de BioHDPE/10PC/PE-g-MA sin tratamiento con plasma atmosférico.

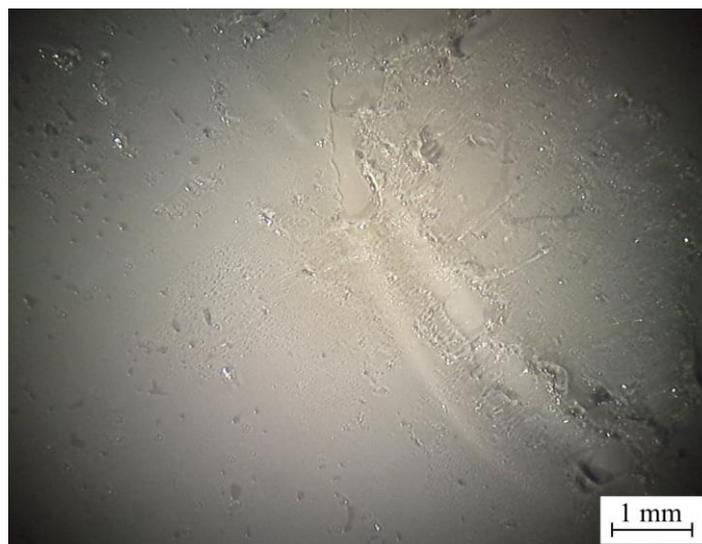


Figura IV.4.15. Detalle de la zona de adhesión tras el ensayo la muestra de BioHDPE/10PC/PE-g-MA tratado con plasma atmosférico a una distancia de 5 mm.

Para la muestra sin tratar se observa una superficie completamente lisa y uniforme (Figura IV.4.14.). Mientras que, para la muestra tratada a menor distancia, es decir de forma más agresiva se observa una superficie marcadamente arrugada (Figura IV.4.15.) fruto de una mayor resistencia al despegado del adhesivo. En la muestra tratada a menor intensidad (distancia de 10 mm), la superficie resultante es más lisa con un menor número de ondulaciones (Figura IV.4.16.).



Figura IV.4.16. Detalle de la zona de adhesión tras el ensayo de la muestra de BioHDPE/10PC/PE-g-MA tratado con plasma atmosférico a una distancia de 10 mm.

En lo que respecta al último de los materiales propuestos, el BioHDPE/20PC/PE-g-MA presenta una gran capacidad adhesiva. En este caso, en la Figura IV.4.17. ha dado lugar a incluso a la rotura del adhesivo durante el ensayo para la muestra tratada a 5 mm con el plasma atmosférico. Se muestra claramente la diferencia entre las muestras tratadas con plasma que tienen muestras de deformación en el adhesivo mientras que aquella muestra sin tratar no presenta estas marcas.



Figura IV.4.17. Fotografía de la zona de adhesión tras el ensayo en las muestras de BioHDPE/20PC/PE-g-MA: a) sin tratamiento; b) con tratamiento con plasma a una distancia de 5 mm; c) con tratamiento con plasma a una distancia de 10 mm.

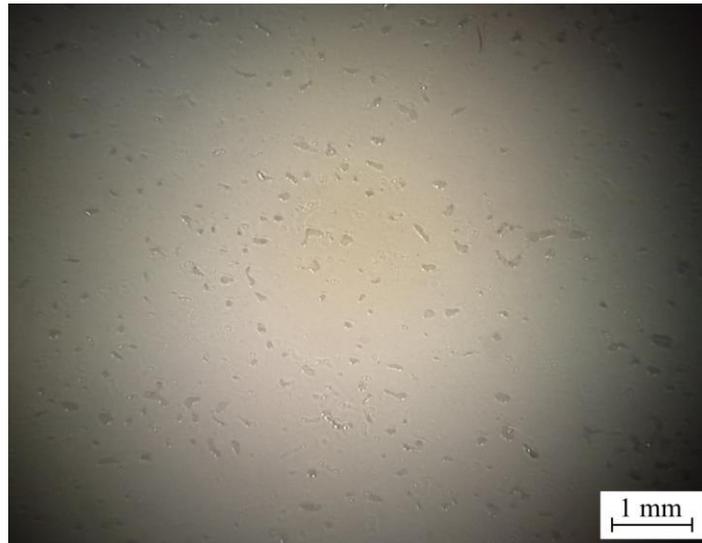


Figura IV.4.18. Detalle de la zona de adhesión tras el ensayo de la muestra de BioHDPE/20PC/PE-g-MA sin tratamiento con plasma atmosférico.

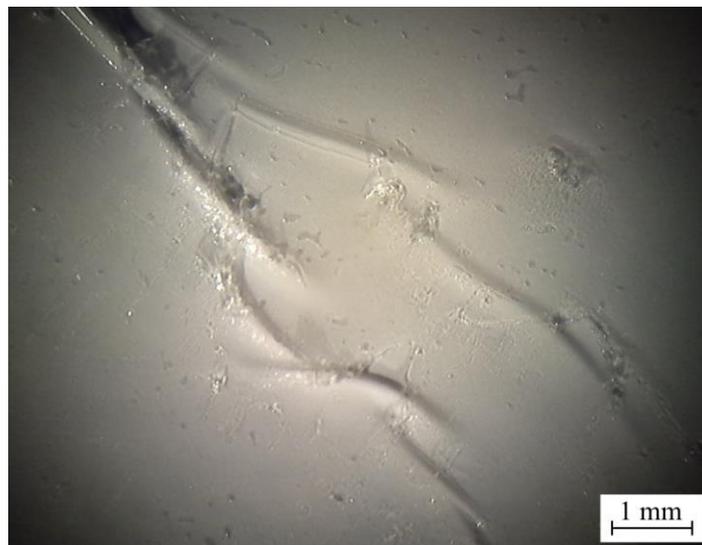


Figura IV.4.19. Detalle de la zona de adhesión tras el ensayo de tracción de la muestra de BioHDPE/20PC/PE-g-MA tratado con plasma atmosférico a una distancia de 5 mm.

El análisis de las imágenes de lupa para el BioHDPE/20PC/PE-g-MA (Figura IV.4.18. a Figura IV.4.20.) propone la misma tendencia que se observó anteriormente, mostrándose claramente que los materiales tratados con el plasma presentan marcas de deformación mientras que BioHDPE/20PC/PE-g-MA no presenta ninguna marca de deformación.



Figura IV.4.20. Detalle de la zona de adhesión tras el ensayo de la muestra de BioHDPE/20PC/PE-g-MA tratado con plasma atmosférico a una distancia de 10 mm.

**IV.5 Estudio de la recuperación hidrofóbica de
“Wood Plastic Composites” a partir de
subproductos de piña mediante la aplicación de
un tratamiento con plasma atmosférico.**

IV.5.1. Análisis de la evolución de la humectabilidad en condiciones de almacenamiento controladas.

En los apartados previos, se analiza con detenimiento la eficacia del tratamiento superficial mediante plasma atmosférico en las superficies de los compuestos de BioHDPE con fibra de piña. Sin embargo, es fundamental considerar que este tratamiento no proporciona una mejora permanente en la humectabilidad, ya que las propiedades obtenidas pueden experimentar un decrecimiento con el tiempo, dependiendo de la temperatura y la humedad en las que se almacene el material esta disminución tomará una menor o mayor cantidad de tiempo. Con el objetivo de evaluar cuantitativamente este fenómeno, se realiza un minucioso estudio de envejecimiento en cada una de las muestras tras el tratamiento.

Una vez que las muestras fueron tratadas, se sometieron a un proceso de almacenamiento en una cámara con capacidad para controlar la temperatura y la humedad. Se eligieron específicamente condiciones extremas para simular el peor escenario de exposición del material, estableciendo una temperatura de 50 °C y una humedad relativa del 70 %. De esta manera, se busca observar cómo se recuperan las propiedades hidrofílicas en condiciones desfavorables. Se realizaron mediciones del ángulo de contacto en intervalos de tiempo entre 1 hora y 5 días. Estas mediciones se llevaron a cabo utilizando los cuatro líquidos patrones previamente establecidos, lo que permite calcular la energía superficial correspondiente a cada periodo de almacenamiento.

Mediante este enfoque, se busca obtener información detallada sobre la evolución de las propiedades superficiales a lo largo del tiempo, lo que ha permitido realizar una evaluación más completa del tratamiento y su durabilidad en condiciones específicas de almacenamiento. Este estudio de envejecimiento ha proporcionado una perspectiva más sólida y cuantitativa sobre cómo las propiedades hidrofóbicas se comportan en diferentes situaciones de almacenamiento a lo largo de los días. Además, la utilización de los líquidos patrones ha sido clave para calcular la energía superficial y descomponerla en sus componentes polares y dispersivas, lo que nos ha proporcionado una visión detallada de la recuperación de cada componente y su posible relación con la incorporación de fibra de piña en los compuestos.

En última instancia, este estudio de envejecimiento permite ampliar el conocimiento sobre la durabilidad y el comportamiento de los materiales tratados con plasma atmosférico, proporcionando información valiosa para entender la evolución de sus propiedades a lo largo del tiempo. Estos resultados podrían tener implicaciones significativas en la aplicación práctica de los compuestos de BioHDPE con fibra de piña, al permitir anticipar cómo se verían afectadas sus propiedades superficiales bajo distintas condiciones de almacenamiento y uso.

IV.5.2. Análisis de la evolución ángulo de contacto en condiciones de almacenamiento controladas.

Tras haber analizado las propiedades a corto plazo tiene especial interés asegurar como evolucionarán estas a lo largo del tiempo. Se ha observado que existe una alta correlación entre el ángulo de contacto de las muestras con las propiedades adhesivas del material.

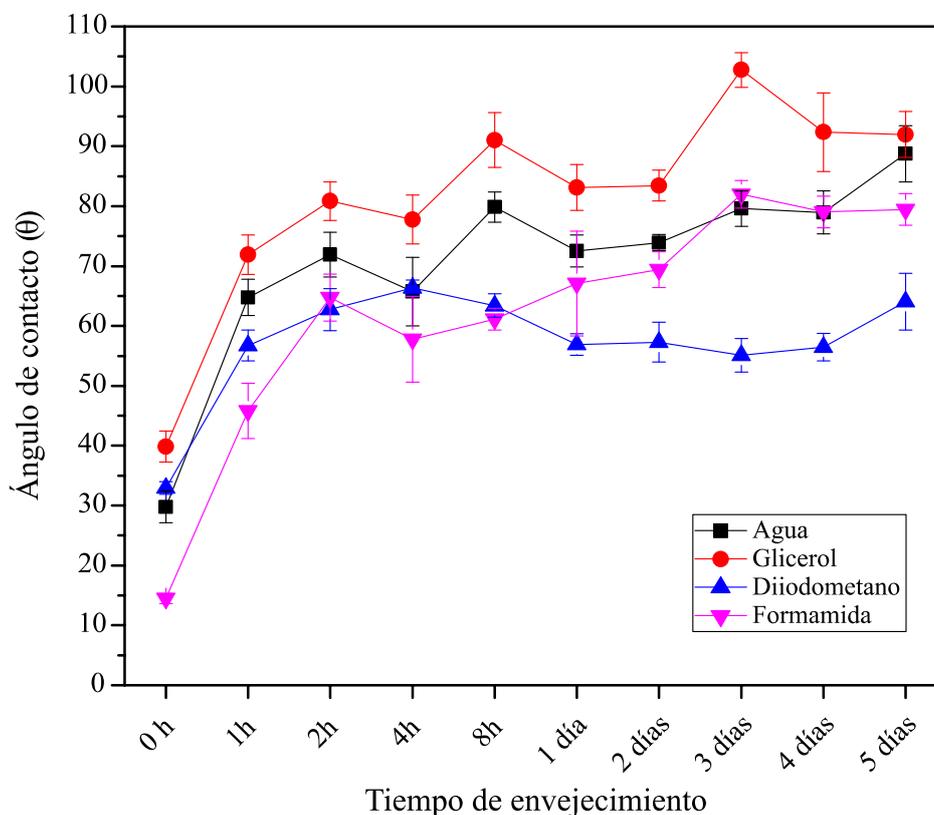


Figura IV.5.1. Ángulo de contacto de la muestra de BioHDPE tratada con plasma atmosférico para diferentes tiempos de envejecimiento.

En la Figura IV.5.1., al analizar en detalle los resultados del ángulo de contacto del agua, se pueden observar tendencias interesantes. Tras tan solo una hora de almacenamiento, se aprecia un aumento significativo del ángulo de contacto, superando los 30 °. Esta tendencia de aumento continúa progresivamente durante un período de 4 días, llegando finalmente a un ángulo de contacto de 81 °. Es fundamental resaltar que, al llegar a los 5 días, el ángulo de contacto ha aumentado en 58 ° en comparación con la medición inicial. Este incremento es sumamente notorio, alcanzando un ángulo cercano a los 89 °, lo que indica una recuperación considerable de las propiedades hidrofóbicas del material en cuestión. Este mismo comportamiento observado para el agua destilada también tiene lugar en todos los otros líquidos empleados. Así pues, por ejemplo, el glicerol experimenta una evolución que va desde los 40 ° en el instante inicial hasta los 90 ° tras los 5 días de estudio, mostrando un cambio drástico en las dos primeras horas de estudio.

En este caso, se investiga el efecto de recuperación hidrofóbica en unas condiciones altamente desfavorables. En este sentido, se logran alcanzar variaciones significativas en pocas horas, pero este cambio no es tan rápido en condiciones de temperatura y humedad menos agresivas. Debido a que se trata de un proceso que depende de la temperatura y la humedad se requiere de un estudio para cada una de las condiciones de almacenamiento deseadas. Para poder estimar el comportamiento de los materiales tras el tratamiento de plasma es posible aplicar modelos matemáticos mediante los cuales se puede estimar la recuperación hidrofóbica en diferentes condiciones de almacenamiento. En este sentido, Mortazavi *et al.* propone un modelo en el cual se tienen diferentes parámetros en cuenta como la temperatura durante el tratamiento, el tiempo de exposición o el grado de cristalinidad de la muestra [193].

No obstante, resulta especialmente relevante mencionar la rápida recuperación que ocurre en tan solo una hora de almacenamiento. Este dato sugiere que para aprovechar al máximo las propiedades proporcionadas por el tratamiento superficial, es crucial utilizar el material inmediatamente después de someterlo al tratamiento. La ventana de tiempo óptima para lograr las características deseadas en el material es limitada, por lo que este resultado resalta la importancia de una pronta ejecución de la unión adhesiva tras el tratamiento con el plasma atmosférico.

Al obtener información más detallada sobre la recuperación de la hidrofobicidad a lo largo del tiempo, se puede entender mejor cómo las propiedades de la superficie del material evolucionan en diferentes condiciones de almacenamiento. Estos hallazgos podrían tener implicaciones significativas en la aplicación práctica de los materiales tratados, al permitir optimizar el tiempo de uso y almacenamiento para mantener las propiedades superficiales deseadas. El análisis en profundidad de los resultados de la Figura IV.5.1. y de las figuras subsiguientes brindará una visión más completa y precisa de la evolución de las características hidrofóbicas y su relación con los tratamientos aplicados para los materiales compuestos desarrollados a partir de esta misma matriz polimérica a la cual se incorpora el subproducto de fibra de piña.

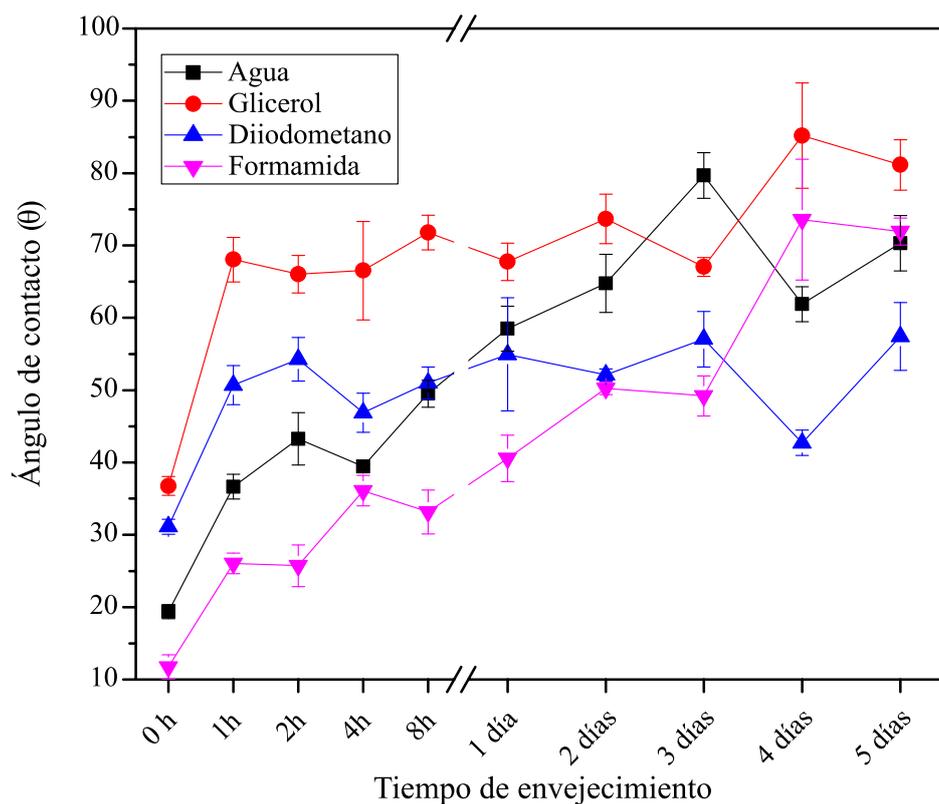


Figura IV.5.2. Ángulo de contacto del compuesto de BioHDPE/5PC/PE-g-MA tratada con plasma atmosférico a 5 mm de distancia para diferentes tiempos de envejecimiento.

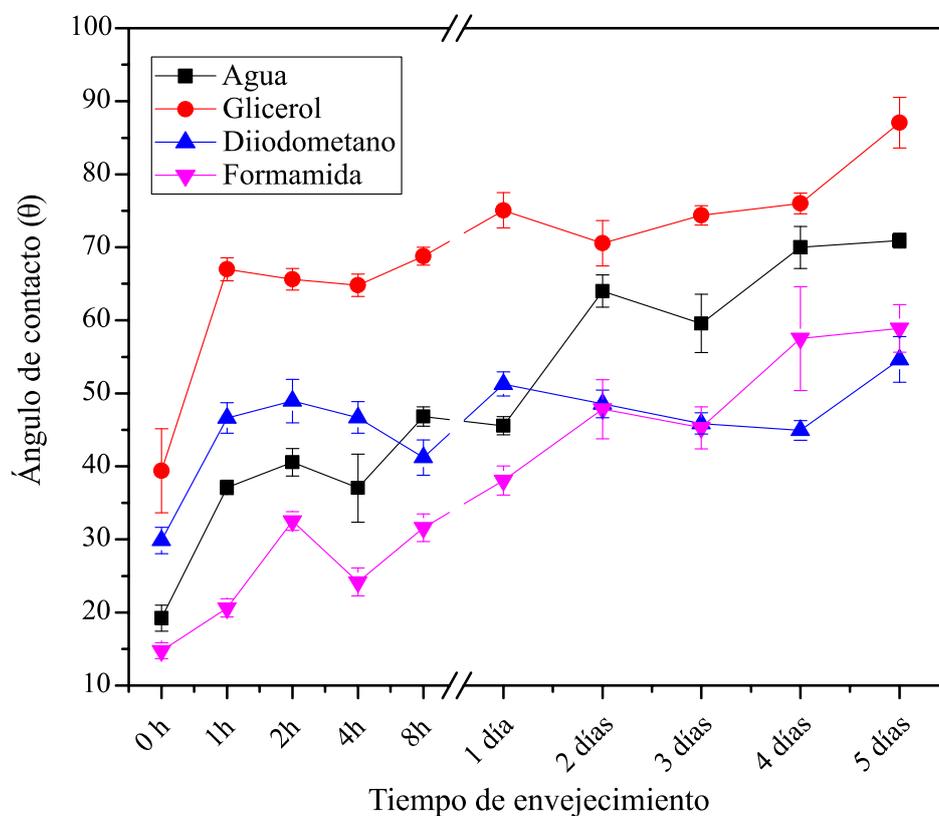


Figura IV.5.3. Ángulo de contacto del compuesto de BioHDPE/10PC/PE-g-MA tratada con plasma atmosférico a 5 mm de distancia para diferentes tiempos de envejecimiento.

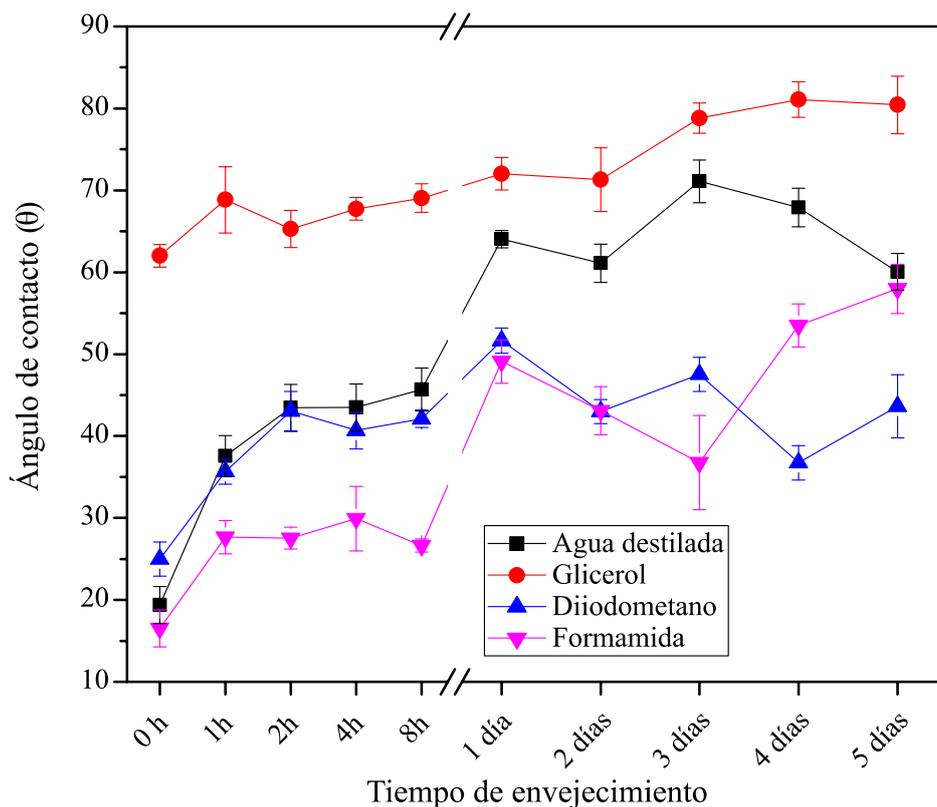


Figura IV.5.4. Ángulo de contacto del compuesto de BioHDPE/20PC/PE-g-MA tratada con plasma atmosférico a 5 mm de distancia para diferentes tiempos de envejecimiento.

En el compuesto BioHDPE/5PC/PE-g-MA, destaca un interesante comportamiento en cuanto a la recuperación hidrofóbica a lo largo del tiempo (Figura IV.5.2.). Es evidente que, en las primeras horas, la recuperación es menor en comparación con el BioHDPE debido a la presencia de fibra de piña en el material, lo cual lo hace más hidrofílico. Esta menor recuperación inicial se refleja en un aumento de aproximadamente 20° en el ángulo de contacto después de la primera hora. Sin embargo, a medida que transcurre el tiempo, el ángulo de contacto experimenta un aumento gradual, llegando a alcanzar los 85° a los 3 días. Esto indica que, con el tiempo, el material logra recuperar propiedades hidrofóbicas similares a las del BioHDPE sin fibra, lo que es un resultado alentador para su potencial aplicación en diversas industrias.

En el caso del BioHDPE/10PC/PE-g-MA (Figura IV.5.3.), se observa una recuperación de las propiedades hidrofóbicas menos acusada tanto en los primeros instantes como al final del proceso de envejecimiento en comparación con los anteriores casos. Esto se debe al mayor contenido de fibra de piña presente en el material. Durante la primera hora de almacenamiento, el ángulo de contacto aumenta en menos de 20° y, en general, se registra un aumento de 50° con respecto a la medición inicial. Tras 5 días de almacenamiento, el ángulo de contacto alcanza los 70° . Aunque se produce una disminución significativa en las propiedades hidrofílicas, el ángulo de contacto se mantiene por debajo de los 90° , lo que indica que el material conserva cierto grado de hidrofiliidad después del almacenamiento. Este resultado puede ser relevante para aplicaciones

que requieran una cierta resistencia al agua mientras se mantienen ciertas propiedades hidrofóbicas.

En el BioHDPE/20PC/PE-g-MA (Figura IV.5.4.), se observa una recuperación hidrofóbica menor en comparación con las muestras anteriores. Después de una hora de almacenamiento, la recuperación es de aproximadamente 20 °, pero después de 5 días, es inferior en comparación con los anteriores casos, con un aumento de 40° en el ángulo de contacto. El ángulo de contacto final después de 5 días es de 60 °. Este hallazgo podría tener implicaciones significativas en aplicaciones donde se busca mantener una cierta resistencia al agua mientras se maximizan las propiedades hidrofóbicas.

En resumen, los compuestos con contenido de fibra de piña presentan diferentes patrones de recuperación hidrofóbica a lo largo del tiempo. En función del incremento del porcentaje de fibra de piña, la recuperación hidrofóbica tiende a disminuir, pero en todos los casos, el material conserva cierto grado de hidrofiliidad después del almacenamiento. Estos resultados pueden ser de gran utilidad para la selección y diseño de materiales según las necesidades específicas de cada aplicación industrial o de ingeniería. Además, se deben considerar otros factores, como la durabilidad y las propiedades mecánicas, para obtener una comprensión completa del rendimiento de los compuestos en diferentes condiciones ambientales y aplicaciones prácticas.

Hünnekens *et al.* propone un estudio en el cual se alcanzan diferentes conclusiones respecto a la recuperación hidrofóbica de WPC. En este trabajo se mide la recuperación hidrofóbica tras aplicar un tratamiento de plasma atmosférico tras en diferentes condiciones de temperatura y humedad a lo largo de un periodo de hasta 168 horas. Se muestra que, en todo caso, se produce un incremento del ángulo de contacto a lo largo del tiempo para todas las condiciones propuestas en matrices poliméricas de PP y PE. En el caso de la matriz de PE, la humedad tiene un efecto relevante a altas temperaturas. El incremento de la temperatura juega un papel negativo en la recuperación hidrofóbica, es por ello que para retrasar la pérdida de propiedades los WPC deberían de almacenarse a temperatura ambiente [194].

IV.5.3. Análisis de la evolución de la energía superficial en condiciones de almacenamiento controladas.

El análisis del envejecimiento mediante la medición del ángulo de contacto proporciona resultados significativos sobre el proceso de recuperación de hidrofobicidad en cada una de las muestras estudiadas. Sin embargo, para alcanzar una comprensión más detallada y cuantificar de manera precisa la recuperación de las componente polares y dispersivas, es imprescindible realizar un análisis exhaustivo del envejecimiento de la energía superficial.

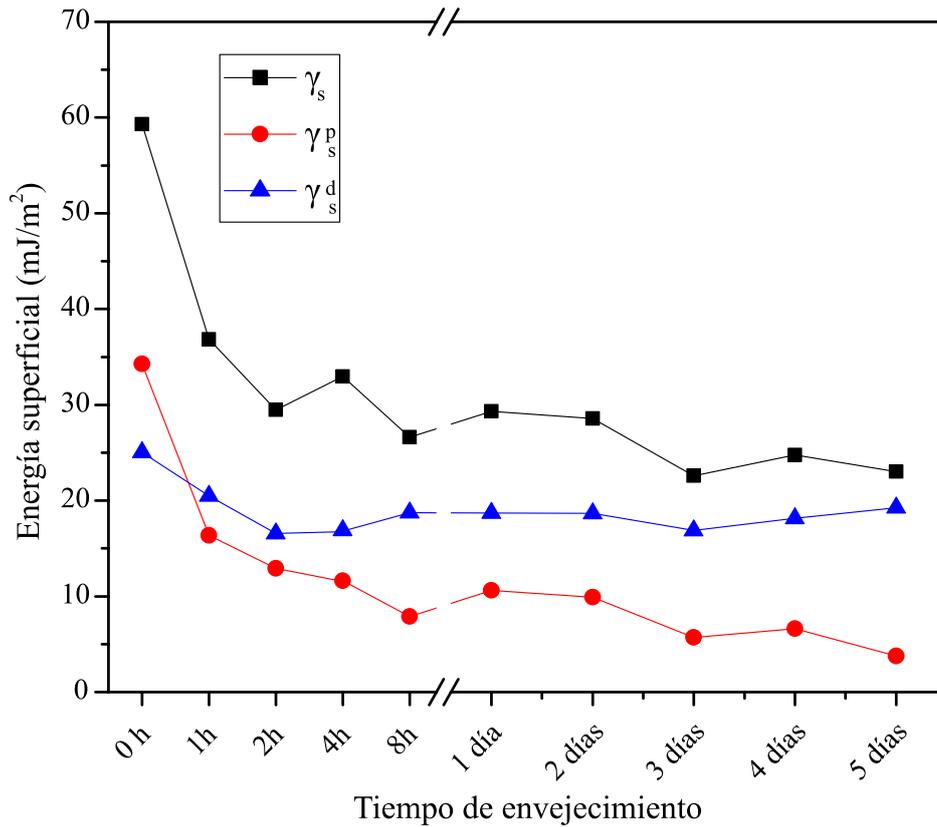


Figura IV.5.5. Energía superficial y sus componentes polares y dispersivas de la muestra de BioHDPE tratada con plasma atmosférico a 5 mm de distancia para diferentes tiempos de envejecimiento.

En la Figura IV.5.5. se observa una disminución del 39 % de los valores de energía superficial en tan solo una hora de almacenamiento. A medida que transcurre el tiempo, la disminución se vuelve más gradual, llegando finalmente a un valor de 22 mJ/m², lo que representa una reducción de aproximadamente un 60 % en la energía superficial. Es interesante destacar que las componentes dispersivas de la energía superficial se mantienen constante a lo largo del envejecimiento, registrando valores de 24 mJ/m² al inicio y 18 mJ/m² después de 5 días de almacenamiento. Esto se debe a que, la componente dispersiva está asociada principalmente con la rugosidad física de la superficie del material, la cual no experimenta cambios significativos durante el periodo de almacenamiento. En contraste, la componente polar muestra una disminución progresiva, llegando a valores cercanos a cero. Este punto sugiere que es la componente polar la que más influye en la recuperación hidrofóbica durante el proceso de envejecimiento. En el trabajo de Encinas *et al.* se analiza la evolución de las componentes de la energía superficial a lo largo del tiempo. En este caso se observa que la componente dispersiva se mantiene estable a lo largo del tiempo [188].

En el compuesto con un 5 % en peso de piña (Figura IV.5.6.), se observa una disminución del 19 % en la energía superficial durante las primeras horas de almacenamiento, lo cual

representa un 21 % menos en comparación con el BioHDPE. El valor de energía superficial pasa de 63 mJ/m² a 52 mJ/m². Sin embargo, es importante destacar que se logra una recuperación significativa, alcanzando un valor final del 54 % en comparación con la medición inicial. Después de 5 días de envejecimiento, los valores de energía superficial son mayores (31 mJ/m²) en comparación con la muestra de BioHDPE (24 mJ/m²). Esta observación implica que el contenido de fibra de piña tiene un impacto en la recuperación hidrofóbica, permitiendo mantener un nivel aceptable de hidrofiliad.

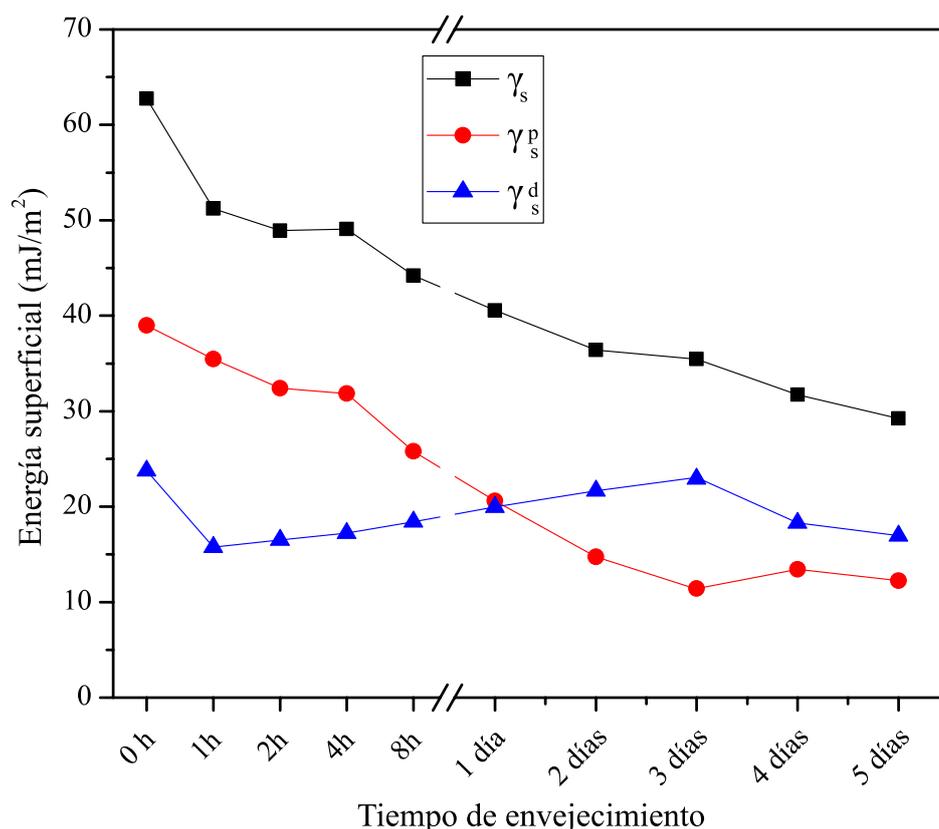


Figura IV.5.6. Energía superficial y sus componentes polares y dispersivos del compuesto BioHDPE/5PC/PE-g-MA, tratada con plasma atmosférico a 5 mm de distancia para diferentes tiempos de envejecimiento.

Al analizar el material con BioHDPE/10PC/PE-g-MA (Figura IV.5.7.), se registra una disminución del 18 % en la energía superficial tras una hora en las condiciones de temperatura y humedad controlada. Después de 5 días, la energía superficial alcanza un valor de 31 mJ/m², lo que representa una recuperación del 51 %. Al igual que en el caso anterior, la componente polar disminuye para alcanzar un valor de 11 mJ/m².

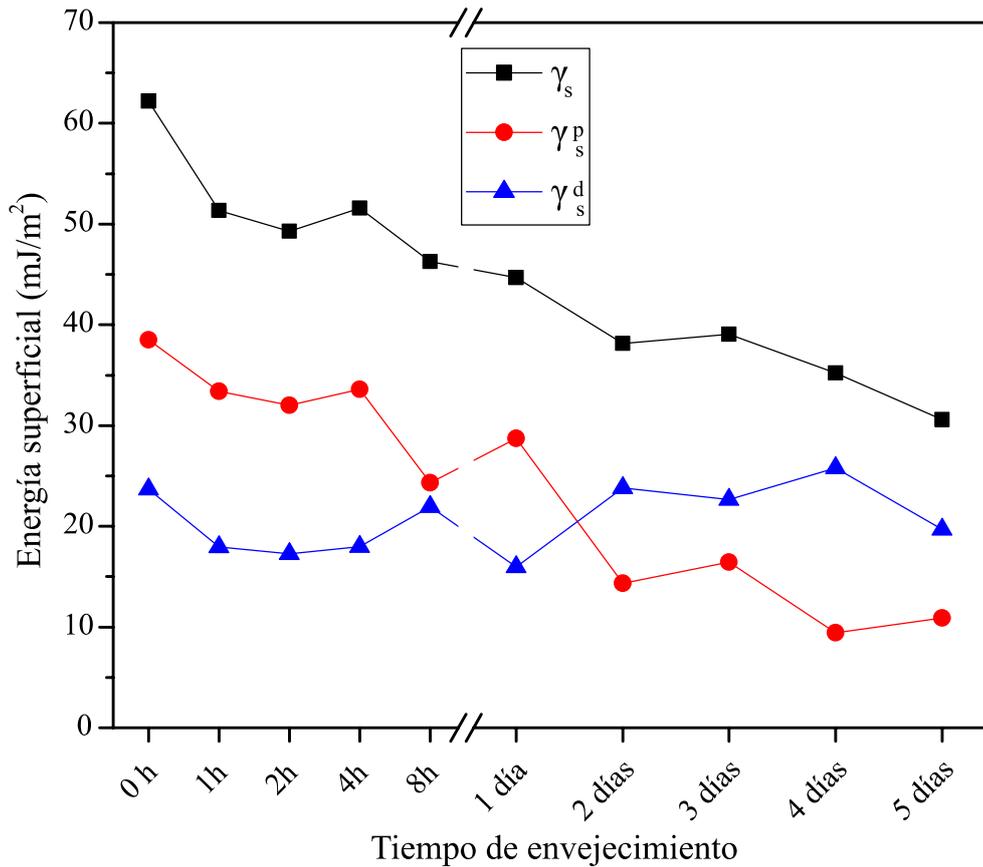


Figura IV.5.7. Energía superficial y sus componentes polares y dispersivas del compuesto BioHDPE/10PC/PE-g-MA, tratada con plasma atmosférico a 5 mm de distancia para diferentes tiempos de envejecimiento.

Por último, en el BioHDPE/20PC/PE-g-MA (Figura IV.5.8.), se produce una disminución del 14 % en la energía superficial durante los instantes iniciales, y una reducción del 38 % después de 5 días de almacenamiento. En este caso, los valores obtenidos son más bajos de energía superficial, con un valor inicial de 58 mJ/m², 51 mJ/m² después de una hora y finalmente, 36 mJ/m² después de 5 días. Sin embargo, es importante mencionar que este valor sigue siendo mayor que el de los otros materiales analizados. De esta manera, se concluye que la disminución de la energía superficial es inferior en este material en comparación con los demás después de haber estudiado su envejecimiento. Además, la componente polar muestra el valor final más alto, alcanzando los 16 mJ/m².

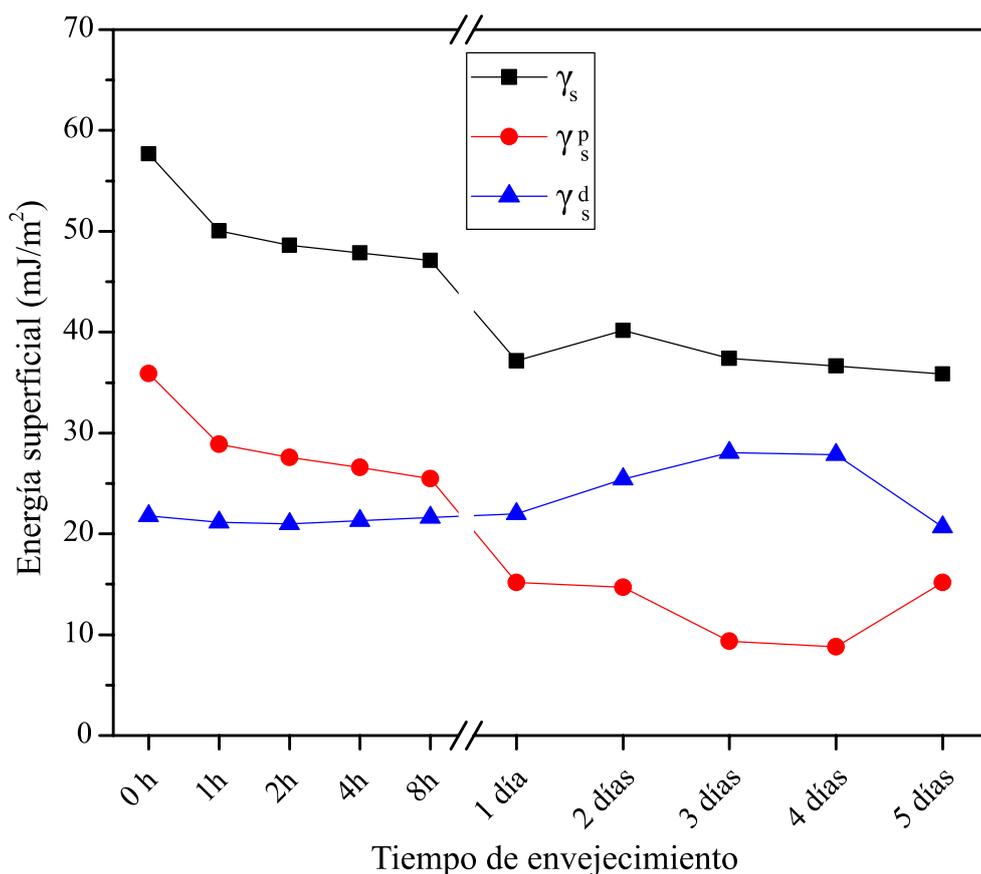


Figura IV.5.8. Energía superficial y sus componentes polares y dispersivas del compuesto BioHDPE/20PC/PE-g-MA, tratada con plasma atmosférico a 5 mm de distancia para diferentes tiempos de envejecimiento.

En resumen, al agregar fibra de piña a los materiales, se observa una menor tendencia a la reducción de la energía superficial. La recuperación final varía desde un 60 % en el BioHDPE hasta una reducción del 38 % en el BioHDPE/20PC/PE-g-MA a lo largo de todo el periodo de ensayo realizado. A pesar de ello, en todos los materiales, se evidencia una notable reducción de la energía superficial después de las primeras horas de almacenamiento, lo que indica una rápida recuperación hidrofóbica, aunque esta disminución sea menor a medida que aumenta el porcentaje de fibra de piña en los materiales compuestos. Este resultado es esperado ya que las partículas de fibra de piña tienen un comportamiento altamente hidrofílico. Por lo tanto, tiene una menor tendencia a recuperar el comportamiento hidrofóbico en los materiales compuestos estudiado frente el BioHDPE.

Estos resultados son esenciales para el desarrollo de materiales adecuados para aplicaciones específicas en diversas industrias. Además, proporcionan una comprensión más profunda de cómo la incorporación de fibra de piña afecta la durabilidad y la resistencia hidrofóbica de los materiales compuestos, lo que es valioso para el avance de la investigación y el diseño de nuevos materiales sostenibles y eficientes. En todos los casos, la componente

dispersiva se mantiene constante debido a que se encuentra relacionada con los fenómenos físicos que intervienen en fenómeno de adhesión y que no sufren una variación a lo largo del tiempo. En cambio, la componente polar sufre una variación a lo largo del tiempo debido a la reducción de la activación química que se produce con el tratamiento superficial con plasma atmosférico.

V. Conclusiones.

V.1 Conclusiones globales

A lo largo de este trabajo de estudio experimental, se obtuvieron compuestos a base de subproductos agroforestales de *Pinus Halapensis* y biopolietileno de alta densidad, consiguiendo la formación de “Wood Plastic Composites”.

Siendo el BioHDPE la matriz polimérica, se fueron introduciendo fibras naturales de piña en forma de harina mediante extrusión. Tras la formación de distintas mezclas según el porcentaje de carga añadido, estas fueron procesadas por moldeo por inyección.

Dicho estudio experimental, partió de un estudio previo de los diversos materiales de trabajo y su grado de procesabilidad experimental. Tras la caracterización de las muestras, se cercioró de la necesidad de añadir un agente de acoplamiento óptimo con el fin de mejorar la interacción entre las fibras naturales y la matriz polimérica. De esta forma, se mezcló el compatibilizante anhídrido maleico de polietileno (PE-g-MA) en el compuesto BioHDPE/piña. Esta mejora consiguió aumentar la transferencia de esfuerzos repartiéndolos a lo largo de toda la matriz, lo que se tradujo en una continuidad en la estructura del material. Debido a esto, se logra mejorar las propiedades mecánicas frente a los compuestos sin compatibilizar. Además, se consiguió retrasar el proceso de degradación de la carga, por lo que aumentó su rango de temperaturas de procesamiento del material. La participación del PE-g-MA favoreció la mezcla aportando mayor transferencia de esfuerzos entre la matriz y las fibras.

Los resultados analizados de los materiales de estudio, confirmaron que la introducción de partículas de piña en la base polimérica de carácter renovable, consiguió la obtención de Wood Plastic Composites con un coste relativamente bajo. De entre todas las muestras propuestas de diversos porcentajes de piña, aquella con un peso del 20% supone que se incorpora la mayor proporción de subproducto consiguiendo abaratar el coste final del material a la vez que se obtienen propiedades equilibradas que permiten su aplicación en diferentes sectores industriales. Además, el uso del compatibilizante PE-g-MA, consiguió aumentar las propiedades físicas, químicas y mecánicas del material. Se demostró que la afinidad entre la matriz polimérica apolar y las partículas lignocelulósicas permitió un incremento general de prestaciones en el compuesto.

En suma, se ha conseguido desarrollar un material completamente sostenible y ecológico, debido al aprovechamiento del residuo agroforestal junto a una matriz proveniente de recursos naturales y con un elevado potencial de uso para aplicaciones en la industria del mobiliario de jardinería favorecido por la similitud a la madera y su buen comportamiento al exterior, en industrias de construcción o automoción.

V.2 Conclusiones parciales

A continuación, se muestran las diferentes conclusiones que se obtienen de cada una de las secciones en las cuales se divide el trabajo experimenta:

- Estudio de las propiedades mecánicas de “Wood Plastic Composites” a partir de subproductos de piña:

El BioHDPE presentó una baja rigidez y resistencia, debido a que, en la estructura lineal de las cadenas, se apreció una baja interacción entre ellas, dando lugar a que durante el proceso de estiramiento de las muestras tuviese lugar una baja resistencia a la deformación. En cambio, las muestras de BioHDPE/5PC revelaron que la incorporación del subproducto dio lugar a un efecto de refuerzo que incrementó la rigidez de las muestras fabricadas, lo que supuso un incremento de la rigidez respecto al material sin modificar. Además, la resistencia se tradujo en una reducción de la tensión a la rotura, debido a que la incorporación de las partículas de piña supuso la introducción de discontinuidades dentro de la matriz polimérica, implicando la presencia de concentradores de tensión que disminuyeron la resistencia de los materiales. Aun así, la incorporación de las partículas conllevó a una reducción de las propiedades dúctiles por la dificultad en cuanto a la movilidad de las cadenas poliméricas, limitando así la deformación plástica de las muestras ensayadas. Tras la incorporación de una cantidad creciente de subproducto de piña, hasta un 20 % en peso, se produjo la misma tendencia mencionada anteriormente en términos de propiedades mecánicas, lo que supuso un 32,1 % de incremento de la rigidez respecto al polímero base.

En relación a los ensayos de dureza, se observó un ligero incremento en los materiales compuestos obtenidos en función de la cantidad de subproducto que se incorporó. La utilización de agentes de acoplamiento con el objetivo de mejorar la interacción con la carga de tipo lignocelulósico, también tuvieron un efecto sobre la dureza de los materiales compuestos desarrollados. Una mayor dificultad a la movilidad de las cadenas poliméricas implicó que existiese una mayor resistencia a la penetración por parte del equipo de dureza y que, por lo tanto, el resultado de dureza medido fuese mayor. Corroborando lo anterior, el ensayo de impacto mostró que la capacidad de absorción de energía en condiciones de impacto se encontró ampliamente relacionado con las propiedades dúctiles de las muestras.

Por otro lado, el análisis de la morfología de las muestras tras la rotura en condiciones de impacto mostró el comportamiento mecánico de los compuestos en términos de capacidad dúctil. La introducción de las partículas de piña, tuvo un claro efecto sobre la morfología de la fractura. En este caso, el material compuesto con un 5 % en peso dio lugar a que en la superficie de la fractura se observaran las partículas micronizadas. Parte de las partículas se quedaron adheridas en la superficie de fractura mientras que otras fueron arrancadas de la matriz polimérica durante

el ensayo de impacto. La presencia de orificios debido a que se produjo el arranque de las partículas lignocelulósicas estuvo ligado a la interacción del sistema. La baja interacción en el sistema BioHDPE/Piña por la falta de la participación del copolímero evidenció la presencia de un gap entre los diferentes materiales involucrados, caracterizando una baja rugosidad superficial. La incorporación del agente compatibilizante dio lugar a una reducción del gap de la interfase entre materiales y, de esta forma, las partículas se encontraron completamente embebidas dentro de la matriz polimérica.

- Estudio de las propiedades térmicas de “Wood Plastic Composites” a partir de subproductos de piña:

El estudio de las propiedades térmicas permitió determinar los fenómenos térmicos que surgieron en un rango de temperatura considerado tales como la fusión del polímero o cristalización del mismo. Uno de los cambios más relevantes en cuanto a los datos obtenidos en DSC del primer ciclo estuvo relacionado con la entalpía de fusión de las diferentes muestras. En este caso, la incorporación de pequeñas cantidades de piña dio lugar a un incremento de la entalpía de fusión. Esto se debió a la existencia de una mayor proporción de cristales en la estructura para la formulación de BioHDPE/5PC/PE-g-MA, que fundieron durante el proceso de calentamiento. La mayor presencia de cristales se debe a que la incorporación de pequeñas cantidades de piña permitió incrementar el grado de cristalinidad. Esto fue debido a que actuó como agente nucleante permitiendo fomentar la mayor formación de cristales en la matriz polimérica.

Con el incremento de la cantidad de subproducto de piña se dificultó el proceso de cristalización, debido a la baja movilidad de las cadenas polimérica. El uso del agente compatibilizante consiguió aumentar la entalpía de la muestra y del grado de cristalinidad, debido a que se mejora la interacción entre las cadenas poliméricas y la carga incorporada.

Respecto a las temperaturas características, en el primer calentamiento, mostraron que la incorporación de la piña como subproducto no tuvo un efecto claro sobre la temperatura a la cual se produjo el proceso de cristalización en caliente de las muestras. Por otro lado, en el segundo calentamiento existió una diferencia en cuanto a la temperatura de fusión obtenida respecto al primer ciclo de calentamiento. Durante el ciclo de enfriamiento controlado en el DSC, se produce un incremento del grado de cristalinidad debido a la baja velocidad de enfriamiento. Los cristales formados en el enfriamiento presentaron un menor nivel de perfección dando lugar a que los cristales tendieron a fundirse a una menor temperatura.

Fruto de la incorporación de los subproductos de piña, se produjo una reducción de la temperatura de inicio de pérdida de masa de las muestras. Es por ello que, en la formulación con un 20 % en peso de piña supuso una reducción de más de 50 °C respecto al polímero sin modificar. La utilización de subproductos de tipo lignocelulósico es bien conocida por dar lugar a este tipo

de fenómenos en los cuales la degradación del material tiene lugar a una menor temperatura. La incorporación del compatibilizante, tiene un efecto beneficioso. Debido a que se mejora la interacción de la fibra de piña con el polímero, se incrementa la temperatura de inicio de degradación y la temperatura a la cual se produce la tasa de máxima degradación.

Para evitar la degradación de la piña durante el procesado, se optó por emplear temperaturas de hasta 160 °C, dejando así un margen para evitar el inicio de la degradación de la hemicelulosa. A la temperatura seleccionada, el material ya se encontró por encima de la temperatura de fusión y, por lo tanto, adoptando un estado fundido. Así pues, fue capaz de fluir dentro de la cavidad del molde para poder realizar la fabricación de las muestras de ensayo.

En términos generales, se produjo una tendencia decreciente con el incremento de la temperatura del módulo de almacenamiento medido para las diferentes formulaciones de BioHDPE. Este fenómeno se debió a que, con el incremento de la temperatura, las cadenas poliméricas adoptaron una mayor movilidad, lo cual implicó una reducción en la rigidez que desarrollaron las muestras ensayadas. En cuanto a la incorporación de las partículas de piña dentro de la matriz polimérica, tuvo un claro efecto que permitió incrementar el módulo de almacenamiento de las muestras. Esta tendencia mediante la cual se observó que se produjo una predisposición creciente del módulo de almacenamiento con la cantidad de piña incorporada, se observó a largo de todo el rango de temperatura considerado. Debido a las transiciones térmicas que se produjeron, se redujeron los valores de E' medidos.

- Estudio de la modificación superficial de “Wood Plastic Composites” a partir de subproductos de piña mediante la aplicación de un tratamiento con plasma atmosférico:

Tras conocer el comportamiento altamente hidrofóbico del BioHDPE y, por ende, la baja adhesión, se buscó modificar esta propiedad con el objetivo de incrementar la adhesión de las diferentes formulaciones desarrolladas mediante la modificación de la superficie con la utilización del plasma atmosférico. Por ello, se procedió a realizar la medición del ángulo de contacto de gota depositadas sobre la superficie de los materiales para determinar la humectabilidad de los diferentes materiales compuestos tratados y sin tratar. Se observó una disminución en el ángulo de contacto en los WPC después del tratamiento, lo que indicó un aumento en la afinidad con el agua por parte de las muestras tras la realización del tratamiento superficial lo cual implica una mejora de la humectabilidad del sustrato. El empleo del tratamiento con plasma dio lugar a diferentes modificaciones como fueron la modificación de la morfología de la superficie, consiguiendo una mayor rugosidad superficial. Otro de cambio observado en términos de rugosidad está vinculado a la introducción del subproducto, que fomentó un incremento de los parámetros de rugosidad medidos.

Además, se pudo apreciar que la incorporación de subproductos de piña dio lugar un

cambio al ángulo de contacto medido. La fibra de piña, presenta propiedades hidrofílicas frente a las propiedades hidrofóbicas de la matriz polimérica. Es por ello que la incorporación de una cantidad creciente del subproducto de piña dio lugar a una tendencia decreciente del ángulo de contacto de las muestras. En este caso, este resultado fue esperado debido a que las partículas de piña tuvieron una alta afinidad por el agua debido a que le otorgó un carácter hidrofílico a los materiales compuestos fabricados.

Una vez que las muestras fueron tratadas, se observó una disminución significativa de los ángulos de contacto quedando en todos los casos por debajo de los 60° dando lugar a que se pudiese considerar que todos los materiales presentaron un comportamiento hidrofílico tras haber aplicado el tratamiento con plasma atmosférico.

Se definió que la incorporación de la carga al BioHDPE, junto al tratamiento superficial, mejoró la humectabilidad, debido a la modificación de la superficie de los substratos de fibra de piña y a una mayor cantidad de fibra, siendo estas de carácter hidrofílico y, por lo tanto, consiguiendo mejorar esta propiedad. En los substratos con fibra de piña, la presencia de la fibra en la superficie, con polaridad diferente al BioHDPE, provocando la aparición de radicales libres que crearon puntos de inserción de especies polares.

En conclusión, se pudo afirmar que el tratamiento de plasma atmosférico aumentó la intensidad de la absorbancia en los compuestos de BioHDPE/Piña sin modificar la posición de los picos en la región infrarroja. Esto se debió a que predominaba las características propias de las poliolefinas como el BioHDPE. Se evidenció un cambio superficial con la aparición de surcos, los cuales evidenciaron la transformación física de la superficie del material debido al micro arranque de partículas en la superficie del BioHDPE inducido por el tratamiento con plasma atmosférico. Como consecuencia de los cambios superficiales tras la aplicación del plasma también se obtuvieron cambios en la humectabilidad del material que se relacionó directamente con la capacidad de adhesión que se obtuvo en cada uno de los materiales propuestos.

- Estudio de las propiedades adhesivas de “Wood Plastic Composites” a partir de subproductos de piña mediante la aplicación de un tratamiento con plasma atmosférico:

La incorporación de la piña, produjo una modificación de la humectabilidad de la superficie tal y como se establece en el estudio de goniometría. La evolución de la fuerza máxima de adhesión para las muestras tratadas con plasma atmosférico implicó un incremento significativo frente a las muestras sin tratar. Respecto a éstas, se observó un incremento muy considerable de resistencia en la adhesión. El incremento de fibra en el material compuesto mejoró la mojabilidad de la superficie y, por ende, la fuerza máxima de adhesión. La incorporación del tratamiento superficial implicó que para un mismo material este incrementó la rugosidad superficial, el cual se vincula en la mejora de la interacción física entre las diferentes muestras

incrementando la fuerza necesaria para separar las superficies. Otro de los efectos que se produjo con el tratamiento de plasma fue el incremento de la componente polar de la energía superficial de las muestras, el cual en la energía polar permite incrementar la atracción con el adhesivo permitiendo mejorar la fuerza máxima obtenida.

Las partículas de piña permitieron mejorar la humectabilidad de la superficie y, por lo tanto, incrementaron la fuerza máxima desarrollada durante el ensayo. Cabe destacar que las condiciones más agresivas de plasma dieron lugar a una mayor modificación de la rugosidad superficial junto a un incremento de la componente polar de la energía superficial. Ambos efectos demostraron una clara capacidad de mejora las propiedades adhesivas.

- Estudio de la recuperación hidrofóbica de “Wood Plastic Composites” a partir de subproductos de piña mediante la aplicación de un tratamiento con plasma atmosférico:

Mediante este enfoque, se buscó obtener información detallada sobre la evolución de las propiedades superficiales a lo largo del tiempo, lo que permitió realizar una evaluación más completa del tratamiento y su durabilidad en condiciones específicas de almacenamiento. Este fenómeno toma un largo periodo de tiempo, pero se acelera mediante la utilización de altas temperaturas y un alto nivel de humedad dentro de una cámara climática.

Tras tan solo una hora de almacenamiento en la cámara climática, se apreció un aumento significativo del ángulo de contacto aumentando progresivamente durante un período de 4 días, lo que indica una recuperación considerable de las propiedades hidrofóbicas del material en cuestión. Por ello, se investigó el efecto de recuperación hidrofóbica en unas condiciones altamente desfavorables, logrando alcanzar variaciones significativas en pocas horas. Al obtener información más detallada sobre la recuperación de la hidrofobicidad a lo largo del tiempo, se pudo comprender cómo las propiedades de la superficie del material evolucionan en condiciones de almacenamiento.

En conclusión, los compuestos con contenido de fibra de piña presentaron diferentes patrones de recuperación hidrofóbica a lo largo del tiempo. En función del incremento del porcentaje de fibra de piña, la recuperación hidrofóbica tendió a disminuir, pero en todos los casos, el material conservó cierto grado de hidrofiliidad después del almacenamiento. Estos resultados pudieron ser de gran utilidad para la selección y diseño de materiales según las necesidades específicas de cada aplicación industrial o de ingeniería. Además, se debieron considerar otros factores, como la durabilidad y las propiedades mecánicas, para obtener una comprensión completa del rendimiento de los compuestos en diferentes condiciones ambientales y aplicaciones prácticas.

Con la agregación de fibra de piña a los materiales, se observó una menor tendencia a la

reducción de la energía superficial. En todos los materiales, se evidenció una notable reducción de la energía superficial después de las primeras horas de almacenamiento, lo que indicó una rápida recuperación hidrofóbica, aunque esta disminución fue menor a medida que aumentó el porcentaje de fibra de piña en los materiales compuestos. Este resultado fue esperado ya que las partículas de fibra de piña tuvieron un comportamiento altamente hidrofílico. Por lo tanto, tuvieron una menor tendencia a recuperar el comportamiento hidrofóbico en los materiales compuestos estudiados frente el BioHDPE.

VI. Referencias.

Referencias

1. Troy A Hottle, Melissa M Bilec, and Amy E Landis, *Biopolymer production and end of life comparisons using life cycle assessment*. Resources, Conservation and Recycling, 2017. **122**(1): p. 295-306.
2. Elisabeta Elena Tănase, Vlad Ioan Popa, Mona Elena Popa, Maria Râpă, and Ovidiu Popa, *Biodegradation study of some food packaging biopolymers based on PVA*. Bulletin UASVM Animal Science and Biotechnologies, 2016. **73**(1): p. 1-5.
3. Karoliina Emilia Helanto, Lauri Matikainen, Riku Talja, and Orlando J Rojas, *Bio-based polymers for sustainable packaging and biobarriers: A critical review*. BioResources, 2019. **14**(2): p. 4902-4951.
4. Martin Spoerk, Joamin Gonzalez-Gutierrez, Christof Lichal, Hrvoje Cajner, Gerald Roman Berger, Stephan Schuschnigg, Ludwig Cardon, and Clemens Holzer, *Optimisation of the adhesion of polypropylene-based materials during extrusion-based additive manufacturing*. Polymers, 2018. **10**(5): p. 490-505.
5. Coralie Jehanno, Jill W Alty, Martijn Roosen, Steven De Meester, Andrew P Dove, Eugene Y-X Chen, Frank A Leibfarth, and Haritz Sardon, *Critical advances and future opportunities in upcycling commodity polymers*. Nature, 2022. **603**(7903): p. 803-814.
6. Manuel Fernando Valero-Valdivieso, Yamileth Ortegón, and Yomaira Uscategui, *Biopolímeros: avances y perspectivas*. Dyna, 2013. **80**(181): p. 171-180.
7. Ian Tiseo, *Global plastic production 1950–2020*. Statista, September, 2021. **20**(1): p. 1-5.
8. Micaela Buteler, *¿Qué es la contaminación por plástico y por qué nos afecta a todos? Desde la patagonia difundiendo saberes*, 2019. **49**(28): p. 56-60.
9. Shashank Shekhar, Md Enamul Hoque, Pramendra Kumar Bajpai, Habibul Islam, and Bhasha Sharma, *Chemical upcycling of plastics as a solution to the plastic trash problem for an ideal, circular polymer economy and energy recovery*. Environment, Development and Sustainability, 2023: p. 1-36.
10. Imogen Ellen Napper and Richard C Thompson, *Plastic debris in the marine environment: history and future challenges*. Global Challenges, 2020. **4**(6): p. 1900081-1900089.
11. Tianyu Jiang, Qingfei Duan, Jian Zhu, Hongsheng Liu, and Long Yu, *Starch-based biodegradable materials: challenges and opportunities*. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2020. **3**(1): p. 8-18.
12. Sakil Mahmud, KM Faridul Hasan, Md Anwar Jahid, Kazi Mohiuddin, Ruoyu Zhang, and Jin Zhu, *Comprehensive review on plant fiber-reinforced polymeric biocomposites*. Journal of materials science, 2021. **56**(1): p. 7231-7264.

13. Aleksander Hejna, *Potential applications of by-products from the coffee industry in polymer technology - current state and perspectives*. Waste Management, 2021. **121**(1): p. 296-330.
14. Dana Adamcová, Jan Zloch, Martin Brtnický, and Magdalena Daria Vaverková, *Biodegradation/disintegration of selected range of polymers: impact on the compost quality*. Journal of Polymers and the Environment, 2019. **27**(1): p. 892-899.
15. Mousumi Bhattacharjee James, *Remodeling life and living - a review of advanced polymeric materials*. International Journal for Reserch in Applied Science & Engineering Technology, 2020. **8**(5): p. 396-400.
16. Roland Geyer, Jenna R Jambeck, and Kara Lavender Law, *Production, use, and fate of all plastics ever made*. Science advances, 2017. **3**(7): p. 1700782-1700787.
17. Kara Lavender Law and Ramani Narayan, *Reducing environmental plastic pollution by designing polymer materials for managed end-of-life*. Nature Reviews Materials, 2022. **7**(2): p. 104-116.
18. Sukhendu Maity, Sambuddha Banerjee, Chayan Biswas, Rajkumar Guchhait, Ankit Chatterjee, and Kousik Pramanick, *Functional interplay between plastic polymers and microbes: a comprehensive review*. Biodegradation, 2021. **32**(5): p. 487-510.
19. Rocío S Pazos, Tomás Maiztegui, Darío C Colautti, Ariel H Paracampo, and Nora Gómez, *Microplastics in gut contents of coastal freshwater fish from Río de la Plata estuary*. Marine pollution bulletin, 2017. **122**(1-2): p. 85-90.
20. Kotiba Hamad, Mosab Kaseem, and Fawaz Deri, *Recycling of waste from polymer materials: an overview of the recent works*. Polymer degradation and stability, 2013. **98**(12): p. 2801-2812.
21. Mădălina Elena Grigore, *Methods of recycling, properties and applications of recycled thermoplastic polymers*. Recycling, 2017. **2**(4): p. 24-34.
22. Igor A Ignatyev, Wim Thielemans, and Bob Vander Beke, *Recycling of polymers: a review*. ChemSusChem, 2014. **7**(6): p. 1579-1593.
23. Valentina Siracusa and Ignazio Blanco, *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**(8): p. 1641-1656.
24. Robert O Ebewe, *Polymer science and technology*. 3 ed. 2014: CRC press.
25. Nur Diyana, Ridhwan Jumaidin, Mohd Zulkefli Selamat, Ihwan Ghazali, Norliza Julmohammad, Nurul Huda, and Ahmad Ilyas, *Physical properties of thermoplastic starch derived from natural resources and its blends: a review*. Polymers, 2021. **13**(9): p. 1396-1415.

26. Yongqiang Guo, Kunpeng Ruan, Xuetao Shi, Xutong Yang, and Junwei Gu, *Factors affecting thermal conductivities of the polymers and polymer composites: a review*. Composites Science and Technology, 2020. **193**(1): p. 108134-108158.
27. Fadi Yaghmour, Fatin Samara, Thouraya Ghalayini, Sofian M Kanan, Yehya Elsayed, Marwa Al Bousi, and Halima Al Naqbi, *Junk food: polymer composition of macroplastic marine debris ingested by green and loggerhead sea turtles from the Gulf of Oman*. Science of The Total Environment, 2022. **828**(1): p. 154373-154383.
28. Yuwei Gu, Julia Zhao, and Jeremiah A Johnson, *A (macro) molecular-level understanding of polymer network topology*. Trends in Chemistry, 2019. **1**(3): p. 318-334.
29. Leire Sangroniz, Dario Cavallo, and Alejandro J Müller, *Self-nucleation effects on polymer crystallization*. Macromolecules, 2020. **53**(12): p. 4581-4604.
30. Abdullah S Altorbaq, Alejandro A Krauskopf, Xiangning Wen, Ricardo A Pérez-Camargo, Yunlan Su, Dujin Wang, Alejandro J Müller, and Sanat K Kumar, *Crystallization kinetics and nanoparticle ordering in semicrystalline polymer nanocomposites*. Progress in Polymer Science, 2022. **128**(1): p. 101527-101572.
31. Jiuyang Zhang, Deborah K Schneiderman, Tuoqi Li, Marc A Hillmyer, and Frank S Bates, *Design of graft block polymer thermoplastics*. Macromolecules, 2016. **49**(23): p. 9108-9118.
32. Kantappa Halake, *et al.*, *Recently developed applications for natural hydrophilic polymers*. Journal of industrial and engineering chemistry, 2016. **40**(1): p. 16-22.
33. Yee Bond Tee, Rosnita A Talib, Khalina Abdan, Nyuk Ling Chin, Roseliza Kadir Basha, and Khairul Faedah Md Yunos, *Comparative study of chemical, mechanical, thermal, and barrier properties of poly (lactic acid) plasticized with epoxidized soybean oil and epoxidized palm oil*. BioResources, 2016. **11**(1): p. 1518-1540.
34. Yajie Zhong, Patrick Godwin, Yongcan Jin, and Huining Xiao, *Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging materials: A mini-review*. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2020. **3**(1): p. 27-35.
35. Diana Ita-Nagy, Ian Vázquez-Rowe, Ramzy Kahhat, Gary Chinga-Carrasco, and Isabel Quispe, *Reviewing environmental life cycle impacts of biobased polymers: current trends and methodological challenges*. The International Journal of Life Cycle Assessment, 2020. **25**(1): p. 2169-2189.
36. Diana P Ferreira, Juliana Cruz, and Raul Fangueiro, *Surface modification of natural fibers in polymer composites*, in *Green composites for automotive applications*. 2019, Elsevier. p. 3-41.
37. Sripathi Dev Sharma Koppa and Anil N Netravali, *Review: Green composites for structural applications*. Composites Part C: Open Access, 2021. **6**(1): p. 100169-100185.

38. HS Sharath Shekar and M Ramachandra, *Green composites: a review*. Materials Today: Proceedings, 2018. **5**(1): p. 2518-2526.
39. Aliakbar Gholampour and Togay Ozbakkaloglu, *A review of natural fiber composites: properties, modification and processing techniques, characterization, applications*. Journal of Materials Science, 2020. **55**(3): p. 829-892.
40. James M Margolis, *Engineering plastics handbook*. 2006: McGraw-Hill Education.
41. Edith Turi, *Thermal characterization of polymeric materials*. 2012: Harcourt Brace Jovanovich.
42. Azizatul Karimah, Muhammad Rasyidur Ridho, Sasa Sofyan Munawar, Danang Sudarwoko Adi, Ratih Damayanti, Bambang Subiyanto, Widya Fatriasari, and Ahmad Fudholi, *A review on natural fibers for development of eco-friendly bio-composite: characteristics, and utilizations*. Journal of materials research and technology, 2021. **13**(1): p. 2442-2458.
43. Rozyanty Rahman and Syed Zhafer Firdaus Syed Putra, *Tensile properties of natural and synthetic fiber-reinforced polymer composites*, in *Mechanical and physical testing of biocomposites, fibre-reinforced composites and hybrid composites*. 2019. p. 81-102.
44. Tariq Aziz, *et al.*, *A review on the modification of cellulose and its applications*. Polymers, 2022. **14**(15): p. 3206-3239.
45. Yuko Ono, Miyuki Takeuchi, and Akira Isogai, *Characterization of solid-state structures, molar masses, and microfibril structures of cellulose in never-dried cotton fibers and ramie bast fibers*. Cellulose, 2022. **29**(17): p. 9105-9119.
46. Piedad Gañán, *et al.*, *Celulosa: un polímero de siempre con mucho futuro*. Revista Colombiana de Materiales, 2017. **11**(1): p. 1-4.
47. Faris M Al-Oqla, SM Sapuan, T Anwer, M Jawaid, and ME Hoque, *Natural fiber reinforced conductive polymer composites as functional materials: a review*. Synthetic Metals, 2015. **206**(1): p. 42-54.
48. Hitesh Jariwala and Piyush Jain, *A review on mechanical behavior of natural fiber reinforced polymer composites and its applications*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2019. **38**(10): p. 441-453.
49. Sagar Chokshi, Vijay Parmar, Piyush Gohil, and Vijaykumar Chaudhary, *Chemical composition and mechanical properties of natural fibers*. Journal of Natural Fibers, 2022. **19**(10): p. 3942-3953.
50. Tian Li, *et al.*, *Developing fibrillated cellulose as a sustainable technological material*. Nature, 2021. **590**(1): p. 47-56.
51. Jun Rao, Ziwen Lv, Gegu Chen, and Feng Peng, *Hemicellulose: Structure, chemical modification, and application*. Progress in Polymer Science, 2023(1): p. 101675-101725.

-
52. John Ralph, Catherine Lapierre, and Wout Boerjan, *Lignin structure and its engineering*. Current opinion in biotechnology, 2019. **56**(1): p. 240-249.
 53. MR Sanjay, Suchart Siengchin, Jyotishkumar Parameswaranpillai, Mohammad Jawaid, Catalin Iulian Pruncu, and Anish Khan, *A comprehensive review of techniques for natural fibers as reinforcement in composites: Preparation, processing and characterization*. Carbohydrate polymers, 2019. **207**(1): p. 108-121.
 54. Mustafa Zor, Fatih Mengeloğlu, Deniz Aydemir, Ferhat Şen, Engin Kocatürk, Zeki Candan, and Orhan Ozcelik, *Wood Plastic Composites (WPCs): applications of nanomaterials*, in *Emerging Nanomaterials: Opportunities and Challenges in Forestry Sectors*. 2022, Springer. p. 97-133.
 55. Kanotha Kamau-Devers, Zachary Kortum, and Sabbie A Miller, *Hydrothermal aging of bio-based poly(lactic acid)(PLA) wood polymer composites: studies on sorption behavior, morphology, and heat conductance*. Construction and Building Materials, 2019. **214**(1): p. 290-302.
 56. Mohammad ZR Khan, Sunil Kumar Srivastava, and Manoj Kumar Gupta, *A state-of-the-art review on particulate wood polymer composites: processing, properties and applications*. Polymer Testing, 2020. **89**(1): p. 106721-106733.
 57. Tingju Lu, Shimeng Liu, Man Jiang, Xiaoling Xu, Yong Wang, Zeyong Wang, Jan Gou, David Hui, and Zuowan Zhou, *Effects of modifications of bamboo cellulose fibers on the improved mechanical properties of cellulose reinforced poly (lactic acid) composites*. Composites Part B: Engineering, 2014. **62**(1): p. 191-197.
 58. Gabor Faludi, Gabriel Dora, Karoly Renner, Janos Móczó, and Bela Pukánszky, *Improving interfacial adhesion in pla/wood biocomposites*. Composites Science and Technology, 2013. **89**(1): p. 77-82.
 59. Ammar H Elsheikh, Hitesh Panchal, Shanmugan Shanmugan, Thangaraj Muthuramalingam, Ahmed M El-Kassas, and Balasubramanian Ramesh, *Recent progresses in wood-plastic composites: pre-processing treatments, manufacturing techniques, recyclability and eco-friendly assessment*. Cleaner Engineering and Technology, 2022. **8**(1): p. 100450-100465.
 60. Yonghui Zhou, Peyo Stanchev, Evina Katsou, Said Awad, and Mizi Fan, *A circular economy use of recovered sludge cellulose in wood plastic composite production: recycling and eco-efficiency assessment*. Waste Management, 2019. **99**(1): p. 42-48.
 61. David B. Dittenber and Hota V GangaRao, *Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2012. **43**(8): p. 1419-1429.
 62. Partha Pratim Das, Vijay Chaudhary, Furkan Ahmad, Ankit Manral, Sumit Gupta, and Pallav Gupta, *Acoustic performance of natural fiber reinforced polymer composites*:

- Influencing factors, future scope, challenges, and applications*. Polymer Composites, 2022. **43**(3): p. 1221-1237.
63. Diego Lascano, Rene Guillen-Pineda, Luis Quiles-Carrillo, Juan Ivorra-Martínez, Rafael Balart, Nestor Montanes, and Teodomiro Boronat, *Manufacturing and characterization of highly environmentally friendly sandwich composites from polylactide cores and flax-polylactide faces*. Polymers, 2021. **13**(3): p. 342.
64. Laura Aliotta, Vito Gigante, Maria-Beatrice Coltelli, Patrizia Cinelli, Andrea Lazzeri, and Maurizia Seggiani, *Thermo-mechanical properties of PLA/short flax fiber biocomposites*. Applied Sciences, 2019. **9**(18): p. 3797.
65. A Ashothaman, J Sudha, and N Senthilkumar, *A comprehensive review on biodegradable polylactic acid polymer matrix composite material reinforced with synthetic and natural fibers*. Materials Today: Proceedings, 2023. **80**: p. 2829-2839.
66. Aart Willem Van Vuure, Jan Vanderbeke, Yasmine Mosleh, Ignaas Verpoest, and Nedda El-Asmar, *Ductile woven silk fibre thermoplastic composites with quasi-isotropic strength*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021. **147**: p. 106442.
67. Yiqi Yang and Narendra Reddy, *Utilizing discarded plastic bags as matrix material for composites reinforced with chicken feathers*. Journal of Applied Polymer Science, 2013. **130**(1): p. 307-312.
68. M Ramesh, L Rajeshkumar, D Balaji, and S Sivalingam, *Mechanical and viscoelastic properties of wool composites*. Wool Fiber Reinforced Polymer Composites, 2022: p. 299-318.
69. David Bombac, Martin Lamut, Primož Mrvar, Brane Širok, and Benjamin Bizjan, *Physical properties of mineral fibers depending on the mineralogical composition*. Materials, 2021. **14**(20): p. 6108-6119.
70. Ahmed El Nemr, *From natural to synthetic fibers*, in *Textiles: Types, Uses and Production Methods*. 2012. p. 1-152.
71. Kunal Singha, *A short review on basalt fiber*. International Journal of Textile Science, 2012. **1**(4): p. 19-28.
72. Alfredo Carbonell-Verdú, Daniel García-García, Amparo Jordá, Maria Dolores Samper, and Rafael Balart, *Development of slate fiber reinforced high density polyethylene composites for injection molding*. Composites Part B: Engineering, 2015. **69**(1): p. 460-466.
73. Houria Benkharbeche, Mansour Rokbi, Zine El Abidine Rahmouni, Moustapha Ghebouli, Madani Grine, and Brahim Baali. *Effect of fibers orientation on the fracture of polymer concrete based on quartz, polyester and jute fabrics*. in *Defect and Diffusion Forum*. 2021. Trans Tech Publ.

-
74. Juliana Cruz and Raul Figueiro, *Surface modification of natural fibers: a review*. Procedia Engineering, 2016. **155**: p. 285-288.
 75. Ebru Bozaci, Kutlay Sever, Mehmet Sarikanat, Yoldas Seki, Asli Demir, Esen Ozdogan, and Ismail Tavman, *Effects of the atmospheric plasma treatments on surface and mechanical properties of flax fiber and adhesion between fiber–matrix for composite materials*. Composites Part B: Engineering, 2013. **45**(1): p. 565-572.
 76. Chunyan Hu, Narendra Reddy, Kelu Yan, and Yiqi Yang, *Acetylation of chicken feathers for thermoplastic applications*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011. **59**(19): p. 10517-10523.
 77. Michael George, Paolo G Mussone, and David C Bressler, *Surface and thermal characterization of natural fibres treated with enzymes*. Industrial Crops and Products, 2014. **53**(1): p. 365-373.
 78. Barbora Nečasová, Pavel Liška, Jakub Kelar, and Jiří Šlanhof, *Comparison of adhesive properties of polyurethane adhesive system and Wood Plastic Composites with different polymers after mechanical, chemical and physical surface treatment*. Polymers, 2019. **11**(3): p. 397-413.
 79. Irina Turku, Anna Keskisaari, Timo Kärki, Ari Puurtinen, and Pasi Marttila, *Characterization of wood plastic composites manufactured from recycled plastic blends*. Composite Structures, 2017. **161**(1): p. 469-476.
 80. Sascha Stanic, Thomas Koch, Klaus Schmid, Simone Knaus, and Vasiliki Maria Archodoulaki, *Improving rheological and mechanical properties of various virgin and recycled polypropylenes by blending with long-chain branched polypropylene*. Polymers, 2021. **13**(7): p. 1137-1155.
 81. Daniel Garcia-Garcia, Alfredo Carbonell-Verdu, Amparo Jordá-Vilaplana, Rafael Balart, and David Garcia-Sanoguera, *Development and characterization of green composites from bio-based polyethylene and peanut shell*. Journal of Applied Polymer Science, 2016. **133**(37): p. 43940-43951.
 82. Martin Bednařík, David Mañas, Miroslav Mañas, Aleš Mizera, and Martin Řezníček. *Effect of ionizing beta radiation on the mechanical properties of poly (ethylene) under thermal stress*. in *MATEC Web of Conferences 20th International Conference on Circuits, Systems, Communications and Computers (CSCC 2016)*. 2016. EDP Sciences.
 83. Mattias G Andersson, Jonna Hynynen, Mats R Andersson, Per Ola Hagstrand, Thomas Gkourmpis, and Christian Müller, *Additive-like amounts of HDPE prevent creep of molten LDPE: phase-behavior and thermo-mechanical properties of a melt-miscible blend*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2017. **55**(2): p. 146-156.
 84. Moayad N Khalaf, *Mechanical properties of filled high density polyethylene*. Journal of Saudi chemical society, 2015. **19**(1): p. 88-91.

85. Boonsri Kusktham and Pailin Teeranachaideekul, *Mechanical properties of high density polyethylene/modified calcium silicate composites*. Silicon, 2014. **6**(1): p. 179-189.
86. Nanou Peelman, Peter Ragaert, Bruno De Meulenaer, Dimitri Adons, Roos Peeters, Ludwig Cardon, Filip Van Impe, and Frank Devlieghere, *Application of bioplastics for food packaging*. Trends in Food Science & Technology, 2013. **32**(2): p. 128-141.
87. Ramesh P Babu, Kevin O'connor, and Ramakrishna Seeram, *Current progress on bio-based polymers and their future trends*. Progress in biomaterials, 2013. **2**: p. 1-16.
88. Zhuang Yao, Hyeon Jeong Seong, and Yu-Sin Jang, *Environmental toxicity and decomposition of polyethylene*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2022. **242**(1): p. 113933-113948.
89. Alka Grover, Akanksha Gupta, Shivani Chandra, Abha Kumar, and S Paul Khurana, *Polythene and Environment*. Environmental sciences: International journal of environmental physiology and toxicology, 2015. **5**(1): p. 1091-1105.
90. Christin Liptow and Anne-Marie Tillman, *A comparative life cycle assessment study of polyethylene based on sugarcane and crude oil*. Journal of Industrial Ecology, 2012. **16**(3): p. 420-435.
91. Agnivesh Kumar Sinha, Harendra K. Narang, and Somnath Bhattacharya, *Mechanical properties of natural fibre polymer composites*. Journal of Polymer Engineering, 2017. **37**(9): p. 879-895.
92. Ángel Agüero, David Garcia-Sanoguera, Diego Lascano, Sandra Rojas-Lema, Juan Ivorra-Martinez, Octavio Fenollar, and Sergio Torres-Giner, *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**(4): p. 821-842.
93. Taneli Väisänen, Antti Haapala, Reijo Lappalainen, and Laura Tomppo, *Utilization of agricultural and forest industry waste and residues in natural fiber-polymer composites: a review*. Waste Management, 2016. **54**(1): p. 62-73.
94. Luis Quiles-Carrillo, Nestor Montanes, Jose Maria Lagaron, Rafael Balart, and Sergio Torres-Giner, *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*. Polymer International, 2018. **67**(10): p. 1341-1351.
95. Ron Hoffmann, Dayanne Diniz de Souza Morais, C. J. F. Braz, Katharina Haag, Renate M R Wellen, Eduardo Luis Canedo, Laura H de Carvalho, and Katharina Koschek, *Impact of the natural filler babassu on the processing and properties of PBAT/PHB films*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019. **124**(1): p. 105472-105480.

-
96. Luis Quiles-Carrillo, Nestor Montanes, Chris Sammon, Rafael Balart, and Sergio Torres-Giner, *Compatibilization of highly sustainable polylactide/almond shell flour composites by reactive extrusion with maleinized linseed oil*. *Industrial Crops and Products*, 2018. **111**(1): p. 878-888.
97. Kumar Rohit Srivastava, Manoj Kumar Singh, Pradeep Kumar Mishra, and Pradeep Srivastava, *Pretreatment of banana pseudostem fibre for green composite packaging film preparation with polyvinyl alcohol*. *Journal of Polymer Research*, 2019. **26**(4): p. 95-105.
98. Sergio Torres-Giner, Loic Hilliou, Beatriz Melendez-Rodriguez, Kelly Johana Figueroa-Lopez, Daniel Madalena, Luis Cabedo, Jose Antonio Covas, Antonio Vicente, and Jose Maria Lagaron, *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 Packaging and Shelf Life*, 2018. **17**(1): p. 39-49.
99. Ángel Agüero, Diego Lascano, David Garcia-Sanoguera, Octavio Fenollar, and Sergio Torres-Giner, *Valorization of linen processing by-products for the development of injection-molded green composite pieces of polylactide with improved performance*. *Sustainability*, 2020. **12**(2): p. 652-675.
100. Sep Putri Lusiana, Mahrullina Mahirotul Aisiyah, Uurfa Zakiyya 'Uyunin, Zulfa Durrotun Nasihin, Arie Srihardyastutie, Mohammad Farid Rahman, and Masruri Masruri, *Biocellulose isolated from the waste of pinecone flower (Pinus merkusii Jungh Et De Vriese)*. *Journal of Physics: Conference Series*, 2019. **1374**(1): p. 12022-12029.
101. Pham Thi Huong, Byeong Kyu Lee, Jitae Kim, Chi Hyeon Lee, and Meng Nan Chong, *Acid activation pine cone waste at differences temperature and selective removal of Pb²⁺ ions in water*. *Process Safety and Environmental Protection*, 2016. **100**(1): p. 80-90.
102. Pedro Ferreira-Santos, Elisa Zanuso, Zlatina Genisheva, Cristina MR Rocha, and José A Teixeira, *Green and sustainable valorization of bioactive phenolic compounds from pinus by-products*. *Molecules*, 2020. **25**(12): p. 2931.
103. Sandra Rojas-Lema, Sergio Torres-Giner, Luis Quiles-Carrillo, Jaume Gomez-Caturla, Daniel Garcia-Garcia, and Rafael Balart, *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*, 2020. **10**(1): p. 14.
104. Nestor Montanes, David Garcia-Sanoguera, Vicente Jesus Segui, Octavio Fenollar, and Teodomiro Boronat, *Processing and characterization of environmentally friendly composites from biobased polyethylene and natural fillers from thyme herbs*. *Journal of Polymers and the Environment*, 2018. **26**(1): p. 1218-1230.

VI. Referencias

105. Iman Rahayu, Achmad Zainuddin, Yoga Trianzar Malik, and Sunit Hendrana, *Maleic anhydride grafted onto high density polyethylene with an enhanced grafting degree via monomer microencapsulation*. Heliyon, 2020. **6**(4): p. 3742-3747.
106. Rohani Abdul Majid, Hanafi Ismail, and Razaina Mat Taib, *Effects of polyethylene grafted maleic anhydride on the mechanical, morphological, and swelling properties of poly (vinyl chloride)/epoxidized natural rubber/kenaf core powder composites*. BioResources, 2014. **9**(4): p. 7059-7072.
107. GM Arifuzzaman Khan, MS Alam Shams, Md R Kabir, MA Gafur, M Terano, and MS Alam, *Influence of chemical treatment on the properties of banana stem fiber and banana stem fiber/coir hybrid fiber reinforced maleic anhydride grafted polypropylene/low-density polyethylene composites*. Journal of applied polymer science, 2013. **128**(2): p. 1020-1029.
108. A Mengual, D Juárez, R Balart, and SJPM Ferrándiz, *PE-g-MA, PP-g-MA and SEBS-g-MA compatibilizers used in material blends*. Procedia Manufacturing, 2017. **13**: p. 321-326.
109. Jong Seok Park, Youn Mook Lim, and Young Chang Nho, *Preparation of high density polyethylene/waste polyurethane blends compatibilized with polyethylene-graft-maleic anhydride by radiation*. Materials, 2015. **8**(4): p. 1626-1635.
110. Osama M Musa, *Handbook of maleic anhydride based materials*. Springer, 2016. **10**: p. 978-973.
111. Wagih A Sadik, Abdel-Ghaffar M El-Demerdash, Abdelrahman EA Abokhateeb, and Noha A Elessawy, *Innovative high-density polyethylene/waste glass powder composite with remarkable mechanical, thermal and recyclable properties for technical applications*. Heliyon, 2021. **7**(4): p. 6627-6637.
112. Sina Ebnesajjad and Arthur H Landrock, *Adhesives technology handbook*. 2014: William Andrew.
113. Nadir Ayrilmis, *Effect of fire retardants on surface roughness and wettability of wood plastic composite panels*. BioResources, 2011. **6**(3).
114. Renato Norio Shimizu and Nicole Raymonde Demarquette, *Evaluation of surface energy of solid polymers using different models*. Journal of Applied Polymer Science, 2000. **76**(12): p. 1831-1845.
115. Davide Rossi, Enrico Mioni, Mirella Zancato, Antonio Bettero, and Sergio Rossi, *Development of a tensiometric model for surface energy characterization of raw coffee beans*. Journal of food engineering, 2012. **112**(4): p. 352-357.
116. J Anthony Von Fraunhofer, *Adhesion and cohesion*. International journal of dentistry, 2012. **2012**(1): p. 1-9.

-
117. Ana C Marques, *et al.*, *Review on adhesives and surface treatments for structural applications: recent developments on sustainability and implementation for metal and composite substrates*. *Materials*, 2020. **13**(24): p. 5590-5632.
 118. Rakesh Ruchel Khanikar, Heremba Bailung, and Kamatchi Sankaranarayanan, *Review of the cold atmospheric plasma technology application in food, disinfection, and textiles: a way forward for achieving circular economy*. *Frontiers in Physics*, 2022. **10**(1): p. 942952-942964.
 119. Poonam Sundriyal, Mohit Pandey, and Shantanu Bhattacharya, *Plasma-assisted surface alteration of industrial polymers for improved adhesive bonding*. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2020. **101**(1): p. 102626-102643.
 120. Rafael Zaldivar, James Nokes, GL Steckel, Hyun I Kim, and BA Morgan, *The effect of atmospheric plasma treatment on the chemistry, morphology and resultant bonding behavior of a pan-based carbon fiber-reinforced epoxy composite*. *Journal of composite materials*, 2010. **44**(2): p. 137-156.
 121. Marianne Vandenbossche and Dirk Hegemann, *Recent approaches to reduce aging phenomena in oxygen-and nitrogen-containing plasma polymer films: an overview*. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2018. **22**(1): p. 26-38.
 122. Sandra Rojas-Lema, Diego Lascano, Juan Ivorra-Martinez, Jaume Gomez-Caturla, Rafael Balart, and Daniel Garcia-Garcia, *Manufacturing and characterization of high-density polyethylene composites with active fillers from persimmon peel flour with improved antioxidant activity and hydrophobicity*. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2021. **306**(11): p. 2100430-2100445.
 123. Abdalla Koriem, AM Ollick, and Mostafa Mohammed Elhadary, *The effect of artificial weathering and hardening on mechanical properties of HDPE with and without UV stabilizers*. *Alexandria Engineering Journal*, 2021. **60**(4): p. 4167-4175.
 124. Mohammad Amjadi and Ali Fatemi, *Tensile behavior of high-density polyethylene including the effects of processing technique, thickness, temperature, and strain rate*. *Polymers*, 2020. **12**(9): p. 1857-1870.
 125. Mohammed N Alghamdi, *Performance for fly ash reinforced HDPE composites over the ageing of material components*. *Polymers*, 2022. **14**(14): p. 2913-2923.
 126. Giovanni Savini and Rodrigo L Orefice, *Comparative study of HDPE composites reinforced with microtalc and nanotals: high performance filler for improving ductility at low concentration levels*. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020. **9**(6): p. 16387-16398.
 127. Evangelia Tarani, Iouliana Chrysafi, Alfréd Kállay-Menyhárd, Eleni Pavlidou, Thomas Kehagias, Dimitrios N Bikiaris, George Vourlias, and Konstantinos Chrissafis, *Influence of graphene platelet aspect ratio on the mechanical properties of HDPE nanocomposites*.

- microscopic observation and micromechanical modeling*. *Polymers*, 2020. **12**(8): p. 1719-1743.
128. Abdessamad Oushabi, *The pull-out behavior of chemically treated lignocellulosic fibers/polymeric matrix interface (LF/PM): a review*. *Composites Part B: Engineering*, 2019. **174**(1): p. 107059-107070.
129. Kulanthaisamy Mohanrasu, Natarajan Premnath, G Siva Prakash, Muniyasamy Sudhakar, Thulasinathan Boobalan, and Arun Arun, *Exploring multi potential uses of marine bacteria; an integrated approach for PHB production, PAHs and polyethylene biodegradation*. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2018. **185**(1): p. 55-65.
130. Patricia Liminana, David Garcia-Sanoguera, Luis Quiles-Carrillo, Rafael Balart, and Nestor Montanes, *Development and characterization of environmentally friendly composites from poly (butylene succinate)(PBS) and almond shell flour with different compatibilizers*. *Composites Part B: Engineering*, 2018. **144**(1): p. 153-162.
131. Hulya Sema Koker, Hülya Yavuz Ersan, and Ayse Aytac, *Effects of PE-g-MA on tensile, thermal, surface, barrier properties, and morphology of plasticized LDPE/chitosan films*. *Iranian Polymer Journal*, 2023. **32**(1): p. 263–273.
132. Carlos Bruno Barreto Luna, Eduardo da Silva Barbosa Ferreira, Jessika Andrade dos Santos Nogueira, Edcleide Maria Araújo, Emanuel Pereira do Nascimento, and João Baptista da Costa Agra de Melo, *Biopolyethylene/morinda citrifolia cellulosic biocomposites: the impact of chemical crosslinking and PE-g-MA compatibilizer*. *Polymer Composites*, 2021. **42**(12): p. 6551-6569.
133. Anass Ait Benhamou, Abdelghani Boussetta, Mehdi Nadifiyine, and Amine Moubarik, *Effect of alkali treatment and coupling agent on thermal and mechanical properties of opuntia ficus-indica cladodes fibers reinforced HDPE composites*. *Polymer Bulletin*, 2021. **79**(1): p. 1-23.
134. Uwa Uyor, Patricia Popoola, Olawale Popoola, and Victor Sunday Aigbodion, *Nanomechanical evaluation of poly (vinylidene fluoride) nanocomposites reinforced with hybrid graphene nanoplatelets and titanium dioxide*. *Polymer Bulletin*, 2021. **79**(1): p. 2345-2361.
135. Dylan Jubinville, Elnaz Esmizadeh, Costas Tzoganakis, and Tizazu Mekonnen, *Thermo-mechanical recycling of polypropylene for the facile and scalable fabrication of highly loaded wood plastic composites*. *Composites Part B: Engineering*, 2021. **219**(1): p. 108873-108882.
136. Oluyemi Ojo Daramola, Akeem Damilola Akinwekomi, Adeulo Adesoji Adediran, O Akindote-White, and Rotimi Sadiku, *Mechanical performance and water uptake*

- behaviour of treated bamboo fibre-reinforced high-density polyethylene composites*. Heliyon, 2019. **5**(7): p. 2028-2034.
137. Francisco Burgada, Eduardo Fages, Luis Quiles-Carrillo, Diego Lascano, Juan Ivorra-Martinez, Marina P Arrieta, and Octavio Fenollar, *Upgrading recycled polypropylene from textile wastes in wood plastic composites with short hemp fiber*. Polymers, 2021. **13**(8): p. 1248-1269.
138. Anna Kufel and Stanisław Kuciel, *Composites based on polypropylene modified with natural fillers to increase stiffness*. Technical Transactions, 2019. **116**(1): p. 187-195.
139. Anna Kufel and Stanisław Kuciel, *Hybrid composites based on polypropylene with basalt/hazelnut shell fillers: the influence of temperature, thermal aging, and water absorption on mechanical properties*. Polymers, 2019. **12**(1): p. 18-30.
140. Vahid Daghigh, Thomas E Lacy Jr, Charles U Pittman Jr, and Hamid Daghigh, *Influence of maleated polypropylene coupling agent on mechanical and thermal behavior of latania fiber-reinforced PP/EPDM composites*. Polymer Composites, 2018. **39**(S3): p. 1751-1759.
141. Hojjat Mahi Hassanabadi, Ayse Alemdar, and Denis Rodrigue, *Polypropylene reinforced with nanocrystalline cellulose: coupling agent optimization*. Journal of Applied Polymer Science, 2015. **132**(34): p. 42438-42448.
142. Ilhem Naghmouchi, Francesc X Espinach, Pere Mutjé, and Sami Boufi, *Polypropylene composites based on lignocellulosic fillers: how the filler morphology affects the composite properties*. Materials & Design (1980-2015), 2015. **65**(1): p. 454-461.
143. Filipe V Ferreira, Ivanei F Pinheiro, Sivoney F de Souza, Lucia HI Mei, and Liliane MF Lona, *Polymer composites reinforced with natural fibers and nanocellulose in the automotive industry: a short review*. Journal of Composites Science, 2019. **3**(2): p. 51-67.
144. Luis Quiles-Carrillo, Rafael Balart, Teodomiro Boronat, Sergio Torres-Giner, Debora Puglia, Franco Dominici, and Luigi Torre, *Development of compatibilized polyamide 1010/coconut fibers composites by reactive extrusion with modified linseed oil and multifunctional petroleum derived compatibilizers*. Fibers and Polymers, 2021. **22**(1): p. 728-744.
145. Yang Zhao, Zheng Lu, Hailin Yao, Jing Zhang, Xuze Yuan, Yuyu Cui, and Yongpeng Nie, *Development and mechanical properties of HDPE/PA6 blends: polymer-blend geocells*. Geotextiles and Geomembranes, 2021. **49**(6): p. 1600-1612.
146. Feng Wu, Manjusri Misra, and Amar K Mohanty, *Sustainable green composites from biodegradable plastics blend and natural fibre with balanced performance: synergy of nano-structured blend and reactive extrusion*. Composites Science and Technology, 2020. **200**(1): p. 108369-108376.

147. Wasan A Alkaron, Sameer F Hamad, and Mohammed M Sabri, *Studying the fabrication and characterization of polymer composites reinforced with waste eggshell powder*. Advances in Polymer Technology, 2023. **2023**(1): p. 1-9.
148. Celia Dolza, Eduardo Fages, Eloi Gongga, Jaume Gomez-Caturla, Rafael Balart, and Luis Quiles-Carrillo, *Development and characterization of environmentally friendly wood plastic composites from biobased polyethylene and short natural fibers processed by injection moulding*. Polymers, 2021. **13**(11): p. 1692-1713.
149. Juan Ivorra-Martinez, Jose Manuel-Mañogil, Teodomiro Boronat, Lourdes Sanchez-Nacher, Rafael Balart, and Luis Quiles-Carrillo, *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**(5): p. 1097-1119.
150. Ellen L Heeley, Darren J Hughes, Eleanor M Crabb, James Bowen, Oier Bikondoa, Beatriz Mayoral, and Tony McNally, *Confirmation of a nanohybrid shish-kebab (NHSK) structure in composites of PET and MWCNTs*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2017. **55**(2): p. 132-137.
151. Lorena Amoroso, Ellen L Heeley, Sivaram Nishal Ramadas, and Tony McNally, *Crystallisation behaviour of composites of HDPE and MWCNTs: the effect of nanotube dispersion, orientation and polymer deformation*. Polymer, 2020. **201**(1): p. 122587-122598.
152. Daniela Mileva, Davide Tranchida, and Markus Gahleitner, *Designing polymer crystallinity: an industrial perspective*. Polymer Crystallization, 2018. **1**(2): p. 10009-10024.
153. Javier Balart, David García-Sanoguera, Rafael Balart, Teodomiro Boronat, and Lourdes Sánchez-Nacher, *Manufacturing and properties of biobased thermoplastic composites from poly (lactid acid) and hazelnut shell wastes*. Polymer composites, 2018. **39**(3): p. 848-857.
154. Mohammad Nahid Siddiqui, Halim Hamid Redhwi, Muhammad Younas, Ahmed G Alghizzi, Munzir H Suliman, and Dimitrios S Achilias. *Effect of natural macromolecule filler on the properties of high-density polyethylene (HDPE)*. in *Macromolecular Symposia*. 2018. Wiley Online Library.
155. Daniel Garcia-Garcia, Jose M Ferri, Nestor Montanes, Juan Lopez-Martinez, and Rafael Balart, *Plasticization effects of epoxidized vegetable oils on mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate)*. Polymer International, 2016. **65**(10): p. 1157-1164.
156. Dimitra Kourtidou, Evangelia Tarani, Iouliana Chrysafi, Alfred Menyhard, Dimitrios N Bikiaris, and Konstantinos Chrissafis, *Non-isothermal crystallization kinetics of*

- graphite-reinforced crosslinked high-density polyethylene composites*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2020. **142**(1): p. 1849-1861.
157. Evangelia Tarani, Andreas Wurm, Christoph Schick, Dimitrios N Bikiaris, Konstantinos Chrissafis, and George Vourlias, *Effect of graphene nanoplatelets diameter on non-isothermal crystallization kinetics and melting behavior of high density polyethylene nanocomposites*. Thermochimica Acta, 2016. **643**(1): p. 94-103.
158. Evangelia Tarani, Ioannis Arvanitidis, Dimitrios Christofilos, Dimitrios N Bikiaris, Konstantinos Chrissafis, and George Vourlias, *Calculation of the degree of crystallinity of HDPE/GNPs nanocomposites by using various experimental techniques: a comparative study*. Journal of Materials Science, 2023. **58**(1): p. 1261-1639.
159. Sanjeev Kumar, Lalta Prasad, Pramod Prabhakar Bijlwan, and Anshul Yadav, *Thermogravimetric analysis of lignocellulosic leaf-based fiber-reinforced thermosets polymer composites: an overview*. Biomass Conversion and Biorefinery, 2022. **1**(1): p. 1-26.
160. Jon Trifol, Diana Catalina Marin Quintero, and Rosana Moriana, *Pine cone biorefinery: integral valorization of residual biomass into lignocellulose nanofibrils (LCNF)-reinforced composites for packaging*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021. **9**(5): p. 2180-2190.
161. Mihai Brebu, Suat Ucar, Cornelia Vasile, and Jale Yanik, *Co-pyrolysis of pine cone with synthetic polymers*. Fuel, 2010. **89**(8): p. 1911-1918.
162. Regina Jeziorska, Agnieszka Szadkowska, Maria Zielecka, Magdalena Wenda, and Blanka Kepska, *Morphology and thermal properties of HDPE nanocomposites: Effect of spherical silica surface modification and compatibilizer*. Polymer Degradation and Stability, 2017. **145**(1): p. 70-78.
163. Maria Chiara Mistretta, Luigi Botta, Marco Morreale, Sebastiano Rifici, Manuela Ceraulo, and Francesco Paolo La Mantia, *Injection molding and mechanical properties of bio-based polymer nanocomposites*. Materials, 2018. **11**(4): p. 613-626.
164. Mohd Nurazzi Nurazzi, *et al.*, *Thermogravimetric analysis properties of cellulosic natural fiber polymer composites: a review on influence of chemical treatments*. Polymers, 2021. **13**(16): p. 2710-2742.
165. A Elkhaoulani, Fatima Arrakhiz, Khalid Benmoussa, Rachid Bouhfid, and Abouelkacem Qaiss, *Mechanical and thermal properties of polymer composite based on natural fibers: moroccan hemp fibers/polypropylene*. Materials & Design, 2013. **49**(1): p. 203-208.
166. Amro Obeid, Mohamad Roumie, Mohamed S Badawi, and Ramadan Awad, *Evaluation of the effect of different nano-size of WO 3 addition on the thermal properties of HDPE composite*. International Journal of Thermophysics, 2022. **43**(1): p. 1-17.

167. Yu Chen, Liangcai Wang, Manqi Zhao, Huanhuan Ma, Dengyu Chen, Yimeng Zhang, and Jianbin Zhou, *Comparative study on the pyrolysis behaviors of pine cone and pretreated pine cone by using TGA–FTIR and pyrolysis-GC/MS*. ACS omega, 2021. **6**(5): p. 3490-3498.
168. Lemiye Atabek Savas, Umit Tayfun, and Mehmet Dogan, *The use of polyethylene copolymers as compatibilizers in carbon fiber reinforced high density polyethylene composites*. Composites Part B: Engineering, 2016. **99**(1): p. 188-195.
169. Naheed Saba, Mohammad Jawaid, Othman Y Alothman, and MT Paridah, *A review on dynamic mechanical properties of natural fibre reinforced polymer composites*. Construction and Building Materials, 2016. **106**(1): p. 149-159.
170. Mattia Di Maro, Maria Giulia Faga, Giulio Malucelli, Federico Mussano, Tullio Genova, RE Morsi, A Hamdy, and Donatella Duraccio, *Influence of chitosan on the mechanical and biological properties of HDPE for biomedical applications*. Polymer Testing, 2020. **91**(1): p. 106610-106617.
171. Nuno Gama, Ana Barros-Timmons, Artur Ferreira, and Dmitry Evtuguin, *Surface treatment of eucalyptus wood for improved HDPE composites properties*. Journal of Applied Polymer Science, 2020. **137**(17): p. 48619-48629.
172. Juan Ivorra-Martinez, Miguel Angel Peydro, Jaume Gomez-Caturla, Teodomiro Boronat, and Rafa Balart, *The potential of an itaconic acid diester as environmentally friendly plasticizer for injection-molded polylactide parts*. Macromolecular Materials and Engineering, 2022. **307**(12): p. 2200360-2200374.
173. Alok K Pandey, Tanvi Pal, Raghunandan Sharma, and Kamal K Kar, *Study of matrix–filler interaction through correlations between structural and viscoelastic properties of carbonous-filler/polymer-matrix composites*. Journal of Applied Polymer Science, 2020. **137**(27): p. 48660-48675.
174. Alper Kasgoz, Dincer Akin, and Ali Durmus, *Effects of size and shape originated synergism of carbon nano fillers on the electrical and mechanical properties of conductive polymer composites*. Journal of Applied Polymer Science, 2015. **132**(30): p. 42313-42324.
175. Darem Ahmad, Inge Van Den Boogaert, Jeremy Miller, Roy Presswell, and Hussam Jouhara, *Hydrophilic and hydrophobic materials and their applications*. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2018. **40**(22): p. 2686-2725.
176. Amparo Jordá-Vilaplana, Lourdes Sánchez-Nácher, David García-Sanoguera, Alfredo Carbonell, and Jose Miguel Ferri, *Effects of aging on the adhesive properties of poly (lactic acid) by atmospheric air plasma treatment*. Journal of Applied Polymer Science, 2016. **133**(11): p. 43040-43048.

-
177. Celia Dolza, Eloi Gongga, Eduardo Fages, Ramon Tejada-Oliveros, Rafael Balart, and Luis Quiles-Carrillo, *Green composites from partially bio-based poly(butylene succinate-co-adipate)-pbsa and short hemp fibers with itaconic acid-derived compatibilizers and plasticizers*. *Polymers*, 2022. **14**(10): p. 1968-1987.
178. Chun Huang, Ya-Chi Chang, and Shin-Yi Wu, *Contact angle analysis of low-temperature cyclonic atmospheric pressure plasma modified polyethylene terephthalate*. *Thin Solid Films*, 2010. **518**(13): p. 3575-3580.
179. F Hejda, P Solar, and Jaroslav Kousal. *Surface free energy determination by contact angle measurements—a comparison of various approaches*. in *19th Annual Conference of Doctoral Students, WDS'10*. 2010.
180. Andrés Jesús Yáñez-Pacios and José Miguel Martín-Martínez, *Surface modification and improved adhesion of wood-plastic composites (WPCs) made with different polymers by treatment with atmospheric pressure rotating plasma jet*. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2017. **77**(1): p. 204-213.
181. Peter Slepíčka, N Slepčková Kasálková, E Stránská, Lucie Bačáková, and V Švorčík, *Surface characterization of plasma treated polymers for applications as biocompatible carriers*. *Express Polymer Letters*, 2013. **7**(6): p. 535-545.
182. Michael Thomas and Kashmiri Lal Mittal, *Atmospheric pressure plasma treatment of polymers: relevance to adhesion*. 2013: John Wiley & Sons.
183. Rory Wolf and Amelia Carolina Sparavigna, *Role of plasma surface treatments on wetting and adhesion*. *Engineering*, 2010. **2**(06): p. 397-402.
184. Vicent Fombuena, Javier Balart, Teodomiro Boronat, Lourdes Sánchez-Nacher, and David Garcia-Sanoguera, *Improving mechanical performance of thermoplastic adhesion joints by atmospheric plasma*. *Materials & Design*, 2013. **47**(1): p. 49-56.
185. Viraraghavan Parthasarathi, Balakrishnan Sundaresan, V Geetha Dhanalakshmi, and R Anbarasan, *Functionalization of HDPE with aminoester and hydroxyester by thermolysis method-an FTIR-RI approach*. *Thermochimica acta*, 2010. **510**(1-2): p. 61-67.
186. Maria Jorda-Reolid, Jaume Gomez-Caturla, Juan Ivorra-Martinez, Pablo Marcelo Stefani, Sandra Rojas-Lema, and Luis Quiles-Carrillo, *Upgrading argan shell wastes in wood plastic composites with biobased polyethylene matrix and different compatibilizers*. *Polymers*, 2021. **13**(6): p. 922-945.
187. Vidyarani Sangnal Matt Durandhara Murthy and Uday Vaidya, *Improving the adhesion of glass/polypropylene (glass-PP) and high-density polyethylene (HDPE) surfaces by open air plasma treatment*. *International journal of Adhesion and Adhesives*, 2019. **95**(1): p. 102435-102445.

188. N Encinas, B Díaz-Benito, J Abenojar, and MA Martínez, *Extreme durability of wettability changes on polyolefin surfaces by atmospheric pressure plasma torch*. Surface and Coatings Technology, 2010. **205**(2): p. 396-402.
189. BARBORA Vagaská, LUCIE Bačáková, E Filovaá, and KAREL Balík, *Osteogenic cells on bio-inspired materials for bone tissue engineering*. Physiological research, 2010. **59**(3): p. 309-322.
190. Gangjian Guo, *Investigation on surface roughness of injection molded polypropylene parts with 3D optical metrology*. International Journal on Interactive Design and Manufacturing (IJIDeM), 2022. **16**(1): p. 17-23.
191. Victor NC Gomes, *et al.*, *Characterization of wood plastic composite based on HDPE and cashew nutshells processed in a thermokinetic mixer*. Polymer Composites, 2018. **39**(8): p. 2662-2673.
192. Yinan Liu, Xuemin Li, Weihong Wang, Yanan Sun, and Haigang Wang, *Decorated wood fiber/high density polyethylene composites with thermoplastic film as adhesives*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2019. **95**(1): p. 102391-102398.
193. Mehdi Mortazavi and Michael Nosonovsky, *A model for diffusion-driven hydrophobic recovery in plasma treated polymers*. Applied Surface Science, 2012. **258**(18): p. 6876-6883.
194. Benedikt Hünnekens, Andreas Krause, Holger Militz, and Wolfgang Viöl, *Hydrophobic recovery of atmospheric pressure plasma treated surfaces of Wood-Polymer Composites (WPC)*. European Journal of Wood and Wood Products, 2017. **75**: p. 761-766.

VII. Anexos

Listado de figuras

Figura I.3.1. Esquema de la formación del polietileno a partir del monómero de etileno mediante polimerización.	29
Figura I.3.2. Estructuras de los polímeros en función del tipo de cadenas poliméricas: a) polímeros lineales, b) polímeros ramificados y c) polímeros entrecruzados.	30
Figura I.3.3. Proceso de polimerización para la obtención de polímeros lineales.	30
Figura I.3.4. Proceso de entrecruzamiento para la obtención de polímeros entrecruzados.	31
Figura I.3.5. Proceso de polimerización para la obtención de polímeros reticulares.	31
Figura I.3.6. Estructuras de polímeros en función de su cristalinidad: a) polímeros amorfos y b) polímeros semicristalinos.	32
Figura I.3.7. Clasificación de polímeros en función de su origen y su capacidad de biodegradación.	33
Figura I.4.1. Clasificación de los diferentes tipos de fibra empleados para la obtención de materiales compuestos de matriz polimérica.	38
Figura I.4.2. Estructura química de las moléculas de celulosa obtenida a partir de la estructura de las plantas [45].	39
Figura I.4.3. Representación de la estructura química de la celulosa.	39
Figura I.4.4. Estadísticas de uso de WPC en Europa en el año 2021 por: a) países y b) sectores industriales [78].	50
Figura I.5.1. Estructura química de las cadenas poliméricas de polietileno.	51
Figura I.5.2. Diferencias entre la estructura del polietileno: a) baja densidad y b) alta densidad.	52
Figura I.5.3. Proceso de obtención del polietileno a partir de recursos naturales [23].	53
Figura I.6.1. Proceso de maduración de las piñas a lo largo del tiempo.	58
Figura I.7.1. Estructura química del anhídrido maleico (MA).	59
Figura I.7.2. Estructura química del anhídrido maleico de polietileno [110].	60
Figura I.8.1. Representación de los mecanismos involucrados en una unión adhesiva.	62
Figura I.8.2. Esquema de la teoría de los mecanismos de adhesión: a) superficie lisa y b) superficie rugosa.	62
Figura I.8.3. Geometría de una gota en función de la humectación, a) baja humectación, b) intermedia y c) alta humectación.	62
Figura I.8.4. Ángulo de contacto de la gota sobre una superficie sólida.	64
Figura I.8.5. Probeta empleada en el ensayo de pelado en forma de “T”.	66

Figura I.8.6. Probeta empleada en el ensayo de cizalla.	66
Figura II.3.1. Esquema de la planificación de la investigación.	77
Figura IV.1.1. Imagen de FESEM de las partículas de piña micronizada: a) imagen tomada a 50× y b) imagen tomada a 1000×.	101
Figura IV.1.2. Histograma de la distribución de tamaño de las partículas de piña micronizada: a) longitud de partícula y b) ancho de partícula.	102
Figura IV.1.3. Imagen de FESEM de la superficie de fractura de los compuestos tras haber sido fracturados en el ensayo de impacto tomadas sobre muestras de BioHDPE: a) imagen tomada a 100× aumentos y b) imagen tomada a 1000 × aumentos.	103
Figura IV.1.4. Imagen de FESEM de la superficie de fractura de los compuestos tras haber sido fracturados en el ensayo de impacto tomadas sobre muestras de BioHDPE/5PC: a) imagen tomada a 100× aumentos y b) imagen tomada a 1000 × aumentos.	104
Figura IV.1.5. Imagen de FESEM de la superficie de fractura de los compuestos tras haber sido fracturados en el ensayo de impacto tomadas sobre muestras de BioHDPE/5PC/PE-g-MA: a) imagen tomada a 100× aumentos y b) imagen tomada a 1000 × aumentos.	105
Figura IV.1.6. Imagen de FESEM de la superficie de fractura de los compuestos tras haber sido fracturados en el ensayo de impacto tomadas sobre muestras de BioHDPE/10PC/PE-g-MA: a) imagen tomada a 100× aumentos y b) imagen tomada a 1000 × aumentos.	106
Figura IV.1.7. Imagen de FESEM de la superficie de fractura de los compuestos tras haber sido fracturados en el ensayo de impacto tomadas sobre muestras de BioHDPE/20PC/PE-g-MA: a) imagen tomada a 100× aumentos y b) imagen tomada a 1000 × aumentos.	107
Figura IV.2.1. Termogramas obtenidos en el primer ciclo de calentamiento de DSC de los compuestos de BioHDPE/Piña.	112
Figura IV.2.2. Termogramas obtenidos en el primer ciclo de enfriamiento de DSC de los compuestos de BioHDPE/Piña.	114
Figura IV.2.3. Termogramas obtenidos en el segundo ciclo de calentamiento de DSC de los compuestos de BioHDPE/Piña.	116
Figura IV.2.4. Curvas de TGA de los compuestos de BioHDPE/Piña: a) pérdida de peso en función de la temperatura y b) primera derivada en función de la temperatura.	118
Figura IV.2.5. Curvas de DMTA de los compuestos de BioHDPE/Piña: a) módulo de almacenamiento (E') en función de la temperatura y b) factor de amortiguamiento ($\tan \delta$) en función de la temperatura.	122
Figura IV.3.1. Imágenes del ángulo de contacto los diferentes líquidos utilizados sobre la superficie de BioHDPE sin tratamiento con plasma atmosférico: a) agua destilada; b) glicerol; c) diiodometano; d) formamida.	128

Figura IV.3.2. Imágenes del ángulo de contacto con agua del BioHDPE: a) sin tratamiento; b) plasma atmosférico a 5 mm.	129
Figura IV.3.3. Imágenes del ángulo de contacto con agua del BioHDPE/5PC/PE-g-MA: a) sin tratamiento; b) plasma atmosférico a 5 mm.	129
Figura IV.3.4. Imágenes del ángulo de contacto con agua del BioHDPE/10PC/PE-g-MA: a) sin tratamiento; b) plasma atmosférico a 5 mm.	129
Figura IV.3.5. Imágenes del ángulo de contacto del BioHDPE/20PC/PE-g-MA: a) sin tratamiento; b) plasma atmosférico a 5 mm.	129
Figura IV.3.6. Ángulo de contacto para los diferentes líquidos utilizados en los compuestos de BioHDPE/Piña sin tratamiento con plasma atmosférico.	131
Figura IV.3.7. Ángulo de contacto para los diferentes líquidos utilizados en los compuestos de BioHDPE/Piña tratados con plasma atmosférico a una distancia de 5 mm.	132
Figura IV.3.8. Ángulo de contacto para los diferentes líquidos utilizados en los compuestos de BioHDPE/Piña tratados con plasma atmosférico a una distancia de 10 mm.	133
Figura IV.3.9. Evolución de la energía superficial (γ_s) y sus componentes polares (γ_{sp}) y dispersivas (γ_{sd}) para las superficies de los compuestos de BioHDPE/Piña sin tratamiento con plasma atmosférico.	134
Figura IV.3.10. Evolución de la energía superficial (γ_s) y sus componentes polares (γ_{sp}) y dispersivas (γ_{sd}) para las superficies de los compuestos de BioHDPE/Piña tratados con plasma atmosférico a una distancia de 5 mm.	135
Figura IV.3.11. Evolución de la energía superficial (γ_s) y sus componentes polares (γ_{sp}) y dispersivas (γ_{sd}) para las superficies de los compuestos de BioHDPE/Piña tratados con plasma a una distancia de 10 mm.	136
Figura IV.3.12. Comparativa de gráficos FTIR-ATR de los compuestos de BioHDPE sin tratamiento con plasma atmosférico.	137
Figura IV.3.13. Comparativa de gráficos FTIR-ATR de los compuestos de BioHDPE con tratamiento con plasma atmosférico a una distancia de 5 mm.	137
Figura IV.3.14. Comparativa de gráficos FTIR-ATR de los compuestos de BioHDPE con tratamiento con plasma atmosférico a una distancia de 10 mm.	138
Figura IV.3.15. Imagen FESEM de la morfología superficial del BioHDPE sin tratamiento con plasma atmosférico. Imagen tomada a 15000 aumentos.	140
Figura IV.3.16. Imagen FESEM de la morfología superficial de la muestra de BioHDPE/5PC/PE-g-MA sin tratamiento con plasma atmosférico. Imagen tomada a 15000 aumentos.	140

Figura IV.3.17. Imagen FESEM de la morfología superficial de la muestra de BioHDPE/10PC/PE-g-MA sin tratamiento con plasma atmosférico. Imagen tomada a 15000 aumentos.	141
Figura IV.3.18. Imagen FESEM de la morfología superficial de la muestra de BioHDPE/20PC/PE-g-MA sin tratamiento con plasma atmosférico. Imagen tomada a 15000 aumentos.	141
Figura IV.3.19. Imagen FESEM de la morfología superficial de la muestra de BioHDPE con tratamiento con plasma atmosférico a una distancia de 5 mm. Imagen tomada a 15000 aumentos.	142
Figura IV.3.20. Imagen FESEM de la morfología superficial de la muestra de BioHDPE/5PC/PE-g-MA con tratamiento con plasma atmosférico a una distancia de 5 mm. Imagen tomada a 15000 aumentos.	143
Figura IV.3.21. Imagen FESEM de la morfología superficial de la muestra de BioHDPE/10PC/PE-g-MA con tratamiento con plasma atmosférico a una distancia de 5 mm. Imagen tomada a 15000 aumentos.	143
Figura IV.3.22. Imagen FESEM de la morfología superficial de la muestra de BioHDPE/20PC/PE-g-MA con tratamiento con plasma atmosférico a una distancia de 5 mm. Imagen tomada a 15000 aumentos.	144
Figura IV.3.23. Imagen FESEM de la morfología superficial de la muestra de BioHDPE con tratamiento con plasma atmosférico a una distancia de 10 mm. Imagen tomada a 15000 aumentos.	144
Figura IV.3.24. Imagen FESEM de la morfología superficial de la muestra de BioHDPE/5PC/PE-g-MA con tratamiento con plasma atmosférico a una distancia de 10 mm. Imagen tomada a 15000 aumentos.	145
Figura IV.3.25. Imagen FEFSEM de la morfología superficial de la muestra de BioHDPE/10PC/PE-g-MA con tratamiento con plasma atmosférico a una distancia de 10 mm. Imagen tomada a 15000 aumentos.	145
Figura IV.3.26. Imagen ESEM de la morfología superficial de la muestra de BioHDPE/20PC/PE-g-MA con tratamiento con plasma atmosférico a una distancia de 10 mm. Imagen tomada a 15000 aumentos.	146
Figura IV.3.27. Micrografía obtenida en AFM 2D y 3D de la muestra de BioHDPE sin tratamiento con plasma atmosférico.	147
Figura IV.3.28. Micrografía obtenida en AFM 2D y 3D de la muestra de BioHDPE/5PC/PE-g-MA sin tratamiento con plasma atmosférico.	148

Figura IV.3.29. Micrografía obtenida en AFM 2D y 3D de la muestra de BioHDPE/10PC/PE-g-MA sin tratamiento con plasma atmosférico.	148
Figura IV.3.30. Micrografía obtenida en AFM 2D y 3D de la muestra de BioHDPE/20PC/PE-g-MA sin tratamiento con plasma atmosférico.	149
Figura IV.3.31. Micrografía obtenida en AFM 2D y 3D de la muestra de BioHDPE tratado con plasma atmosférico a una distancia de 5 mm.	149
Figura IV.3.32. Micrografía obtenida en AFM 2D y 3D de la muestra de BioHDPE/5PC/PE-g-MA tratado con plasma atmosférico a una distancia de 5 mm.....	149
Figura IV.3.33. Micrografía obtenida en AFM 2D y 3D de la muestra de BioHDPE/10PC/PE-g-MA tratado con plasma atmosférico a una distancia de 5 mm.	150
Figura IV.3.34. Micrografía obtenida en AFM 2D y 3D de la muestra de BioHDPE/20PC/PE-g-MA tratado con plasma atmosférico a una distancia de 5 mm.	150
Figura IV.3.35. Micrografía obtenida en AFM 2D y 3D de la muestra de BioHDPE con plasma atmosférico a una distancia de 10 mm.	151
Figura IV.3.36. Micrografía obtenida en AFM 2D y 3D de la muestra de BioHDPE/5PC/PE-g-MA tratado con plasma atmosférico a una distancia de 10 mm.....	151
Figura IV.3.37. Micrografía obtenida en AFM 2D y 3D de la muestra BioHDPE/10PC/PE-g-MA tratado con plasma atmosférico a una distancia de 10 mm.....	152
Figura IV.3.38. Micrografía obtenida en AFM 2D y 3D de la muestra de BioHDPE/20PC/PE-g-MA tratado con plasma atmosférico a una distancia de 10 mm.	152
Figura IV.3.39. Perfil de rugosidad de la muestra de BioHDPE para las diferentes condiciones consideradas.	153
Figura IV.3.40. Perfil de rugosidad de la muestra de BioHDPE/5PC/PE-g-MA para las diferentes condiciones consideradas.	154
Figura IV.3.41. Perfil de rugosidad de la muestra de BioHDPE/10PC/PE-g-MA para las diferentes condiciones consideradas.	154
Figura IV.3.42. Perfil de rugosidad de la muestra de BioHDPE/20PC/PE-g-MA para las diferentes condiciones consideradas.	155
Figura IV.4.1. Evolución de la fuerza máxima obtenida para los diferentes compuestos de BioHDPE sin tratamiento con plasma atmosférico.	159
Figura IV.4.2. Evolución de la fuerza máxima obtenida para los diferentes compuestos de BioHDPE tratados con plasma atmosférico a una distancia de 5 mm.	160
Figura IV.4.3. Evolución de la fuerza máxima obtenida para los diferentes compuestos de BioHDPE tratados con plasma atmosférico a una distancia de 10 mm.	161

Figura IV.4.4. Comparativa de los valores de fuerza máxima para los diferentes compuestos de BioHDPE tratados con plasma atmosférico a diferentes distancias.	162
Figura IV.4.5. Fotografía de la zona de adhesión tras el ensayo en las muestras de BioHDPE: a) sin tratamiento; b) con tratamiento con plasma a una distancia de 5 mm; c) con tratamiento con plasma a una distancia de 10 mm.	163
Figura IV.4.6. Detalle de la zona de adhesión tras el ensayo de la muestra de BioHDPE sin tratamiento con plasma atmosférico.	163
Figura IV.4.7. Detalle de la zona de adhesión tras el ensayo de la muestra de BioHDPE tratado con plasma atmosférico a una distancia de 5 mm.	164
Figura IV.4.8. Detalle de la zona de adhesión tras el ensayo de la muestra de BioHDPE tratado con plasma atmosférico a una distancia de 10 mm.	164
Figura IV.4.9. Fotografía de la zona de adhesión tras el ensayo en las muestras de BioHDPE/5PC/PE-g-MA: a) sin tratamiento; b) con tratamiento con plasma a una distancia de 5 mm; c) con tratamiento con plasma a una distancia de 10 mm.	165
Figura IV.4.10. Detalle de la zona de adhesión tras el ensayo de la muestra de BioHDPE/5PC/PE-g-MA sin tratamiento con plasma atmosférico.	165
Figura IV.4.11. Detalle de la zona de adhesión tras el ensayo de la muestra de BioHDPE/5PC/PE-g-MA tratado con plasma atmosférico a una distancia de 5 mm.	166
Figura IV.4.12. Detalle de la zona de adhesión tras el ensayo de la muestra de BioHDPE/5PC/PE-g-MA tratado con plasma atmosférico a una distancia de 10 mm.	166
Figura IV.4.13. Fotografía de la zona de adhesión tras el ensayo en las muestras de BioHDPE/10PC/PE-g-MA: a) sin tratamiento; b) con tratamiento con plasma a una distancia de 5 mm; c) con tratamiento con plasma a una distancia de 10 mm.	167
Figura IV.4.14. Detalle de la zona de adhesión tras el ensayo de la muestra de BioHDPE/10PC/PE-g-MA sin tratamiento con plasma atmosférico.	167
Figura IV.4.15. Detalle de la zona de adhesión tras el ensayo la muestra de BioHDPE/10PC/PE-g-MA tratado con plasma atmosférico a una distancia de 5 mm.	167
Figura IV.4.16. Detalle de la zona de adhesión tras el ensayo de la muestra de BioHDPE/10PC/PE-g-MA tratado con plasma atmosférico a una distancia de 10 mm.	168
Figura IV.4.17. Fotografía de la zona de adhesión tras el ensayo en las muestras de BioHDPE/20PC/PE-g-MA: a) sin tratamiento; b) con tratamiento con plasma a una distancia de 5 mm; c) con tratamiento con plasma a una distancia de 10 mm.	168
Figura IV.4.18. Detalle de la zona de adhesión tras el ensayo de la muestra de BioHDPE/20PC/PE-g-MA sin tratamiento con plasma atmosférico.	169

Figura IV.4.19. Detalle de la zona de adhesión tras el ensayo de tracción de la muestra de BioHDPE/20PC/PE-g-MA tratado con plasma atmosférico a una distancia de 5 mm.	169
Figura IV.4.20. Detalle de la zona de adhesión tras el ensayo de la muestra de BioHDPE/20PC/PE-g-MA tratado con plasma atmosférico a una distancia de 10 mm.	170
Figura IV.5.1. Ángulo de contacto de la muestra de BioHDPE tratada con plasma atmosférico para diferentes tiempos de envejecimiento.....	174
Figura IV.5.2. Ángulo de contacto del compuesto de BioHDPE/5PC/PE-g-MA tratada con plasma atmosférico a 5 mm de distancia para diferentes tiempos de envejecimiento.	176
Figura IV.5.3. Ángulo de contacto del compuesto de BioHDPE/10PC/PE-g-MA tratada con plasma atmosférico a 5 mm de distancia para diferentes tiempos de envejecimiento.	176
Figura IV.5.4. Ángulo de contacto del compuesto de BioHDPE/20PC/PE-g-MA tratada con plasma atmosférico a 5 mm de distancia para diferentes tiempos de envejecimiento.	177
Figura IV.5.5. Energía superficial y sus componentes polares y dispersivas de la muestra de BioHDPE tratada con plasma atmosférico a 5 mm de distancia para diferentes tiempos de envejecimiento.	179
Figura IV.5.6. Energía superficial y sus componentes polares y dispersivas del compuesto BioHDPE/5PC/PE-g-MA, tratada con plasma atmosférico a 5 mm de distancia para diferentes tiempos de envejecimiento.	180
Figura IV.5.7. Energía superficial y sus componentes polares y dispersivas del compuesto BioHDPE/10PC/PE-g-MA, tratada con plasma atmosférico a 5 mm de distancia para diferentes tiempos de envejecimiento.	181
Figura IV.5.8. Energía superficial y sus componentes polares y dispersivas del compuesto BioHDPE/20PC/PE-g-MA, tratada con plasma atmosférico a 5 mm de distancia para diferentes tiempos de envejecimiento.	182

Listado de tablas

Tabla I.5.1. Resumen comparativo de las propiedades del polietileno de alta y de baja densidad [82].....	52
Tabla I.5.2. Propiedades generales del polietileno de alta densidad [85].....	54
Tabla I.7.1. Propiedades generales del PE-g-MA.	60
Tabla I.8.1. Ventajas y desventajas del empleo de uniones adhesivas [116].....	65
Tabla III.1.1. Principales propiedades del BioHDPE empleado en la obtención de los materiales compuestos.....	81
Tabla III.2.1. Composición de los materiales compuestos obtenidos a partir del BioHDPE y el subproducto de piña. La proporción de material considerado se encuentra en porcentaje en peso (%p/p) y en partes por cada cien de resina (phr).....	82
Tabla IV.1.1. Propiedades mecánicas en el ensayo de tracción de los compuestos de BioHDPE/Piña. Los resultados se expresan en términos de módulo de elasticidad a tracción (E_t), resistencia (σ_m) y deformación en el punto de rotura (ϵ_b).....	96
Tabla IV.1.2. Propiedades mecánicas en el ensayo de dureza de los compuestos de BioHDPE/Piña.	99
Tabla IV.1.3. Propiedades mecánicas en el ensayo de impacto de los compuestos de BioHDPE/Piña.	100
Tabla IV.2.1. Principales propiedades térmicas obtenidas mediante DSC de los compuestos de BioHDPE/Piña en el primer ciclo de calentamiento. Los resultados se expresan términos de temperatura de fusión (T_m), entalpía de fusión (ΔH_m) y grado de cristalinidad (χ_c).....	113
Tabla IV.2.2. Principales propiedades térmicas obtenidas mediante DSC de los compuestos de BioHDPE/Piña en el primer ciclo de enfriamiento. Los resultados se expresan en términos de temperatura de cristalización en estado fundido (T_{mc}), entalpía de cristalización en estado fundido (ΔH_{mc}) y entalpía de cristalización en estado fundido normalizada en función de la cantidad de polímero (ΔH_{mc}^*).....	115
Tabla IV.2.3. Principales propiedades térmicas obtenidas mediante DSC de los compuestos de BioHDPE/Piña en el segundo ciclo de calentamiento. Los resultados se expresan en términos de temperatura de fusión (T_m), entalpía de fusión (ΔH_m) y grado de cristalinidad (χ_c).	117
Tabla IV.2.4. Principales propiedades térmicas obtenidas mediante TGA de los compuestos de BioHDPE/Piña. Los resultados se expresan en términos de temperatura de pérdida del 5% de masa ($T_{5\%}$), temperatura de tasa de degradación máxima (T_{deg}) y masa residual a 700 °C.....	120

Tabla IV.2.5. Principales propiedades térmicas obtenidas mediante DMTA de los compuestos de BioHDPE/Piña. Los resultados se expresan términos de módulo de almacenamiento (E') a diferentes temperaturas y temperatura de transición vítrea (T_g).	123
Tabla IV.3.1. Valores de Número de onda de las principales especies presentes en del BioHDPE obtenidos con FTIR-ATR.....	139
Tabla IV.3.2. Valores rugosidad en términos de media cuadrática (R_q) y altura total (R_t) para las diferentes combinaciones obtenidas para los materiales compuestos a partir de BioHDPE y subproducto de piña.	156