CICY

Posgrado en Materiales poliméricos

Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C.
Posgrado en Materiales Poliméricos

Efecto del intemperismo acelerado UV y el uso de estabilizadores HALS en la protección de un material compuesto a base de residuos de madera de pino y PEAD reciclado

Presenta:

Ing.Ind. Jhonny Martín Peraza Góngora

En opción al título de

MAESTRO EN CIENCIAS
MATERIALES POLIMÉRICOS

Mérida, Yucatán
Noviembre 2014

CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA DE YUCATAN, A.C.
CICY

Mérida, Yucatán, México; a 4 de noviembre de 2014

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos Experimentales, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se regirán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

Jhonny Martín Peraza Góngora

CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA DE YUCATAN A.C.
POSGRADO EN CIENCIAS EN MATERIALES POLIMÉRICOS

RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis titulado

EFECTO DEL INTEMPERISMO ACELERADO UV Y EL USO DE ESTABILIZADORES HALS EN LA PROTECCIÓN DE UN MATERIAL COMPUESTO A BASE DE RESIDUOS DE MADERA DE PINO Y PEAD RECICLADO

Perteneciente al Programa de Maestría en Ciencias (Materiales Poliméricos) del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. fue realizado en los laboratorios de la Unidad de Materiales bajo la dirección del Dr. Ricardo Herbé Cruz Estrada

Atentamente,

Dr. Manuel Martínez Estévez

Director de Docencia

Centro de Investigación Científica de Yucatán, AC.

Esta tesis se realizó en la Unidad de Materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., bajo la dirección del Dr. Ricardo Herbé Cruz Estrada y con el financiamiento del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).

DEDICATORIA

A mi familia...

Mi madre Aracely

Mi hermana Yanet del Mar

Mi hermana Blanca Flor

A toda la familia Góngora

Por su apoyo y amor incondicional.

A mis tíos

José Hugo Trejo

Mili Noemí Peraza

William Góngora

María de Lourdes Chacón

AGRADECIMIENTOS

- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la Beca No. 271098 otorgada para la realización de mis estudios de posgrado.
- Al Fondo Mixto CONACYT-Gobierno del Estado de Yucatán, a través del proyecto YUC-2008-C06-107327, "Desarrollo de una vivienda ecológica autosustentable", por el financiamiento otorgado para realizar el presente trabajo.
- Al Centro de Investigación en Corrosión de la Universidad Autónoma de Campeche, en especial al Dr. Javier Reyes, por las facilidades brindadas para el uso de sus instalaciones.
- Al Dr. Ricardo Herbé Cruz Estrada por su dirección y apoyo a lo largo de la realización del presente trabajo de investigación. Así mismo, por sus comentarios y observaciones que sin lugar a dudas enriquecieron enormemente el trabajo realizado.
- Al personal técnico de las Unidades de Materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán por el apoyo brindado en el desarrollo del presente trabajo. En especial al M.C. Carlos Cupul Manzano, Ricardo A. Gamboa Castellanos y, Q.I. Santiago Duarte Aranda.
- Al Dr. Arturo Alvarado Segura y al Mtro. Raúl Eduardo Tzab Campo por su motivación a tomar nuevos retos en la vida.
- A la Lic. Nely Liceny Gógora Couh, por su apoyo y comprensión.
- A mis amigos y compañeros del CICY por los momentos tan gratos que guardo en mi memoria, en especial a Fernando, Minerva, Leonardo, Juan Antaño, Obed, Abad, William, Soledad, Lizie, Genaro, Nancy, Ricardo.
- Y a todas las personas que de una forma u otra colaboraron en la realización de esta tesis.

PRESENTACIONES

- **Jhonny Martín Peraza-Góngora**, Ricardo Herbé Cruz-Estrada, Carlos Vidal Cupul-Manzano, Javier Guillén-Mallette, Miguel Ángel Rivero-Ayala, Javier Reyes-Trujeque. **"EFFECT OF UV STABILIZERS ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF A PINEWOOD RESIDUES/RECYCLED HDPE COMPOSITE"**, Sometido al Third US-Mexico Meeting and XXVII SPM National Meeting (MACROMEX 2014), Nuevo Vallarta, Mexico, December 3-6, **2014**.

- Congreso de estudiantes del Centro de Investigación Científica de Yucatán, Competencia de carteles organizada por el Posgrado de Materiales Poliméricos. Mérida, Yucatán, 22 y 23 de agosto, **2013**.

CONTENIDO

LISTA DE TABLAS iv

LISTA DE FIGURAS v

RESUMEN viii

ABSTRACT ix

Capítulo 1: Introducción 2

1.1 Justificación 5

1.2 Planteamiento del Problema 6

1.3 Hipótesis 6

1.4 Objetivos 7

1.4.1 Objetivo general: 7

1.4.2 Objetivos específicos: 7

CAPíTULO 2: FUNDAMENTOS TEÓRICOS 8

2.1 Materiales Compuestos 9

2.1.1 Clasificación 9

2.2 Materiales compuestos poliméricos con fibras naturales y polímeros sintéticos 11

2.3 Polietileno de alta densidad 13

2.4 Agentes acoplantes 14

2.5 Aplicaciones de los materiales compuestos poliméricos a base de desechos de madera 15

2.6 Degradación polimérica 16

2.6.1 Fotodegradación de polímeros 19

2.6.2 Mecanismos de fotodegradación 20
2.6.3 Foto degradación de poliolefinas 21
2.6.4 Foto-oxidación de polietileno 21
2.7 Estabilización térmica y fotoquímica 23
2.8 Equipos de envejecimiento acelerado 26
2.8.1 Cámara de luz fluorescente-condensación 27
2.9 Técnicas de Caracterización 27
2.9.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) 27
2.9.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) 29
2.10 Propiedades Mecánicas 30
2.10.1 Resistencia a la flexión 30
CAPÍTULO 3: MATERIALES Y MÉTODOS 33
3.1 Desechos de Madera de Pino (DM-P) 34
3.2 Polietileno de Alta Densidad Reciclado (PEAD-R) 34
3.3 Agente de Acoplamiento (AA) 35
3.4 Ayuda de Proceso (AP) 35
3.5 Estabilizadores para luz ultravioleta (UV) 36
3.6 Tratamiento de los Desechos de Madera de Pino. 36
3.6.1 Determinación del Contenido de Humedad 36
3.7.1 Desechos de Madera de Pino (DM-P) 37
3.7.2 PEAD, AA y AP 38
3.7.3 Preparación de Mezclas. 38
3.7.4 Secado de las mezclas 40
3.8 Procesamiento por Extrusión 41

3.9 Elaboración de probetas 43
3.9.1 Probetas para pruebas de Flexión 43
3.10 Exposición de probetas a envejecimiento acelerado 44
3.11 Cambio de color 45
3.12 Pruebas Mecánicas 46
3.13 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) 47
3.14 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) 48
3.15 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) 49
CAPíTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIONES 50
4.1 Cambio de color 51
4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) 57
4.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) 61
4.4 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) 69
4.5 Resistencia a flexión 77
4.6 Mecanismo de la fotodegradación de WPC 79
CONCLUSIONES 82
RECOMENDACIONES 84

LISTA DE TABLAS

2.1. Reacciones de degradación 21
3.1. Materiales compuestos estudiados 39
3.2. Caracterización de los materiales compuestos. 39
4.1.PEAD/MP amorfo y cristalino contenido en compuestos sin estabilizador y con estabilizador. 76
4.2 Efecto del tiempo de exposición de las probetas a flexión. 78

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Ensayo de flexión. Viga simplemente apoyada y carga transversal uniformemente distribuida. 32
Figura 3.1. Residuos de madera. 34
Figura 3.2. Polietileno de alta densidad reciclado 34
Figura 3.3. Polybond 3009 35
Figura 3.4. Molino de cuchillas rotatorias. (a) Vista general, (b) Cuchillas. 37
Figura 3.5. Tamidor Rotap 38
Figura 3.6. Molino Brabender. 38
Figura 3.7 Mezcladora de Cintas 40
Figura 3.8 Mezcla obtenida. 40
Figura 3.9 Estufa Vertical 41
Figura 3.10 Extrusor cónico de doble husillo marca Brabender 42
Figura 3.11 Pelletizador CW-Brabender modelo 12-72-00 42
Figura 3.12 Pellets de material compuesto. 42
Figura 3.15 Prensa automática Carver modelo 389. 44
Figura 3.16 probetas de flexión. 44
Figura 3.17 Cámara de intemperismo QUV 45
Figura 4.1 Cambios de color en el material sin estabilizador por efecto de su exposición al intemperismo acelerado (IA). 51
Figura 4.2 Cambios en la claridad superficial del material 0% por efecto de su exposición al intemperismo acelerado (IA) 52
Figura 4.3 Cambios de color en el material con 0.5% de estabilizador por efecto de su exposición al intemperismo acelerado (IA). 52
Figura 4.4 Cambios en la claridad superficial del material 0.5% por efecto de su exposición al intemperismo acelerado (IA) 53
Figura 4.5 Cambios de color en el material a 1 % de estabilizador por efecto de su exposición al intemperismo acelerado (IA). 53

Figura 4.6 Cambios en la claridad superficial del material 1% por efecto de su exposición al intemperismo acelerado (IA) 54
Figura 4.7 Cambios de color en el material a 1.5 % de estabilizador por efecto de su exposición al intemperismo acelerado (IA). 54
Figura 4.8 Cambios en la claridad superficial del material 1.5% por efecto de su exposición al intemperismo acelerado (IA) 55
Figura 4.9 Cambios de color en la superficie a diferentes tiempos de degradación 57
Figura 4.10 Micrografía SEM de superficies degradadas (irradiadas con luz UV) y no degradadas de los WPC 59
Figura 4.11 Micrografías SEM de superficies degradadas (irradiadas con luz UV) y no degradada de los WPC. 60
Figura 4.12 Termograma DSC de PEAD V y PEAD R 61
Figura 4.13 Termograma DSC correspondiente al material expuesto a 0, 384, 572 y 1000 h de intemperismo acelerado y PEAD V y PEAD R. 62
Figura 4.14 Termograma DSC del material expuesto a 0, 384, 576 y 1000 h de intemperismo acelerado. 63
Figura 4.15 Termograma DSC del material expuesto a 0, 384, 576 y 1000 h de intemperismo acelerado. 64
Figura 4.16 Termo-grama DSC del material expuesto a 0, 384, 576 y 1000 h de intemperismo acelerado. 64
Figura 4.17 Cambios en la cristalinidad sin estabilizador por efecto de su exposición al intemperismo acelerado 0, 384, 576 y 1000h 66
Figura 4.18 Cambios en la cristalinidad con estabilizador a 0.5% por efecto de su exposición al intemperismo acelerado 0, 384, 576 y 1000h 67
Figura 4.19 Cambios en la cristalinidad con estabilizador a 1% por efecto de su exposición al intemperismo acelerado 0, 384, 576 y 1000h 67
Figura 4.20 Cambios en la cristalinidad con estabilizador a 1.5% por efecto de su exposición al intemperismo acelerado 0, 384, 576 y 1000h 68
Figura 4.21 Espectro FTIR de polietileno virgen. 70

Figura 4.22 Espectro FTIR de la Muestra con 0% de estabilizadores sometida a 0, 384, 576, 1000 h de intemperismo acelerado. 70
Figura 4.23 Espectro FTIR de la Muestra con 0.5% de estabilizadores sometida a 0, 16, 24 y 32 h de intemperismo acelerado. 71
Figura 4.24 Espectro FTIR de la Muestra con 1% de estabilizadores sometida a 0, 384, 576, 1000 h de intemperismo acelerado. 71
Figura 4.25 Espectro FTIR de la Muestra con 1.5% de estabilizadores sometida a 0, 384, 576, 1000 h de intemperismo acelerado. 72
Figura 4.26 Espectro FTIR de las Muestra con 0%, 0.5%, 1% y 1.5% de estabilizadores sometida a 0, 384, 576, 1000 h de IA. 73
Figura 4.27 Efecto en los WPC con 0%, 0.5%, 1%, 1.5% de estabilizador sometida a IA. 74
Figura 4.28. Cambio de la cristalinidad en las muestras a diferentes tiempos de IA 76

RESUMEN

Los materiales compuestos a base de poliolefinas y rellenos lignocelulósicos (WPC) son una alternativa como materiales de construcción por sus buenas propiedades mecánicas y su bajo peso molecular; además pueden ser fabricados con materiales de reciclaje. Sin embargo, las condiciones ambientales a las que pueden estar expuestos son un aspecto importante, cuyo efecto debe ser estudiado para entender cómo afecta al material durante su uso en una aplicación dada. Este trabajo presenta la evaluación de los efectos de la exposición a la radiación UV, en un material compuesto a base de residuos de madera de pino y polietileno de alta densidad (PEAD) reciclado, y sobre si los ciclos de radiación UV que ocurren en el material inducen efectos negativos en sus propiedades mecánicas; en función del contenido de los agentes estabilizadores, de la radiación UV aplicada. Para este estudio se elaboraron materiales compuestos a base de residuos de madera de pino y PEAD reciclado, uno con 0.5, 1, 1.5% y otro sin agentes estabilizadores. Probetas de estos materiales fueron elaboradas y algunas de éstas fueron expuestas a periodos de radiación en una cámara de intemperismo acelerado. Al finalizar la radiación, se caracterizaron por Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), las propiedades mecánicas en flexión y Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). Los resultados mostraron que los ciclos de radiación UV, causaron en los WPC disminución en la resistencia a la flexión de manera significativa. Lo que permitió asumir que la variación en la propiedad mecánica es consecuencia de los ciclos de radiación UV; los materiales con estabilizadores mostraron una menor afectación por el proceso de degradación a envejecimiento acelerado en comparación con los que no tenían agentes estabilizadores.

ABSTRACT

Polyolefin/Lignocellulosic fillers-based composites (WPCs) are an alternative to be used as building materials because of their outstanding mechanical properties and low-weight; also they can be produced by using recycled materials. However, the environmental conditions to which they can be exposed are an important aspect; their effect should be studied to understand how they affect the materials when they are used for a specific application. This work presents the evaluation of the effect of exposing a pinewood residues/recycled HDPE composite to UV irradiation with the purpose to observe if the irradiation cycles induce negative effects on the mechanical properties as a function of the content of UV stabilizers and the applied irradiation. Polymer composites with recycled HDPE and pinewood residues (40% by weight) were prepared with and without UV stabilizers (UVS): One of them had different content (% w/w) of a 50/50 blend of a pair of UVS (*i.e.*, 0.5, 1 and 1.5). Specimens were prepared, and some of them were exposed to irradiation periods in an Ultraviolet type accelerated tester. Afterwards, flexural mechanical properties were evaluated; and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM) analyses were used to better understand the effect of the stabilizers. The results showed that the UV irradiation cycles caused a significant diminishment on the WPC flexural strength. This allow us to assume that the variation of this mechanical property resulted from exposure to the UV irradiation cycles, being that the materials with stabilizers were affected to a lesser extent than those that did not have stabilizers.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Capítulo 1: Introducción

Uno de los problemas más graves que enfrentan muchos países desarrollados o en vías de desarrollo es el crecimiento urbano desordenado y desmedido que da origen a megaciudades como la ciudad de México. Estas ciudades experimentan complejas dificultades que involucran aspectos urbanísticos, sociales, económicos, culturales, legales, ambientales y de servicios públicos, a un grado tal que son consideradas verdaderas bombas de tiempo ecológicas.

De acuerdo con cifras de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), en el 2010 los mexicanos produjeron alrededor de 40 millones de toneladas de basura, lo que equivale a cerca de 350 veces el peso del concreto empleado en la construcción del Estadio Azteca [1]. México genera al año 10,000,000 toneladas de basura sólida. En promedio asciende a 1 kg por habitante del país, este asunto es alarmante y cada vez más aumenta el esta cifra. En los últimos diez años, la generación de Residuos Sólidos Urbanos se incrementó en 26% [1].

La basura en México se clasifica en tres tipos de residuos sólidos urbanos, residuos de manejo especial y residuos peligrosos. De acuerdo con la ley ambiental, un residuo es el material o producto de desecho que puede estar en estado sólido, semisólido, líquido o gaseoso (Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos). Sin embargo, hay residuos que requieren un tratamiento especial, por ejemplo, los residuos de manejo especial y los residuos peligrosos. Este trabajo se enfocará en los residuos sólidos urbanos, los cuales provienen de casas-habitación y de cualquier otra actividad que se desarrolla dentro de establecimientos o en las calles.

Dentro de toda esta gama de residuos producidos por el ser humano destacan envases y empaques de poliolefinas, que continuamente van en incremento.

La mayoría de los envases son materiales inertes que no pueden ser eliminados ni reciclados de forma natural, como sucede con los residuos orgánicos. Esto ha motivado la búsqueda constante de nuevos procedimientos para un reciclado óptimo. Sin embargo, los resultados hasta ahora logrados implican costosas inversiones tecnológicas que en su proceso requieren del consumo de nuevos materiales y recursos naturales o generan otro tipo de daños al medio ambiente. El almacenamiento en los rellenos sanitarios ha dejado de ser la opción más viable o aceptable, las razones son varias, pero entre ellas hay que considerar que las cantidades de residuos son progresivamente más numerosas y los espacios para enterrarlos son cada vez menores.

Según datos de la SEMARNAT en la zona sur del país se tienen residuos con mayores contenidos de jardinería, mientras que en las zonas urbanas más importantes, este mismo producto aparece en menor proporción. En la ciudad de Mérida, Yucatán, se generan residuos lignocelulósicos en gran cantidad. Entre estos residuos destacan, madera generada por la poda de árboles, madera procedente de carpinterías y fabricantes de muebles, principalmente de pino que consiste comúnmente en virutas, astillas y aserrín [2]. Lo anterior supone que es primordial encontrar un uso adecuado para este tipo de residuos en la creación de nuevos materiales con aplicaciones prácticas, lo cual contribuiría también a solucionar el problema de su acumulación. En los últimos años se ha incrementado la tendencia del uso de materiales plásticos cargados con rellenos lignocelulósicos debido a los beneficios que este tipo de relleno aporta al material en cuando a rigidez, resistencia mecánica y bajo peso, entre otros.

Los materiales o productos constituidos principalmente por materiales celulósicos y materiales termoplásticos se denominan en inglés como *Wood Plastic Composites* (WPC). Estos suelen ser procesados mediante técnicas de transformación de polímeros.

Los materiales celulósicos utilizados en los WPC pueden ser de diferentes tipos y provenir de numerosas fuentes, desde fibras celulósicas refinadas, hasta residuos post industriales del sector maderero, pasando por materias y residuos agroforestales como el lino, yute, sisal, paja y cáscara de arroz, etc. Los productos basados en WPC suelen ser catalogados de forma conjunta con los denominados plásticos con acabados de madera, al tratarse de productos que se pueden utilizar en aplicaciones similares, donde se busca sustituir productos de madera natural. Sin embargo hay una diferencia clave, los WPC son materiales compuestos en los que se utilizan materiales plásticos y compuestos lignocelulósicos, mientras que los plásticos con acabados de madera se fabrican sólo a partir de plásticos reciclados de post-consumo industrial [4-6].

El uso de los WPC a nivel mundial no es nuevo, pues el mercado de estos materiales se inició en los EEUU hace casi dos décadas, donde se desarrolló y creció ampliamente hasta la actualidad. En Europa la comercialización de WPC comenzó aproximadamente 10 años después que en Estados Unidos. Sin embargo en los últimos años se ha registrado crecimientos del orden de un 25% anual. A nivel nacional, ya se introdujeron al mercado, aunque su desarrollo aun no alcanza el mismo nivel que en Norteamérica y Europa.

Existen estudios que reportan el uso de polietileno de alta densidad (PEAD) como matriz polimérica para obtener materiales compuestos con contenidos desde 5% hasta 70% en peso de desechos lignocelulósicos. Una ventaja del uso de rellenos celulósicos es su bajo costo en comparación con otros tipos de rellenos. Lo más destacado de estos materiales, es que pueden ser

elaborados con materiales de reciclo tanto de madera como de plástico, lo cual permite disminuir el uso de materia prima virgen en la elaboración de nuevos productos, principalmente materiales para la construcción. La madera plástica (término común empleado en el argot para este tipo de materiales) es amigable con el medio ambiente y contribuye a disminuir la tala de bosques. Este material tiene la apariencia de la madera con las ventajas del plástico convirtiéndolo en un sustituto ideal para ser utilizado en vivienda, parques, zonas urbanas o al aire libre. Debido a que estos materiales se emplean en aplicaciones para exteriores, están expuestos a diversos factores que pueden alterar su desempeño, como lo es la luz ultravioleta (UV), la humedad y la temperatura.

Aunque gran parte de la radiación solar es absorbida por la atmósfera, la comprendida entre longitudes de onda de 280 y 400 nm llega a la superficie terrestre como rayos UV. Puesto que la energía de esta radiación va de 72 a 100 kcal, es suficiente para producir la rotura de los enlaces covalentes en la matriz polimérica de un WPC y ocasionar amarillamiento y fragilidad de los termoplásticos [5]. En polímeros semicristalinos, la ruptura de cadenas se produce en la zona amorfa, lo que conduce a una reestructuración del material, con aumento de la fase cristalina y de grietas superficiales. La combinación de rupturas de cadena y acumulación de esfuerzos favorece la propagación de grietas que conducen a la fragilidad del material compuesto.

1.1 Justificación

Los materiales compuestos de madera y plástico WPC, han atraído el interés de investigadores, tecnólogos e industriales debido a la necesidad de crear materiales ecoamigables, de larga duración y funcionales, a partir de polímeros reciclados, que pudieran ser usados como matriz en materiales compuestos,

siendo estos una alternativa para reducir el uso de materias vírgenes no renovables.

En aplicaciones exteriores, los WPC se encuentran expuestos a diversos factores; uno de los más importantes es la radiación UV, que afecta su estructura química, cambios del tono de coloración, calidad de la superficie, y reduce propiedades mecánicas y acorta su vida útil.

1.2 Planteamiento del Problema

Una de las aplicaciones de los WPC es como elemento estructural. Se utilizan como alternativas competitivas para fabricar barandas, molduras y adornos, marcos de ventana y puertas, y en pequeñas estructuras como bancos de parques. Al proponer este uso, uno de los principales retos que deben ser atendidos es la degradación al estar expuestos al medio ambiente.

Uno de los problemas a los que se enfrentan estos materiales cuando se emplean en exteriores es la radiación UV por periodos de exposición prolongados, presentando el material grietas en la superficie, cambio de color, fragilidad, disminución del rendimiento mecánico, esto a razón que la matriz polimérica es susceptible a ser degradada por la radiación UV. Se espera que el uso de estabilizadores proteja de los efectos negativos de la radiación UV en las propiedades mecánicas de un WPC al hacer uso de un estabilizador [7].

1.3 Hipótesis

Se propone, que el uso de estabilizadores UV en los materiales compuestos de desechos de madera de Pino y PEAD retarden el daño causado por el envejecimiento acelerado al que son expuestos los WPC.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general:

Evaluar el efecto del contenido de estabilizadores UV en las propiedades mecánicas de un material compuesto a base de residuos de madera de pino y PEAD reciclado.

1.4.2 Objetivos específicos:

1. Procesado de las formulaciones. La 1° formulación sin estabilizador, la 2°,3° y 4° con cantidades progresivas de estabilizadores, mediante el proceso de extrusión.
2. Someter los materiales compuestos a envejecimiento acelerado en un ambiente de radiación UV controlada.
3. Determinar las propiedades mecánicas en flexión.
4. Analizar la superficie de los materiales de estudio mediante microscopia para evaluar los efectos de los procesos de degradación a los que fueron sometidos.
5. Evaluar la degradación del material en función de la formación, desaparición de grupos funcionales, y la cristalinidad.
6. Explicar el posible mecanismo responsable del efecto negativo de la radiación UV, en el desempeño mecánico del material compuesto obtenido.

CAPíTULO 2:

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Materiales Compuestos

Un material compuesto consiste en la combinación de dos o más constituyentes. Los constituyentes son combinados a nivel microscópico y no son solubles el uno con el otro. Cuando el material se usa para aplicaciones estructurales, uno de los constituyentes es llamado refuerzo (o fase dispersa) y el otro matriz (o fase continua), en la cual esta embebida la fase dispersa. El refuerzo puede tener la forma de fibras, partículas u hojuelas [8].

Las ventajas de los materiales compuestos sobre los convencionales están a la vista en todas las ramas de la industria. Por ejemplo en la industria satelital se necesita materiales con altos coeficientes de expansión térmica, para soportar cambios de temperatura que van desde -160 °C hasta los 93 °C. Materiales compuestos grafito/epoxi son los más adecuados para este tipo de uso. En el mercado aeronáutico se busca continuamente reducir el peso de los aeroplanos sin disminuir la resistencia mecánica de los materiales empleados para su fabricación. De tal manera, se han remplazado metales convencionales con materiales compuestos más livianos con las mismas e incluso superiores propiedades mecánicas las de los metales, lo que representa un menor consumo de combustible. Otras ventajas que se aprecian en el uso de estos materiales son el incremento a la resistencia a la fractura, resistencia a la flexión, resistencia a la tensión, resistencia a la fatiga y resistencia al impacto, entre otras.

2.1.1 Clasificación

Los materiales compuestos se clasifican según la geometría del refuerzo (partícula, fibra u hojuelas) y por el tipo de matriz, pudiendo ser un polímero, un metal o un cerámico [6].

Los materiales compuestos a base de partículas consisten en partículas inmersas en matrices como aleaciones o cerámicas. Usualmente son isotrópicos cuando las partículas son añadidas aleatoriamente. Los materiales compuestos con partículas tienen importantes ventajas tales como el incremento a la resistencia de esfuerzos, incrementos de las temperaturas de operación y resistencia a la oxidación.

Los materiales compuestos a base de hojuelas, consiste en refuerzos en forma de hojuelas embebidas en las matrices. Los ejemplos más comunes de este tipo de refuerzos son el vidrio, la mica, el aluminio y la plata. Estos materiales compuestos proveen ventajas tales como altos módulos, alta resistencia al esfuerzo y bajos costos. Sin embargo, las hojuelas no pueden ser orientadas fácilmente y solo un número limitado de estos materiales están disponibles para usar.

Los materiales compuestos fibro-reforzados, consisten en refuerzos con fibras largas (continuas) o fibras cortas (discontinuas). Estos materiales generalmente son anisotrópicos, es decir poseen diferentes propiedades en diferentes direcciones. Las fibras largas generalmente son usadas en forma unidireccional o para producir tejidos inmersos en una matriz. Las fibras cortas se caracterizan por ser más fáciles de procesar a, diferencia de las fibras largas.

Para los fines de investigación del presente trabajo, son de particular interés los materiales compuestos de matriz polimérica, del tipo termoplástico. Los polímeros termoplásticos son aquellos que se reblandecen y pueden fluir cuando son calentados. Estos materiales se endurecen al enfriarse y retiene la forma impuesta a temperaturas elevadas. Este ciclo de calentamiento y enfriamiento puede repetirse varias veces si el polímero es formulado apropiadamente con

estabilizadores térmicos. Algunos ejemplos de termoplásticos son polietileno, policloruro de vinilo y polietilentereftalato. Los termoplásticos se dividen en amorfos y semicristalinos. Los amorfos se caracterizan por tener moléculas ramificadas en completo desorden; este arreglo molecular permite el paso de la luz, razón por la cual los plásticos amorfos son generalmente transparentes o translúcidos. Los semicristalinos poseen un orden molecular relativamente bueno. El ordenamiento de los tramos de macromoléculas paralelas equivale al ordenamiento de átomos o moléculas en forma de cristales, los cuales se oponen al paso de la luz provocando una apariencia opaca [8-10].

Los termoplásticos son macromoléculas lineales o ramificadas que interactúan unas con las otras mediante fuerzas intermoleculares, cuya resistencia deriva de las propiedades inherentes de las unidades monoméricas y a su alto peso molecular. Esto asegura que en los termoplásticos amorfos haya una alta concentración de enredos intermoleculares y de desorden molecular, lo que les confiere propiedades parecidas a los hules [9, 11].

2.2 Materiales compuestos poliméricos con fibras naturales y polímeros sintéticos

En los últimos años se ha incrementado la tendencia del uso de materiales poliméricos cargados con rellenos lignocelulósicos debido a los beneficios que este tipo de rellenos aporta al material en cuando a rigidez, resistencia mecánica y bajo peso. Además, poseen mayor resistencia a la humedad y al deterioro ambiental, son resistentes a las plagas e insectos, presentan mejor estabilidad dimensional e imitan al aspecto de la madera. Otra ventaja del uso de rellenos vegetales es el bajo costo debido a que se pueden utilizar materiales de desechos,

son materiales renovables y son menos abrasivos con los equipos de procesamiento en comparación con otro tipo de rellenos [12, 13].

De esta búsqueda y experimentación con diferentes tipos de rellenos surge la llamada madera plástica. El término madera plástica por lo general es usado para materiales compuesto que contiene madera (en cualquier forma) y una matriz polimérica.

En las dos últimas décadas, numerosos avances se han reportado referidos al procesamiento de este tipo de materiales. Varios aspectos deben de ser considerados en el procesamiento de materiales con residuos de madera. La humedad y la granulometría deben ser controladas a fin de evitar la presencia de manchas o malformaciones en los materiales e inclusive obstrucciones en el proceso, de modo que el principal requisito es el control de humedad del material celulósico para evitar problemas en el procesamiento. La temperatura de degradación de la madera (entre 220 y 240 °C) constituye un factor limitante en el proceso excepto cuando los tiempos de residencia son mínimos. Una exposición de la madera por encima de estas temperaturas, produce decoloración, malos olores, gases volátiles y fragilidad en los materiales compuestos.

Además de las propiedades intrínsecas de los componentes del sistema, el desempeño de los WPC depende también de los procesos de manufactura. Los procedimientos tradicionalmente utilizados en la obtención de estos materiales son los mezclados de tipo K (*K-mixer; masterbatch*) y los extrusores de doble husillo en alimentación continua. Actualmente, existe una gran variedad de procesos alternos para producir este tipo de materiales. Diversos fabricantes se han dado a la tarea de perfeccionar y mejorar la eficiencia de los procesos de producción.

Existen procesos en los que son utilizados equipos en el que la fibra de madera es secada hasta niveles inferiores al 1% de humedad. Una mezcla polímero-madera y aditivos es preparada en mezcladores intensivos antes de ser alimentada en el extrusor, para finalmente obtener perfiles o *pellets* del material compuesto.

2.3 Polietileno de alta densidad

Actualmente, los materiales plásticos son muy utilizados en todos los mercados y sus aplicaciones van desde la construcción de tubos, envases, objetos para el hogar, juguetes, herramientas, accesorio para vehículos etc., siendo el polietileno uno de los más comunes gracias a su excelente dureza, flexibilidad, capacidad de reciclaje, bajo costo, facilidad de procesamiento, resistencia química y su comportamiento como aislante eléctrico [14].

El polietileno de alta densidad (PEAD), con densidad mayor que 0.941 g/cm^3 pero menor a 0.965 g/cm^3, es un termoplástico formado por átomos de carbón e hidrógeno unidos para formar largas cadenas de alto peso molecular. Este peso molecular, la distribución de las cadenas, el tamaño de las mismas, la cantidad y el tipo de ramificaciones, determinan en gran parte muchas de las propiedades mecánicas y químicas del PEAD [14].

El PEAD es clasificado como un polímero semi-cristalino, compuesto por regiones cristalinas y regiones amorfas. Las regiones cristalinas son aquellas que están altamente ordenadas en capas paralelas y paquetes de cadenas moleculares densos. Esto ocurre cuando las ramificaciones laterales de la cadena principal son pequeñas en número. Cuando las ramificaciones de las cadenas moleculares están enredadas, interfieren o inhiben la formación de capas

ordenadas lo que ocasiona un estado amorfo del material. Asociados a este concepto es el punto de fundido (*melting point* en inglés) o temperatura de fusión, lo cual se define como la temperatura a que en un material semi-cristalino, funden sus cristales[11].

En el procesamiento, las altas temperaturas y la energía asociada al moldeo del material causa orientaciones aleatorias que propicia la formación de regiones amorfas y cristalinas.

2.4 Agentes acoplantes

El efecto de la incorporación de fibras lignocelulósicas en matrices poliméricas ha sido objeto de extensos estudios[15, 16]. Estos estudios abarcan el uso de compatibilizantes para mejorar la interacción entre el polímero (no polar) y el refuerzo celulósico (polar) en la región interfacial.

Es bien sabido que uno de los problemas que hay que considerar al momento de preparar un material compuesto, es la interacción matriz-refuerzo que pueda existir en la región interfacial ya que esto tiene una gran influencia en las propiedades mecánicas finales del material. De manera que se puede decir que mientras se tenga unión entre la partícula y matriz, mayor serán las propiedades mecánicas. Existen también factores a considerar en los refuerzos lignocelulosicos, como la madera que es hidrofílica, el tamaño de partícula, el método de obtención, etc. [17, 18].

El uso de agentes compatibilizantes debe seguir algunos criterios básicos para promover una mejor adhesión interfacial entre el refuerzo celulósico y la matriz polimérica. Inicialmente el compatibilizante o agente acoplante en contacto con la superficie del refuerzo debe interactuar fuertemente con las fibras a través

de enlaces covalentes o interacciones secundarias tipo ácido-base o bien puentes de hidrógeno. Esto implica que una gran cantidad de grupos funcionales deban estar presentes en el compatibilizante para que facilite la reacción de los hidroxilos de la celulosa. Un comportamiento análogo se obtiene con el polietileno. Otro aspecto a considerar es el comportamiento de los enlaces OH con el polímero y anclajes en la madera del agente acoplante, los anclajes deben de ser lo suficientemente largos y de alto peso molecular para que permita la formación de enmarañamientos moleculares y que esto a su vez provoque un agarre mecánico en la interfase fibra-matriz polimérica [14, 19].

2.5 Aplicaciones de los materiales compuestos poliméricos a base de desechos de madera

La madera plástica se desarrolló en primer lugar en EEUU, con un notable éxito. Hasta allí se desplazó un grupo de empresas españolas e italianas, con la intención de trasladar la propuesta al territorio europeo [12]. A partir de este desarrollo la madera plástica comenzó a ser utilizada en la creación de perfiles para ventanas y puertas. Hoy en día el mercado de la construcción es el mercado más grande y que más rápido crece en la industria de los WPC.

La industria de los WPC no se limita solamente a lugares donde las condiciones ambientales son favorables, también se tiene importantes aplicaciones en la industria marítima en donde los materiales son expuestos a la humedad y a los constantes rayos del sol. La construcción de muelles, construcciones marítimas, superficies cercanas a piscinas son las más destacadas.

Aunque la industria de los WPC representa todavía una fracción pequeña de la cantidad total de la industria del plástico ha ido creciendo rápidamente, siendo una alternativa para remplazar materiales convencionales.

Actualmente, los fabricantes de los productos de WPC son una combinación de productores grandes y pequeños. Los cuales según un estudio de mercado, realizado en 2005 produjeron 600,000 toneladas de WPC.

Hoy por hoy, existen muchas otras aplicaciones para este tipo de materiales, tales como paneles y accesorios para la industria automotriz, fabricación de muelles, perfiles para ventanas y puertas, marcos, cercas, bancos, etc. [20, 21].

2.6 Degradación polimérica

Los polímeros sintéticos, por su naturaleza, experimentan con relativa facilidad procesos de degradación como consecuencia de la acción de diversos tipos de agentes medioambientales, entre los más importantes cabe destacar: calor, luz, oxigeno, humedad, radiación y microrganismos. La degradación de los polímeros es conocida por sus notorias manifestaciones en polímeros naturales, donde ya se observaba el deterioro de estos (celulosa, caucho, lana, etc.) y muchos nuevos problemas han ido surgiendo con la aparición de los modernos polímeros sintéticos.

Los tipos de procesos de degradación varían dependiendo de las condiciones del entorno donde se utiliza el material, de su historia de fabricación y procesado, así como de la estructura del polímero. Todo ello juega un papel integral en el control de los pasos que determinan la velocidad global del proceso. Los polímeros están constituidos por macromoléculas, y es precisamente la

característica de su alto peso molecular lo que les confiere determinadas propiedades bien diferenciadas de los productos de bajo peso molecular. Así, cualquier cambio en el tamaño molecular conlleva a alterar las propiedades de forma significativa. Por ello, trazas de impurezas o irregularidades estructurales son frecuentemente las responsables de que los procesos de degradación sean más veloces de lo esperado. En la actualidad, la mayor parte de la comunidad científica considera que los hidroperóxidos, constituyen una de las especies más importantes en la iniciación de los procesos de degradación y de las reacciones de oxidación que se produce y variados polímeros comerciales.

La protección de los materiales poliméricos frente al proceso de degradación oxidativa durante la fabricación, procesado y almacenamiento constituye un requisito previo a su utilización. También, dependiendo del entorno y condiciones del uso del material se requiere el correspondiente estabilizador (HALS por sus siglas en inglés: *Hindered Amine Light Stabilizers*). La importancia económica de la estabilización de polímeros se ha visto reflejada en la investigación y el desarrollo de nuevos productos que han permitido aumentar la producción y la calidad de los materiales actuales [22, 23]. En general se emplean aditivos estabilizantes para inhibir los procesos de degradación. Hay que señalar que hay varios tipos de degradación y que se producen en los usos diarios de muchos materiales poliméricos, por ello existen muchos tipos de productos en el mercado destinados a aumentar la resistencia de los materiales frente a los agentes de degradación. Entre los diferentes tipos de degradación se pueden enumerar [24]:

- Degradación térmica. Ocurre durante el proceso o uso de elevadas temperaturas, en general, en presencia de oxigeno por lo que se producen reacciones de oxidación que aceleran la degradación.

- Degradación fotoquímica. La exposición a la luz solar (o a otras radiaciones de alta energía) hace que, bien el polímero o las impurezas que éste tenga absorban la radiación y se produzcan las reacciones que dan lugar a la pérdida de propiedades (en el caso de las radiaciones de alta energía el polímero se fragmenta de forma directa).

- Degradación hidrolítica. Ocurre en polímeros que contengan grupos funcionales que sean sensibles a los efectos del agua. Por ejemplo, las reacciones de hidrólisis de ésteres que conducen a ácidos y glicoles como productos principales.

- Biodegradación. Es específica de algunos polímeros y, en general, se produce cuando los materiales contienen grupos funcionales susceptibles de ser atacados por microrganismos (hongos, bacterias).

- Degradación mecánica. Ocurre al aplicar una fuerza al material o al producirse la rotura física. Se puede también producir la escisión de la cadena del polímero.

- Degradación química. Se produce por la acción corrosiva de productos químicos o gases, por ejemplo, el ozono puede atacar los enlaces básicos de los polímeros causando oxidación y escisiones de cadena

- Degradación ultrasónica .Se produce por la aplicación de ondas sónicas de ciertas frecuencias que pueden producir vibraciones en la cadena de polímeros dando lugar a fragmentación.

2.6.1 Fotodegradación de polímeros

La degradación de los polímeros por inducción de luz, o fotodegradación, presentan cambios físicos y químicos causados por lafracción correspondiente a la luz ultravioleta (UV). La importancia de la foto degradación deriva del hecho de que la mayoría de los polímeros comerciales experimentan reacciones químicas al ser irradiadas con luz UV, debido a que poseen grupos cromóforos capaces de absorber en estas longitudes de onda. Por lo tanto, las foto-reacciones son usualmente inducidas cuando los polímeros orgánicos están expuestos al medio ambiente y causa el deterioro de sus propiedades. Esta exposición involucra simultáneamente la acción de la luz UV, humedad, oxígeno y otros componentes dañinos presentes en la atmósfera a causa de las emisiones contaminantes (SO_2, O_3, smog) [25].

La iniciación de los procesos fotoquímicos ocurre con la formación y reacción de moléculas excitadas electrónicamente, radicales libres, o radicales iónicos. En presencia del oxígeno, los plásticos podrían simultáneamente presentar reacciones de oxidación auspiciada por fotones (fotoxidación).

La fotoxidación de la mayoría de los polímeros procede también por un mecanismo de radicales libres cómo el propuesto por Bolland [26], el cual involucra las diferentes etapas de los procesos de reacciones en cadena. Existen diferencias importantes entre la degradación térmica y la fotodegradación, como la velocidad de iniciación de degradación (las tasas son mayores en la fotodegradación), mientras que en los siguientes pasos de: propagación, ramificación y terminación la degradación son similares.

La degradación fotoxidativa puede ser iniciada por los siguientes factores[24]:

a) Iniciación por residuos metálicos. Los catalizadores metálicos son muy utilizados en los proceso de polimerización y es común encontrar residuos metálicos en el polímero resultante, por el proceso mismo o bien por contaminante en el reactor.

Iniciación por irregularidades estructurales. Los defectos en las moléculas del polímero, que resultan de reacciones laterales en los procesos de polimerización pueden dar lugar a que un polímero normalmente estable sea fotolábil (sensible a la luz). En los grupos químicos cromogénicos que resulta de la oxidación térmica se incluyen a los peróxidos, hidroperóxidos aldehídos, cetonas y ácidos. Estos grupos son sensibles a la luz solar, la cual por debajo de los 360 nm puede romper enlaces hidroperóxidos [25].

2.6.2 Mecanismos de fotodegradación

Todos los materiales poliméricos, sintéticos o naturales, experimentan reacciones de degradación termo-oxidativa que pueden combinarse con la acción de la luz solar (foto-oxidación) afectan la vida útil del material. Las reacciones de degradación son clasificadas ya sea como reacciones de un sólo paso o como reacciones en cadena. Estos ejemplos se presentan en la *Tabla 1*.

En las reacciones de un solo paso, la tasa de reacción es directamente proporcional a la concentración de los reactantes. En tanto que las reacciones en cadena se caracterizan por generar productos los cuales son capaces de reaccionar con nuevas moléculas, incrementando así la velocidad de reacción de una manera exponencial [25].

Tabla 2.1. Reacciones de degradación

Tipos de reacción	Ejemplos	Modo de iniciación
Reacción de un solo paso	➢ Reacciones en polímeros cetónicos.	➢ Fotoquímica
	➢ Solvosis de enlaces éster.	➢ Química
	➢ Ataque enzimático de péptidos y enlaces de glucósidos.	➢ Biológica
Reacciones en cadena	➢ Autoxidación	➢ Mecanica, fotoquímica y térmica.
	➢ Depolimerización de poliolefinas	➢ Fotoquímica, térmica y mecánica.
	➢ Eliminación de HCl de PVC	➢ Térmica

2.6.3 Foto degradación de poliolefinas

La foto-oxidación de las poliolefinas es causada principalmente por la presencia de residuos catalíticos, grupos hidroperóxidos, grupos carbonilo y dobles ligaduras, que se incorporan o forman durante la manufactura, procesado o almacenamiento del polímero. Todas estas especies absorben UV por arriba de 290 nm y pueden participar en numerosas reacciones fotoquímicas. La alta capacidad de algunos hidroperóxidos y de los peróxidos de actuar como iniciadores es atribuida esencialmente a la facilidad con que se descomponen en radicales libres [26].

2.6.4 Foto-oxidación de polietileno

Teóricamente el polietileno (PE) puro no debería absorber la radiación UV que llega a la tierra que tiene una longitud de onda de 290 nm, ya que está constituido de enlaces C-C y C-H. Sin embargo, la presencia de cromóforos, los

cuales se introducen durante la polimerización, el procesado y la exposición al medio ambiente, puede inducir la degradación foto-oxidativa del polimero. Los grupos cromóforos más comunes son: grupos insaturados, hidroperóxidos, grupos carbonilo y otros [27].

La descomposición inducida por la luz UV, de los grupos carbonilo, por la reacciones de Norrish I y II es considerado como el paso principal de iniciación foto-degradativa.

Los cambios observados durante el proceso de foto-oxidación del PE resulta principalmente en la formación de cetonas, ácido carboxílico y en una menor cantidad ésteres. Por lo tanto, si los aldehídos son formados en todo el proceso de rompimiento de cadena de radicales alcoxil secundarios, ellos deben oxidarse muy rápido en ácidos carboxílicos [26].

En la degradación térmica generalmente son mucho más importantes las reacciones de ramificación y entrecruzamiento que de rompimiento de cadena. Se ha asumido de manera general que el entrecruzamiento ocurre a través de combinación de radicales libres involucrando radicales alquil y peroxi. El aumento de la concentración de los grupos vinilo se ha asociado con incremento de entrecruzamiento o de peso molecular[28].

Esto sugiere que en el PE, los grupos vinilo contribuyen al entrecruzamiento por combinación de radicales alílicos. Sin embargo, las insaturaciones pueden afectar las estructuras en las cadenas del polímero durante la degradación termo-oxidativa. Recientemente se ha visto que el grado de insaturación es más importante que las impurezas metálicas (residuos catalíticos), afectando la velocidad de oxidación de las muestras de PEAD estudiadas [29].

Por otro lado durante la exposición natural y acelerada a la radiación UV, en el PE se observan grupos carbonilo, hidroperóxido, hidroxi y vinilo como producto de la foto-oxidación. La estequiométria del grupo vinilo e hidroperóxido cambia radicalmente bajo dos modelos de oxidación. Las cetonas y los alcoholes incrementan en el mismo sentido para los dos modelos de exposición.

Las especies alcohol, éster y cetona son producidas con cierta relación semejante en ambos medios. Los resultados muestran que la reacción que guía a formación de estos productos depende de las condiciones experimentales y de la temperatura.

2.7 Estabilización térmica y fotoquímica

Los estabilizantes son los aditivos de la formulación destinados a evitar, en la medida que sea posible, los procesos de degradación, en general provocados por la acción conjunta de la luz, el calor, el oxígeno y foto-oxidación. A continuación se mencionan algunos de los factores más generales de los que depende la eficiencia y la concentración óptima a utilizar de un estabilizante fotoquímico y/o térmico[30]:

- Estabilidad frente a la luz y/o calor
- Estabilidad de las temperaturas de procesado
- Reacciones
- Movilidad
- Dispersión del polímero
- Morfología del polímero
- Estado de orientación
- Relación superficie-volumen
- Efectos de sinergia-antagonismo

Los estabilizadores fotoquímicos y térmicos pueden actuar principalmente siguiendo cuatro mecanismos[31]:

- Absorbedores de pantalla a la luz UV
- Desactivadores de estados excitados
- Descomponedores de hidroperóxidos
- Eliminadores de radicales libres

También hay que mencionar otros dos tipos de mecanismos de actuación, que en algunos polímeros son muy importantes, como son:

- Desactivadores de impurezas metálicas
- Captadores de ácido

Actualmente el diseño de nuevas estructuras de antioxidantes está permitiendo, en muchos casos, disponer de sistemas cuya mezcla da lugar a una mejor protección que por separado y que muestran eficiencia estabilizadora ante los efectos que generan los dos agentes de degradación, luz y calor. El mecanismo de la estabilización va destinado a romper la cadena de degradación foto-oxidativa en alguna de sus etapas.

Los absorbedores de pantalla UV actúan absorbiendo y disipando la energía de excitación por relajación interna o reflejando la luz. En cualquiera de los casos, evitan el proceso de excitación de los cromóforos responsables del inicio de la fotodegradación. Entre los foto estabilizadores *HALS* se encuentran las o-hidroxibenzofenonas, los hidroxibenzotriazoles, derivados del ácido benzoico, y los pigmentos [31].

Los desactivadores de estados excitados actúan por el mecanismo de desactivación bimolecular con el estado excitado del cromóforo *X* + *Q*. La desactivación de las reacciones que se presentan durante la degradación, dando lugar a un material estable de reacciones químicas, X-Q, o desactivando el estado excitado por transferencia de energía (aceptor) y posterior disipación de ésta. Entre los estabilizantes de este tipo los productos más frecuentes son los complejos metálicos y, de ellos, aquellos que contienen azufre han demostrado ser los más eficaces. Existen actualmente productos en el mercado como: dialquilditiocarbonatos, dialquilditiofosfatos, xantatos, mercaptobenzotrioazoles, y mercaptobencimidazoles. Los compuestos de níquel, cobalto y cobre son los más eficaces frente a la degradación fotoquímica son eficientes desactivadores de oxígeno y algunos de ellos presentan otros mecanismos también muy eficaces[30].

Los denominados antioxidantes son los estabilizadores fotoquímicos y/o térmicos que actúan por los mecanismos de descomposición de hidroperóxidos y atrapadores de radicales libres. El sistema más ampliamente utilizado para la estabilización durante el proceso, es el denominado fenol-fosfito, combinación de un fenol impedido (atrapador de radicales y otros mecanismos) con un fosfito orgánico (descomponedor de hidroperóxidos y otros mecanismos) ya que la combinación de estos dos tipos de estabilizantes presenta un excelente efecto de sinergia [31].

Existen otros estabilizadores antioxidantes como los productos que contienen azufre, sulfitos orgánicos, dialquiditiocarbamatos y derivados del ácido ditiofosfórico, que son descomponedores muy eficientes de hidroperóxidos, incluso a baja temperatura, por lo que también son los de uso general en los polímeros y en poliolefinas en particular. Pero entre toda las familias de antioxidantes, las amidas impedidas *HALS*, constituye el grupo de estabilizantes más eficientes

frente a la luz y, alguno de ellos, también poseen una buena eficiencia estabilizadora frente al calor[24].

El proceso en la compatibilidad de los HALS ha sido difícil, por lo que se ha dedicado mucho esfuerzo investigando sus interacciones con otros aditivos para optimizar su eficiencia de actuación. Así, presentan sinergia en combinación con fenoles impedidos que interaccionan a la foto-oxidación.

También interaccionan con los fosfitos orgánicos, aunque es muy frecuente esta combinación en ausencia de fenoles impedidos, por ejemplo, en polipropileno presentan, interacción frente a la fotooxidación[30].

2.8 Equipos de envejecimiento acelerado

Los equipos de envejecimiento acelerado han sido usualmente empleados para pruebas rápidas de durabilidad de materiales, para investigación y el desarrollo del control de calidad, así como también en la protección de nuevos materiales [32, 33].

En los equipos para pruebas de envejecimiento acelerado, la diferencia significativa es el tipo de fuentes de luz empleada. Las fuentes de luz que producen longitud de onda corta, reproducen pruebas más rápidas [33].

Diferentes tipos de lámparas tales como las de arco de carbón, arco de xenón y lámparas fluorescentes son comúnmente usados como luz fluorescente con diferente emisión espectral. Entre los aparatos más comunes de envejecimiento acelerado se encuentran: los de arco de carbón, arco de xenón y las cámaras de luz fluorescente-condensación [34].

2.8.1 Cámara de luz fluorescente-condensación

Desde la década pasada, los equipos de luz fluorescente UV y condensación han tenido un amplio uso. La cámara QUV-Panel utilizada para este estudio simula los efectos del daño del sol con lámparas fluorescentes UV, y la humedad, con condensación directa del agua sobre la muestra. En este equipo, las muestras son expuestas a ciclos alternados de luz y humedad a temperatura controlados [35].

La cámara de envejecimiento acelerado de la *QUV Company* sólo reproduce longitud de ondas cortas de luz solar. Para ello utiliza lámparas fluorescentes UV con una distribución especial uniforme durante su tiempo de vida útil.

Lámpara UVB-313. Esta lámpara es ampliamente usada en la cámara QUV, esencialmente es la sucesora de las lámparas FS-40. La lámpara FR-40 y la lámpara UVB-313 presentan la misma irradiación espectral, sólo que esta última posee una emisión más estable[24].

2.9 Técnicas de Caracterización

2.9.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Inventado en 1931 por Ernst Ruska, Gerd Binnig y Heinrich Rohrer el microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. Los microscopios electrónicos ligeros convencionales usan una serie de lentes de vidrio para doblar ondas ligeras y crear una imagen aumentada. La microscopia

electrónica se aprovecha de la naturaleza de onda de electrones rápidamente móviles. La luz visible tiene longitudes de onda de 4,000 a 7,000 Angstroms, mientras que los electrones acelerados a 10,000 keV tiene una longitud de onda de 0.12 Angstroms. Los microscopios ópticos tienen su resolución limitada por la difracción de luz a cerca de 1000 veces la ampliación de su diámetro. Los microscopios de electrones, hasta ahora, son limitados a ampliaciones de alrededor de 1,000,000 veces su diámetro, principalmente a causa de aberraciones esféricas y cromáticas. Las imágenes creadas por electrones se aprecian en blanco y negro.

Se usó la Microscopia Electrónica de Barrido, para examinar en la superficie de los materiales el daño producido por los diversos procesos de degradación, así como las superficies de las muestras ensayadas en flexión. Puesto que el SEM funciona con un haz de electrones, en muchas ocasiones las muestras tienen que ser conductoras de la electricidad. Para ello son revestidas con una capa muy delgada de oro las muestras de $1cm^2$ de superficie. Posteriormente la muestra se coloca a través de una puerta hermética dentro de la columna, un "cañón de electrones" (en la parte superior) emite un rayo de electrones de alta energía. Este rayo viaja hacia abajo por una serie de lentes magnéticos diseñados para enfocar los electrones en un lugar muy fino. Cerca del fondo, un conjunto de flectores electromagnéticos mueven el rayo encontrado a través de la muestra de atrás para adelante, fila por fila. Cuando el rayo de electrones golpea suavemente su superficie. Un detector cuenta estos electrones y manda las señales a un amplificador el cual construye una imagen final de acuerdo al número de electrones emitidos de cada lugar en la muestra analizada. La resolución de un microscopio SEM está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio. Los microscopios SEM son ampliamente utilizados en investigación científica, ya que se pueden apreciar estructuras e imágenes tridimensionales de casi cualquier tipo de material [21].

2.9.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Esta técnica permite medir los efectos térmicos, asociados a los cambios físicos o químicos de una muestra cuya temperatura se aumenta o disminuye a una velocidad constante, registrando en función del tiempo la diferencia de energía que hay que suministrar a la muestra problema y a una referencia, para mantenerlas a la misma temperatura. Esta diferencia de energía es equivalente a la energía térmica absorbida o disipada en el curso de una transición, por el material considerado; y se observarán en el termograma DSC diferentes picos. El análisis es llevado a cabo típicamente a presiones atmosféricas.

La técnica pues, se define como un método térmico diferencial analítico, en el cual el valor de la ordenada a una temperatura es directamente proporcional a la diferencia de flujos de calor entre una muestra y una referencia, por lo tanto el área bajo la curva es directamente proporcional a la diferencia de calor total entre la muestra y la referencia. Un pico endotérmico en la curva está indicado por un pico hacia arriba, mientras que un pico exotérmico se encuentra en dirección opuesta.

La temperatura de transición vítrea (*Tg*) de un polímero se observa como un punto donde cambia la velocidad de absorción de energía. El cambio de la *Tg* resulta de un incremento de la capacidad calorífica al incrementar los cambios moleculares en el material, se debe notar que el valor de la *Tg* depende ampliamente de la velocidad de enfriamiento o calentamiento del experimento en el DSC [30].

La temperatura de fusión (*Tm*) de un polímero corresponde al cambio del estado sólido a líquido, se genera un pico en la línea base (un pico hacia arriba), el ancho del pico de la *Tm*, indica el rango de tamaños de cristal y su perfección. Para polímeros cristalizables se observa una transición entre la *Tg* y la *Tm*,

conocida como temperatura de cristalización (*Tc*), y es la temperatura a la cual se da la formación de cristales, se observa como un pico (hacia abajo), en el termograma DSC [28].

2.10 Propiedades Mecánicas

Las características y propiedades de los materiales compuestos se han podido determinar a través de pruebas mecánicas. Las propiedades mecánicas son de las más importantes, pues en todas las condiciones de servicio y en la mayoría de aplicaciones se involucra un grado de esfuerzo mecánico [27, 36].

La selección de un material para una variedad de aplicaciones frecuentemente se basa en sus propiedades mecánicas, siendo las más representativas la resistencia a la tensión, flexión e impacto, pues sirven como guía para medir los atributos estructurales del material.

2.10.1 Resistencia a la flexión

Para describir los esfuerzos de flexión, considérese una viga sujeta a flexión pura (es decir, en la cual no se presentan esfuerzos cortantes). Supóngase que la viga está formada por un gran número de fibras longitudinales. Cuando se flexiona la viga, las fibras de la porción superior se comprimen, mientras que las de la región inferior se alargan. Se puede intuir entonces que existe una superficie donde se verifica la transición entre compresión y tensión. Esta superficie (en la cual el esfuerzo es cero) se llama superficie neutra o eje neutro y está localizada en el centro de gravedad de la región transversa [37, 38].

Las fuerzas que resultan de tensión y compresión (*T* y *C*) son iguales en magnitud y forman el momento resistente interno de la viga. Para producir y usar las ecuaciones de flexión es necesario hacer ciertas suposiciones con respecto a la viga. Estas suposiciones son[39]:

1- La viga inicialmente es recta, tiene una sección transversal constante y se conserva esencialmente recta cuando está cargada. Las vigas realmente tienen ligeras flexiones y torceduras que pueden surgir al momento de su fabricación, y cuyo efecto se desprecia.
2- Las cargas se aplican en tal forma que no se presenta torsión. Si las cargas se aplican excéntricamente, tiene lugar a una combinación de flexión y torsión.
3- Todos los esfuerzos en la viga están debajo del límite de proporcionalidad, y por consiguiente, se aplica la ley de Hooke.
4- El módulo de las fibras a compresión es igual al de las fibras a tensión.
5- La parte de la viga que está comprimida está restringida para moverse lateralmente.
6- Las secciones planas antes de la flexión se conservan planas después de la misma. Es decir, un plano que pasa a través de la sección transversal antes de la flexión no se alabeará después de que se cargue la viga.

Esta suposición y las características asociadas con la flexión pueden observarse en la *Figura 2.1* se observa que la probeta tiene una sección plana antes de aplicar una carga sobre la misma y después de retirar esta carga la probeta de la viga cambia de longitud.

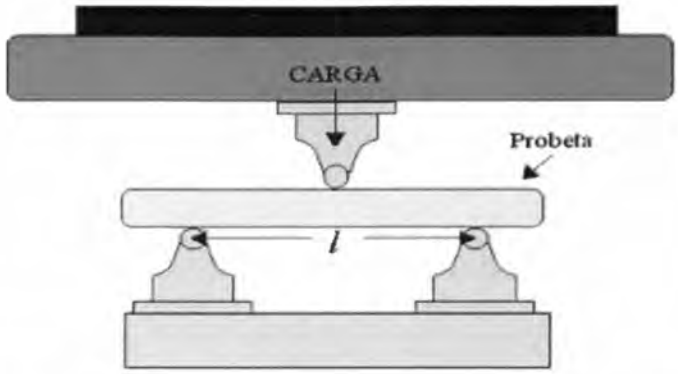


Figura 2.1. Ensayo de flexión. Viga simplemente apoyada y carga transversal uniformemente distribuida.

CAPíTULO 3:

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Desechos de Madera de Pino (DM-P)

Para este trabajo se usaron desechos de madera pino en forma de aserrín (*Figura 3.1*), proporcionados por la empresa maderera BAJCE, sucursal Periférico, Col. Chichí Suárez, Mérida, Yucatán.

Figura 3.1. Residuos de madera.

3.2 Polietileno de Alta Densidad Reciclado (PEAD-R)

Se empleó polietileno de alta densidad reciclado (PEAD-R) grado inyección de cajas de granjas (*Figura 3.2*). Se realizó una prueba preliminar de índice de fluidez, el cual fue, de 4.56 g/10 min. El material fue adquirido en forma de hojuelas de Plásticos Hernández de Mérida, Yucatán.

Figura 3.2. Polietileno de alta densidad reciclado

3.3 Agente de Acoplamiento (AA)

Se usó Polybond 3009 como agente acoplante (AA), proveniente de Brenntag, México S.A. de C.V. Este acoplante, es polietileno de alta densidad injertado con anhídrido maleico (MAPE) (*Figura 3.3*). El material se encuentra en forma de pellets, y su índice de fluidez y su densidad a 23°C son 5 g/10 min y 0.95 g/cm^3; respectivamente, como especifica la ficha técnica. El nivel de anhídrido maleico empleado fue es de 1 % en peso, y su temperatura de fusión es de 127°C. La cantidad a emplear en el WPC se definió el contenido con respecto a la cantidad de residuos de madera.

Figura 3.3. Polybond 3009

3.4 Ayuda de Proceso (AP)

Se usó un aditivo especial (*Struktol TPW 113)* adquirido de *Struktol Company of America*, el cual es un lubricante funcional indicado para proveer una alta humectación de las cargas y excelentes características de dispersión en una amplia variedad de sistemas poliméricos. Es una mezcla de complejos de ésteres de ácidos grasos modificados [40]. Se encuentra en forma de esferas o pastillas. Utilizado como ayuda de proceso favoreció el procesamiento por extrusión para obtener el material compuesto con los residuos de madera y polietileno, posee un punto de fluencia en el intervalo de 70-88 °C. Está recomendado para materiales a

base de madera y poliolefinas para los que se requiera mejor procesabilidad [40]. La cantidad empleada en los WPC, fue con el contenido en peso (%) con respecto al contenido en peso (%) de residuos de madera.

3.5 Estabilizadores para luz ultravioleta (UV)

Se aplicaron dos estabilizadores *HALS* para la protección de los WPC a la radiación UV. Los cuales fueron: 62 Hindered Amine Light Stabilizer y 65 Hindered Amine Light Stabilizer, estos fueron empleados a una proporción de 50:50 cada uno, en cantidades 0.5%, 1% y 1.5% con respecto a la matriz polimérica. Obtenido de las empresa *GRUPO ALBE, S.A. DE C.V.*

3.6 Tratamiento de los Desechos de Madera de Pino.

3.6.1 Determinación del Contenido de Humedad

Uno de los inconvenientes al momento de procesar materiales compuestos con fibras naturales, es su contenido de humedad original, puesto que al ser procesos a temperaturas elevadas (a más de 100°C), el agua retenida en las fibras se evapora ocasionando que el material se empaste perjudicando así el proceso. Para conocer la cantidad de humedad de los residuos de pino recolectados, y con esto, determinar si podría ser procesados tal y como provienen, se realizó el análisis para conocer el contenido de humedad. Además para este trabajo es importante saber el contenido de humedad en los residuos de madera a lo largo del proceso de la elaboración del material compuesto pues es la causa de efectos no deseados en el material. Empleando la norma ASTM-D4442-92 [41] que menciona *Dominguez et al.* [42] en los que realizo estudios sobre la humedad de la madera de pino. La humedad recomendada para procesar estas partículas en un extrusor es 1-4% de humedad como especifica la norma.

3.7 Reducción del Tamaño de Partícula

3.7.1 Desechos de Madera de Pino (DM-P)

Los desechos de madera de pino se procesaron en un molino de cuchillas rotatorias (*Figuras* 3.4a y b), marca Pagani (modelo 1520). El material se molió una sola vez empleando una criba de 1 mm de diámetro.

(a)

(b)

Figura 3.4. Molino de cuchillas rotatorias. (a) Vista general. (b) Cuchillas.

Posteriormente el material se depositó en un Tamizador (*Figura 3.5*), marca Rotap (W.S. TYLER, INCORPORATED), modelo RX-29 con mallas 20, 30, 40 y plato colector, con un tiempo de tamizado de 5 min. Esto se hizo con la finalidad de separar las partículas, retenidas en la malla 40 que es el tamaño óptimo para la elaboración de los WPC.

Una muestra del material tamizado, retenido en la malla 40 (420μm) fue secada por un periodo de 24 h en una estufa vertical de fabricación casera[42]. A continuación se determinó el contenido de humedad, el cual fue de 4% de acuerdo a la norma ASTM-D4442-92 [41].

Figura 3.5. Tamidor Rotap

3.7.2 PEAD, AA y AP

Todos estos materiales se molieron en un molino (*Figura 3.6*), marca Brabender (TIPO 880804 de cuchillas rotacionales), empleando una criba de 1 mm.

Figura 3.6. Molino Brabender.

3.7.3 Preparación de Mezclas.

El material, que se estudió en este trabajo consistió de un material compuesto a base de los desechos de madera de pino y polietileno de alta densidad, ya descritos. En la *Tabla 3.1* se presentan las cantidades de cada una

de las formulaciones que fueron procesadas en el extrusor para la obtención de los WPC, los cuales se analizaron bajo diferentes técnicas, a las que fueron sometidos a envejecimiento acelerado.

Tabla 3.1. Materiales compuestos estudiados

Material Compuesto	Madera (% peso)	PEAD-R (% peso)	AA* (% peso)	AP* (% peso)	Los estabilizadores** (% peso)
WPC	40	60	5	3	0
WPC .5	40	60	5	3	0.5
WPC 1	40	60	5	3	1
WPC 1.5	40	60	5	3	1.5

*Nota: *respecto al contenido de desechos de madera,** respecto al contenido de PEAD-R.*

Las probetas de los materiales WPC, WPC 0.5, WPC 1 y WPC 1.5 expuestas inicialmente a 0, 384, 576 y 1000 h de intemperismo acelerado (*Tabla 3.2*). fueron estudiados a flexión, FTIR, DSC, SEM y colorimetría.

Tabla 3.2. Caracterización de los materiales compuestos.

Material compuesto	Tiempo a intemperismo acelerado (h)	Estudios realizados
0%	0 h 384 576 1000	Caracterización química
0.5%	0 384 576 1000	Caracterización morfológica
1%	0 384 576 1000	Caracterización Mecánica
1.5%	0 384 576 1000	

Los desechos de madera de pino y la ayuda de proceso se mezclaron en una mezcladora de cintas (Intertécnica *Figura* 3.7) con capacidad de 5 libras durante 15 min. Posteriormente, se agregó a la mezcladora el agente de acoplamiento para continuar el mezclado por 15 min. Finalmente se añadió el polietileno y se continuó mezclando por otros 15 min. La mezcla obtenida (*Figura* 3.8), se secó posteriormente en una estufa de convección forzada durante 24 h a una temperatura de 80 a 85 °C. Los detalles se presentan en la siguiente sección.

Figura 3.7 Mezcladora de Cintas.

Figura 3.8 Mezcla obtenida.

3.7.4 Secado de las mezclas

Las mezclas obtenidas permanecieron en el interior de una estufa vertical de fabricación propia (*Figura 3.9*) durante 24 h a una temperatura de 90°C para eliminar al máximo la humedad presente. Posteriormente, fueron utilizados de manera inmediata para evitar su exposición prolongada al medio ambiente, con los consecuencias negativas que esto generaría, como una mala calidad interfacial y daño a la matriz polimérica [11].

Figura 3.9 Estufa Vertical

3.8 Procesamiento por Extrusión

Las mezclas obtenidas, por separado, se procesaron térmicamente en un extrusor cónico doble-husillo marca Brabender (*Figura 3.10*). Las temperaturas de procesamiento fueron 160°C en la zona de alimentación, y 180°C en la de fundido y compresión, respectivamente[43]. La velocidad de rotación de los husillos de extrusión fue de 50 rpm. Para obtener los materiales en forma de cordones, se empleó un dado de extrusión de 5 mm de diámetro interno, a una temperatura de 180 °C, acoplado a la salida del extrusor. El material compuesto extruido fue *pelletizado* empleando un equipo CW-BRABENDER modelo 12-72-000 (*Figura* 3.11).

Figura 3.10 Extrusor cónico de doble husillo marca Brabender

Figura 3.11 Pelletizador CW-Brabender modelo 12-72-00.

Las probetas fueron elaboradas con el material *pelletizado* (*Figura 3.12*), correspondiente a cada mezcla extrudida. El método empleado fue moldeo por compresión.

Figura 3.12 Pellets de material compuesto.

3.9 Elaboración de probetas

3.9.1 Probetas para pruebas de Flexión

Para obtener las probetas de flexión se utilizaron placas elaboradas en un molde cuadrado de 15 cm x 15 cm. Las dimensiones de la probeta fueron las señaladas por la norma ASTM D790 [44]. Se colocó en el molde la cantidad de 80 g de pellets del material compuesto. Para comprimirlo, se empleó una prensa automática CARVER modelo 389 (*Figura 3.15*). Antes de aplicar la presión se precalentaron los platos a 160°C, posteriormente se introdujo el molde con el material, entre los platos de la prensa, el cual permaneció así durante 15 min. Al finalizar este tiempo se aplicó una fuerza de compresión progresiva, hasta llegar a 26,689 N (6,000 lbf), la cual se mantuvo durante 5 min. Posteriormente se enfrió el molde hasta llegar a la temperatura ambiente, a la presión constante de 26,689 N (6000 lbf). Seguidamente, la placa obtenida fue cortada. Cada probeta obtenida fue rectificada en una pulidora circular marca Struers LaboPol5 (utilizando lijas Núm 100 y 320), hasta obtener las dimensiones de 127 mm de largo, 12.7 mm de ancho y 3.2 mm de espesor (*Figura* 3.16) se requirió 6 probetas de cada una de las formulaciones de acuerdo a la norma ASTM-D790[44].

Figura 3.15 Prensa automática Carver modelo 389.

Figura 3.16 probetas de flexión.

3.10 Exposición de probetas a envejecimiento acelerado

Los equipos de envejecimiento acelerado han sido usualmente empleados para pruebas rápidas de durabilidad de materiales. En las pruebas de envejecimiento acelerado, la diferencia significativa es el tipo de fuentes de luz empleada. Las fuentes de luz que producen longitud de onda corta, reproducen pruebas más rápidas [33]. Entre los aparatos más comunes de envejecimiento acelerado se encuentran, los de arco de carbón, arco de xenón y las cámaras de luz fluorescente-condensación [34].

En este trabajo se empleó una Cámara de Intemperismo (QUV-Accelerated Weathering Tester) perteneciente al Centro de Investigación Científica de Yucatán (*Figura 3.17*) con ciclos de 24 h continuas de radiación a 60°C utilizando lámparas UVB-313 nm con un nivel de radiación de luz UV de 0.63 W/m^2 y considerando lo indicado en la normas ASTM D 4329-99 [45], G 154 [46]. Se decidió emplear este método e envejecimiento siguiendo criterios reportados en la literatura [47-49] que indican ciclos de 24 h continuas de envejecimiento acelerado de radiación UV.

Las probetas para los ensayos de flexión, se colocaron sobre porta-muestras con una base de aluminio, sujetándolas de las orillas para evitar cualquier tipo de interferencia con la zona de prueba. Se monitorearon las temperaturas para evitar fallas durante los ciclos de envejecimiento acelerado, ya que pueden afectar el proceso de intemperismo.

Figura 3.17 Cámara de intemperismo QUV

3.11 Cambio de color

Los cambios en la calidad estética de los materiales de prueba fueron estudiados mediante la medición de color en su superficie por efectos del intemperismo acelerado. Se utilizó un colorímetro Minolta CR-200 (minolta Corp., Ramsey, NJ) y el sistema de color CIELAB. Este equipo está ubicado en el Laboratorio Sensorial de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Yucatán. Los parámetros *L* (claridad) y, *a* y *b* (coordinados cromáticos) fueron obtenidos para 5 muestras de probetas de flexión expuestas a radiación UV. El cambio total de color (ΔE_{ab}) se determinó usando la ecuación 1 de la norma ASTM D2244 [50]:

$$\Delta E_{ab} = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2} \qquad \text{Ecuación 1}$$

Donde *ΔL, Δa y Δb* representan las diferencias entre los valores de referencia del equipo (*Ls, as, bs*) y los valores de los especímenes de prueba (*LB, aB, bB*). En el sistema de color CIELAB, la percepción de la claridad de un material, así como los

cambios en la coloración del mismo se relacionan directamente a dichos parámetros de la siguiente forma:

$+\Delta L$ = tono superficial más claro

$-\Delta L$ = tono superficial más oscuro

$+\Delta a$ = cambio de color a rojo

$-\Delta a$ = cambio de color a verde

$+\Delta b$ = cambio de color a amarillo

$-\Delta b$ = cambio de color a azul

Por otra parte, la claridad relativa del material se determinó utilizando la ecuación 2 de la norma ASTM D 2244 [50]:

$$\Delta L_{rel} = (L_{final} - L_{inicial})/L_{inicial} \qquad \text{Ecuación 2}$$

3.12 Pruebas Mecánicas

Se realizaron ensayos a flexión, con la finalidad de analizar los cambios ocurridos en el material cuando es sometido a radiación. Previo a las pruebas, las probetas se acondicionaron a una temperatura de 23 °C (± 2 °C) y en un ambiente de humedad relativa de 50 % (± 5%) durante 48 h de acuerdo a las norma ASTM D-790 [44, 51].

3.13 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica es utilizada para obtener información sobre la estructura molecular y enlaces químicos de los componentes del material compuesto. En algunos casos se utiliza para obtener información sobre la orientación de las moléculas relativas hacia el sustrato refractivo[52].

La longitud de onda de la luz infrarroja que se utiliza frecuentemente se encuentra en el rango de 2500 nm a 16 000 nm [12]. Utilizando un equipo Nicolet Protege 460 y una celda fotoacústica. Cada barrido constó de 100 puntos de muestreo a una resolución de 8 cm-1, en el intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm-1.

En general, la información que proporcionan los espectros de infrarrojo puede ser cualitativa o cuantitativa y arroja datos sobre:

- Naturaleza química: unidad estructural, tipo y grado de ramificación, grupos terminales, aditivos e impurezas.
- Ordenamiento estérico: isomerismo cis-trans, estereoregularidad.
- Ordenamiento conformacional: arreglo físico de la cadena polimérica.
- Estado de orden: fases cristalinas, mesoformas y amorfas.
- Orientación: tipo y grado de la cadena polimérica preferencial, alineación de los grupos laterales en materiales anisotrópicos.

La siguiente ecuación se emplea para calcular la cantidad de grupos carbonilos que en los WPC.

$$\text{Diferencia de absorción de carbonilos: } \frac{I_{(f)} - I_{(i)}}{I_{(i)}} \times 100 \qquad (3)$$

Donde $I_{(i)}$ representa el pico de intensidad inicial en tiempo 0 y $I_{(f)}$ representa la intensidad final del pico.

Para saber la cantidad de cristalina y la parte amorfa del polietileno los cuales se determinaron empleando las ecuaciones (4) y (5) [53]

Fase cristalina (%)	*Fase Amorfa (%)*
$X = 100 - \left[\left(\frac{(1 - I_a/I_b)/1.233}{1 + I_a/I_b}\right)(100)\right]$ (4)	$X = \left(\frac{(1 - I_a/I_b)/1.233}{1 + I_a/I_b}\right)(100)$ (5)

donde X puede representar la cantidad de cristalinidad o la parte amorfa *Ia* y *Ib* la intensidad de absorción en las bandas de 730 y 720 cm-1,1.233 es la constante correspondiente a la relación de intensidades de las bandas de la totalidad de la cristalinidad PEAD

3.14 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se usó la Microscopía Electrónica de Barrido, para examinar en la superficie de los materiales el daño producido por los diversos procesos de degradación. El análisis de la microestructura de los materiales compuestos se realizó en microscopio electrónico JEOL 6360 LV. Muestras de 1 cm X 1 cm aproximadamente, fueron recubiertas con oro utilizando un equipo Dentom Vaccum Desk II. Posteriormente, fueron examinadas a un voltaje de 10 kV y a una distancia de 10 mm con respecto a la fuente de electrones a una magnificación de X500 [35].

3.15 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El estudio del comportamiento técnico de las muestras se llevó a cabo en un calorímetro diferencial de barrido, Perkin Elmer modelo DSC-7. Las pruebas se realizaron en una atmósfera de nitrógeno, en el intervalo de temperaturas de 40 a 200 °C [54], a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Posteriormente se enfriaron hasta 40°C a una velocidad de 10 °C/min. Para los análisis se usaron charolas de aluminio con diámetro de 1 cm, en las que se emplearon muestras de entre 5 y 6.5 mg. En los termogramas obtenidos se observó la variación de la cristalinidad en los WPC, que fueron expuestos a envejecimiento acelerado. Las muestras analizadas se obtuvieron de la superficie de las probetas de flexión que fueron expuestas a radiación UV, la técnica para la obtención de las muestras fue raspando la superficie degradada.

CAPíTULO 4:

RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Cambio de color

Las variaciones en el cambio total de color (ΔE_{ab}) de las probetas de los materiales, con cantidades de estabilizador del 0, 0.5, 1 y 1.5% se muestran en las *Figuras 4.1, 4.3, 4.5* y *4.7* respectivamente. Por su parte, la variación de claridad relativa (ΔL_{rel}) de los materiales se muestra en las *Figuras 4.2, 4.4, 4.6* y *4.8*, respectivamente. En donde se pueden evidenciar el efecto del proceso de degradación sobre la superficie de las muestras, esto es tonos más claros indican valores positivos.

En lo referente a los cambios en la claridad relativa (ΔL_{rel}), se observó que las muestras expuestas al envejecimiento acelerado sin estabilizador cambiaron su tono original a un tono más claro, a diferencia de los que contenían los estabilizadores estos presentaron una claridad menor comparado con las muestras que no tenían los estabilizadores. Se sabe que estos cambios se deben al emblanquecimiento de extractivos [55].

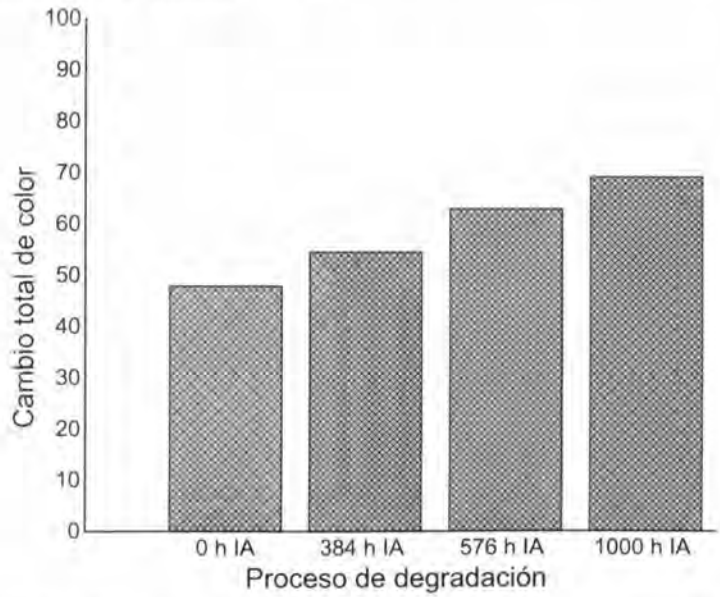


Figura 4.1 Cambios de color en el material sin estabilizador por efecto de su exposición al intemperismo acelerado (IA).

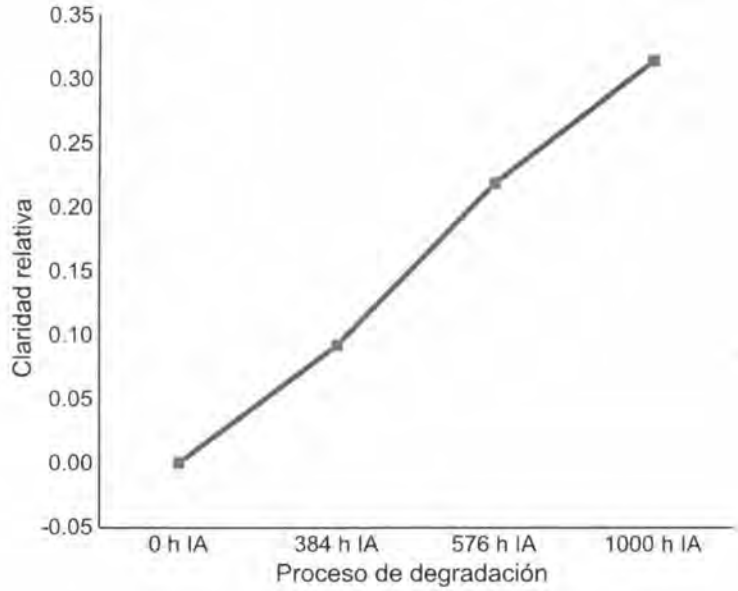


Figura 4.2 Cambios en la claridad superficial del material sin estabilizador por efecto de su exposición al intemperismo acelerado (IA)

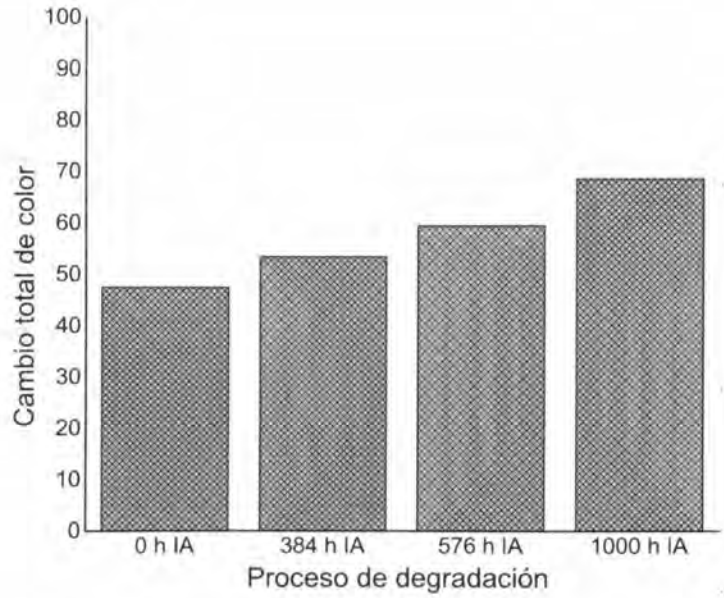


Figura 4.3 Cambios de color en el material con 0.5% de estabilizador por efecto de su exposición al intemperismo acelerado (IA).

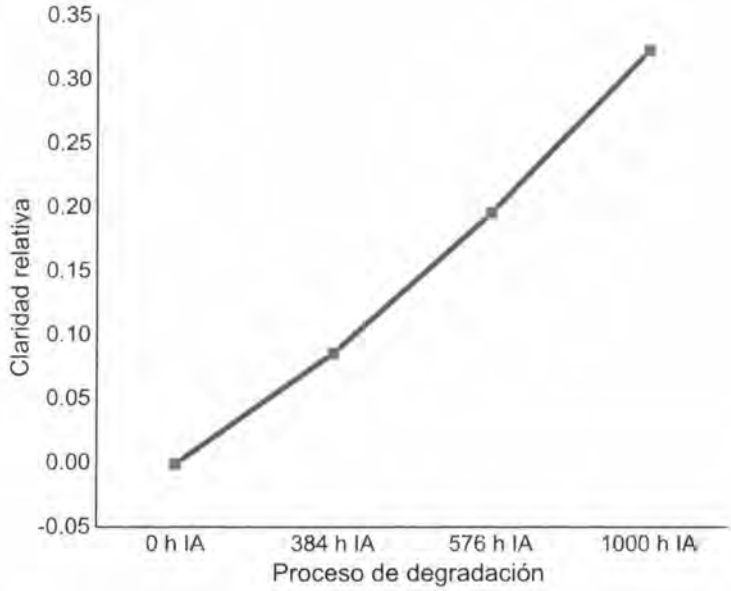


Figura 4.4 Cambios en la claridad superficial del material 0.5% por efecto de su exposición al intemperismo acelerado (IA)

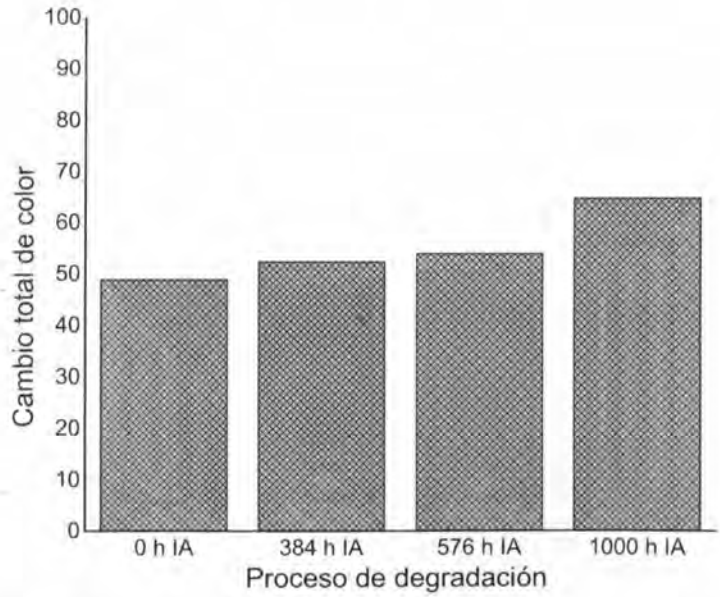


Figura 4.5 Cambios de color en el material a 1 % de estabilizador por efecto de su exposición al intemperismo acelerado (IA).

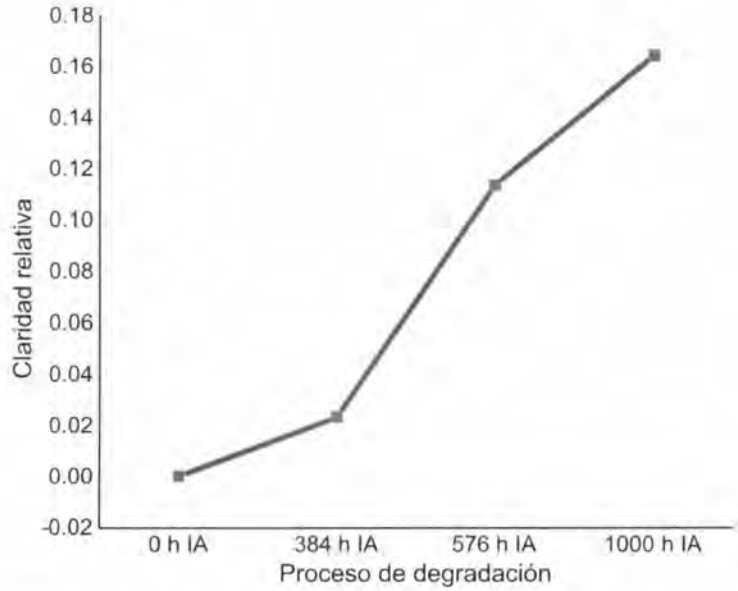


Figura 4.6 Cambios en la claridad superficial del material 1% por efecto de su exposición al intemperismo acelerado (IA)

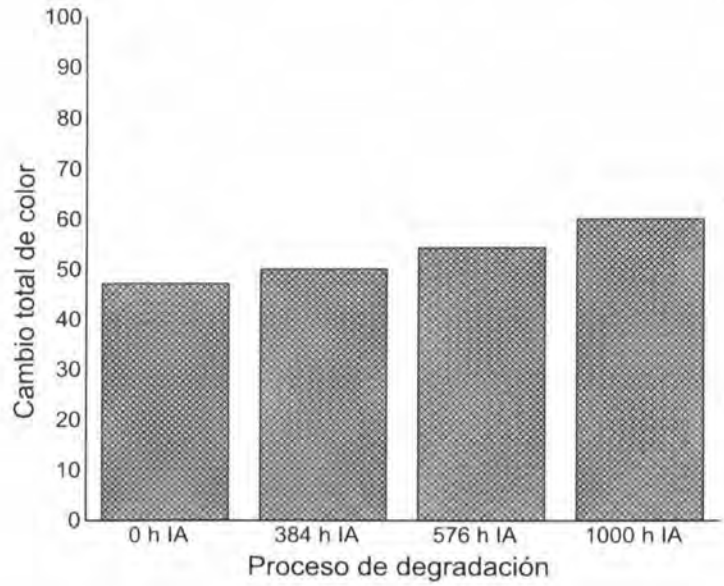


Figura 4.7 Cambios de color en el material a 1.5 % de estabilizador por efecto de su exposición al intemperismo acelerado (IA).

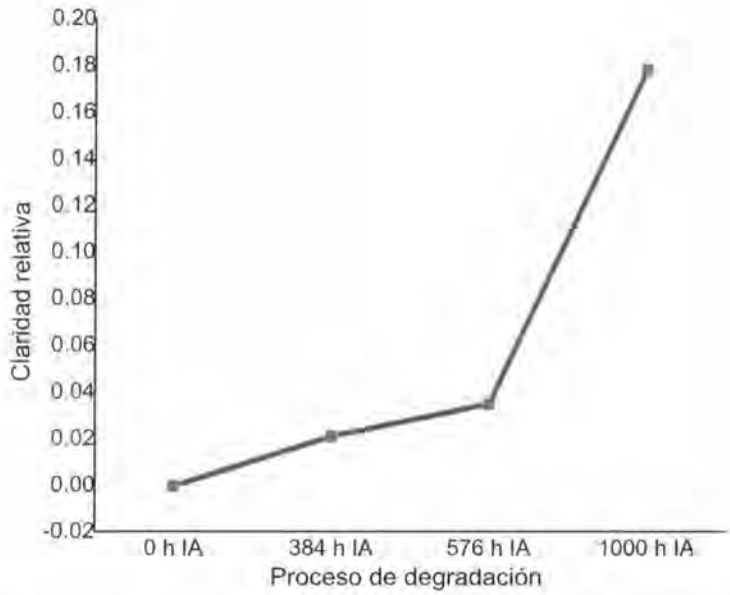


Figura 4.8 Cambios en la claridad superficial del material 1.5% por efecto de su exposición al intemperismo acelerado (IA)

En todos los casos, las muestras expuestas a los procesos de degradación fueron comparadas contra sus respectivos controles para poder evaluar de manera independiente el efecto de cada uno de ellos. Acorde a los resultados obtenidos, los cambios de color ocasionados por el intemperismo acelerado fueron mayores. Adicionalmente se observó que conforme el tiempo de exposición a ambos procesos de degradación se incrementó, los cambios de color en las muestras también se incrementaron. Evidentemente, cualquier cambio de color en un WPC es considerado como no deseable ya que afecta la estética del producto [56, 57].

En lo referente a los cambios en la claridad relativa (ΔL_{rel}), se observó que las muestras expuestas al intemperismo acelerado cambiaron su tono original a un tono más claro ($+\Delta L_{rel}$). Al respecto, se sabe que estos cambios se deben al emblanquecimiento de la madera originados por la degradación de la lignina así como por la pérdida de otros compuestos de la madera[58]. La degradación de la

lignina se origina debido a la presencia en su estructura química de grupos carbonilos aromáticos, bifenilos y dobles enlaces conjugados carbono-carbono, en tanto que la pérdida de extractivos (polifenoles y tetraterpenoides) se deriva de cambios estructurales en sus grupos funcionales [59, 60]. Además la degradación superficial de la madera expone nuevas capas del material compuesto al proceso de degradación, resultando en una erosión cíclica del mismo, exponiendo más lignina a dicho proceso y removiendo componentes tales como los extractivos [59, 60].

Un agente estabilizador *HALS* en la formulación de un WPC prolonga las propiedades mecánicas del mismo, ya que su principal función es la de proteger el material de la degradación UV, como son la madera y el PEAD. Sin embargo, los resultados del presente trabajo también demuestran el buen funcionamiento de estos estabilizadores sobre la apariencia del material compuesto al ser expuesto a intemperismo.

En la *Figura 4.9* se presenta un esquema de imágenes de los WPC, a las diferentes cantidades de estabilizadores empleados, y los tiempos de envejecimiento acelerado. Se observó que las muestras que no contenían los estabilizadores presentaron cambios a las 384 h, mientras que las muestras con estabilizadores a 0.5, 1 y 1.5% no presentaron cambios en las primeras horas de degradación, y a medida que se incrementó la cantidad de los estabilizadores el tiempo de protección a la radiación UV fue mayor, de lo anterior se dedujo con estabilizadores, que la superficie del material no se ve afectada por cambios de color o grietas como presentaron los materiales sin los estabilizadores.

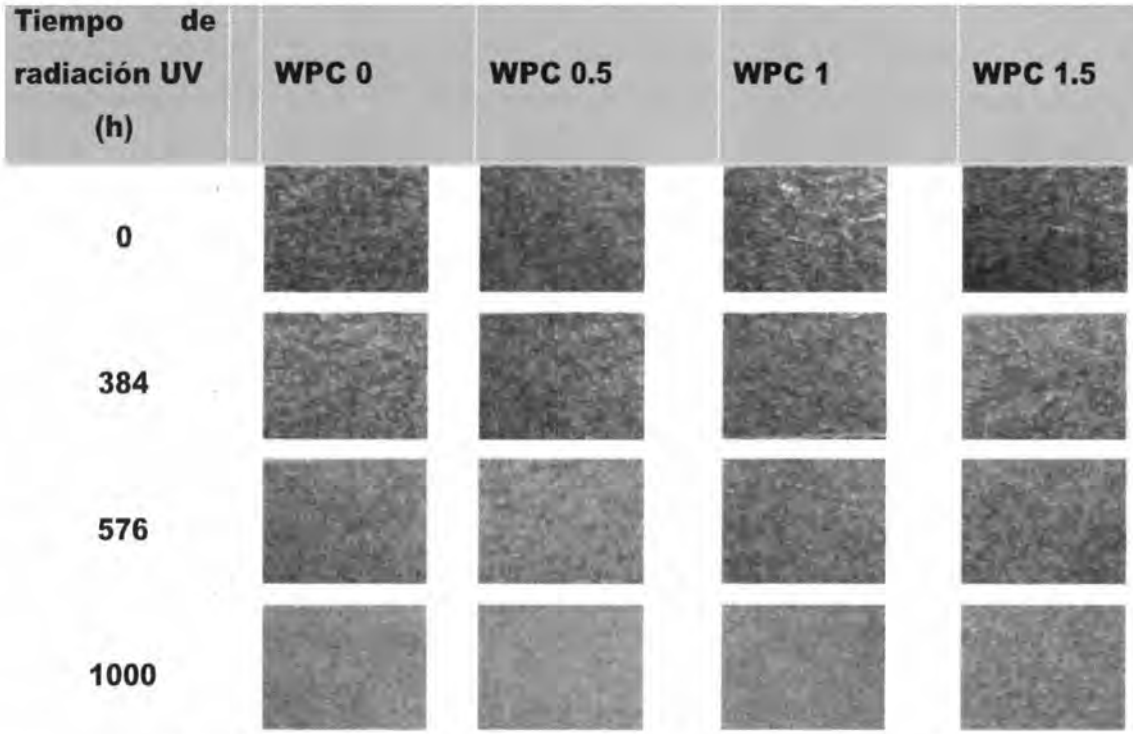


Figura 4.9 Cambios de color en la superficie a diferentes tiempos de degradación

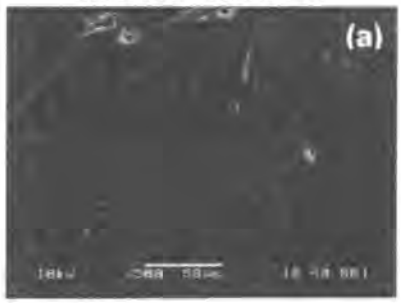
4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En las *Figuras 4.10* y *4.11* se muestra las micrografías del material sin estabilizador y con estabilizador al 0.5%, expuestos a tres diferentes tiempos de envejecimiento acelerado y el testigo sin exposición. Se observa que las superficies de dichos materiales presentan menos defectos, y están prácticamente libres de grietas, por lo que se considera que no hay un daño en la interfase fibra matriz al tiempo 0, como se observa en las *Figuras 4.10 a-e* y *4.11 a-e*. Cuando el material es expuesto a 384 h se presentan grietas en la superficie del material que no contiene estabilizadores y el que tiene 0.5% es afectado pero en menor proporción. Mientras que para los materiales que contienen 1 y 1.5%

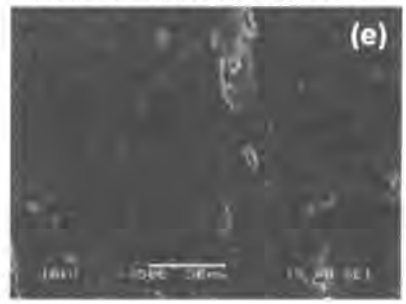
prácticamente no se presentan daño en la superficie como se observa en la *Figura 4.11 d-f*. Para una exposición de 576 h de radiación, las muestras sin estabilizadores UV presentan grietas de mayor tamaño y exponiendo las partículas de la madera de pino. Por su parte las muestras que contienen estabilizadores en mayor cantidad presentaron pequeñas grietas. Al exponer los materiales a 1000 h de irradiación, las muestras sin estabilizador UV presentaron desprendimiento de partículas laminares de la matriz polimérica exponiendo así la fase dispersa, propiciando el desprendimiento de las partículas de lignocelulosa. Los WPC que contenían 0.5% de estabilizadores presentaron grietas en la superficie, sin embargo, no se tuvo un daño mayor que pudiera propiciar el desprendimiento de partículas en la superficie del material, y al incrementar el contenido a 1 y 1.5% el daño que se presentó en la superficie fue menor.

En comparación al trabajo de *James S. fabiyi* [61] reporta que a 400 h de envejecimiento acelerado observó, que el material presenta grietas en la superficie, esto lo atribuye a rompimientos de cadenas por la recristalización al estar expuesto a envejecimiento.

Muestra sin *HALS*



Muestra con *HALS* 0.5%



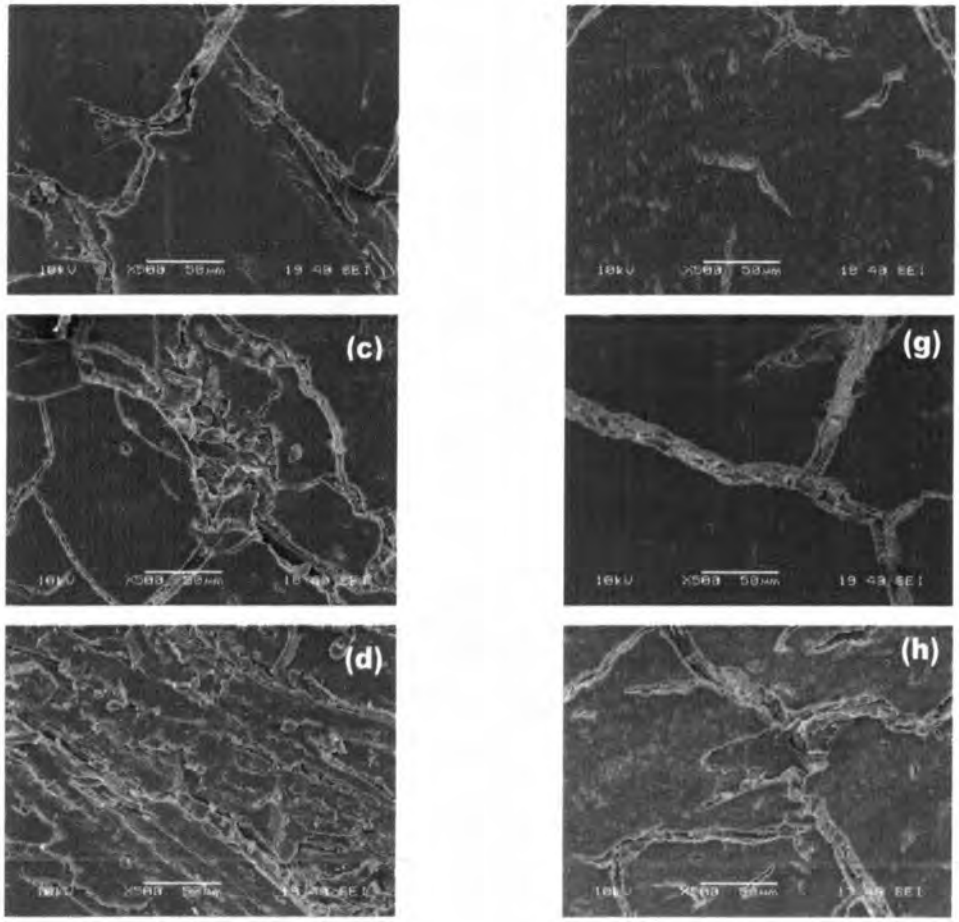


Figura 4.10 Micrografía SEM de superficies degradadas (irradiadas con luz UV) y no degradadas de los WPC. Superficies con 0 y 0.5% de estabilizadores UV. Superficie sin HALS: a) sin irradiar, b) irradiadas a 384 h, c) irradiadas a 576 h, d) irradiadas a 768 h. Superficie con HALS 0.5%: e) sin irradiar, f) irradiadas a 384 h, g) irradiadas a 576 h, h) irradiadas a 1000 h.

Material con *HALS* 1%

Material con *HALS* 1.5%

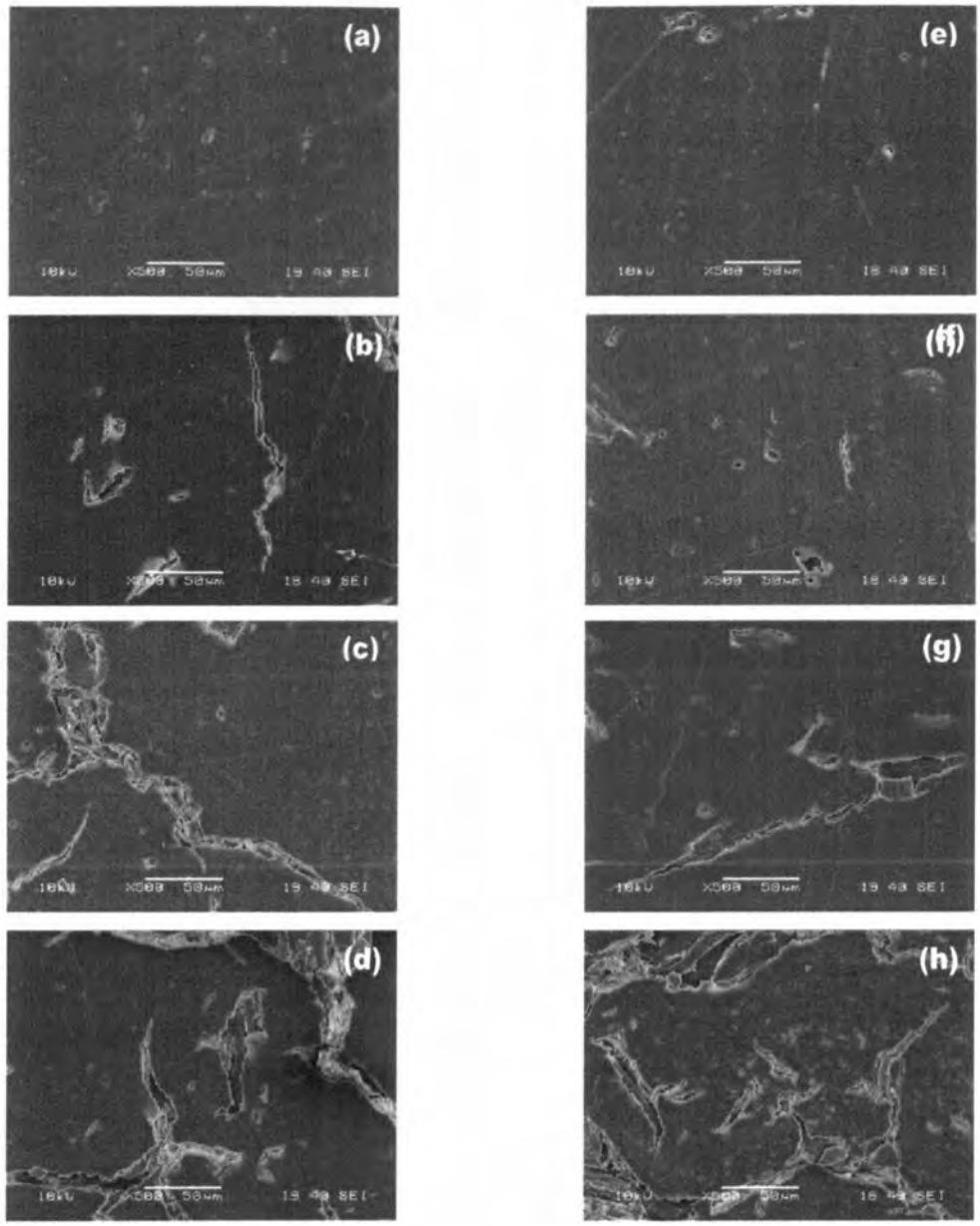


Figura 4.11 Micrografías SEM de superficies degradadas (irradiadas con luz UV) y no degradada de los WPC. Superficie con HALS 1%: a) sin irradiar, b) irradiadas a 384 h, c) irradiadas a 576 h, d) irradiadas a 1000 h. Superficie con HALS a 1.5%: e) sin irradiar, f) irradiadas a 384 h, g) irradiadas a 576 h, h) irradiadas a 1000 h.

Siendo, una técnica que sustenta lo anteriormente analizado en el apartado del Cambio de Color, el incremento de las grietas en la *Figura 4.10 c* y *d*

que se observó en la superficie de las muestras expuestas a envejecimiento acelerado podría ser relacionado con la $\Delta L_{rel.}$ ya que, a mayor claridad en la superficie las muestras presentan más grietas, la superficie es más rugosa.

4.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La *Figura 4.12* muestra el termograma de los pellet de polietileno virgen (PEAD V) y polietileno reciclado (PEAD R) utilizados en la obtención de los materiales compuestos estudiados y de los materiales antes de ser sometidos a cualquier proceso de envejecimiento acelerado. Como puede observarse a partir de estos resultados, el proceso de moldeo por compresión utilizado para la obtención del material compuesto no degradó térmicamente la matriz termoplástica.

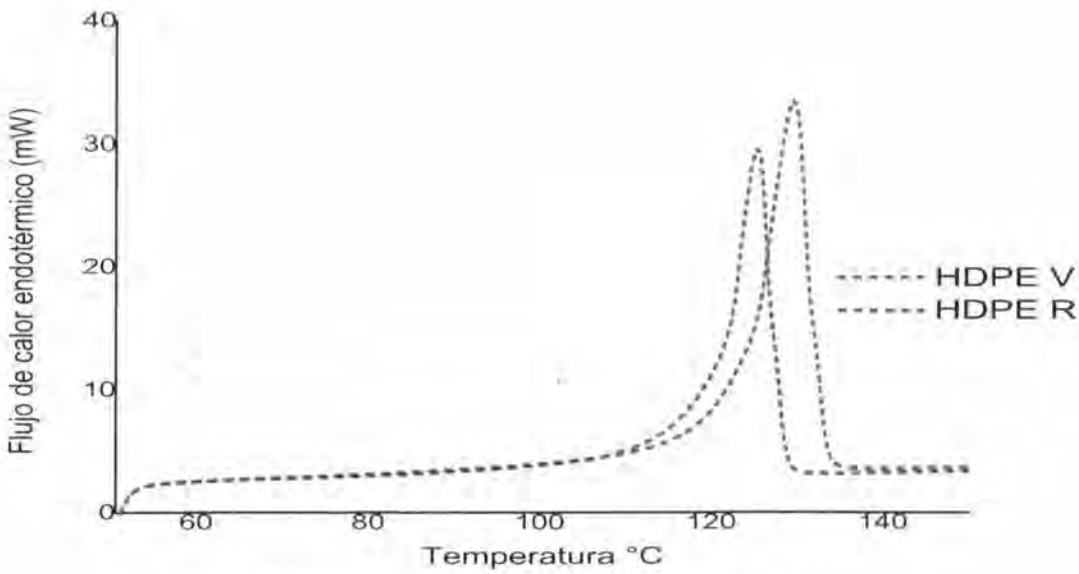


Figura 4.12 Termograma DSC de PEAD V y PEAD R

Se observó, que no hubo cambios significativos en el punto de fusión del PEAD-V 125°C (±1.36) y el PEAD-R 128.19°C (±2.05) estando bien definido el pico de temperatura esto indica que la parte cristalina del polímero no fue

afectada, considerando así, que el material no fue degradado en el proceso para su obtención de las probetas analizadas.

En las *Figuras 4.13-4.16* se presentan los termo-gramas DSC de los materiales sin estabilizador y los que contienen una cantidad de estabilizadores, se aprecian únicamente los efectos del proceso de fotodegradación sobre el PEAD después de haber sido expuesto a 0, 384, 576 y 1000 h de intemperismo acelerado.

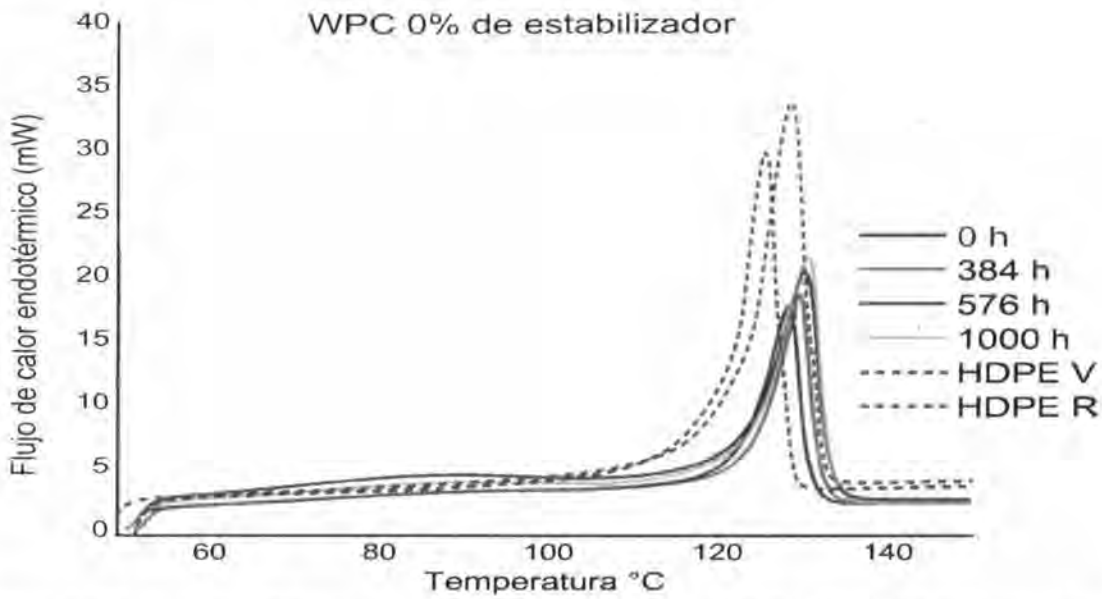


Figura 4.13 Termograma DSC correspondiente al material expuesto a 0, 384, 572 y 1000 h de intemperismo acelerado y PEAD V y PEAD R.

En la *Figura 4.13* se presenta el termogramas del material sin estabilizador a diferentes tiempos, en los que se puede observar el cambio de temperatura a medida que incrementa las horas de irradiación. Este incremento de temperatura a mayor tiempo de degradación, es atribuido al entrecruzamiento de la parte amorfa del material o recristalización. Esta recristalización se observó en el cambio de color como el emblanquecimiento de la superficie.

Los termogramas del material con estabilizadores no presentan significativamente incremento de temperatura en el punto de fusión. Esto es debido a que la parte amorfa está protegida por el estabilizador incorporado en los materiales compuestos, previniendo el entrecruzamiento que propicia el cambio en la temperatura de fusión del polímero.

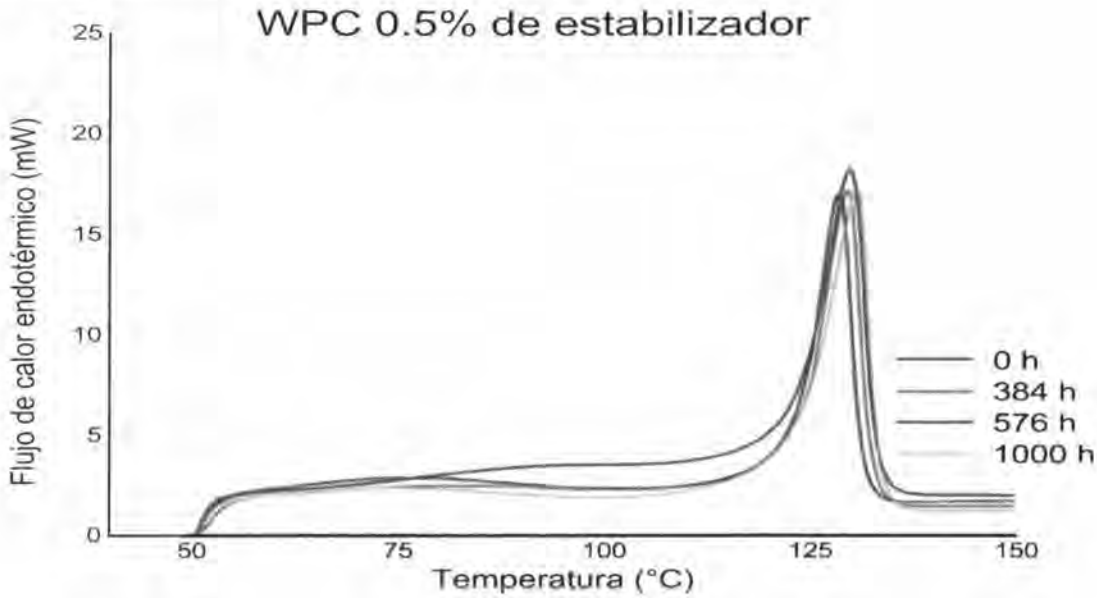


Figura 4.14 Termograma DSC del material expuesto a 0, 384, 576 y 1000 h de intemperismo acelerado.

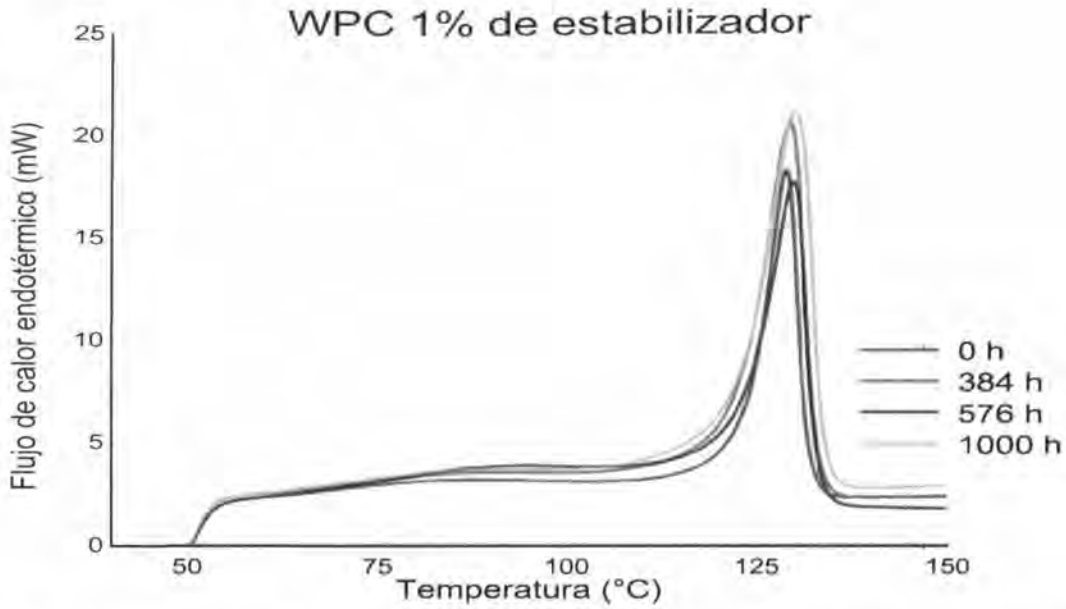


Figura 4.15 Termograma DSC del material expuesto a 0, 384, 576 y 1000 h de intemperismo acelerado.

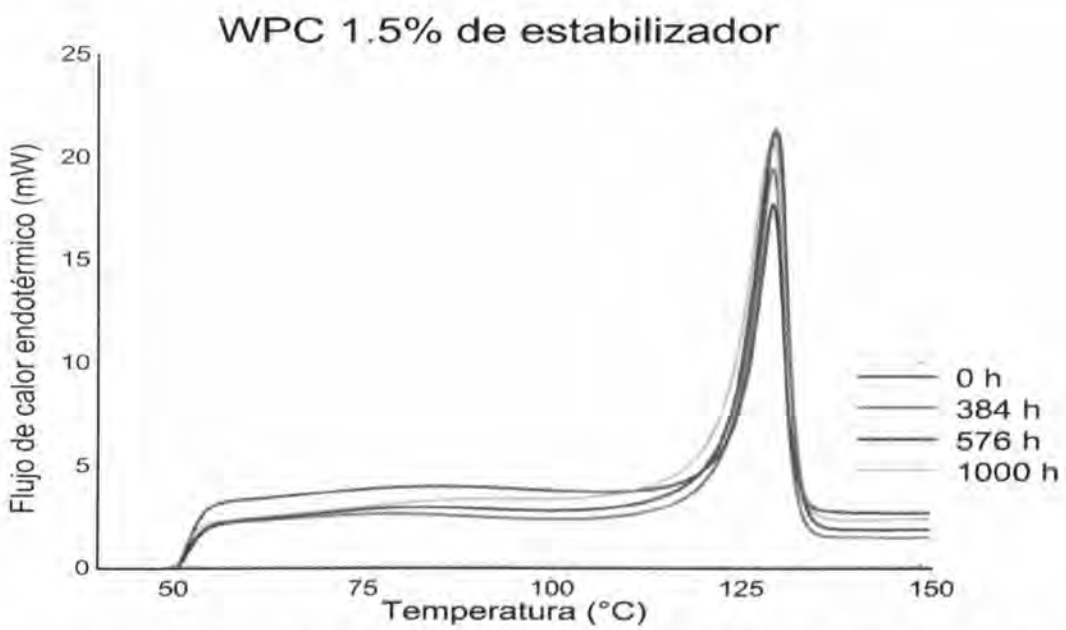


Figura 4.16 Termo-grama DSC del material expuesto a 0, 384, 576 y 1000 h de intemperismo acelerado.

Los materiales analizados con las siguientes cantidades 0, 0.5 y 1% muestran un pequeño incremento en el flujo de calor endotérmico (hombros a aproximadamente 87 °C) en la zona previa al pico que representa el punto de fusión del PEAD, en tanto que dichos hombros no se observan para el material 1.5%. Además para el material a 0% se puede apreciar un ensanchamiento del pico de fusión el cual se observa en menor grado para el material 0.5% y no se aprecia para el material al 1 y 1.5%.

Al igual que Kazemi-Najafi *et al.* [62] en su trabajo de degradación de PEAD y pino reportan un pequeño hombro a 83°C y López *et al.* [63] reportan un incremento del flujo de calor endotérmico a aproximadamente a 110°C, a este hombro que se presenta antes del pico de la temperatura de fusión, se le atribuye a un daño en la parte amorfa por el envejecimiento. Estos resultados lo atribuyen al rompimiento de cadenas, propiciando la formación de nuevos cristales de menor tamaño, esto debido a la degradación UV a la que fueron sometidas las muestras [62, 63]. Tal y como fue observado por Valadez-González, en estudios sobre de PEAD degradado [54].

Es importante mencionar que aún después de 1000 h de exposición al intemperismo acelerado, la temperatura de fusión de los materiales permaneció prácticamente constante (128.4 ± 2.3°C para el material 0%, 128.5 ± 1.8°C para el material 0.5%, 128.8 ± 1.4 para el material 1% y 129 ± 0.5 para el material 1.5%). Los resultados del DSC confirman que los materiales compuestos estudiados fueron degradados por efecto del proceso de intemperismo acelerado. Se observa que el material con 1.5% de estabilizadores fue menos degradado en comparación con los materiales con 0, 0.5 y 1% de estabilizadores, estos resultados presentan la misma tendencia que se obtuvo en los análisis a FTIR. Además, se puede señalar que el material con 0% de estabilizadores presentó los mayores daños en la superficie, comparado con los otros tres materiales ensayados, ya que se aprecian un pequeño hombro antes del pico de fusión como también el

ensanchamiento de este último, siendo el resultado de una mayor cantidad de reacciones de rompimiento de cadena originando un aumento de la cristalinidad.

Se presenta las siguientes figuras en las que se observa los cambios de la cristalinidad a los diferentes tiempos de exposición a radiación UV. En la *Figura 4.17* se observó como el material incremento su cristalinidad, propiciando la aparición de grietas en la superficie y emblanquecimiento. A diferencia de las *Figuras 4.18, 4.19 y 4.20* con estabilizadores estas tienden a no incrementar su cristalinidad en las primeras horas a envejecimiento acelerado. Sin embargo a 1000 h de exposición se observó un incremento en la cristalinidad de estos materiales, siendo semejante la cantidad de cristalinidad con los materiales sin estabilizador

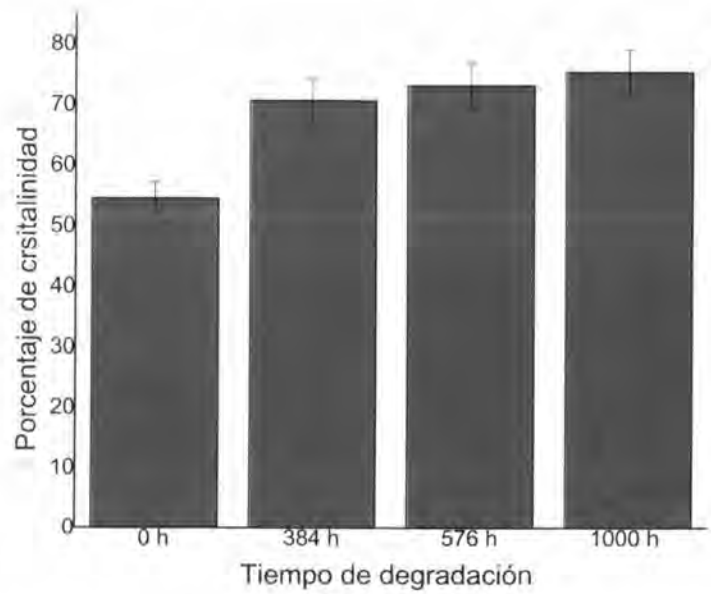


Figura 4.17 Cambios en la cristalinidad sin estabilizador por efecto de su exposición al intemperismo acelerado 0, 384, 576 y 1000h

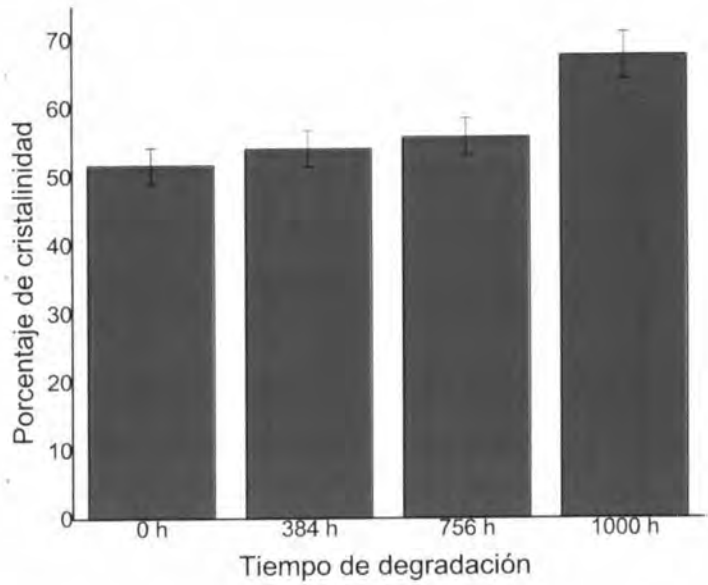


Figura 4.18 Cambios en la cristalinidad con estabilizador a 0.5% por efecto de su exposición al intemperismo acelerado 0, 384, 576 y 1000h

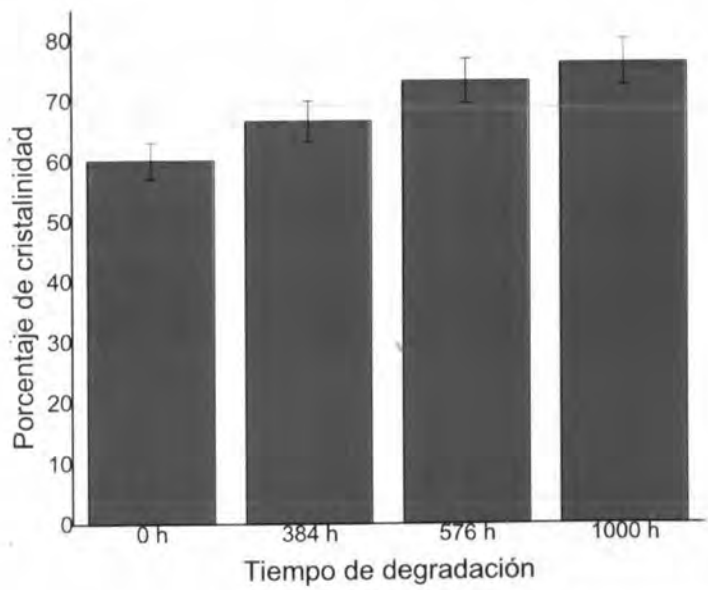


Figura 4.19 Cambios en la cristalinidad con estabilizador a 1% por efecto de su exposición al intemperismo acelerado 0, 384, 576 y 1000h

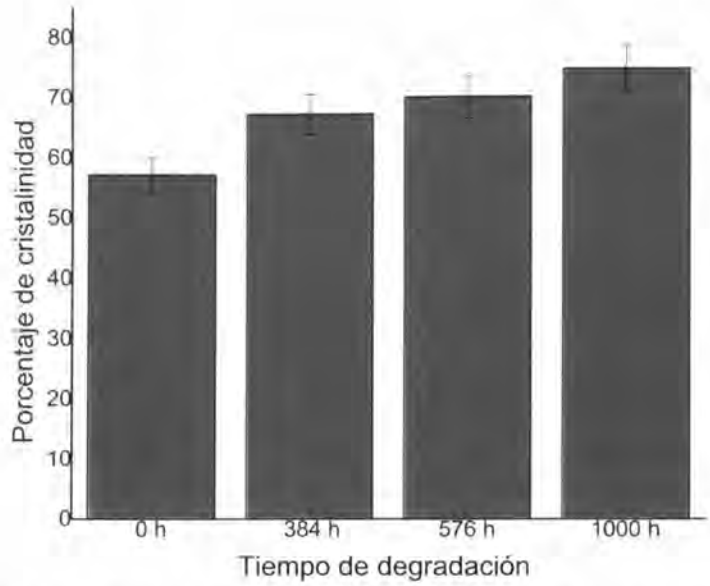


Figura 4.20 Cambios en la cristalinidad con estabilizador a 1.5% por efecto de su exposición al intemperismo acelerado 0, 384, 576 y 1000h

Los resultados DSC son consistentes con los obtenidos mediante SEM (*Figura 4.11 e-h*) en cuanto a que el material con 1.5% parece haber sido el menos afectado por efecto del intemperismo acelerado. Como se observó anteriormente, el material con 1.5% presentó la superficie con el menor número de grietas lo que se relaciona directamente con un menor cambio en la claridad del material, al igual que el color del material no cambio significativamente, esto se atribuye al contenido de estabilizadores. Mientras que las muestras que no contenían estabilizadores presentan un incremento en la cristalinidad, siendo relacionado con el incremento de la claridad del material al estar expuesta la superficie a la radiación UV esto propicia a la recristalización de la parte amorfa que se ve reflejado en el cambio de la claridad de la superficie como se presenta en la *Figura 4.9*.

4.4 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

En la *Figura 4.21* se encuentra el espectro del PEAD virgen [64], usado como referencia representativa y se observa el intervalo entre 1700 a 1750 cm^{-1} que es considerada la región de los grupos carbonilos, el espectro presenta un pequeño picos en esta región. En las *Figuras 4.22* a la *4.25* se presentan los espectros de FTIR de los WPC con las siguientes cantidades de estabilizadores (0, 0.5, 1 y 1.5%) respectivamente. En los espectros se observa la forma y posición de las bandas de absorción correspondientes a los grupos carbonilo e hidroxilo en las probetas antes y después de su exposición a diferentes tiempos de intemperismo acelerado (IA). El estudio se enfocó principalmente en las regiones de hidroxilos y carbonilos puesto que éstas se relacionan directamente con los procesos de oxidación y, el daño causado en la superficie de los materiales WPC por la radiación UV respectivamente.

Se pueden observar las principales bandas de absorción características del polietileno en 2919 y 2850 cm^{-1}, las cuales sugieren la presencia de grupos CH_2. La *Figura 4.21* también muestras la presencia de bandas de absorción de menor intensidad que ocurren en 1465, 1368 y 722 cm^{-1}, que también son características del polietileno y que son atribuidas a la existencia de grupos CH_2 en el material compuesto.

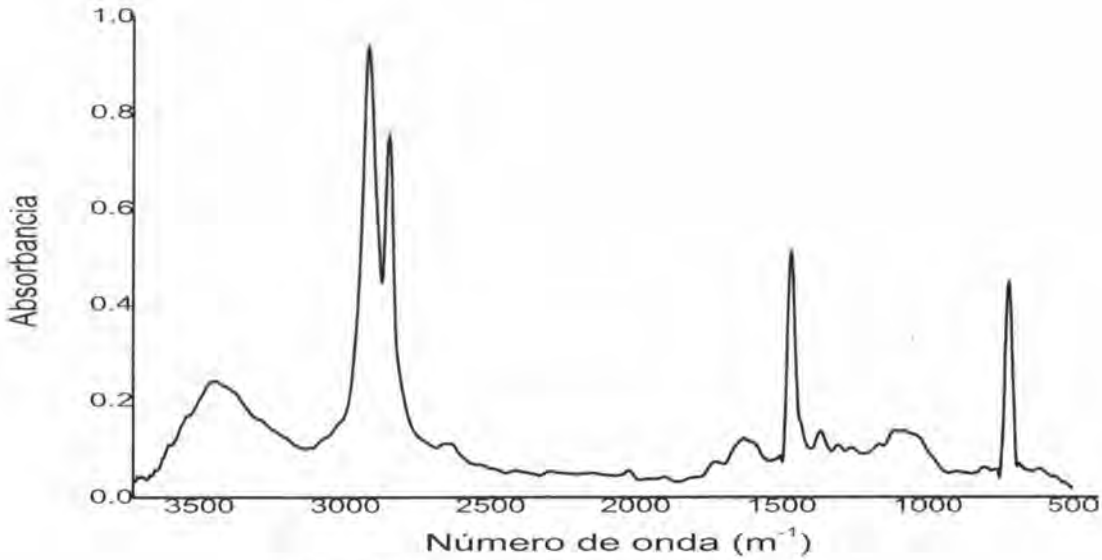


Figura 4.21 Espectro FTIR de polietileno virgen.

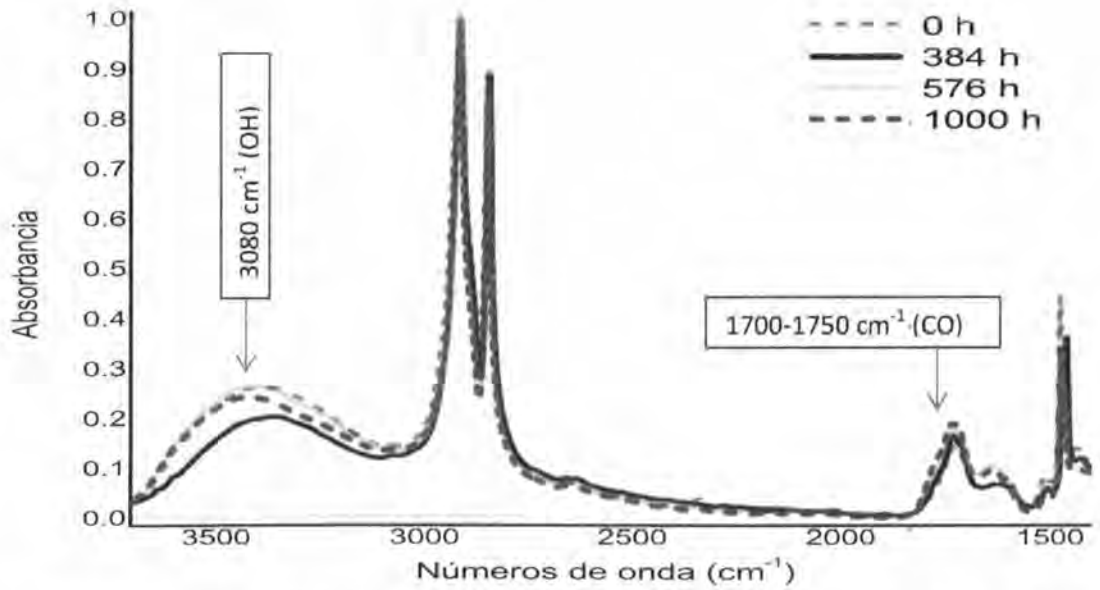


Figura 4.22 Espectro FTIR de la Muestra con 0% de estabilizadores sometida a 0, 384, 576, 1000 h de intemperismo acelerado.

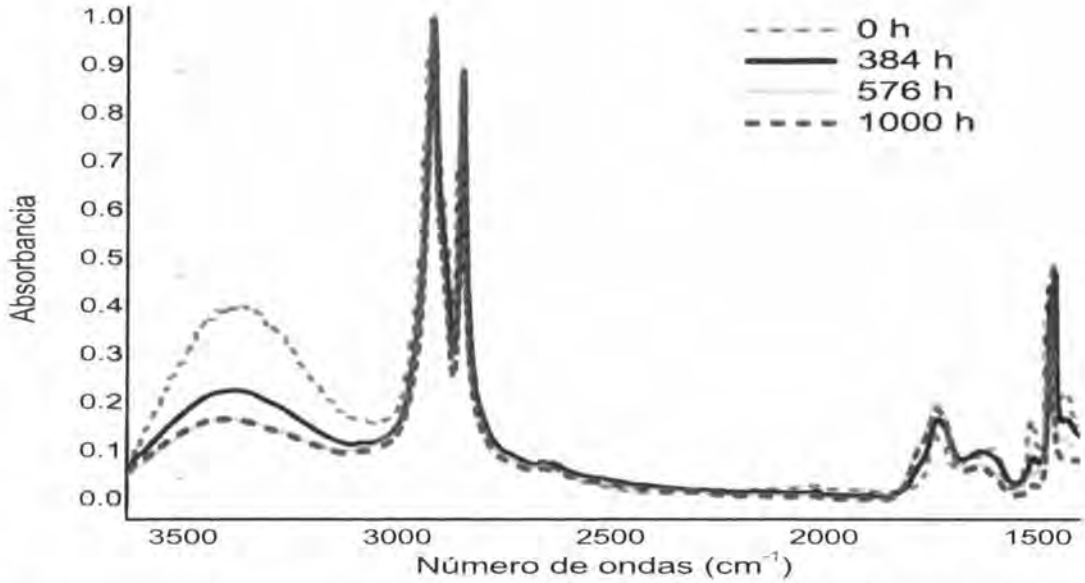


Figura 4.23 Espectro FTIR de la Muestra con 0.5% de estabilizadores sometida a 0, 16, 24 y 32 h de intemperismo acelerado.

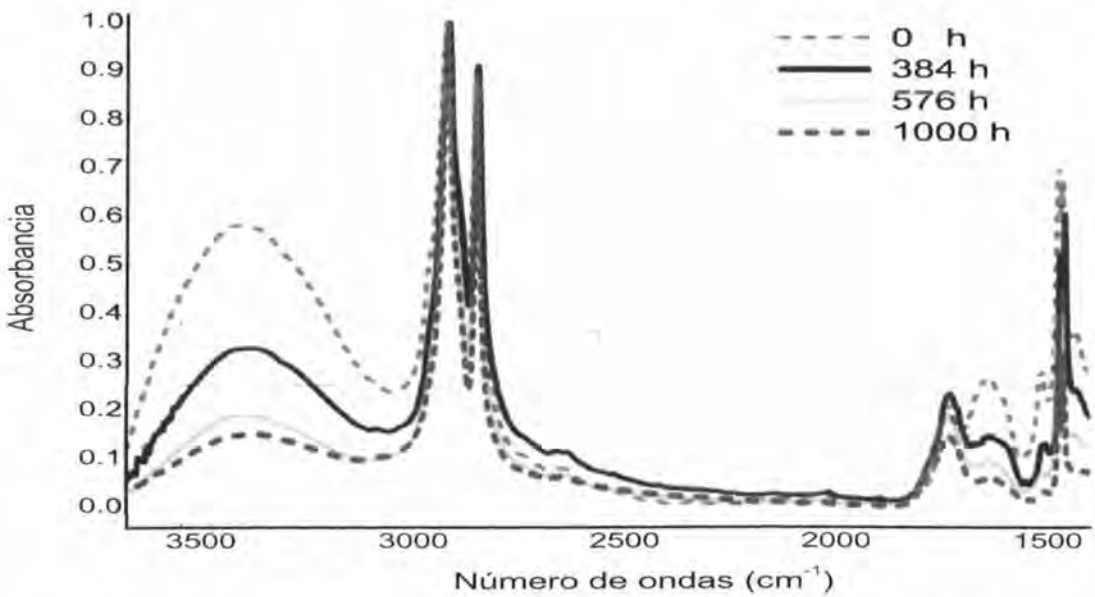


Figura 4.24 Espectro FTIR de la Muestra con 1% de estabilizadores sometida a 0, 384, 576, 1000 h de intemperismo acelerado.

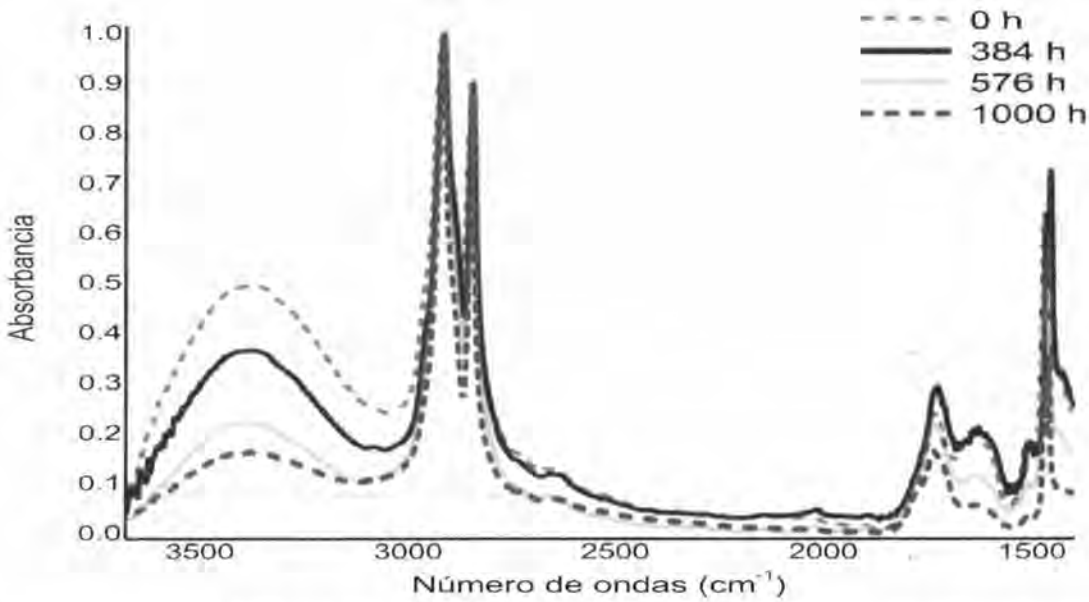


Figura 4.25 Espectro FTIR de la Muestra con 1.5% de estabilizadores sometida a 0, 384, 576, 1000 h de intemperismo acelerado.

La región comprendida entre 1700-1750 cm^{-1} corresponden a las bandas asignadas a los grupos carbonilos (CO). En esta región se aprecia la concentración de ácidos carboxílicos (1715 cm^{-1}) y de ésteres (1735 cm^{-1}), las cuales aumentan por efecto del intemperismo acelerado [29, 65]. Este incremento en la concentración de grupos carbonilo por efecto del intemperismo acelerado en WPC sin estabilizador se debe al rompimiento de cadenas de PEAD, magnificándose su efecto en función del tiempo de exposición del material. Esto se observa con más claridad en la *Figura. 4.26* siendo esta la región donde se encuentran los grupos carbonilos.

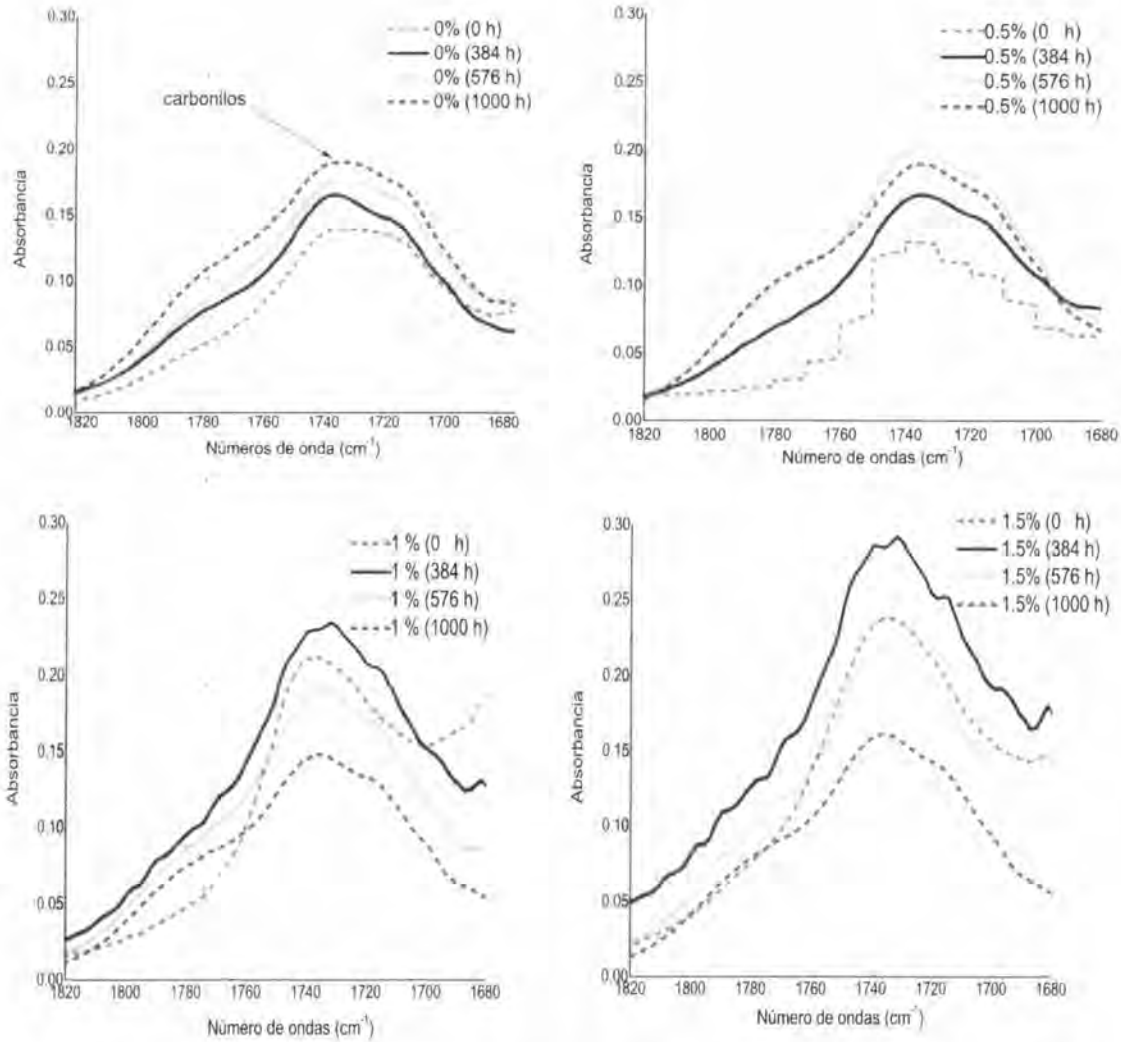


Figura 4.26 Espectro FTIR de las Muestra con 0%, 0.5%, 1% y 1.5% de estabilizadores sometida a 0, 384, 576, 1000 h de IA.

En los materiales con estabilizadores este incremento se aprecia en materiales no expuestos a intemperismo acelerado (tiempo 0) en el intervalo de longitudes de onda 1700-1750 cm^{-1}, a medida que se agrega una mayor cantidad de estabilizadores UV. Esto se aprecia en el incremento de las bandas de los grupos éster y cetonas que contienen los estabilizadores. Se observó que al transcurrir los tiempos de envejecimiento acelerado el pico entre de 1700-1750 cm^{-1} va en decremento, atribuyéndose a los grupos funcionales de los

estabilizadores incorporados que están reaccionando con los radicales libres presentes en el material y los que podrían estar generándose por el envejecimiento acelerado. El incremento en la altura de los picos, después de unas horas de la degradación, se debe a que el estabilizador migra a la superficie, protegiendo al material de la degradación. A medida que las muestras llegan a 1000 h de intemperismo acelerado este pico va en decremento, esto es, debido al consumo de los grupos al reaccionar con los radicales libres, como se observa en la *Figura. 4.26* en la que se observó un incremento en la longitud de onda de los grupos carbonilos. Empleando la ecuación (3) se obtiene la cantidad de grupos carbonilos de las diferentes muestras expuestas a 0, 384, 576 y 1000 h a envejecimiento acelerado. Esto se aprecia con más claridad en la *Figura 4.27*[66].

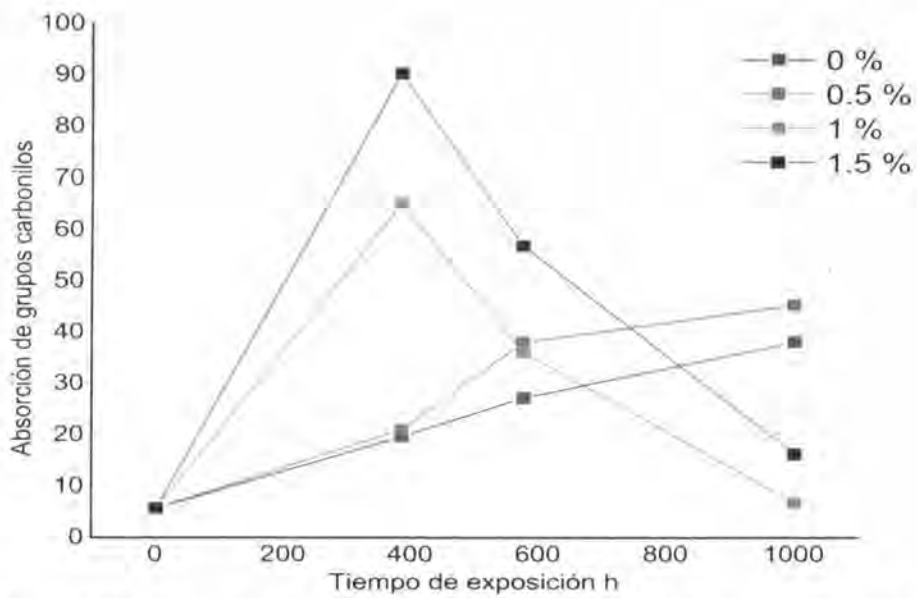


Figura 4.27 Efecto en los WPC con 0%, 0.5%, 1%, 1.5% de estabilizador sometida a IA.

Adicionalmente, en la región de 3080-3500 cm^{-1} que corresponde a los grupos hidroxilo (OH) de la madera (compuesta de celulosa, hemicelulosas y lignina principalmente) se observa un decremento en la intensidad de las bandas.

Esta disminución se asocia con la perdida de humedad de la madera ocasionada por envejecimiento del material. Es importante recordar que una vez que la madera ha sido depolimerizada por efecto de la radiación ultravioleta, el agua que contenía las partículas de madera se filtra por las grietas del polímero que ha sido degradado, eliminando por completo la humedad de las partículas expuestas del material compuesto. Comparando los espectros de los materiales estudiados, es posible apreciar que la intensidad de las bandas en la región de grupos OH disminuyó en menor proporción que en el caso del material sin estabilizadores.

Se analizaron las bandas entre 1474-1464 cm^{-1} correspondiente a la zona cristalina del polietileno, para determinar el contenido de cristalinidad en los materiales sin estabilizador y con estabilizador UV en diferentes cantidades, expuestos a 384, 576 y 1000 h de envejecimiento acelerado. Se determinó, que a medida que pasa el tiempo las muestras sin estabilizador presentan un incremento en la cristalinidad, que se atribuye a que a la radiación UV daña las cadenas poliméricas propiciando su ruptura [29]. En las formulaciones con estabilizadores estos presentan una mayor cantidad de cristalinidad cuando no han sido irradiados (tiempo 0). Esto se le atribuye al estabilizador que pudiera estar propiciando a la formación de una mayor cantidad de cristales, mientras que los WPC sin estabilizadores, presentan un incremento en la parte cristalina a mayor tiempo de envejecimiento acelerado. En la *Tabla 4.1* se presenta las cantidades de la parte cristalina y la parte amorfa del polietileno los cuales se determinaron empleando las ecuaciones (4) y (5) [53]. Se presenta los datos de manera gráfico, siendo más fácil, el comparativo de los cambios del material de la parte cristalina y amorfa como se observa en la *Figura 4.28*.

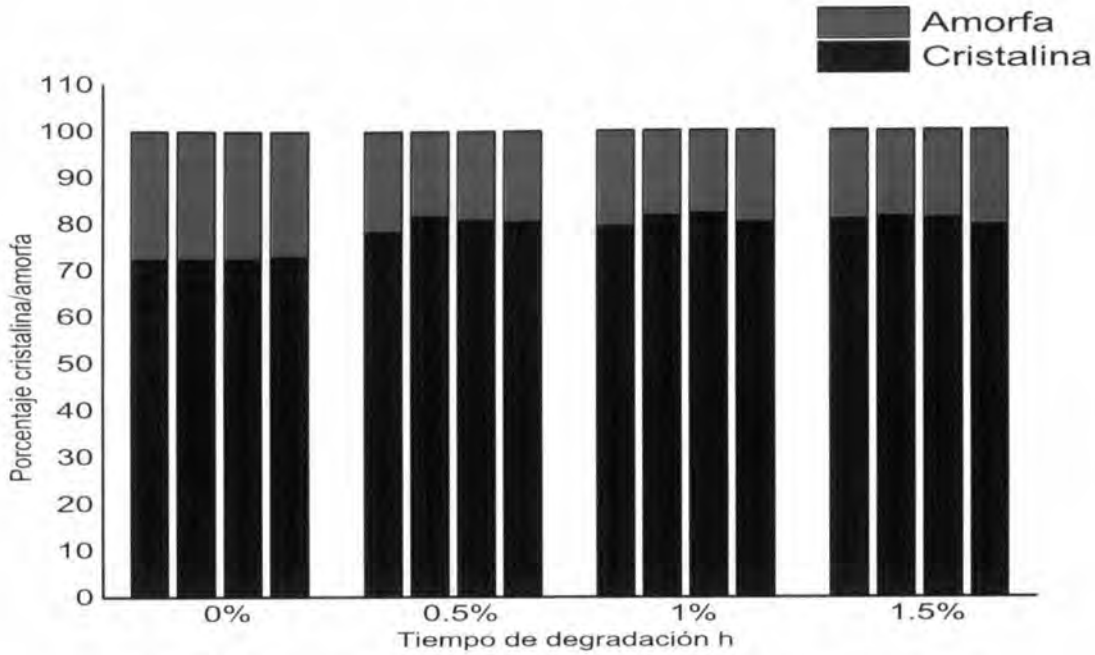


Figura 4.28. Cambio de la cristalinidad en las muestras a diferentes tiempos de IA

Tabla 4.1.PEAD/MP amorfo y cristalino contenido en compuestos sin estabilizador y con estabilizador.

PEAD/COMPUESTOS DE FIBRAS CELULÓSICA SIN ESTABILIZADOR Y CON ESTABILIZADOR			
	TIEMPO DE	1474/1464 cm^{-1}	
FORMULACIONES DE WPC	EXPOSICIÓN (H)	FASE AMORFA	FASE CRISTALINA
	0	27.6559	72.3441
0%	384	27.6533	72.3467
	576	27.5073	72.4927
	1000	26.9810	73.0190
	0	21.6190	78.3810
0.5%	384	18.4065	81.5935
	576	19.2146	80.7854
	1000	19.4543	80.5457

	0	20.6102	79.3898
1%	384	18.3266	81.6734
	576	17.6463	82.3537
	1000	19.7845	80.2155
	0	19.0955	80.9045
1.5%	384	18.4570	81.4570
	576	18.8785	81.1215
	1000	20.3700	79.6300

El cambio en la cristalinidad del material puede ser atribuido, a que el estabilizador está funcionando como punto de nucleación, promoviendo un incremento en la parte cristalina.[29, 67].

La generación de grupos fusiónales y radicales libres que se observan en las bandas de FTIR, se relaciona con los análisis de cambio de color, pues al presentarse un incremento en las bandas de grupos carbonilos la claridad del material se ve afectada, al igual la madera al degradarse sus compuestos entre ellos, la lignina presenta una superficie blancuzca que se observó en las muestras de colorimetría.

4.5 Resistencia a flexión

En la *Tabla 4.2* se muestra el efecto del tiempo de exposición a las condiciones de envejecimiento acelerado evaluada sobre la resistencia máxima a flexión.

Tabla 4.2 Efecto del tiempo de exposición de las probetas a flexión.

Estabilizador %	Resistencia a la Flexión (MPa)			
	T_0	T_1	T_2	T_3
0	14.52 (±0.39)	13.87 (±0.58)	12.48 (±0.78)	11.87 (±0.24)
0.5	14.47 (±0.83)	14.04 (±0.46)	13.52 (±0.49)	12.91 (±0.37)
1	14.24 (±0.78)	14.41 (±0.65)	13.49 (±0.42)	13.20 (±0.61)
1.5	14.47 (±0.44)	14.56 (±0.21)	13.48 (±0.56)	13.33 (±0.49)

Nota: T_0= 0 h, T_1= 384 h, T_2= 576 h, T_3= 1000h

Se puede apreciar que la resistencia a flexión disminuye al aumentar el tiempo de exposición a condiciones de envejecimiento acelerado; aunque se nota claramente que las últimas horas de exposición, el material sin aditivo presenta una severa caída en su resistencia, al igual que otros polímeros expuestos a envejecimiento [68]. Este decremento en función del tiempo de exposición, se atribuye al daño causado por la radiación UV al material, lo que origina grietas en la superficie, rompimiento de cadenas y entrecruzamiento en la parte amorfa del polímero, como ha sido reportado por autores como Muasher, et al [66].

Se determinó que el cambio de color es importante, pues se observó que al incrementar el tiempo de envejecimiento acelerado estas cambiaban de color y la superficie presentaba grietas, imperfecciones, desprendimiento laminar del polímero y blancuzca. Sim embargo este daño es superficial pues las pruebas no presentaron un cambio significativo en los resultados.

4.6 Interacción HALS en la protección de los WPC de la fotodegradación

En base a las técnicas empleadas para el estudio de los materiales expuestos a envejecimiento acelerado, se describe la interacción de los estabilizadores HALS en la protección de los materiales compuestos.

Se explica el posible mecanismo en la interacción HALS, al ser expuestos a envejecimiento acelerado, se presentan cambios en las bandas de FTIR en los que se observa la aparición de grupos químicos que pudieran estar generándose durante la fotodegadación de los WPC. Esto se atribuye, a que los estabilizadores al ser expuestos a radiación UV reaccionan protegiendo el material de radicales libres que se formaron durante la exposición, estos se forman debido a que los elementos pierden un electrón en la nube electrónica, lo que lleva a una reacción en cadena. El funcionamiento de los estabilizadores para proteger a los WPC de la fotodegradación, se debe a que estos interactúan con los elementos completando los electrones en la nube electrónica, para estabilizarlos evitando que estos reaccionen con otros electrones lo que traería daños en los WPC.

Se observa las *Figuras 4.10 y 4.11* donde se presenta el daño que sufre estos materiales al ser expuestos a diferentes tiempos, lo que trae consigo la aparición de estos grupos que pudieran ser los causantes de las grietas que se observan en el análisis SEM. Siendo así que la generación de nuevos grupos se vio reflejado en las pruebas de DSC en los picos del punto de fusión, ya que se tuvo una variación de las temperaturas, a atribuyéndoselo a la recristalinización de la parte amorfa.

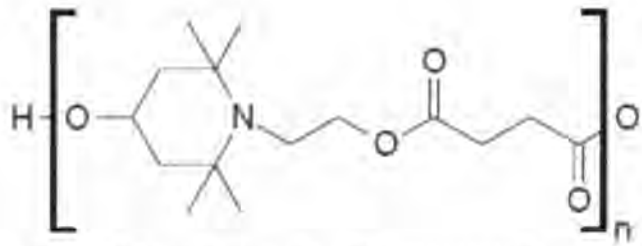


Figura 4.29 formula química de los estabilizadores HALS.

En la *Figura 4.29* se presenta la fórmula de los estabilizadores se observa los enlaces amina, esteres y cetonas de los que está compuesto principalmente los HALS. Estos grupos pudieran ser los que causan el incremento de los picos en la región entre 1700-1750 de los grupos carbonilos a medida que se agrega una cantidad mayor de estabilizadores, se observa con más claridad en la *Figura 4.26* en donde los materiales que no contienen estabilizadores no presentan este incremento sin antes a verse expuestos a envejecimiento.

Sin embargo, se observó que los materiales con estabilizadores presentan un incremento mayor en la región de los grupos carbonilos, entre las 384 h de exposición UV y al transcurrir el tiempo de exposición las bandas tienden a disminuir, a diferencia de las muestras que no tiene estabilizadores las bandas van incrementando y el daño en el material se hace presente en la superficie de este con el cambio de color y grietas. Este cambio que presenta las bandas en los materiales con HALS, es lo que podría estar protegiendo al material, ya que estos grupos migran a la superficie y reaccionan con los radicales libres que se forman por la fotodegradación, siendo este su principal objetivo de los estabilizadores capturar los radicales libres y eliminarlos. Por lo que se observa un decremento en las bandas de FTIR a medida que transcurre el tiempo, esto se atribuye al consumo de estos grupos que son los que protegen al material ante la degradación.

Al consumirse estos estabilizadores se presentan daños en la superficie del material, afectando las propiedades mecánicas como se presenta en la *Tabla 4.2*, ya que el daño por la fotodegradación es superficial no se presentó una

variación significativa entre las probetas, a los diferentes tiempos de envejecimiento acelerado.

CONCLUSIONES

Los resultados reportados en el presente trabajo, demuestran que el desempeño de los materiales compuestos ensayados sin estabilizador y con estabilizadores a los tiempos de exposición establecidos, la cantidad de estabilizador, empleado en las formulaciones fue factor importante para la protección de la superficie de los WPC.

La caracterización de la morfología, demostró que el intemperismo acelerado provocó la aparición de grietas en la superficie de los materiales compuestos, propiciando el desprendimiento laminar en el polímero. Además, se identificó que las grietas aumentaron en función de la cantidad de estabilizadores y el tiempo de exposición. En lo que respecta a la aparición de grietas, se atribuye al daño de la matriz continua que se encuentra en la superficie.

Los resultados de los análisis por transmitancia demostraron que el material sin estabilizador, presento un incrementó en la intensidad del pico correspondiente a los grupos carbonilos durante el intemperismo acelerado en comparación con los materiales con estabilizadores. Estos materiales presentaron un menor número de reacciones de rompimiento de cadena, una menor perdida en el desprendimiento laminar y un menor aumento en la cristalinidad, dando como resultado que la matriz termoplástica de dicho material resultó ser menos degradada.

Asimismo se identificó que el intemperismo acelerado dio lugar a tonos más claros en las superficies de los materiales de estudio. En resumen, el proceso de degradación demostró afectar la calidad estética de este tipo de materiales compuestos al modificar el color inicial de las muestras analizadas.

En resumen, se observa que los materiales con 1 y 1.5% de estabilizadores resultaron ser los menos afectados por efecto del intemperismo

acelerado. En primera instancia, estos materiales presentaron un mayor incremento en la intensidad de las bandas correspondientes a la región de carbonilo (1750-1700 cm^{-1}), en comparación al observado en los materiales con 0 y 0.5%. Se puede inferir entonces que en estos dos últimos materiales ocurrió un mayor número de reacciones de rompimiento de cadena en la matriz polimérica lo que propicia un mayor daño en la interfase. Adicionalmente, aún en el caso extremo (1000 h de exposición a radiación UV) el desprendimiento laminar del polímero en las muestras de los WPC con 1 y 1.5% fue inferior en comparación con los otros dos materiales con 0 y 0.5%. Esto indica que los estabilizadores están protegiendo el polímero, previniendo el daño a la interfase entre las partículas de madera/matriz.

RECOMENDACIONES

Se sugiere el estudio de los WPC con agente acoplante y ayuda de proceso por separado en la formulación, para observar si hay interacción con el estabilizador que pudiera acortar la protección de los estabilizadores a la luz UV.

Es aconsejable también, realizar un estudio por separado de estos estabilizadores en la formulación del material, para determinar si en realidad tiene caso usar los dos estabilizadores juntos como sugiere el proveedor.

Se han realizado estudios de polímeros donde se comparan a envejecimiento acelerado y natural. Pero no se tiene estudios de los materiales compuestos analizados en conjunto. Se sugiere realizar a la par estudios de intemperismo acelerado y natural con el fin de correlacionar los resultados obtenidos de ambas pruebas. Los resultados de ambos estudios podrían ser de utilidad para estimar la durabilidad de este tipo de materiales compuestos con los estabilizadores en aplicaciones reales.

REFERENCIAS

1. Ambientum, R. *"Generación de Residuos Sólidos Urbanos"*. 2003; Available from: http://www.ambientum.com/revista/2003_05/RESIDUOS.htm, 2003.
2. SEMARNAT, *Generación de Residuos Sólidos Urbanos*. 2012: p. http://app1.semarnat.gob.mx/dgeia/informe_resumen/08_residuos/cap8.html, 2005.
3. Wainwright, S.A., *Mechanical design in organisms*. 1982: Princeton University Press.
4. Acosta, R., et al., *Evaluación de Nuevos Estabilizadores UV con Funcionalidades de Naftaleno y Otros Grupos Fotoestabilizantes en Películas de PP y HDPE*. Journal of the Mexican Chemical Society, 1998. **42**(5): p. 203-213.
5. Jones, R.M., *Mechanics of composite materials*. 1998: CRC Press.
6. Tsai, S.W. and A.M. de Marco, *Diseño y análisis de materiales compuestos*. 1988: Reverté.
7. Gugumus, F., *Possibilities and limits of synergism with light stabilizers in polyolefins 1. HALS in polyolefins*. Polymer degradation and stability, 2002. **75**(2): p. 295-308.
8. Hull, D., *Materiales compuestos*. 1987: Reverté.
9. Charrier, J.-M., *Polymeric materials and processing: plastics, elastomers, and composites*. 1991: Hanser publishers.
10. Lavalle, A.L., *Diseño y construcción de sistema de fluidización para la impregnación de materiales compuestos termoplásticos unidireccionales*. 2006.
11. Herman, F., et al., *Encyclopedia of polymer science and engineering*. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 1985. **2**.
12. Rodríguez, G.V., *Materiales Compuestos Termoplásticos Fibro-Reforzados con Desperdicio de Banano*. 2001.
13. Azar, R.M.M., *Modificaciones Químicas de la Fibra de Henequén para su Aplicación en Materiales Compuestos*. 1985.
14. Gabriel, L., *History and Physical chemistry of HDPE*. 2009, Retrieved from Plastic Pipe Institute: http://plasticpipe. org/pdf/chapter-1_history_physical_chemistry_hdpe. pdf.
15. Han-Seung Yang a, H.-J.K., *Water absorption behavior and mechanical properties of lignocellulosic filler–polyolefin bio-composites*. ELSEVIER, 2005: p. 429-437.
16. JOHN Z. LU 1, I.I.N., *Maleated wood-fiber/high-density-polyethylene composites: Coupling mechanisms and interfacial characterization*. Composite Interfaces, 2005. **12**: p. 125-140.
17. Clemons, C.M. and R.E. Ibach, *Laboratory tests on fungal resistance of wood filled polyethylene composites*. 2002.
18. Stark, N. and M. Berger, *Effect of species and particle size on properties of wood-flour-filled polypropylene composites*. Proceedings of Functional Fillers December, 1997: p. 8-10.
19. Douglas, P., W. Murphy, and G. McNally. *The effect of surface active agent on the mechanical properties of wood-polymer composites*. in *ANTEC... conference proceedings*. 2004. Society of Plastics Engineers.
20. Clemons, C., *Wood-plastic composites in the United States: the interfacing of two industries*. 2002.
21. Carlos A. Correa, C.N.P., *Compósitos Termoplásticos con Madera*. 2003. **vol. 3**.
22. Murphy, J., *Additives for plastics handbook*. 2001: Elsevier.
23. Clough, R.L., N.C. Billingham, and K.T. Gillen, *Polymer durability: degradation, stabilization, and lifetime prediction*. 1996: American Chemical Society.

24. Bastarrachea, M.I.d.l.D.L., *Determinación de las propiedaes mecánicas de un material compuesto cargado con carbonato de calcio, sometido a diferentes condiciones de envejecimiento*. 1995, UADY. p. 13-15.
25. Schnabel, W., *Polymer degradation: principles and practical applications*. Vol. 131. 1981: Hanser Munich.
26. Gächter, R., H. Müller, and H. Andreas, *Plastics additives handbook: stabilizers, processing aids, plasticizers, fillers, reinforcements, colorants for thermoplastics*. 1985: Hanser. Distributed in the USA by Macmillan.
27. Bastarrachea, L. *Determinación de las propiedades mecánicas de un material compuesto cargado con carbonato de calcio, sometido a diferentes condiciones de envejecimiento*. 1995.
28. Naranjo, E.J.L., *Efecto del intemperismo acelerado y el ataque de termitas de la especie Nasutitermes nigriceps sobre las propiedades mecánicas de un material compuesto a base de residuos de madera de pino y polietileno de alta densidad reciclado*. 2013, CICY. p. 79-82.
29. Stark, N.M. and L.M. Matuana, *Surface chemistry changes of weathered HDPE/wood-flour composites studied by XPS and FTIR spectroscopy*. Polymer degradation and stability, 2004. **86**(1): p. 1-9.
30. Cierva, J.d.l., *ciencia y tecnología de materiales polímericos* ed. CSIC. Vol. 1. 2004. 406-413.
31. Rabek, J.F., *Photostabilization of polymers: principles and applications*. 1990: Elsevier applied science.
32. Brennan, P., C. Fedor, and G. Pausch, *Sunlight, UV and accelerated weathering*. Paint and Resin, 1988. **58**: p. 17.
33. Brennan, P.J., *UVA-340 exposure of automotive materials: A status report*. Journal of Vinyl Technology, 1990. **12**(2): p. 73-77.
34. Fischer, R.M., *Accelerated weathering test development with fluorescent UV-condensation devices*. 1984.
35. Cerón, I.Q.I.F., *EFECTO DE LA ABSORCIÓN Y DESORCIÓN DE HUMEDAD SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE UN MATERIAL COMPUESTO A BASE DE RESIDUOS DE MADERA DE PINO Y HDPE*, in *Centro de Investigación Científica de Yucatán*. 2012. p. 30-32.
36. Carlos, O.M.J. *Obtención y Caracterización de Materiales Compuestos Termoplásticos Reforzados con Fibras Cortas de Coco*. 2007.
37. Peschard, E., *Resistencia de materiales*. Vol. 1. 1979: Universidad Nacional Autónoma de México.
38. Fitzgerald, R.W. and L.O. Reyna, *Resistencia de materiales*. 1970: Fondo Educativo Interamericano.
39. Fitzagerald, R.W., *Mecanica de materiales*. 2005. 127-129.
40. (IMPI), I.M.d.P.I., *Enciclopedia del Plástico*. 2000, Centro Empresarial del Plástico: México, D.F. p. 151-216.
41. ASTM-D4442-92, *Standard Test Methods for Direct Moisture Content Measurement of Wood and Wood-Base Materials*. 2003, ASTM International.USA.
42. Domínguez, O.M., *Obtención y caracterización de materiales compuestos a base de desechos de madera y polietileno de alta densidad* in *MATERIALES COMPUESTOS* 2008, Instituto Tecnológico de Mérida.

Dominguez, O.M., *obtención y caracterización de materiales compuestos a base de desechos de madera y polietileno de alta densidad*. 2008, Instuto Tecnologico Mérida Yucatán p. 20-23 y 59.

ASTM-D790, *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*. 2003, ASTM International.USA.

ASTM-D4329-99, *Standard Practice for Fluorescent UV Exposure of Plastics*. 2003, ASTM International.USA.

ASTM-G154, *Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Plastics*. 2003, ASTM International.USA.

Liu, Z., et al., *Effect of crystal form and particle size of titanium dioxide on the photodegradation behaviour of ethylene-vinyl acetate copolymer/low density polyethylene composite*. Polymer Degradation and Stability, 2011. **96**(1): p. 43-50.

Bhowmick, A.K., J. Heslop, and J. White, *Effect of stabilizers in photodegradation of thermoplastic elastomeric rubber–polyethylene blends—a preliminary study*. Polymer degradation and stability, 2001. **74**(3): p. 513-521.

Craig, I. and J. White, *Crystallization and chemi-crystallization of recycled photodegraded polyethylenes*. Polymer Engineering & Science, 2005. **45**(4): p. 588-595.

D2244, A., *Annual book of ASTM standards. Standard 4.10. Conshohocken, PA: American Society*

Testing and Materials. 2003.

618, A.D., in *Annual Book of ASTM Standards. Standard 8.01. Conshohocken, PA:*

erican Society for Testing and Materials. 2003.

Enrique, R.C.D., *Preparación de un material compuesto con fibras de bonote de coco y polietileno de alta densidad reciclado y evaluación de sus propiedades mecánicas y resistencia al ataque de Phanerochaete*. 2012, Centro de Investigación Cientifica de Yucatán: Mérida, Yucatán, México. p. 40-46.

Colomw, X., et al., *Changes in crystallinity of the HDPE matrix in composites with cellulosic fiber using DSC and FTIR*. Journal of reinforced plastics and composites, 2000. **19**(10): p. 818-830.

Valadez-Gonzalez, A., J. Cervantes-Uc, and L. Veleva, *Mineral filler influence on the photo-oxidation of high density polyethylene: I. Accelerated UV chamber exposure test*. Polymer degradation and stability, 1999. **63**(2): p. 253-260.

Ribeiro, M., A. Ferreira, and A. Marques, *Effect of natural and artificial weathering on the long-term flexural performance of polymer mortars*. Mechanics of Composite Materials, 2009. **45**(5): p. 515-526.

Fabiyi, J.S. and A.G. McDonald, *Physical morphology and quantitative characterization of chemical changes of weathered PVC/pine composites*. Journal of Polymers and the Environment, 2010. **18**(1): p. 57-64.

Stark, N. and D. Gardner, *Outdoor durability of wood-polymer composites*. Notes: We recommend that you also print this page and attach it to the printout of the article, to retain the full citation information. This article was written and prepared by US Government employees on official time, and is therefore in the public domain.[Get Acrobat] Get the latest version of the Adobe Acrobat reader or Acrobat Reader for Windows with Search and Accessibility Citation Stark, NM; Gardner, DJ 2008. Outdoor

durability of wood-polymer composites. Wood-polymer composites. Cambridge, England: Woodhead Publishing, Ltd.; Boca Raton, FL: CRC Press, 2008. Woodhead Publishing in materials, 2008.

58. Stark, N.M. and L.M. Matuana, *Ultraviolet weathering of photostabilized wood-flour-filled high-density polyethylene composites.* Journal of Applied Polymer Science, 2003. **90**(10): p. 2609-2617.
59. Nzokou, P., D.P. Kamdem, and A. Temiz, *Effect of accelerated weathering on discoloration and roughness of finished ash wood surfaces in comparison with red oak and hard maple.* Progress in Organic Coatings, 2011. **71**(4): p. 350-354.
60. Stark, N.M., *Effect of weathering cycle and manufacturing method on performance of wood flour and high-density polyethylene composites.* Journal of applied polymer science, 2006. **100**(4): p. 3131-3140.
61. James S. Fabiyi, A.G.M., *Wood plastic composites weathering: Visual appearance and chemical changes.* ELSEVIER, 2008: p. 1405-1414.
62. Kazemi-Najafi, S. and K.R. Englund, *Effect of highly degraded high-density polyethylene (HDPE) on processing and mechanical properties of wood flour-HDPE composites.* Journal of Applied Polymer Science, 2013. **129**(6): p. 3404-3410.
63. López-Naranjo, E.J., et al., *Effect of accelerated weathering and termite attack on the tensile properties and aesthetics of recycled HDPE-pinewood composites.* Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2013: p. 0892705712473625.
64. Kuptsov, A.H., *handbook of fourier transform raman and infrared spectra of polymers.* 1998.
65. Ruhul, M.A., B.F. Abu-Sharkh, and M. Al-Harthi, *Radical Group Degradation Study of Linear Low Density Polyethylene for Developing Environmentally Degradable Plastic Bags.* Journal of Chemical Engineering, 2013. **27**(1): p. 74-77.
66. Muasher, M. and M. Sain, *The efficacy of photostabilizers on the color change of wood filled plastic composites.* Polymer degradation and stability, 2006. **91**(5): p. 1156-1165.
67. Xie, X., et al., *Structural properties and mechanical behavior of injection molded composites of polypropylene and sisal fiber.* Polymer Composites, 2002. **23**(3): p. 319-328.
68. B.F. Abu-Sharkh, H.H., *Degradation study of date palm fibre/polypropylene composites in natural and artificial weathering: mechanical and thermal analysis.* Elsevier, 2004: p. 967-973.