



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

EFECTO DE LA MODIFICACION SUPERFICIAL POR PLASMA DE ETILENO A PRESION ATMOSFÉRICA SOBRE LAS PROPIEDADES MECANICAS DE FIBRAS DE HENEQUEN Y EN SU RESISTENCIA INTERFACIAL AL CORTANTE CON POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD

Tesis que presenta

M en C. AMALIA AGUILAR RÍOS

En opción al título de DOCTOR EN CIENCIAS (MATERIALES POLIMERICOS)

MÉRIDA YUCATAN MEXICO JULIO DE 2014

Mérida, Yucatán, México; a 7 de julio de 2014

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro aue 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 de Yucatán, 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.

Amalia Aguilar Rios

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 de la modificación superficial por plasma de etileno a presión atmosférica sobre las propiedades mecánicas de fibras de henequén y en su resistencia interfacial al cortante con polietileno de alta densidad

perteneciente al Programa de Doctorado 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. Alex Valadez González y del Dr. Pedro Jesús Herrera Franco.

Atentamente,

Dr. Felipe A. Vázquez Flota Coordinador de Docencia Centro de Investigación Científica de Yucatán, AC.

DEDICATORIAS

A Dios, por darme la oportunidad de vivir, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y estar conmigo en cada paso que doy.

A mi hija Joanna Margarita quien es mi inspiración y el motor principal para seguir adelante.

Ň.

A mis padres Juana y Alberto por su gran apoyo y cariño.

A mis hermanos por darme ánimos cuando lo necesitaba

A mis sobrinos y amigos por alegrarme la vida

AGRADECIMIENTOS

A la Unidad de Materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C. (CICY) por haberme brindado las facilidades para la realización de este trabajo de investigación.

De igual manera agradezco al Instituto Tecnológico de Mérida por el permiso otorgado para la realización de mis estudios de doctorado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo brindado a través de la beca 35278 para mis estudios de doctorado.

Mi profundo agradecimiento al Dr. Alex Valadez González por haber aceptado ser mi Asesor de Tesis, por su apoyo incondicional, pero sobre todo por los consejos durante los años de mi estancia en el CICY y el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Pedro Jesús Herrera Franco por su gran apoyo y valiosos consejos durante el desarrollo de este trabajo.

Al M. en C. Javier Iván Cauich Cupul por su apoyo en la realización de las pruebas de pull-out y cortante losipescu y la I.Q. Silvia Beatriz Andrade Canto en las micrografías de SEM.

Al Dr. Álvaro de Jesús Martínez Gómez del departamento de Química de la Universidad de Guadalajara por el apoyo brindado para la realización de las pruebas de plasma.

Al Ing. Roberto Monroy de la Universidad de Sonora por la realización de las pruebas de XPS.

Al Comité Tutorial conformado por los Dres. Fernando Hernández Sánchez y Álvaro de J. Martínez Gómez y al comité revisor integrado por los Dres. Carlos Rolando Ríos Soberanis, Ricardo Herbe Cruz Estrada, Fernando Navarro Arzate y Alejandro Ortiz Fernández.

A todos los que he omitido, no por ser menos importantes, y que de alguna manera contribuyeron en la realización de este logro personal.

INDICE

LISTADO DE FIGURAS	iii
LISTADO DE TABLAS	vii
RESUMEN	1
ABSTRACT	3
INTRODUCCION	5
CAPITULO 1. ANTECEDENTES	9
1.1 FIBRAS NATURALES Y HENEQUÉN	9
1.1.1 Características de la fibra de henequén (Agave fourcroydes)	10
1.1.2 Propiedades Mecánicas a tensión	13
1.2 MATERIALES COMPUESTOS TERMOPLÁSTICOS CON FIBRAS NATURALES	14
1.2.1 Materiales Compuestos con Fibras de Henequén	15
1.3 LA REGIÓN INTERFACIAL FIBRA-MATRIZ	17
1.4 TÉCNICAS MICRO MECÁNICAS	18
1.4.1 Técnica de desprendimiento a tensión de una fibra (Pull-out)	18
1.5 TRATAMIENTOS SUPERFICIALES	22
1.5.1 Tratamientos químicos	22
1.5.2 Tratamientos físicos	24
1.5.3 Tratamientos físico-químicos	25
1.6 Plasma	25
1.6.1 Plasmas fríos de Descarga de Barrera Dieléctrica	27
1.7 PROPIEDADES MECÁNICAS DEL MATERIAL COMPUESTO	30
1.7.1 Resistencia interfacial al cortante por el método de losipescu	30
1.8 ANGULO DE CONTACTO	32
1.9 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRON DE RAYOS X (XPS)	33
1.10 ESPECTROSCOPIA DE INFRAROJO TRANSFORMADA DE FOURIER_FOTOCÚSTICA	34
1.11 DISEÑO EXPERIMENTAL	34
HIPÓTESIS	37
OBJETIVO GENERAL	39
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	39
CAPITULO 2. PARTE EXPERIMENTAL	41
2.1 MATERIALES	41
2.2 METODOS	41

2.2.1Tratamientos superficiales	41
2.2.2 Diseño Experimental	44
2.2.3 Caracterizacion micromecanica de la interface fibra-matriz	45
2.2.4. Caracterización Físico-química y Mecánica de la fibra	48
2.3 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA A CORTANTE DEL MATERIAL COMPUES	то
(IOSIPESCU)	50
2.3.1 Preparación del material compuesto henequén-pead	50
CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSION	51
3.1. EFECTO DEL TRATAMIENTO CON PLASMA DE ETILENO EN LAS	
PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LAS FIBRAS DE HENEQUÉN NATIV	/AS (FIB)
Y ALCALINIZADAS (FIBNA)	51
3.1.1. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	51
3.1.2 Angulo de Contacto	53
3.1.3 Análisis de Espectroscopia de Fotoelectrón de Rayos X (XPS)	55
3.1.4 Análisis de Infrarrojo con transformada de Fourier	62
3.2 EFECTO DEL TRATAMIENTO CON PLASMA EN LAS PROPIEDADES MECÀ	ÁNICAS
A TENSIÓN DE LAS FIBRAS DE HENEQUÉN NATIVAS Y ALCALINIZADAS	67
3.2.1 Resistencia a la tensión	68
3.3 EFECTO DEL TRATAMIENTO CON PLASMA SOBRE LA RESISTENCIA	
INTERFACIAL AL CORTANTE PEAD-FIBRAS DE HENEQUÉN NATIVAS (FIB) Y	
ALCALINIZADAS (FIBNA)	78
3.4 EFECTO DEL TRATAMIENTO CON PLASMA SOBRE LAS PROPIEDADES	
EFECTIVAS A CORTANTE DEL MATERIAL COMPUESTO PEAD- HENEQUÉN .	86
3.5 DISCUSION	89
CONCLUSIONES	95
RECOMENDACIONES	
BIBLIOGRAFIA	

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1.1	Estructura de la celulosa	11
Figura 1.2	Estructura de la hemicelulosa	13
Figura 1.3	Estructura de la lignina	13
Figura 1.4	Gráfica representativa de la prueba de tensión	14
Figura 1.5	(a) Esquema de prueba de desprendimiento de una fibra a tensión	
	(b) Esquema de una curva típica carga-desplazamiento en la	
	prueba de desprendimiento de una fibra a tensión	20
Figura 1.6	Curva carga-desplazamiento de la prueba de pull out	
	PEAD-fibra de henequén	21
Figura 1.7	Diagrama esquemático de un material de barrera dieléctrica	27
Figura 1.8	Esquema de la configuración experimental para la prueba de	
	resistencia a cortante por el método de losipescu	31
Figura 1.9	Angulo de contacto medido por la técnica de Half-angle	33
Figura 2.1	Diagrama esquemático del reactor APDBD	42
Figura 2.2	Fotografías del procedimiento de la polimerización por plasma de	
	etileno	44
Figura 2.3	Fotografía prensa carver manual Modelo C para elaboración de	
	probetas para prueba de pull out	47
Figura 2.4	Fotografía microscopio motic DMI 43 para medición de diámetro de	Э
	fibra de henequén	47
Figura 2.5	Fotografías micro tensómetro con adaptación de celdas de carga	
para pruebas	s micro mecánicas de18 Kg	47
Figura 2.6	Fotografías de máquina de prueba de tensión Minimat	49
Figura 2.7	Fotografías de elaboración de probetas de losipescu	50
Figura 3.1	Micrografías de MEB de FIB (a) y FIBNA (b)	51
Figura 3.2	Micrografías de MEB de FIB (a) y (c) y FIBNA (b) y (d) tratadas	
	bajo diferentes condiciones en el reactor de plasma	52
Figura 3.3	Espectrograma de XPS para fibras de henequén (FIB) tratadas	
	con plasma, (a) región completa y región 600-200 eV	56
Figura 3.4	Espectrograma de XPS para fibras de henequén alcalinizadas	

- Figura 3.6 Espectrograma de XPS de C1s para las condiciones de operación de reactor (120,1, 1.018) (a) FIBPLASMA y (b) FIBNAPLASMA.... 60
- Figura 3.7 Espectrograma de XPS para las condiciones de operación del reactor (170, 8, 0.204), (a) FIBPLASMA y (b) FIBNAPLASMA..... 61

- Figura 3.9 Espectrograma de FTIR por regiones para FIB (a) y (c) y FIBNA (b) y (d) bajo diferentes condiciones de operación en el reactor.........65
- Figura 3.10 Espectrograma de FTIR de FIB (a) y FIBNA (b) tratadas bajo diferentes condiciones de operación del reactor y su sustracción... 66

- Figura 3.14 Gráficas de superficie de respuesta para la resistencia a tensión de (a) FIBPLASMA y (b) FIBNAPLASMA......72

- Figura 3.18 Gráficas de interacción para el módulo elástico a tensión de (a)

	FIBPLASMA y (b) FIBNAPLASMA	76
Figura 3.19	Gráficas de superficie de respuesta para el módulo elástico a	
	tensión de (a) FIBPLASMA y (b) FIBNAPLASMA	77
Figura 3.20	Gráficas de contorno para el módulo elástico a tensión de (a)	
	FIBPLASMA y (b) FIBNAPLASMA	78
Figura 3.21	Gráficas de probabilidad normal de efectos de la RCI de (a)	
	FIBPLASMA y (b) FIBNAPLASMA	81
Figura 3.22	Gráfica de resultados experimentales contra predichos por el	
	modelo de regresión para la RCI de (a) FIBPLASMA y (b)	
	FIBNAPLASMA	82
Figura 3.23	Gráficas de interacción frecuencia*caudal para la RCI (a)	
	FIBPLASMA y (b) FIBNAPLASMA	83
Figura 3.24	Gráficas de superficie de respuesta de la RCI para (a) FIBPLASM	A
	y (b) FIBNAPLASMA	84
Figura 3.25	Graficas de contorno de la RCI para (a) FIBPLASMA y (b)	
	FIBNAPLASMA	86
Figura 3.26	Resistencia a cortante IOSIPESCU a dos condiciones diferentes	
	de operación del reactor de plasma etileno	87
Figura 3.27	Resistencia interfacial al cortante obtenida por pull out a dos	
	condiciones diferentes de operación del reactor	87

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1.1	Composición química de algunas fibras naturales9
Tabla 1.2	Propiedades comparativas mecánicas de fibras naturales10
Tabla 2.1	Nomenclatura de tratamientos superficiales sobre las fibras42
Tabla 2.2	Variables estudiadas y sus niveles45
Tabla 2.3	Matriz de diseño experimental46
Tabla 3.1	Angulo de contacto con glicerina sobre la fibra de henequén 54
Tabla 3.2	Relación de grupos funcionales O/C para fibras de henequén nativas
y alcalinizada	as58
Tabla 3.3	Contribuciones de grupos funcionales (%) sobre la superficie de las
fibras de hen	equén62
Tabla 3.4	Resultados experimentales para las propiedades a tensión de las
fibras de hen	equén tratadas en el reactor de plasma etileno con un diseño
factorial 2 ³	
Tabla 3.5	Modelos de regresión para propiedades mecánicas a tensión 69
Tabla 3.6	Resultados experimentales de la resistencia al cortante para las
fibras de hen	equén tratadas con un diseño factorial 2 ³
Tabla 3.7	Coeficientes de regresión para la resistencia interfacial al cortante
(RCI)	

RESUMEN

En este trabajo utilizando un diseño estadístico factorial 2³, con repeticiones en el centro, se estudió la influencia de los parámetros de operación de un reactor de plasma de etileno de descargas de barrera dieléctrica a presión atmosférica (APDBD) sobre las propiedades físicas, químicas y mecánicas de fibras de henequén, nativa (FIB) y tratada con una solución de NaOH (FIBNA) y en la resistencia interfacial al cortante con una matriz de Polietileno de alta densidad. Los parámetros de operación estudiados fueron la frecuencia de descarga (Hz), el tiempo de exposición de las fibras al plasma de etileno (min) y el flujo de etileno alimentado a través del reactor (L/min). Los cambios en las propiedades físicas y químicas de las fibras se caracterizaron mediante Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), Angulo de contacto y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). La resistencia interfacial al cortante (RCI) fibra-matriz determinó se experimentalmente usando la técnica de desprendimiento a tensión de una fibra (Pull-Out). Los resultados experimentales, analizados con la metodología de superficies de respuesta, muestran que para FIBPLASMA el tiempo de exposición es el parámetro más significativo sobre las propiedades mecánicas a tensión, seguido de la interacción tiempo*caudal y de la frecuencia de descarga. Con respecto a FIBNAPLASMA la frecuencia de descarga es el parámetro de operación más importante seguido del tiempo de exposición y de las interacciones frecuencia*caudal y tiempo*caudal. Los resultados del módulo elástico muestran pocos cambios tanto en FIBPLASMA como en FIBNAPLASMA y esto es un indicativo de que la modificación es superficial y no modifica en gran medida la integridad mecánica de la fibra. En lo que respecta a la RCI lo resultados encontrados muestran que para FIBPLASMA las interacciones tiempo*caudal y frecuencia*caudal resultaron ser más importantes que las variables de operación. Entre estas el caudal de etileno resultó ser la más significativa seguida de la frecuencia de descarga. En lo que a FIBNAPLASMA concierne la frecuencia de

descarga resultó ser la variable más importante seguida de la interacción frecuencia*caudal y tiempo de exposición.

La caracterización de las propiedades físicas, químicas y mecánicas a tensión de las fibras de henequén tratadas en el reactor de APDBD de etileno sugieren que, bajo las condiciones de operación estudiadas en este trabajo, la mejora en la Resistencia Interfacial al Cortante fibra-matriz se debe a un incremento en las componentes mecánicas y químicas de la adherencia. El incremento en la componente mecánica de la adherencia es una consecuencia de un aumento en la rugosidad observada en las micrografías de MEB y en el incremento en la hidrofobicidad de las fibras corroborado por el aumento en los ángulos de contacto medidos por goniometría. El incremento en la componente química de la adherencia de la formación de una película de polietileno-plasma con grupos insaturados (C=C) en su estructura, que son susceptibles de establecer enlaces covalentes con la matriz de polietileno durante la preparación del material compuesto a temperaturas alrededor de 180°C.

ABSTRACT

In this work the influence of Ethylene-Atmospheric Plasma Dielectric Barrier Discharge (APDBD) operating parameters, discharge frequency (Hz), exposure time (min) and the gas flow rate, onto physical, chemical, tensile mechanical properties and the interfacial shear strength (with High Density Polyethylene) of pristine henequen (Agave fourcroydes) (FIB) and alkali treated (FIBNA) ones, was studied using a statistical factorial design 2³ with central points. The changes in the physical and chemical properties of the fibers have been characterized by X-ray photoelectron Spectroscopy, (XPS); Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Goniometry (contact angle) and scanning electron microscopy (SEM). The fiber-matrix Interfacial Shear Strength (IFSS) was assessed by means of Pull- Out test. The experimental results were analyzed using the response surface methodology (RSM). Regarding the tensile mechanical properties, the exposure time is the most significant parameter, followed by time * flow interaction and frequency of discharge for FIBPLASMA, whereas for FIBNAPLASMA the discharge frequency was the most important operation parameter followed by exposure time and the frequency. It was observed that Elastic modulus show little change for both FIBPLASMA and FIBNAPLASMA and this finding suggests that the modification is superficial so do not compromise the fiber mechanical integrity. With respect to the IFSS, the results show for FIBPLASMA that the interactions time*frequency and flow * frequency were more significant than the operating variables themselves. Among them the ethylene flow was found to be the most significant one, followed by the discharge frequency. As far as FIBNAPLASMA concerns the discharge frequency was the most important variable followed by the interactions frequency * flow, time * flow and exposure time.

The change in physical, chemical and mechanical tension properties of Ethylene-APDBD treated henequen fibers, under the operating conditions studied in this work, suggests that the fiber-matrix improvement in the Interfacial Shear Strength could be attributed to an increase in the mechanical and chemical components of adhesion. The increase in the mechanical component seems to be a consequence

of an increase in the fiber surface roughness, assessed by SEM micrographs and the increase in the hydrophobicity of the fibers indicated by the increasing of contact angle. In another hand, the increase in the chemical component of the adhesion is a consequence of the formation of a plasma-polyethylene film containing unsaturated (C = C) functional groups in its structure, which are capable of establishing covalent bonds to the polyethylene matrix during the fabrication of composite at temperatures around 180 ° C.

ъż

INTRODUCCION

En años recientes, las preocupaciones ambientales como el calentamiento global y el incremento en los consumos de energía han aumentado considerablemente el interés en la producción de nuevos materiales más amigables con el ambiente. El reemplazo de fibras sintéticas por fibras naturales en materiales compuestos es muy atractivo ya que éstas cumplen con los criterios de sostenibilidad para el desarrollo en el tercer milenio, se encuentran disponibles en abundancia y sus fuentes son renovables. En particular las fibras naturales lignocelulósicas como el heneguén, sisal, yute, coco, etc. han atraído mucho la atención para utilizarlas como agentes de refuerzo, sustituyendo total o parcialmente las fibras sintéticas derivadas del petróleo (que no son biodegradables ni renovables). El uso de fibras naturales también contribuye significativamente a la reducción de los niveles de CO₂; por ejemplo, una hectárea de cáñamo (10 toneladas de masa seca) puede potencialmente extraer 2.5 toneladas de CO₂ de la atmosfera. Estas propiedades han atraído el interés de la comunidad científica e industrial como se puede observar en el gran número de reportes en la literatura relacionados con el desarrollo de nuevos materiales basados en fibras naturales ¹⁻⁷.

Por otra parte, la aprobación de nuevas leyes ambientales como la Directiva Europea 2000/53/EC relativa a la gestión de vehículos al final de su vida útil y 1999/31/EC sobre el vertido de residuos, que tienen como objetivo preservar el medio ambiente mediante la aplicación de la minimización de residuos y el aumento de los niveles de reciclaje, ha dado lugar al reemplazo de varios materiales compuestos reforzados con fibras sintéticas con materiales que contenga fibras naturales como elementos de refuerzo. En los últimos años se han realizado importantes esfuerzos orientados a utilizar la capacidad de reforzamiento de las fibras de henequén en matrices como el polietileno y el polipropileno. En estos estudios se establece que el principal reto a superar es la incompatibilidad química que resulta de la naturaleza hidrofílica de las fibras y las propiedades hidrofóbicas de estas matrices poliolefínicas. Esta incompatibilidad restringe el rendimiento global del compuesto, ya que limita la transferencia de esfuerzos en la interface fibra-matriz y ello impide aprovechar todo el potencial de reforzamiento

de las fibras naturales especialmente cuando se usan fibras cortas⁸⁻¹¹. Varias estrategias basadas en tratamientos químicos húmedos han sido llevadas a cabo con el objetivo de mejorar la compatibilidad entre la fibra de henequén con matrices poliméricas hidrofóbicas, por ejemplo; mercerización y silanización^{12,13}, acetilación y benzoilación^{14,15}, agentes de acoplamiento maleado¹⁶, tratamiento de isocianato^{2,15} e injerto de polímeros^{6,17}. No obstante que la utilización de los tratamientos químicos húmedos a las fibras han resultado de alguna manera exitosos en mejorar la compatibilidad fibra-matriz, existen ciertos inconvenientes relacionados con el manejo apropiado y la disposición de grandes cantidades de químicos peligrosos que a menudo están involucrados. Estos problemas han limitado una aplicación industrial más amplia de este tipo de tratamientos químicos a las fibras naturales.

El tratamiento superficial con plasma frio es una técnica que no usa disolventes y no genera desperdicios líquidos, por lo que se le puede considerar como un método ecológicamente atractivo. Debido a ello esta técnica ha recibido una atención considerable en años recientes por su potencial para modificar las propiedades superficiales de fibras naturales. Así mismo, la modificación de la superficie con plasma está limitada a espesores delgados del material, es decir no modifican las propiedades de volumen de los materiales, usa cantidades pequeñas de monómeros y pueden llevarse a cabo en un solo paso. El plasma de descargas con barrera dieléctrica a presión atmosférica (APDBD) es una técnica atractiva y práctica para el tratamiento de fibras ya que es un proceso menos demandante energéticamente y por tanto ambientalmente más benigno si se lo compara con las técnicas de plasma de baja presión (vacío). Adicionalmente, los procesos de APDBD poseen una mayor flexibilidad respecto a su geometría, la composición y el caudal del gas de trabajo, y la frecuencia de descarga y el tiempo de exposición¹⁸⁻²⁰.

En este trabajo se llevó a cabo el tratamiento superficial de fibras de henequén (*Agave fourcroydes*) utilizando un plasma de APDBD de etileno con el objetivo de mejorar su compatibilidad con una matriz de polietileno de alta densidad (PEAD).

Usando la metodología de superficies de respuesta se estudió el efecto de tres variables de operación, el caudal de etileno, la frecuencia de descarga y el tiempo de exposición, sobre las propiedades mecánicas a tensión de las fibras y sobre la resistencia interfacial al cortante fibra-matriz.

En el capítulo 1 se presentan los principales resultados de la revisión del estado del arte y que sirven como antecedentes de este trabajo. En el capítulo 2 se detalla la metodología experimental utilizada y que comprende la modificación superficial por plasma de etileno, el diseño experimental usado para encontrar las mejores condiciones de operación del reactor de plasma y las técnicas usadas para llevar a cabo la caracterización fisicoquímica y mecánica de las fibras de henequén, así como la técnica para determinar la resistencia interfacial al cortante fibra-matriz. En el capítulo 3 se presentan los resultados obtenidos, y su discusión, para dos tipos de fibras de henequén: nativa (FIB) y fibra de henequén tratada con una solución de hidróxido de sodio (FIBNA). Finalmente, se presentan las conclusiones a las que se ha llegado en este trabajo de investigación.

CAPITULO 1. ANTECEDENTES

1.1 Fibras Naturales y henequén

Las fibras naturales son estructuras biológicas compuestas en su mayoría de celulosa, hemicelulosas y lignina. En cuestión de fibras naturales generalmente se clasifican en fibra larga y fibra corta. Fibra larga proviene de especies maderables de coníferas y de algunas plantas comunes. La fibra corta se obtiene de especies de maderas latifoliadas y la mayoría de plantas comunes⁷. Otras, tales como lino, algodón, son fibras suaves usadas mayormente en aplicaciones textiles^{6,21}. Entre todas las fibras duras producidas, cuatro representan más del 90% de la producción mundial: Sisal (*Agave sisalana*), Abaca (*Musa testilis*), Benote de coco (*Cocus nucifera*) y Henequen (*Agave fourcroydes*); el resto está formado por otras fibras incluyendo lxtle (Agave lechuguilla) y Jute (Corchorus capsularis)^{22,23}. Aunque los componentes principales de las fibras lignocelulósicas son la celulosa y la lignina, la composición química de cada fibra depende de su origen. La Tabla 1.1 muestra la composición química de algunas fibras naturales.

Fibra	Celulosa	Hemicelulosa	Pectina	Lignina	Extractivas
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Lino	71.0	18.6-20.6		2.2	1.5
Jute	61-71	14-20	0.2	12-13	0.5
Sisal	65	12	0.9	9.9	2.0
Abaca	56-63	20-25	0.5	7-9	3.0
Cáñamo	68	15		10	0.8
Сосо	32-43	0.15-0.25	3	45	

TABLA 1.1 Composición duímica de algunas libras naturales	TABLA	1.1	Composición	química	de algunas	fibras	naturales	16
---	-------	-----	-------------	---------	------------	--------	-----------	----

Una propiedad física importante de las fibras naturales es su baja densidad, comparada con los valores de las fibras de ingeniería^{8,24} lo cual las hace

competitivas si se comparan sus propiedades mecánicas específicas (por unidad de volumen), como puede observarse en la Tabla 1.2.

Fibra	Tensión	Modulo	Elongación	Densidad
	(MPa)	Elástico	(%)	(gr/cm ³)
		(GPa)		
Sisal	468-640	9.4-22	3-7	1.45
Lino	345-1100	27.6	2.7-3.2	1.5-3
Yute	393-773	13-26.5	7-8	1.3-1.45
Algodón	287-800	5.5-12.6	7-8	1.5-1.6
Сосо	131-175	4-6	15-40	1.15
Vidrio	2000-3500	70	2.5	2.5
Aramida	3000-3150	63-67	3.3-3.7	1.4

Tabla 1.2 Propiedades comparativas de fibras naturales y fibras artificiales ²⁴

Se ha señalado que las fibras naturales en general, durante su producción requieren de una cantidad relativamente mínima de energía⁷, comparada con los métodos para la fabricación de las fibras sintéticas y materiales compuestos relacionados con éstas²⁵. Estos factores las hacen muy atractivas para sustituir en muchas de las aplicaciones donde hoy en día se utilizan fibras de ingeniería como las fibras de carbón, fibras de aramida y especialmente las fibras de vidrio^{26,27}.

1.1.1 Características de la fibra de henequén (Agave fourcroydes)

Las características de las fibras de henequén reportadas en la literatura muestran su principal componente es celulosa (60%), seguida de hemicelulosas (28%), lignina (8%) y extraibles (4%)⁴.

1.1.1.1 Celulosa

Miles de años antes del descubrimiento del "azúcar de la pared celular vegetal", se utilizó celulosa en forma de madera, algodón y otras fibras vegetales como fuente de energía, materiales de construcción y textiles, y se encontraba en toda planta con la combinación de lignina con cualquier hemicelulosa. Actualmente la celulosa es el polímero orgánico más común y se considera como una fuente casi inagotable de materia prima para la creciente demanda de productos respetables con el medio ambiente y biocompatibles. La celulosa es el principal componente estructural que proporciona resistencia y estabilidad a las paredes celulares de las plantas y es uno de los compuestos orgánicos más abundante en la tierra. La cantidad de celulosa en una fibra influye en las propiedades, la economía de la producción de fibra y la utilidad de la fibra para diversas aplicaciones. La Figura 1.1, representa esquemáticamente la estructura de la celulosa que se forma a través de la unión de monómeros de β -glucosa por enlaces beta 1-4 glucosídicas. La cadena de celulosa consiste en un extremo de una unidad de d-glucosa con un grupo único de C₄-OH (el extremo no reductor); el otro extremo termina con un grupo inicial de C₁-OH el cual está en equilibrio con la estructura del aldehído (el extremo reductor)^{6,28}.



Figura 1.1 Estructura de la Celulosa

1.1.1.2 Hemicelulosas

El término hemicelulosas fue propuesto originalmente por Schulze E. para designar polisacáridos extraíbles, en comparación con la celulosa, de plantas más grandes por soluciones alcalinas acuosas. Investigaciones anteriores erróneamente consideraban estos polisacáridos como precursores de celulosa.

Los términos hemicelulosa y pentosano se usan principalmente en la investigación de alimentos y medicina.

Considerando que la futura escasez de las fuentes naturales de energía, la sustitución de productos derivados del petróleo relacionados con la solución de los problemas ambientales a nivel mundial y la demanda de alimentos sanos y medicinas alternativas, principales fuerzas impulsoras de las inmensas actividades en la investigación de los polisacáridos, incluyendo hemicelulosa, y debido a su diversidad y variedad estructural las hemicelulosas también se consideran atractivas como biopolímeros para ser utilizadas en su forma nativa, o modificadas, en diversas áreas. En base a los conocimientos actuales, la hemicelulosa puede dividirse en cuatro clases generales diferentes de estructuras de tipos de polisacáridos asociados a la pared celular de las plantas, esto es: Xilanos, mananos, concentración de mezclas de β glucanos unidos y xiloglucano²⁹. (Figura 1.2).

1.1.1.3 Lignina

Las ligninas son heteropolímeros fenólicos y amorfos que resultan del acoplamiento oxidativo de tres alcoholes p-hidroxicinamílicos: (a) alcohol sinapílico (b) alcohol p-cumarílico y el alcohol coniferílico (Figura 1.3), en una reacción mediada por las peroxidasas³⁰. Estas enzimas generan los correspondientes radicales libres de los tres monolignoles.



Figura 1.2. Monómeros de hemicelulosa

El acoplamiento oxidativo de los radicales de los monolignoles produce un heteropolímero compuesto de unidades p-hidroxifenilo (H), guaiacilo (G) y siringilo (S), respectivamente. Tras su síntesis, los monolignoles se exportan desde las células para la polimerización en las paredes celulares. Los mecanismos de exportación incluyen secreción mediante vesículas, transportadores ABC de la membrana plasmática y el transporte de los monolignoles de lado a lado de la membrana plasmática a través de interacciones hidrofóbicas-hidrofílicas, aunque recientemente se ha propuesto la posibilidad de un transporte vesicular.



Figura 1.3 Unidades monoméricas precursoras de la Lignina (a) Alcohol Sinapílico, (b) Alcohol p-cumarílico y (c) Alcohol Coniferílico

1.1.2 Propiedades Mecánicas a tensión

El arreglo estructural de los componentes en la fibra de henequén, como en otras fibras duras naturales, son de tal forma que la lignina actúa como una matriz cementante para las fibras celulósicas, la cual tiene su propia estructura. Las propiedades mecánicas de la fibra de henequén son una consecuencia de tal arreglo estructural. Las propiedades mecánicas de la fibra de henequén son una consecuencia de tal resistencia a la tensión de 400 a 600 MPa, deformación a la ruptura de 4-6% y el módulo de Young de 12-16 GPa⁴.

Se ha determinado que estas propiedades cambian a lo largo de la fibra²³, por lo que en el presente trabajo se utilizó la fibra de la porción central que es la que muestra dimensiones y propiedades más uniformes.





En la figura 1.4 se muestra el comportamiento típico obtenido del ensayo a tensión de las fibras de henequén. De la gráfica esfuerzo-deformación de la prueba a tensión puede obtenerse la resistencia a la ruptura, el modulo elástico (Módulo de Young) y la deformación a la ruptura.

1.2 Materiales Compuestos Termoplásticos con fibras naturales

En los últimos años el interés a nivel mundial por incorporar fibras celulósicas, como sisal, jute, henequén, celulosa, fibras de madera, etc., en los materiales compuestos termoplásticos ha venido incrementándose continuamente, ya que éstas han demostrado tener propiedades aceptables para actuar como un refuerzo mecánico en matrices poliméricas termoplásticas³¹. Yang *et al*³², evaluaron el efecto de diferentes agentes compatibilizantes sobre las propiedades mecánicas de los materiales compuestos, de polietileno de baja y alta densidad reforzados

con rellenos lignocelulósicos. Estos autores encontraron que los materiales compuestos de polietileno-relleno lignocelulósicos tratados con polietileno maleado MAPE como agente compatibilizante resultó con mejor resistencia a la tensión y modulo elástico, comparado con el compuesto formado con polipropileno maleado MAPP. Estos resultados pueden atribuirse a la mejor humectación del MAPE con la matriz, lo que permite una unión interfacial más fuerte entre el relleno y la matriz polimérica. El tratamiento con agente compatibilizante también fue estudiado por Arbelaiz *et al*³³ y Jarukumjorn-Suppakarn³⁴, en este estudio el polipropileno injertado con anhídrido maléico (PP-g-MA) se utilizó como un compatibilizante para mejorar la propiedad interfacial entre las fibras de sisal y el polipropileno. Ellos encontraron que la mejora de las propiedades de resistencia a la tensión, flexión e impacto de los compuestos de sisal/polipropileno, se atribuyen al incremento de la adhesión interfacial entre la fibra y la matriz.

Así mismo Faruk *et al*¹⁶ reportan trabajos de compuestos de fibra de sisalpolipropileno, y encontraron que las propiedades mecánicas del material compuesto mejoraron cuando se consideraba una fracción en peso de las fibras de sisal en un intervalo de 15-35% considerando una longitud de la fibra mayor de 10mm.

1.2.1 Materiales Compuestos con Fibras de Henequén

Durante el proceso de obtención de las fibras a partir de las hojas de la planta (desfibrado) y durante la elaboración de los hilos y cordeles se produce como subproducto un 10% en peso aproximadamente de fibras cortas. Estas fibras cortas se consideran como un desperdicio sin prácticamente ningún valor agregado y bien pudieran recibir un tratamiento adicional que les imparta un valor comercial y de esa manera aprovechar de una forma más integral este cultivo. Las fibras cortas de henequén pueden emplearse como materia prima para obtener celulosa o bien podrían ser utilizadas en la elaboración de materiales compuestos, termofijos o termoplástico⁴. Cazaurang *et al*²³ reportan que las fibras duras poseen propiedades mecánicas que las hacen buenos candidatos para reforzar resinas termoplásticas y Joseph *et al*³⁵ determinaron que las fibras duras han sido

incorporadas exitosamente en matrices termoplásticas. Herrera Franco y Valadez González⁴ señalan que el grado de adherencia entre las fibras naturales y una matriz termoplástica juega un papel importante en las propiedades mecánicas finales del material compuesto. Estos autores reportan también que las fibras duras como el sisal y el henequén poseen ciertas características topográficas, como son la rugosidad de su superficie y la presencia de cavidades que en principio pueden ser aprovechadas para mejorar la interacción fibra-matriz promoviendo el amarre mecánico de las cadenas poliméricas sobre las fibras, es decir propiciar la adhesión fibra-matriz aumentando la adsorción del polímero sobre la superficie de la fibra. Valadez-González et al¹² reportaron el efecto del tratamiento químico de la superficie de la fibra corta de henequén con un agente de acoplamiento de silano sobre las propiedades mecánicas de un compuesto de PEAD-fibra de henequén. Demostrando que la RCI para fibras naturales embebidas en matrices termoplásticas puede mejorarse por la modificación causada por el tratamiento químico en la superficie. De manera complementaria Herrera-Franco PJ y Valadez-González A³⁶ estudiaron el efecto del uso de un agente de acoplamiento tipo silano sobre las propiedades de la resistencia interfacial fibra-matriz. El análisis de los resultados encontrados muestran un incremento hasta del 50% en las propiedades interfaciales de un compuesto con fibras continuas de henequén-PEAD incluyendo un tratamiento alcalino para modificar físicamente la superficie de la fibra de henequén junto con un agente de acoplamiento silano para promover la reacción química. De igual manera Herrera-Franco y Valadez-González⁴ realizaron estudios considerando fibras cortas de henequén, del material compuesto fibra de henequén-PEAD, con una concentración aproximada de 0.10% w/w de la solución de agente de acoplamiento y una solución alcalina al 2% w/w. La resistencia interfacial se incrementó en un orden del 25%, con respecto al material compuesto con la fibra sin tratamiento. Por otro lado Lee y Cho³⁷ modificaron fibras de henequén, cortadas y orientadas al azar, con un tratamiento alcalino que resulto más efectivo en la mejora de la resistencia interfacial en los compuestos fibra de henequén-Polipropileno, con respecto al tratamiento de la fibra con agua corriente. Los

mismos autores demostraron que el efecto de la modificación de la superficie de fibras de henequén irradiadas por haz de electrones con una intensidad de 10 kGy, mejoró las propiedades interfaciales de los compuestos de polipropileno/fibra de henequén, con respecto a la fibra sin tratamiento. Sanjuan-Raygoza y Jasso-Gastinel³⁸ mostraron los beneficios del material compuesto preparado con residuos de la fibra de agave modificada con un agente de acoplamiento, como material de refuerzo, y polipropileno virgen o reciclado. Los autores encontraron que la mejora en el enlace interfacial entre la matriz y el reforzante se reflejó en la recuperación notable del comportamiento mecánico del material compuesto, aun en los casos en que se consideró residuos de materiales o de reciclaje.

1.3 La región interfacial fibra-matriz

Las propiedades de los materiales compuestos son determinadas por el tipo y la cantidad proporcional de los materiales constituyentes, así como por la compatibilidad (grado de adhesión) entre éstos. Las propiedades de la región interfacial fibra-matriz, que se establece como resultado de sus interacciones, son diferentes a la de la matriz y al refuerzo. Es generalmente aceptado que la naturaleza de las interacciones matriz-refuerzo juega un papel muy importante en el funcionamiento de los materiales compuestos³⁹. Debido a que la región interfacial es la responsable del proceso de transferencia de esfuerzos de la matriz a la fibra, es importante caracterizar la región interfacial y el nivel de adhesión y su importancia aumenta a medida que el porcentaje de carga o de refuerzo se incrementa de ahí que el entendimiento y control del grado de adhesión entre matriz y fibra en los materiales compuestos es actualmente una de las áreas más intensamente investigadas.

Tradicionalmente la transferencia de carga a través de la interfase es caracterizada por una aparente resistencia al cortante interfacial. En trabajos recientes los parámetros de resistencia última interfacial al cortante es considerada como verdadero criterio de fallo⁴⁰.

Mukhopadhyay *et al*¹⁰, usaron la técnica de desprendimiento de una fibra (pullout) para comprobar que la resistencia interfacial en un material compuesto de

fibra de sisal-polipropileno puede incrementarse cuando la fibra de sisal es expuesta a un tratamiento de plasma con un tiempo de 1 minuto y una presión de 2-5 torr. Li *et al*⁴¹ evaluaron el efecto de tratamiento con silanos y con agentes oxidantes sobre la resistencia interfacial al cortante, medida con la técnica de pullout, en compuestos fibras sisal/PEAD. Sus resultados muestran que la rugosidad, inducida por los tratamientos oxidativos fue el principal mecanismo responsable del incremento de la RCI. Valadez-González *et al*¹², estudiaron las propiedades interfaciales fibra de henequén y matriz de PEAD y reportan que el tratamiento alcalino incrementa levemente la RCI debido a un incremento del tipo silano la resistencia interfacial al cortante del material compuesto se incrementa, llega a un máximo y disminuye a medida que se incrementa la concentración de la solución utilizada para depositar el silano sobre la fibra de henequén.

1.4 Técnicas Micro mecánicas

Diversas técnicas micro mecánicas han sido desarrolladas para investigar y/o conocer las características de la región interfacial y tener una estimación del nivel de adherencia en materiales compuestos fibroreforzados. Una de las técnicas micro mecánicas más comúnmente utilizadas para estimar el esfuerzo o resistencia interfacial al cortante (RCI), en materiales compuestos, es la técnica de desprendimiento a tensión de una fibra, pull-out⁴¹. Esta técnica ha sido empleada principalmente para estudiar la adherencia fibra-matriz en resinas termofijas y, en menor grado, utilizando matrices termoplásticas reforzadas con fibras de carbón y vidrio; sin embargo, su utilización con fibras naturales es muy escasa.

1.4.1 Técnica de desprendimiento a tensión de una fibra (Pull-out)

En esta técnica, una pequeña longitud de la fibra es embebida en una matriz polimérica y la fuerza requerida para extraer la fibra de la matriz es medida y usada para calcular la resistencia interfacial al cortante (RCI) usando la ecuación de Kelly-Tyson⁴²:
$$\tau = \frac{F}{\pi dL} \tag{1.1}$$

Donde:

- τ = Resistencia interfacial al cortante.
- F = Carga máxima medida antes del desprendimiento de la fibra.
- d = Diámetro de la fibra empleada.
- L = Longitud embebida de la fibra en la matriz.

En la Figura 1.5 (a) se muestra el esquema de una prueba de desprendimiento de una fibra a tensión, y en la Figura 1.5 (b) una curva típica carga – desplazamiento obtenida con esta prueba. Durante el ensayo, al extremo libre de la fibra se le aplica una tracción y la parte inferior de la probeta es sujetada firmemente. La fuerza aplicada sobre la fibra se registra en función del tiempo o del desplazamiento del cabezal hasta alcanzar la carga máxima de desprendimiento, durante la extracción de la fibra. En esta curva carga desplazamiento se pueden identificar la fuerza de desprendimiento inicial σ_0 la fuerza máxima de fibra, $\sigma_{\rm fr}$. En el cálculo de la RCI con la ecuación (1.1) se utiliza convencionalmente $\sigma_{\rm d}$.



Figura 1.5 (a) Esquema de la prueba de desprendimiento de una fibra a tensión.



Figura 1.5 (b) Esquema de una curva típica carga-desplazamiento en la prueba de desprendimiento de una fibra a tensión.

Para efectuar la prueba, una fibra se embebe en una película delgada Figura 1.5 (a) y el espécimen es colocado en una máquina de ensayos a tensión. La fibra es jalada hacia afuera del polímero y se mide la fuerza ejercida para remover la fibra⁴³. La fuerza de adhesión se calcula dividiendo la carga máxima obtenida por el área de contacto de la fibra con el polímero, Figura 1.5 (a). El área de contacto puede ser medida usando microscopía óptica. Debido a las dificultades en la medición exacta del área de la superficie de contacto para cada fibra, por lo general se supone que las fibras son perfectamente cilíndricas con una superficie lisa. Los valores de la resistencia interfacial al cortante se obtienen usando la ecuación (1.1).

La Figura 1.6 muestra una gráfica típica de la curva de la prueba de pull out de un sistema de fibra de henequén-polietileno. Esta gráfica puede ser separada en tres partes que corresponden a las tres fases involucradas en el desprendimiento de la fibra a tensión.



Figura 1.6 Curva de la prueba de pull out carga-desplazamiento de PEAD-fibra de henequén¹²

Durante la primera parte de la prueba, se considera que la gráfica representa el comportamiento elástico rectilíneo del sistema fibra-matriz manteniéndose la interface fibra-matriz intacta. Para la segunda etapa, después de la iniciación, la pérdida de la adherencia se produce por medio de la propagación de grietas a lo largo de la longitud de la fibra embebida. La tercera parte se produce después de que ha tenido lugar la perdida completa de la adherencia, donde la fuerza restante es el resultado de las interacciones de fricción entre la fibra y la matriz^{33, 44}. Herrera Franco y Valadez González⁴ estudiando el compuesto de polietileno de alta densidad (PEAD)-fibra de henequén notaron que las gráficas de pull-out para varias superficies tratadas exhibieron el comportamiento no lineal, característico de una matriz dúctil (Figura 1.6). Sin embargo, una vez que la carga alcanza su valor de fuerza máxima, el comportamiento de las curvas muestra diferencias significativas. Para la fibra nativa de henequén, ellos observaron que la fuerza incrementó gradualmente y cuando alcanzo su valor máximo, hubo una ligera transición y comenzó a disminuir de una forma lineal hasta que la longitud total de la fibra se zafó. Los autores mencionan que este comportamiento concuerda con el de una interface débil debido a la incompatibilidad entre las fibras y la matriz. Por otra parte estos autores señalan que cuando la fibra es tratada con una

solución acuosa de NaOH y pre-impregnada con PEAD, disuelto en Xileno, el comportamiento de la curva carga-desplazamiento cambia ya que la fuerza de desprendimiento se incrementa y el proceso de desprendimiento ocurre catastróficamente. Esto es indicativo de una mejora en la adherencia fibra-matriz inducida por un mejor amarre mecánico.

1.5 Tratamientos Superficiales

No obstante los beneficios que las fibras naturales le pueden impartir a los materiales compuestos termoplásticos, éstas no han desarrollado todo su potencial como elementos de refuerzo mecánico ya que su incompatibilidad, originada por sus diferencias en propiedades fisicoquímicas, se refleja en una ineficiente transferencia de esfuerzos de la matriz a la fibra, por lo que las propiedades mecánicas efectivas del material compuesto son deficientes⁸.

Para subsanar esta problemática existen dos alternativas, modificar las propiedades fisicoquímicas superficiales de la matriz o de la fibra, de tal manera que sean compatibles. De entre estas dos la vía más socorrida es realizar tratamientos superficiales a las fibras y dependiendo del tipo de modificación que se realice se las puede clasificar en tratamientos físicos, químicos y fisicoquímicos.

1.5.1 Tratamientos químicos

Los tratamientos más comunes para modificar la naturaleza química de la superficie de las fibras naturales son, acetilación, injerción de oligómeros y la utilización de agentes de acoplamiento para mejorar la transferencia de la carga a través de la interfaz⁴⁵⁻⁴⁸.

La acetilación es un tratamiento químico que se ha aplicado ampliamente a la celulosa de madera para estabilizar la pared celular, mejorando así la estabilidad dimensional y resistencia al medio ambiente, ya que no hay agua adsorbida que

puede causar una mayor hinchazón o contracción del material compuesto^{16,47}. Mawaikambo *et al*⁴⁵, han estudiado la utilidad de la acetilación en materiales compuestos reforzados con fibras naturales.

Otro método utilizado para la modificación química de las fibras naturales es el de someterlas a reacciones de injerción con monómeros adecuados que permitan incrementar su compatibilidad con la matriz⁴⁶⁻⁴⁹.

Sin duda la utilización de agentes de acoplamiento es la más difundida para la compatibilización fibra natural-matriz termoplástica. Otro grupo importante presente en los agentes de acoplamiento es el organosilano, que se utiliza principalmente para polímeros reforzados de fibra de vidrio, y se ha demostrado recientemente su eficacia como compatibilizante para los compuestos de fibras naturales^{1, 11}. El grupo orgánico-funcional en el agente de acoplamiento de silano reacciona generalmente con el polímero o bien a través de copolimerización o mediante la formación de una red interpenetrante⁵⁰. Herrera-Franco *et al*¹ investigaron el efecto del silano como agente de acoplamiento depositándolo en las fibras de henequén, demostrando que la adhesión entre las fibras naturales y la matriz juegan un papel importante en las propiedades mecánicas finales del compuesto, Sawpan *et al*¹¹ encontraron que la combinación del tratamiento de la fibra de cáñamo con silano e hidróxido de sodio mejoró la resistencia interfacial del material compuesto fibra/poliéster insaturado.

Valadez-González *et al*¹, modificaron la fibra de henequén con una cantidad máxima de agente de acoplamiento de silano. Mediante las técnicas de XPS y FTIR confirmaron la existencia del enlace químico entre la fibra de henequén y el agente de acoplamiento. Li *et al*¹⁵, utilizaron agentes de acoplamiento para modificar químicamente la superficie de fibras naturales para optimizar la interface entre la fibra y la matriz polimérica, resultando en un incremento en la resistencia interfacial. Los agentes de acoplamiento basados en anhídrido maléico son también muy utilizados para reforzar materiales compuestos que contienen material de relleno o refuerzo de fibras. La diferencia con otros tratamientos

químicos es que el anhídrido maléico no solo se usa para modificar la superficie de la fibra sino también a la matriz polimérica, para lograr una mejor unión interfacial y mejores propiedades mecánicas en los materiales compuestos^{51, 52}.

1.5.2 Tratamientos físicos

Diversos esfuerzos se encuentran reportados en la literatura dirigidos a mejorar la compatibilidad fibra-matriz mediante tratamientos físicos. Por ejemplo, se han realizado estudios enfocados en la mejora de la adherencia interfacial en materiales compuestos de matriz polimérica con refuerzo de fibras naturales mediante la utilización de tratamientos alcalinos^{12, 53,54}; mediante tratamientos con plasma^{16, 21,56,57}, y utilizando irradiación de haz de electrones ^{54, 58, 59}.

Albano *et al*⁶³, reportaron la importancia del tratamiento alcalino en fibras lignocelulósicas ya que remueve ceras y ácidos grasos de su superficie y permite eliminar parcialmente la lignina y las hemicelulosas, lo que favorece la interacción entre la fibra y la matriz. En ese mismo tenor, Valadez-González *et al*¹², han reportado que el tratamiento de fibras de henequén con una solución alcalina mejora también la adhesión superficial entre la fibra y una matriz de polietileno. Dichos autores concluyen que el tratamiento alcalino incrementa la componente mecánica de la adherencia fibra-matriz ya que: 1) Aumenta la rugosidad de la superficie que resulta en un mejor amarre mecánico, y 2) se incrementa la cantidad de celulosa expuesta en la superficie de la fibra, debido a la remoción de ceras y ácidos grasos, y modifica la composición química superficial al eliminar parcialmente lignina y hemicelulosas.

Recientemente se ha incrementado el número de reportes en la literatura relacionados con la utilización de plasma como un medio eficaz para modificar las propiedades superficiales de fibras naturales. Karahan and Özdogan²¹ estudiaron el efecto de tratamientos con plasma a presión atmosférica sobre textiles de algodón. Los efectos del plasma se monitorearon usando las técnicas de Angulo de Contacto, FTIR-ATR, XPS y MEB. Dichos autores reportan cambios en las propiedades superficiales de las fibras de algodón como un aumento en su

carácter hidrofílico y en la capilaridad de las muestras tratadas, al mismo tiempo se observó que el valor de los ángulos de contacto disminuyó significativamente.

1.5.3 Tratamientos físico-químicos

Diferentes tipos de plasmas han sido utilizados para la modificación superficial de fibras naturales. Félix *et al*⁶⁰, Martin *et al*⁶¹, Yuan *et al*⁶², han utilizado la técnica de plasma para depositar una película protectora sobre las fibras, o para aumentar su resistencia.

Félix *et al*⁶⁰ modificaron fibras de celulosa por plasma frio operado por microondas. Los autores observaron que se puede controlar la relación acido/base sobre la fibra de celulosa y mejorar la interacción entre la fibra y la matriz de poliestireno y polietileno clorado. Martin *et al*⁶¹ estudiaron el efecto del tratamiento por plasma de RF frecuencia sobre la superficie de las fibras de sisal, indicando que el plasma propicia la descomposición de estructuras de la capa superficial de la fibra que no contribuyen en gran medida a la mejora del material compuesto. Por otra parte, Yuan *et al*⁶² usaron plasma de argón y aire para modificar la superficie de las fibras de sisal. Los resultados mostraron que las propiedades mecánicas de compuestos sisal tratadas/polipropileno mejoraron en comparación con compuestos con fibras de sisal no tratadas.

1.6 Plasma

Un plasma se define como un gas ionizado con igual densidad de cargas positivas y negativas, así como especies neutras. El grado de ionización puede variar de 100% (gases completamente ionizados) a valores muy bajos, por ejemplo 1-10 % (gases parcialmente ionizados). Los plasmas pueden existir en un amplio intervalo de temperaturas y presiones. Atendiendo a su equilibrio térmico, es decir, a si la temperatura o energía media de las partículas que lo forman es o no la misma para cada tipo de partícula se clasifican en térmicos o no térmicos⁶³. Los plasmas no térmicos, conocidos también por plasmas fríos, se caracterizan por el hecho de que la temperatura de las especies pesadas (las partículas neutras y los iones) es

cercana a la temperatura ambiente (25-50 grados centígrados). La temperatura de los electrones es en cambio, mucho mayor (entre 5000 y 10⁵ grados centígrados). Un plasma frío es formado mediante la exposición de un gas a un campo eléctrico. La transferencia de energía es del campo eléctrico hacia el gas para generar electrones libres los cuales colisionan con moléculas, electrodos y otras superficies. Las colisiones inelásticas que suceden entre electrones y moléculas producen más electrones, iones, radicales libres y moléculas en estado excitado. Generalmente, la concentración de iones positivos es mucho menor que la de radicales libres, la temperatura de iones y radicales son igual a la del gas precursor y el grado de ionización es menor al 1 %. Los plasmas fríos liberan de forma controlada un flujo uniforme de partículas energizadas (iones, radicales libres, electrones, etc.) hacia la superficie del material, esta rapidez de depósito produce una superficie con propiedades físicas y químicas diferentes a las originales^{64, 65}.

Dependiendo de la presión de trabajo los plasmas se los puede clasificar como a vacío (p <= 1 Torr) o a presión atmosférica (p = 760 Torr). Los procesos industriales que usan sistemas de plasma a vacío usualmente son desarrollados solamente para tratamientos por lotes, y por tanto es muy difícil implementar tratamientos en forma continua, y la inversión inicial es muy elevada. Por ello se hace interesante encontrar nuevos diseños de instrumentos del plasma y que trabajen a condiciones atmosféricas⁶⁶. Los recientes avances en el diseño y construcción de sistemas de plasma a presión atmosférica los posiciona como una alternativa atractiva para modificar las propiedades superficiales de fibras lignocelulósicas ya que, comparados con los tratamientos químicos y físicos tradicionales, son mucho más amigables con el medio ambiente^{20, 24}. Una de las tecnologías más prometedoras para el tratamiento de fibras naturales es la utilización de reactores de plasma de descargas de barrera dieléctrica a presión atmosférica (APDBD)¹⁸. Las descargas llamadas de barrera dieléctrica a presión atmosférica se generan mediante pulsos de entre 10⁻⁶ s y 10⁻⁹ s y producen electrones muy energéticos que, debido a la brevedad de los pulsos utilizados, apenas tienen tiempo de intercambiar energía con su entorno. De ese modo se establece un fuerte gradiente de temperatura entre los electrones y las especies pesadas del plasma⁶³.

1.6.1 Plasmas fríos de Descarga de Barrera Dieléctrica

Los procesos de DBD se realizan normalmente a temperatura ambiente y presión atmosférica^{64, 67}. El control de los parámetros externos del plasma, tales como la geometría del reactor, la separación entre electrodos, el tipo de gas y frecuencia de la descarga, hacen esta técnica muy prometedora para modificar químicamente la superficie y la topografía de materiales lignocelulósicos⁶⁸⁻⁷⁰. Una característica de este tipo de dispositivos es que los electrodos se colocan fuera de la cámara y no entran en contacto con el plasma. Cuando un gas es ionizado por energía de alta frecuencia, el plasma resultante contiene electrones libres. Cuando la mezcla de gas usada consiste totalmente o en parte de gases de hidrocarburos, se forman radicales libres de diferentes tamaños, sitios en los cuales se inicia el proceso de polimerización. Las películas resultantes de los precursores orgánicos son generalmente conocidas como polímeros de plasma⁷¹⁻⁷³.



Figura 1.7 Diagrama esquemático de un material de barrera dieléctrica.

La función del material dieléctrico es delimitar el espacio del transporte de la micro descarga y distribuirla por encima de todo el electrodo. Las micro descargas contienen electrones energéticos, que se propagan del cátodo hacia el ánodo, y son las responsables de las reacciones electrón-molécula de ionización y disociación en el plasma^{74, 75}. Las descargas de BD se obtiene típicamente entre dos electrodos paralelos separados una distancia de algunos milímetros y

excitados por una corriente alterna (AC) de voltaje con frecuencia en el intervalo de 1 a 20 kHz⁶⁷.

Cuando se realizó el estudio de diversos tipos de grupos funcionales en la superficie de las fibras tratadas por plasma se concluyó que la contribución más decisiva es la adhesión de la fibra-matriz. El cambio de energía superficial de la fibra sería el segundo factor decisivo para mejorar la adhesión fibra-matriz, así como también la superficie rugosa que se obtiene ^{69,76} de los tratamientos con plasma puede aumentar la adhesión interfacial debido al amarre mecánico⁷⁷.

Para medir el efecto sobre las propiedades de adhesión del material compuesto fibras de lino tratadas con un plasma de argón a presión atmosférica/PEAD se utilizó la técnica de pull out. Los resultados encontrados indican que se mejoró la resistencia interfacial en comparación con las fibras no tratadas. Esta mejora se le atribuyó a la superficie rugosa ocasionada por el plasma⁷⁸.

Por otra parte se realizan más experimentos para explicar los efectos del tratamiento con plasma a presión atmosférica en superficies de fibras naturales, para materiales compuestos ^{19, 78-79}.

También se ha estudiado que las superficies de madera de abeto pueden llegar a tener un carácter hidrófobo después de colocarlos en un plasma, y así mismo la posibilidad de la inyección de diferentes gases en un proceso de DBD. Cuando los gases [Metano, etano y silano/nitrógeno (2% silano, 98% nitrógeno)] son inyectados el reactor de DBD se crean películas delgadas sobre la superficie de la madera. La superficie de la madera tratada con silano/nitrógeno muestra las mejores características hidrofóbicas, con un ángulo de contacto de 145°, mientras que el ángulo de contacto de la madera no tratada es de 72°, ambos fueron tomados 10s después de la aplicación de la gota en la superficie de la madera tratada. Por medio de la técnica de AFM y después del tratamiento de plasma se pudo observar en la madera de abeto una topografía regular con una superficie rugosa la cual se cree contribuye a las características hidrofóbicas⁶⁸.

Los investigadores Toriz *et al*⁶⁹ realizaron tratamientos en una superficie de madera empleando un reactor de DBD a presión atmosférica, con el propósito de desarrollar una superficie hidrofóbica. Entre los reactivos utilizados se encontró el

etileno. Mediante el uso la metodología de superficie se encontró que los parámetros de frecuencia y tiempo fueron significativos en los resultados de ángulo de contacto y el desarrollo químico en la superficie. El valor del ángulo de contacto se incrementó, indicando el cambio de la superficie de la madera a altamente hidrofóbica y la absorción del agua se redujo con el tiempo necesario. Por lo anteriormente expuesto, los autores concluyeron que la combinación de depositar un polímero de baja energía superficial sobre una superficie áspera facilito a la superficie de la madera tratada, un carácter altamente hidrofóbico.

Utilizando la técnica de microscopia electrónica de barrido se examinó el cambio en las diferentes capas de la pared celular de la madera expuesta a un plasma de descargas luminiscentes APGD y a periodos de tiempos prolongados. Con el análisis de los resultados obtenidos se llegó a la conclusión de que existe una fuerte relación entre los tiempos prolongados de exposición al plasma y el ataque químico de las paredes celulares de la madera. Por lo tanto el cambio de estas paredes celulares está fuertemente influenciado por la energía de plasma aplicada a las muestras, y en menor medida por la morfología y composición química de las paredes celulares de la madera⁸⁰. La aplicación de DBD y plasma de oxígeno de baja presión también se ha utilizado como pre-tratamiento y que mejoraron la eficacia de limpieza de los tejidos de algodón, especialmente por la humectabilidad. Este comportamiento para las propiedades de algodón podría ser atribuido al incremento de la accesibilidad de pectinas a los sustratos. Este proceso combinado de limpieza proporciona enfoques amistosos con el medio ambiente para los tejidos de algodón. Desde el punto de vista práctico, el pretratamiento bajo presión atmosférica y temperatura ambiente tiene un gran potencial para ser incorporado en un sistema continuo biológico de limpieza alcalina a base de pectinasa de tejidos de algodón⁸¹. Con el objetivo de compatibilizar fibras de nanocelulosa con una matriz de poli (ácido láctico), Siró, et al⁸², modificaron las propiedades superficiales de dichas fibras en un reactor de APDBD alimentado con una mezcla de tetrafluorometano (CF4) y oxígeno (O2) al reactor. Los cambios en las propiedades superficiales de las fibras se monitorearon mediante XPS, ToFSIMS y AFM. Los cambios en la hidrofilicidad se

midieron mediante goniometría (gota yacente) y la adherencia fibra matriz usando la técnica de viga en doble cantiliver. Dichos autores reportan que el tratamiento con plasma incrementa la hidrofobicidad de la nanocelulosa ya que el ángulo de contacto incrementó a valores semejantes al PLA. Sin embargo, estos cambios no se reflejaron en un incremento en la resistencia interfacial al cortante debido a lo heterogéneo que resultó el tratamiento.

Karahan and Ozdogan²¹ estudiaron el tratamiento con plasma atmosférico sobre superficies de tela de algodón, tratadas con plasma de aire y argón. Los cambios químicos se analizaron mediante FTIR-ATR y XPS y los cambios morfológicos se observaron por MEB. Los resultados mostraron que se incrementó la hidrofilicidad y por lo tanto la disminución del ángulo de contacto.

Sinha y Panigrahi⁸³ sometieron a un tratamiento de plasma atmosférico fibras de yute y reportan un incremento en la rugosidad de las fibras, por medio de micrografías de MEB y un aumento en su hidrofobicidad (incremento en el ángulo de contacto). Estos cambios se reflejaron en una mejora en la adherencia de la fibra de yute-resina poliéster insaturada.

1.7 Propiedades mecánicas del material compuesto

1.7.1 Resistencia interfacial al cortante por el método de losipescu

La técnica de losipescu⁸⁴ es empléada de manera cotidiana para determinación de la resistencia cortante en materiales compuestos ya que es un método relativamente simple de llevar a cabo y los especímenes requeridos pueden también ser preparados con facilidad. Por medio de esta técnica es posible medir de una manera confiable la resistencia y el módulo a cortante en materiales compuestos poliméricos. losipescu propuso un método de ensayo de corte plano de metal con una forma de viga doble dentada. Desde entonces, este método ha sido ampliamente utilizado para medir la tensión de cizallamiento/relación deformación por esfuerzo cortante de tales materiales, como plásticos reforzados con fibras. El uso de la nueva metodología de prueba fue pronto aplicado para materiales aniso trópicos, cuando el primer reporte apareció en el inicio de los años setentas. Esta prueba es un procedimiento simple de realizar, ya que requiere de probetas pequeñas y fáciles de fabricar, con la posibilidad de resultados muy exactos y reproducibles para resistencia y modulo a cortante. En la probeta de losipescu un estado de esfuerzo a cortante transversal puro ocurre en la sección transversal entre las dos muescas opuestas a 45°, maquinado a mitad de la probeta. Con la aplicación de dos pares de fuerzas que producen dos momentos de flexión opuestos, se genera un estado de esfuerzo cortante puro entre las dos muescas de la viga. En esta prueba se emplea una probeta que posee dos muescas encontradas y que se somete a dos momentos que actúan en forma opuesta de manera simultánea inducidos por un par de fuerzas arregladas como se muestra en la Figura 1.8.



Figura 1.8 Esquema de la configuración experimental para la prueba de resistencia a cortante por el método de losipescu⁸⁴.

La profundidad de las muescas debe de ser del orden del 20 al 25% del espesor de la muestra para garantizar, en el caso de un material isotrópico, que el estado de esfuerzos de la zona entre ambas muescas sea a cortante puro y uniforme. El esfuerzo a cortante promedio en la sección media de un espécimen de ancho b es simplemente la carga aplicada P, dividida por el área neta de la sección transversal, es decir

$$\tau = \frac{P}{bt} \tag{1.8}$$

Para el cálculo del módulo a cortante se emplean galgas extensométricas para obtener las curvas esfuerzo-deformación.

1.8 Angulo de contacto

Cuando depositamos una gota sobre una superficie plana encontramos que esta se extiende sobre la superficie exhibiendo un determinado ángulo en la zona de contacto con la superficie. El ángulo de contacto no es sólo una técnica relativamente de bajo costo (por lo tanto, fácilmente disponible), sino que también proporciona una información inmediata sobre las propiedades de adhesión de la superficie modificada. El ángulo de contacto se define como el ángulo entre la superficie de soporte de un sustrato y la tangente al perfil de la gota en el punto de contacto de la gota de líquido con el sustrato. El valor del ángulo de contacto dependerá de la humectabilidad del sustrato. Si la humectación que tiene lugar entre el líquido y la superficie del sustrato, esto es debido a la alta energía superficial. El ángulo de contacto se acercará a 0 grados, mientras que si la humectación es sólo parcial, el ángulo de contacto resultante estará entre 0 y 180 grados.

El goniómetro Tantec es un dispositivo en el que se emplea la técnica Half Angle⁸⁵ para la determinación del valor del ángulo de contacto, por medición indirecta, en la que se consideran las mediciones de la altura, anchura, y/o el radio de la gota. En este dispositivo el procedimiento común, incluye la proyección de una imagen de la gota depositada sobre la superficie de un sustrato en una pantalla. Con respecto a la Figura 1.9 se ilustra la imagen de una gota para medir el ángulo de contacto. El procedimiento a seguir, inicia en el momento que se deposita una gota del líquido de ensayo sobre la muestra, a continuación, se mide el ángulo entre la gota y la superficie. En la imagen de la gota proyectada se muestra el ángulo, y por medio de la silueta se determina su valor medido a partir de la mitad

del ángulo de contacto de la gota, que resulta igual al ángulo entre la superficie del sustrato y a la línea AC que conecta el punto de contacto C y el punto de vértice A de la gota Figura 1.9 (a). Puesto que el ángulo formado por la línea de AC y la superficie del sustrato, es la mitad del ángulo de contacto, el ángulo de contacto se puede leer directamente desde la escala doble angular calculada Figura 1.9 (b)





Figura 1.9 Angulo de contacto medido por la técnica Half Angle.

1.9 Espectroscopia de Fotoelectron de Rayos X (XPS)

La composición química de la superficie se evaluó usando los picos de C1s y O1s para calcular el total de la relación atómica o las cantidades relativas a las diferentes intensidades de los picos de carbón.

Los porcentajes atómicos de los elementos presentes fueron derivados de los espectros de la corrida en la región de interés. Los factores de sensibilidad utilizados (O1s = 0.66 y C1s = 0.25) Gray et al, 2010⁹⁴;, la escala de energía de enlace se desplazó para colocar los principales C1s de hidrocarburos, característica presente en 285,0 eV. La relación atómica del oxígeno-carbono (O/C) se calcula a partir de las áreas de los picos normalizadas como O/C = (Io/Ic) * (Sc/So). Donde lo y Ic son el área integrada normalizada de los picos de oxígeno y de carbono, respectivamente. Sc /So es el término corregido por el factor de sensibilidad⁸⁶.

1.10 Espectroscopia de Infrarojo Transformada de Fourier_Fotocústica

Una técnica que no es tan común, pero es importante para ciertas muestras "difíciles de manejar" es la espectroscopia de infrarrojo en la modalidad de fotoacústica. Esta modalidad de la espectroscopia de infrarrojo proporciona un espectro de absorción, directamente de la muestra, sin modificarla. Es particularmente buena para las muestras que naturalmente tienen alta absorción, tales como los materiales compuestos de carbono y también para los materiales que son un buen conductor térmico. Como con los espectros de ATR, hay una longitud de onda que depende de la intensidad del pico en todo el espectro.

1.11 Diseño Experimental

En muchos experimentos interviene el estudio de los efectos de dos o más factores, por lo tanto, el enfoque para trabajar con varios factores es llevar a cabo un diseño factorial. Cuando se usan todas las combinaciones posibles de dos niveles de los factores y estos se hacen variar en conjunto se le llama diseño factorial 2^k. Por diseño factorial se entiende que en cada ensayo o replica completa del experimento se investigan todas las combinaciones posibles de los niveles de los factores. En el momento que sucede un cambio en la variable de respuesta, producido por un cambio en el nivel del factor, con frecuencia se le llama efecto principal porque se refiere a los factores de interés primario en el experimento⁸⁷.

La importancia del diseño factorial es encontrar un número mínimo de experimentos requeridos para obtener los principales efectos e interacciones entre las variables y el error experimental, particularmente cuando el número de variables involucradas es más grande que dos.

Además hace posible establecer una aproximación empírica, mediante modelos polinomiales, que permite caracterizar la relación entre las variables dependientes y las variables operativas, y hallar, de ser posible, una condición operativa optima en el intervalo comprendido de las variables de diseño.⁸⁸⁻⁹⁰

Algunos trabajos reportados combinan el tratamiento de plasma a presión atmosférica y temperatura ambiente con el diseño de experimentos para encontrar las mejores condiciones de tratamiento con la modificación de la superficie de diferentes fibras naturales conduciendo al mejoramiento de las propiedades de adhesión fibra-matriz.

HIPÓTESIS

El tratamiento superficial de fibras de henequén en un plasma de etileno de barrera dieléctrica a presión atmosférica, incrementará su adherencia con una matriz de polietileno de alta densidad, mediante la formación de una película de polietileno-plasma con grupos funcionales insaturados.

OBJETIVO GENERAL

Estudiar los efectos de la polimerización plasma etileno, en un reactor de barrera dieléctrica operado a presión atmosférica y temperatura ambiente, sobre las propiedades mecánicas a tensión de fibras de henequén y en su resistencia interfacial al cortante con una matriz de polietileno de alta densidad.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Utilizando un diseño estadístico factorial estudiar el efecto de las variables de operación del reactor de plasma: frecuencia de descarga (Hz), tiempo de exposición (min) y caudal de etileno (L/min) sobre:

i) las propiedades físicas, químicas y mecánicas a tensión de fibras de henequén con y sin tratamiento alcalino.

ii) la resistencia interfacial al cortante entre fibras de henequén, con y sin tratamiento alcalino, con una matriz de polietileno de alta densidad.

CAPITULO 2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1MATERIALES

En este trabajo se utilizó fibra de henequén (*Agave fourcroydes*) suministrada por DESFIYUSA la cual se cortó a 9 cm de longitud. El Etileno (C_2H_4) (99%) y el Helio (99.99%) fueron adquiridos de INFRA, Guadalajara, México), mientras que el Polietileno de alta densidad (PEAD-Petrothene), grado extrusión, con un índice de fluidez (MFI) of 0.33 gr./10 min., una densidad de 0.96 gr./cm³ y un punto de fusión de 135°C., fue suministrado por Quantum Chemical Inc.

Entre los principales motivos por los cuales se seleccionó al PEAD es que este polímero es un material abundante y posee propiedades mecánicas, de manera que comparado con otros polímeros como el polietileno de baja densidad, lo hacen un material conveniente para ser utilizado como matriz en un compuesto para aplicaciones estructurales⁹¹. Las propiedades mecánicas a tensión del polietileno de alta densidad utilizado en este trabajo son: resistencia a la tensión de 24.3 MPa y el modulo elástico de 0.8 GPa y las propiedades mecánicas de la fibra de henequén son: resistencia a la tensión es de 400 Mpa, el modulo elástico de 12 GPa y la deformación a la ruptura de 4.0 %.

2.2 METODOS

2.2.1 Tratamientos superficiales

Las fibras se trataron con una solución acuosa al 2% w/v de NaOH, durante una hora a 25°C, después se lavaron con agua destilada hasta que el agua de lavado no indicó alguna reacción de alcalinidad, posteriormente se dejaron secar durante 24 horas a 60°C. En la Tabla 2.3 se presentan la nomenclatura usada en este trabajo.

FibraTratamientoFIBFibra sin ningún tratamiento superficialFIBNAFibra tratada con una solución alcalina de NaOHFIBPLASMAFibra con tratamiento de plasma-etileno

Fibra con tratamiento de solución alcalina y tratamiento de plasma-

Tabla 2.1. Nomenclatura de los tratamientos superficiales sobre las fibras.

2.2.1.1 Polimerización plasma etileno

etileno

FIBNAPLASMA

La polimerización plasma- etileno de las fibras se llevó a cabo en un rector de plasma de (DBD) a presión atmosférica y temperatura ambiente, como se muestra en la Figura 2.1.

En el reactor de descargas de barrera dieléctrica la cámara de reacción utilizada fue un tubo de vidrio de 0.3 m de largo, 0. 018 m de diámetro y de 0.002 m de espesor. Los electrodos fueron instalados con una configuración coaxial, donde uno de ellos fue una malla (100 tyler) de acero inoxidable de 0.28 m de largo que envolvió el área lateral externa de la cámara de reacción. Mientras que el electrodo central fue una varilla de cobre de 0.35 m de largo y de 0.0019 m de diámetro, misma que fue cubierta con tubo de vidrio de 0.002 mm de diámetro interior y espesor de 0.001 mm, y sellado con resina epóxica.



Figura 2.1 Diagrama esquemático del reactor APDBD⁶⁹

Las descargas a presión atmosférica fueron generadas por la aplicación de alto voltaje (> 32 kV) entre los electrodos. El electrodo exterior fue conectado a tierra y el alto voltaje fue transmitido al electrodo central por una fuente de alimentación que operó bajo el control de frecuencia (onda cuadrada) y una bobina de encendido (Coil Accel, modelo 140001, Autozone, Madison, WI). El caudal de etileno se controló por el uso de un rotámetro calibrado en aire a condiciones estándar (modelo Key Instruments 4A40, Trevose, PA). En un tratamiento típico las fibras de henequén, de 9 cm de largo, y secadas previamente en un horno de vacío durante 24 horas, fueron colocadas en la cámara de reacción, la cual posteriormente fue ubicada en la base de la estructura para conectarla a los electrodos. Cuando la cámara de reacción se encuentra armada y conectada, se deja fluir el helio (0.2 l/min) por un período de 2 min para liberar la cámara de reacción de aire y otras impurezas, se cierra la llave de paso del gas helio y a continuación se alimenta la cámara de reacción con el gas seleccionado (etileno) durante el tiempo del flujo preestablecido. Posteriormente, se enciende el plasma, esto es, se inicia la descarga por el tiempo requerido para el experimento. Todas las corridas se realizaron a presión atmosférica y temperatura ambiente. Concluido el experimento se deja fluir etileno por 2 minutos más asegurar el apagado de radicales libres. Al final se alimenta helio, de nuevo, durante 2 min, a 0.2 l/min, para eliminar impurezas, este paso se efectúa al inicio y al final de cada tratamiento. Toda vez que el experimento termina las fibras tratadas se guardan y se sellan en bolsas de plástico hasta su análisis. En la Figura 2.2 se muestra la secuencia seguida para realizar la modificación de las fibras en el reactor de plasma.



Figura 2.2 Procedimiento de la polimerización plasma etileno.

2.2.2 Diseño Experimental

El diseño estadístico experimental usado en este trabajo consistió en un diseño factorial 2³ con punto al centro para encontrar las mejores condiciones de operación del reactor de plasma, considerando como variables de estudio: el flujo de gas (caudal), el tiempo de exposición de la fibra en el plasma (tiempo de residencia) y la frecuencia de descarga aplicada, como variable de respuesta se seleccionaron: 1) La resistencia a la ruptura y el módulo elástico, para las fibras de henequén y 2) la resistencia interfacial cortante (RCI) para el caso del sistema fibra de henequén-PEAD. El análisis estadístico de los datos se realizó con la ayuda del software Design Expert 7 [®] con un nivel de confianza del 95%. Los niveles seleccionados para las variables independientes se presentan en la Tabla 2.2

Tabla 2.2	Variables	estudiadas	y sus	niveles.
-----------	-----------	------------	-------	----------

	Factores				
Niveles	Frecuencia (F)	Tiempo (t)	Caudal (Q)		
	(Hz)	(min)	(L/min)		
Вајо (-1)	120	1.0	0.204		
Centro (0)	145	4.5	0.611		
Alto (+1)	170	8.0	1.018		

En este tipo de diseños es recomendable manejar las variables en su forma codificada en lugar de su forma natural. Las relaciones entre estos dos tipos de variables estan dadas por las Ecs. 3,4 y 5.

$$A = \frac{(F-145)Hz}{25 Hz}(3) \qquad B = \frac{(t-4.5)\min}{3.5\min}(4) \qquad C = \frac{(Q-0.611)l/\min}{0.407 l/\min}(5)$$

Donde A, B y C son las variables codificadas de la frecuencia de descarga (F), el tiempo de exposicion (t) y el caudal (Q), respectivamente. Cada uno de los parametros se evaluó en tres niveles: inferior, medio y superior, escribiendo las ecuaciones de la variables codificadas de manera de obtener para éstas, valores de: -1,0 y 1, correspondientes a cada uno de los niveles. La matriz de diseño experimental utilizada en este trabajo se presenta en la Tabla 2.4.

2.2.3 Caracterizacion micromecanica de la interface fibra-matriz

2.2.3.1 Preparación de especímenes de desprendimiento a tensión de una fibra (pull out)

En la elaboración de las muestras utilizadas para evaluar el valor de la resistencia interfacial al cortante (RCI), se elaboraron placas con un polietileno de alta densidad. Posteriormente las fibras de henequén se colocaron en una placa de un molde de acero inoxidable, después se coloca otra placa de acero sobre la placa

con las fibras, luego se colocan en la prensa manual y se somete una presión de 300 kg a 180°C, por 2.5 minutos.

Numero de corrida	Frecuencia	Tiempo	Caudal
1	120	1.0	0.204
2	170	1.0	0.204
3	120	8.0	0.204
4	170	8.0	0.204
5	120	1.0	1.018
6	170	1.0	1.018
7	120	8.0	1.018
8	170	8.0	1.018
9	145	4.5	0.611
10	145	4.5	0.611
11	145	4.5	0.611
12	145	4.5	0.611
13	145	4.5	0.611

Tabla 2.3. Matriz de diseño experimental

Este proceso de moldeo se realizó en una Prensa Carver Manual con Gabinete (Carver Lab Press) modelo C serie 29000-035 (Figura 2.3). De las placas formadas en las cuales la fibra queda embebida, se cortaron rectángulos de aproximadamente 3 cm x 1.5 cm de tal forma que sea a lo largo de la fibra embebida. Las muestras cortadas se perforaron posteriormente en un extremo del rectángulo para controlar la longitud embebida. Se ensayaron longitudes embebidas entre 10 mm y 4 mm. El valor de la RCI se calculó con una longitud

embebida promedio de 5 mm. El diámetro de la fibra embebida de cada probeta fue registrado en un microscopio óptico Motic Digital Microscopio DMI 43 (Figura 2.4).





Figura 2.3 Prensa Carver Manual Modelo C Figura 2.4 Microscopio Motic DMI 43

Las muestras se sometieron a una fuerza de tensión utilizando un tensómetro (Figura 2.5) equipado con una computadora en donde se registró la curva cargadesplazamiento.

Esta prueba se llevó a cabo a una velocidad de 1.25 mm/s y una celda de carga de 18 Kg para todos los experimentos.





Figura 2.5 Micro-tensómetro

2.2.4 Caracterización Físico-química y Mecánica de la fibra

2.2.4.1 Espectroscopia de fotoelectrón de rayos X (XPS)

Los análisis de XPS para la determinación de la composición química de la superficie de las fibras se llevaron a cabo en un ESCA-SAM Perkin Elmer PHI 5100 equipado con un ánodo utilizado de Mg con una base de presión de 3x10⁻⁸ a 8x10⁻⁹ Pa. El equipo posee una fuente de rayos X es Dual Al/Mg 15kV, "150" W (después de ajuste por las características de la muestra), amplitud de barrido alta resolución variado según el pico a analizar 0.025 eV, 22.36 eV.

2.2.4.2 Análisis de infrarrojo

El análisis de los grupos funcionales presentes en la superficie de las fibras de henequén expuestas al plasma etileno se llevó a cabo en un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) Nicolet model Protégé 460 magna IR utilizando la modalidad de foto acústica. Los espectros de IR se obtuvieron con 60 barridos, resolución de 4 cm⁻¹, en el intervalo de onda de 4000 a 400 cm⁻¹ y una rapidez de 0.15 cm/s. Las fibras de henequén se cortaron a una longitud promedio de 1.5 mm en un ambiente seco para evitar alguna posible reacción con el aire, posteriormente se colocaron en un pequeño recipiente de aluminio, para su análisis.

2.2.4.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

En el análisis de la morfología de la superficie de las fibras de henequén tratadas y no tratadas con plasma etileno, se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-6360LV. Las pruebas fueron examinadas con una fuente de luz de 15 kv y con lente de X100 y X150. Las fibras se recubrieron con oro a fin de evitar fenómenos de carga eléctrica por iluminación del haz electrónico y una mayor resolución.

2.2.4.4 Ángulo de Contacto

Para medir el ángulo de contacto a las fibras, con y sin tratamiento de plasma, se usó un goniómetro marca Tantec modelo CAM-PLUS Micro x6, Serial # cpx06/03-04, que utiliza el método de Half-Angle para el cálculo de los ángulos. Como líquido de prueba se utilizó glicerina grado reactivo.

2.2.4.5 Caracterización mecánica a tensión de las fibras de Henequén

Las pruebas de tensión se llevaron a cabo en una máquina de pruebas MINIMAT[®], con una celda de carga de 200 N. La metodología consistió en seleccionar fibras al azar, colocarlas y fijarlas individualmente sobre unos marcos de cartón con una ventana de 12.5 mm que determina la longitud libre de la fibra al momento de realizar el ensayo. El marco con la fibra es sujetado entre dos mordazas, una fija y una móvil que se desplaza a velocidad constante. La mordaza fija está conectada a una celda de carga que va registrando la fuerza aplicada mientras la fibra es tensada hasta la ruptura. Los ensayos se realizaron a una velocidad de 1.2 mm/min. Los datos de carga y desplazamiento se registraron en una PC para su análisis posterior (Figura 2.6).

Previo al ensayo se midió el diámetro promedio de cada fibra. Este dato se obtuvo midiendo tres puntos distintos como mínimo a lo largo de la fibra.





Figura 2.6 Maquina de prueba MINIMAT

2.3 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA A CORTANTE DEL MATERIAL COMPUESTO (IOSIPESCU)

Para evaluar el efecto de los tratamientos de plasma-etileno realizados a las fibras de henequén sobre las propiedades efectivas a cortante puro se seleccionaron dos tratamientos de FIBPLASMA y dos de FIBNAPLASMA para determinar la resistencia interfacial al cortante utilizando la metodología de losipescu.⁸⁴

2.3.1 Preparación del material compuesto henequén-pead

Para fabricar los especímenes a utilizar en la prueba de losipescu se prepararon materiales compuestos con un contenido del 20% w/v de fibra de henequén. Para la obtención del material compuesto, las fibras de henequén se cortaron una longitud de 10 mm y se mezclaron con PEAD, previamente pulverizado. La mezcla fue moldeada a compresión usando una prensa de laboratorio Carver automática a una presión de 1 tonelada métrica y a una temperatura de 180 °C. Para no maltratar las probetas al momento de desmoldarlas, la base del molde fue recubierta con papel aluminio y un agente desmoldante (Lubrisil, lubricante de silicón 3A-RP) de Especialidades Químicas para el Poliéster S.A. de C.V. Se obtuvieron 5 probetas por ciclo (Figura 2.7).



Figura 2.7 Elaboración de probetas de losipescu

CAPITULO 3. RESULTADOS y DISCUSION

3.1 EFECTO DEL TRATAMIENTO CON PLASMA DE ETILENO EN LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LAS FIBRAS DE HENEQUÉN NATIVAS (FIB) Y ALCALINIZADAS (FIBNA)

3.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

En la Figura 3.1 se muestran las imágenes de una fibra de henequén sin tratamiento (FIB) y una tratada con una solución acuosa de hidróxido de sodio (FIBNA) obtenidas ambas en un microscopio electrónico de barrido (MEB).



Figura 3.1 Micrografías de MEB de FIB (a) y FIBNA (b)

Como puede observarse en la micrografía de la Figura 3.1(a), la superficie de la fibra natural de henequén (FIB) es casi lisa y la presencia de fisuras no es significativa, por lo que puede considerarse como una superficie homogénea. En la Figura 3.1 (b) se muestra la correspondiente micrografía de FIBNA en donde puede apreciarse que el tratamiento alcalino modifica su topografía, ya que la superficie tiene un aspecto más rugoso cuando se la compara con FIB. Valadez *et al*¹ encontraron que el lavado de las fibras de henequén con una solución acuosa al 2% w/v de NaOH modifica la rugosidad de la fibra al remover de la superficie hemicelulosa y lignina sin afectar sus propiedades mecánicas. Dichos autores reportan que estos cambios en la morfología superficial de las fibras de henequén

incrementan la componente mecánica de la adherencia con matrices poliméricas al aumentar el área de contacto interfacial.

En las Figuras 3.2(a) y 3.2 (b) se muestran las micrografías de FIBPLASMA y FIBNAPLASMA tratadas en el reactor de APDBD de etileno a una frecuencia de descarga de 120Hz, un tiempo de exposición de 1 min y un caudal de etileno de



(a) FIBPLASMA 120, 1, 1.018 (b) FIBNAPLASMA 120, 1, 1.018



(c) FIBPLASMA 120, 8, 1.018

(d) FIBNAPLASMA 120, 8, 1.018

Figura 3.2 Micrografías de MEB de FIB y FIBNA tratadas bajo diferentes condiciones en el reactor de plasma atmosférico

1.018 l/min. En ambas fibras se pueden observar indicios de la presencia de una película depositada sobre ellas, incluso se distinguen algunos pequeños depósitos en ciertas zonas de su superficie. Puede verse en estas micrografías una superficie ligeramente más rugosa en FIBNAPLASMA comparada con

FIBPLASMA. Esta característica podría ser atribuida en mayor medida al tratamiento alcalino de FIBNA que a la acción de erosión debida a su exposición al ambiente del plasma. En las Figuras 3.2 (c) y 3.2 (d) se puede observar el efecto del incremento en el tiempo de exposición sobre la morfología de las fibras. Dos cosas son evidentes en estas micrografías, que existe una mayor rugosidad en ambas fibras, comparadas con las mostradas en 3.2 (a) y (b), y también que está presente una mayor cantidad de película depositada sobre ellas. Los cambios que se manifiestan en FIBPLASMA y FIBNAPLASMA, comparados con FIB y FIBNA pueden ser atribuidos a la exposición al plasma de etileno que permite que los defectos presentes en las fibras se hagan más pronunciados⁷⁶. Por otra parte, distintos grupos de investigación, Tibbit et al⁹², Donohoe and Wydeven⁹³, Oran et al⁹⁴ and Swaraj et al⁹⁵, han reportado la formación de una película polimérica hidrocarbonada, identificada como polietileno-plasma, cuando se alimenta etileno a un reactor de plasma bajo diferentes condiciones de operación, por lo que el origen de la película depositada sobre ambos tipos de fibra de henequén es muy probable que se deba a la formación de polietileno-plasma.

3.1.2 Angulo de Contacto

En la Tabla 3.1 se muestran los valores obtenidos en la medición del ángulo de contacto para las fibras de henequén, nativas y alcalinizadas tratadas con plasma. También se presentan, como referencia de comparación, los ángulos de contacto de FIB y FIBNA y los correspondientes a dichas fibras impregnadas con una solución al 2% w/w de PEAD en xileno. En dicha Tabla puede observarse que los ángulos de contacto medidos experimentalmente para FIB y FIBNA están alrededor de 88° y no hay diferencia significativa entre ambas fibras. Así mismo, los ángulos de contacto correspondientes a las fibras de henequén impregnadas con PEAD son del orden de 122°. Esto muestra con claridad como la presencia de una película hidrofóbica sobre las fibras de henequén incrementa el ángulo de contacto. Por otra parte, los ángulos de contacto medidos a las fibras de henequén tratadas bajo diferentes condiciones del plasma están alrededor de 125° en el caso de FIBPLASMA y de 121° para FIBNAPLASMA. Estos resultados muestran

que la exposición de las fibras de henequén al plasma de etileno modifica sus propiedades fisicoquímicas superficiales. El incremento en el ángulo de contacto sugiere que las fibras tratadas en el plasma de etileno son más hidrofóbicas, comparadas con las no tratadas. Así mismo, al comparar la magnitud del ángulo de contacto de FIBPLASMA Y FIBNAPLASMA con las fibras impregnadas con PEAD¹², estas resultan muy similares, es decir son del mismo orden de magnitud. Este comportamiento sugiere que durante el tratamiento con el plasma-etileno se deposita sobre las fibras una película hidrocarbonada, de características hidrofóbicas.

Fibra de Henequén	Angulo de contacto
FIB	89°±3.0°
FIBNA	87°±2.0°
FIBPLASMA	
(120,8, 1.018)	131° ±2.0°
(145,4.5,0.611)	128° ±2.5°
(170,1, 0.204)	115° ±2.0°
FIBNAPLASMA	
(120, 1, 0.204)	114° ±1.4°
(145, 4.5, 0.611)	124° ±3.0°
(120, 8, 1.018)	126° ±2.0°
FIB _impregnada con PEAD	123° ±1.8°
FIBNA_impregnada con PEAD	122° ± 2.0°

Tabla 3.1 Angulo de contacto con glicerina sobre la fibra de henequén.

Por otra parte puede observarse en la Tabla 3.1 que FIB tratada bajo la condición de (120, 8, 1.018) tiene características hidrofóbicas similares a las tratadas a condiciones intermedias (145, 4.5, 0.611), ya que el valor del ángulo de contacto es similar entre ambas condiciones del plasma. Sin embargo, los valores del ángulo de contacto a la condición de (170, 1, 0.204) son menores, es decir son menos hidrofóbicas, lo que parece indicar que frecuencias de descarga bajas,
tiempos de exposición largos y caudales de etileno altos favorecen la formación de la película hidrofóbica. Este comportamiento puede deberse a que a altas frecuencias la energía adicionada al reactor y caudales más bajos propician que la fibra este en contacto más tiempo con las especies activas que se forman en el plasma al aumentar su tiempo de residencia, lo que podría estar propiciando la formación de algunos grupos funcionales polares o bien una erosión de la película hidrocarbonada que se va depositando. En lo que a FIBNAPLASMA se refiere, los valores de ángulo de contacto a las condiciones (120, 8, 1.018) y (145, 4.5, 0.611). son muy similares ya que la diferencia del ángulo de contacto medido es apenas de 2°. Sin embargo, es evidente que para para la condición de (120, 1, 0,204), el valor del ángulo de contacto es menor lo que parece indicar, que frecuencias de descarga bajas, tiempos de exposición largos y caudales de etileno altos, favorecen la formación de la película hidrocarbonada. Estos resultados sugieren que el nivel del caudal de etileno es importante ya que a caudales bajos la formación de la película disminuye para ambos tipos de fibra. De acuerdo a los resultados mostrados anteriormente, se puede observar la tendencia del valor del ángulo de contacto a ser superior a 90° cuando las fibras son tratadas con el plasma etileno. La deposición de una película de polietileno-plasma sobre ellas concuerda con reportes en la literatura que señalan que la modificación superficial de fibras hidrofílicas con compuestos hidrofóbicos incrementa el ángulo de contacto con sustancias polares al modificar sus propiedades físico-químicas superficiales 69, 96.

3.1.3 Análisis de Espectroscopia de Fotoelectrón de Rayos X (XPS)

En las Figuras 3.3(a) y 3.4(a) se presentan los espectros completos de XPS para FIB y FIBNA tratados bajo diferentes condiciones de plasma, mientras que en las Figuras 3.3 (b) y 3.4 (b) se presenta la región de interés para las fibras lignocelulósicas la cual está comprendida entre 600 - 200 eV, debido a que en ella

55



Figura 3.3 Espectros de XPS para (FIB) tratadas con plasma (a) Espectro de emisión de la región completa y (b) Espectro de emisión de la región de 600-200 eV.



(a)

(b)

Figura 3.4 Espectros de XPS para fibras de henequén alcalinizadas (FIBNA) tratadas con plasma (a) Espectro de emisión de la región completa (b) espectro de la emisión de la región 600-200 eV

se encuentra las energías de enlace correspondientes al oxígeno (530 eV) y carbono (285 eV).

Es evidente en estas Figuras que en la superficie de las fibras de henequén existen compuestos con enlaces de carbono y de oxígeno típicos de fibras lignocelulósicas, ya que la composición de las fibras de henequén incluye celulosa, hemicelulosas, lignina y ceras. Una forma, al menos cualitativa, de seguir los cambios en la composición química en la superficie de las fibras de henequén debido a los tratamientos de plasma es calcular el cociente O/C de las áreas bajo la curva correspondiente a los enlaces de oxígeno y de carbono respectivamente. En la Tabla 3.2 se presentan los resultados de la razón O/C para FIB, FIBNA, FIBPLASMA y FIBNAPLASMA, en donde puede observarse que el tratamiento alcalino incrementa la proporción de grupos funcionales con oxígeno en la superficie de FIBNA, comparada con FIB. Varios autores han señalado que el tratamiento de las fibras de henequén con una solución acuosa de hidróxido de sodio remueve parcialmente ceras, lignina y hemicelulosa de la superficie de la fibra dejando más expuesta a la celulosa. Es decir, el tratamiento alcalino incrementa la proporción de enlaces C-O con respecto a los enlaces C-C en la superficie de las fibras de henequén y ello se refleja en un incremento en la razón O/C calculada de los espectros de XPS. En la misma Tabla 3.2 se puede observar que para ambos tipos de fibra, FIB y FIBNA, su exposición al plasma de etileno tiende a disminuir la razón O/C. Este comportamiento es congruente con: 1) la presencia de una película depositada sobre la superficie de las fibras observada mediante MEB y 2) con el aumento en el ángulo de contacto del glicerol depositado sobre las fibras expuestas al plasma de etileno y que es consecuencia del incremento en la hidrofobicidad de las fibras. Es decir estos resultados sugieren también que es una película hidrocarbonada la que se ha depositado sobre las fibras de henequén al ser expuestas al plasma de etileno. Una revisión de los resultados mostrados en la Tabla 3.2 muestran que existe una gran similitud en las razones O/C para FIBPLASMA y FIBNAPLASMA y que la mayor cobertura de las fibras por la película hidrocarbonada se presenta a las condiciones de operación (170, 8, 1.018) y (120, 8, 1.018) para FIBPLASMA y (170, 8, 1.018) para FIBNAPLASMA.

57

Tratamiento	Frecuencia	tiempo	Caudal	FIBPLASMA	FIBNAPLASMA
Tratamiento	Trecuencia	tiempo	Caudai	O/C	O/C
FIB,FIBNA	0	0	0	0.31	0.34
1	120	1.0	0.204	0.29	0.34
2	170	1.0	0.204	0.25	0.23
3	120	8.0	0.204	0.28	0.34
4	170	8.0	0.204	0.24	0.29
5	120	1.0	1.018	0.26	0.28
6	170	1.0	1.018	0.24	0.26
7	120	8.0	1.018	0.22	0.28
8	170	8.0	1.018	0.22	0.22
9	145	4.5	0.611	0.28	0.27
10	145	4.5	0.611	0.26	0.27
11	145	4.5	0.611	0.30	0.32
12	145	4.5	0.611	0.29	0.28
13	145	4.5	0.611	0.30	0.30

Tabla 3.2 Relación de grupos funcionales O/C para fibras de henequén nativas y alcalinizadas

En las Figuras 3.5 (a) y 3.5 (b) se presentan los espectros de carbono (C1s) obtenidos de FIB y FIBNA y su respectiva deconvolución. En dichas Figuras se observan picos alrededor de 285.1 eV, 287 eV, y 289.3 eV, característicos de C1 (átomos de carbono unidos solamente a carbono y/o átomo de hidrogeno (C-C/C-H)), C2 (átomos de carbono unidos a un átomo simple de oxigeno (C-OH)), y C3 (átomos de carbono unidos a dos átomos de oxigeno o a un átomo carbonilo de

oxigeno (O-C-O), (C=O)) y C4 átomos de carbono unidos a un átomo carbonilo y a un átomo de oxigeno no carbonilo respectivamente^{86, 97}.



Figura 3.5. Espectrograma de XPS de bandas de carbón (C1s) para (a) FIB y

En las Figura 3.5a y 3.5 (b) se pueden apreciar picos a energías de enlace correspondientes a carbonos C2 y C3 de celulosa (286.6 eV y 288.1 eV), y carbonos C4 presentes en las hemicelulosas, lignina y otros compuestos presentes en la superficie de las fibras lignocelulósicas como pectinas (Toriz et al, 2008⁶⁹: Mahato et al, 2009⁹⁸). En el caso de FIBNA), Figura 3.5 (b), se observa un ligero incremento en la proporción de los picos relativos a los enlaces de carbón C2 y C3 con respecto a C1. Este comportamiento concuerda con lo reportado por Valadez-González et al¹; Bisanda⁹⁹ y Albano et al⁵³ de que el tratamiento alcalino moderado elimina parcialmente la lignina, ceras y pectinas de la superficie de la fibra. En las Figuras 3.6 y 3.7 se presentan los espectros de emisión obtenidos por XPS en el intervalo de 280 a 290 eV correspondientes a C1s, para las fibras tratadas a diferentes condiciones de operación del reactor de plasma-etileno. En la Figuras 3.6 (a) y 3.6 (b) se muestran los espectros de FIBPLASMA y FIBNAPLASMA, y sus respectivas deconvoluciones, para las fibras tratadas a 120 Hz de frecuencia de descarga, 8 minutos de exposición y un flujo de etileno de 1.018 L/min, (120, 8,1.018). En dichas Figuras se puede observar que la

concentración atómica de enlaces tipo C1 (C-C y C-H) es mayor a la correspondiente a los enlaces C2 (C-O) para ambos tipos de fibras de henequén. Así mismo, se observan picos de emisión a 284.5 eV correspondientes a enlaces insaturados tipo C=C ^{66, 100, 101}. El incremento en la concentración de grupos característicos a enlaces C-C y C-H asignados a los picos en 285.0 eV en FIBPLASMA y FIBNAPLASMA comparados con los enlaces C-O es un indicativo de la presencia de una película hidrocarbonada en la superficie de las fibras tratadas en el plasma de etileno.



Figura 3.6 Espectrograma de XPS de C1s para las mismas condiciones de operación del reactor de plasma (120, 1, 1.018), (a) FIBPLASMA y (b) FIBNAPLASMA.

Comparando los espectros de FIBPLASMA y FIBNAPLASMA de las Figuras 3.6(a) y 3.6 (b) puede observarse que bajo las mismas condiciones de tratamiento en el plasma de etileno, las fibras de henequén tratadas con una solución alcalina (FIBNA) presentan una composición superficial más rica en enlaces C=C, una razón mayor de enlaces C-C/C-O y la ausencia de enlaces tipo O-C-O con respecto a FIB. Esto sugiere que tratadas a las mismas condiciones, la cobertura de la película hidrocarbonada es mayor en FIBNA respecto de FIB. En las Figuras 3.7 (a) y 3.7 (b) se presentan los espectros de emisión de C1s para FIB y FIBNA tratadas en el reactor de plasma, bajo las condiciones 170 Hz de frecuencia de

descarga, 8 minutos de exposición y un flujo de etileno de 0.204 L/min. En estas Figuras puede observarse la presencia de grupos funcionales insaturados (C=C) y una mayor proporción de enlaces C1 (C-C, C-H) con respecto a los enlaces C2 (C-O). Estos resultados son similares a los encontrados con las fibras tratadas a (120, 8, 1.018). Es decir, el tratamiento con el plasma de etileno disminuye la presencia de enlaces polares e incrementa los no polares, lo que sugiere la presencia de una película hidrocarbonada depositada sobre la superficie de las fibras. Comparando FIBPLASMA con FIBNAPLASMA se observa que la formación de grupos insaturados es similar, al igual que la razón de enlaces C1/C2. Es importante señalar que bajo estas condiciones de tratamiento (170, 8, 0.204) existen grupos funcionales del tipo C=O, como puede verse en los picos de emisión alrededor de 288 eV. Esto sugiere que el incremento en la frecuencia de descarga, equivalente a una mayor inyección de energía por unidad de tiempo, provoca una mayor activación de la superficie de la fibra, dando lugar a la formación de enlaces C=O.





En la Tabla 3.3 se presenta la composición de grupos funcionales, estimada de los espectros de XPS, para las condiciones experimentales descritas en las Figuras 3.6 y 3.7. En dicha Tabla puede observarse que la razón de concentración de

grupos funcionales hidrocarbonados (C-C, C=C) versus los grupos oxidados (C-O, C=O, O-C-O) entre la fibra nativa y la fibra tratada con hidróxido de sodio es muy similar. Sin embargo, esa razón cambia dramáticamente en las fibras expuestas a un ambiente de plasma-etileno al incrementarse de 0.4 a 2, 11, 8 y 2.6 para las fibras nativas y alcalinizadas a condiciones de plasma descritas en la Tabla 3.3. Estos resultados indican claramente un incremento en la concentración de grupos hidrocarbonados en ambas fibras tratadas y sugieren que una película polimérica hidrocarbonada se ha depositado sobre las fibras de henequén como resultado de su exposición a un ambiente de plasma de etileno operado a presión atmosférica¹⁰².

Tabla 3.3 Contribuciones de grupos funcionales (%) sobre la superficie de las fibras de heneguén.

Tratamianta	C=C	C-C, C-H	C-O, C-O-C	C=0, 0-C-0	0-C=0	Relación
Tratamiento	284.4±0.2	285.1±0.3	286.5±0.7	288 ± 0.5	289.2±0.4	C/C-O
Fibra Nativa		29.34	41.88	22.84	5.93	0.41
Fib tratada con		30.00	45.24	17.44	4.76	0.44
NaOH						
Fibplasma	10.12	57.49		23.55	8.82	2.08
(120,8,1.018)						
Fibplasma	20.51	71.21		8.27		11.09
(170,8,0.204)						
Fibnaplasma	34.51	54.9		10.59		8.44
(120,8,1.018)		× *				
Fibnaplasma	51.85	20.80	21.73		5.61	2.65
(170,8,0.204)						

3.1.4 Análisis de Infrarrojo con transformada de Fourier

En las Figuras 3.8 (a) y 3.8 (b) se muestran los espectros de infrarrojo de FIB y FIBNA sin, y tratadas a diferentes condiciones del plasma. En estas Figuras puede observarse que todos los espectros presentan las bandas de absorción

características de una fibra lignocelulósica ¹⁰³⁻¹⁰⁷ y que existe una gran similitud entre los espectros.



Figura 3.8 Espectrogramas de FTIR de FIB (a) y FIBNA (b) tratadas bajo diferentes condiciones de operación del reactor de plasma etileno

En el espectro de FIB se observan, picos alrededor de 2940 cm⁻¹ y 2850 cm⁻¹ de los enlaces C-H de los grupos metilenos presentes principalmente en las hemicelulosas y la lignina. El pico 1740 cm⁻¹ exhibe la presencia de grupos carbonilo en la fibra, provenientes de las hemicelulosas y las pectinas, seguido por los picos 1503 cm⁻¹ y 1510 cm⁻¹ característicos del benceno en la lignina. En 1430 cm⁻¹ y 1380 cm⁻¹ se presenta la deformación asimétrica y simétrica respectivamente, del enlace C-H de la celulosa, seguida por 1290 cm⁻¹ donde se da la vibración del enlace C-O, típico en la lignina. Luego se observa el pico 1165 cm⁻¹ correspondiente a la vibración del enlace C-O-C del anillo de glucosa presente en la celulosa y hemicelulosas. En la región entre 1119 cm⁻¹ y 1037 cm⁻¹ se presenta la vibración del enlace asimétrico del anillo glucosa, y de nuevo el enlace C-O de la lignina. Finalmente en 900 cm⁻¹ se observa el estiramiento asimétrico del enlace β-glucosa característicos de la celulosa^{108, 109}. En el caso de FIBNA puede verse que la banda elevada a 1740 y 1160 cm⁻¹ característicos de la hemicelulosa y pectinas presentes en la superficie de FIB disminuyen al igual que las absorciones a 1500-1515 cm⁻¹ correspondientes a los grupos aromáticos de la lignina, como resultado esperado del lavado de la fibra con la solución de

hidróxido de sodio (NaOH). Esto es un indicativo de que el tratamiento alcalino disminuye la proporción de la presencia de ceras, pectinas, hemicelulosa y lignina en la superficie de FIBNA, dejando más expuesta a la celulosa^{1,4}. Es necesario realizar un análisis más detallado para inspeccionar sí existen algunas diferencias entre los espectros de las fibras tratadas en el reactor de plasma y las no tratadas. En las Figuras 3.9 se comparan los espectros de las fibras tratadas en el plasma de etileno a las condiciones de operación (120, 8, 1.018) con sus respectivas fibras sin tratamiento FIB y FIBNA. En las Figuras 3.9 (a) y (c) se presentan los resultados para FIBPLASMA Y FIB en dos regiones de interés del espectro de infrarrojo y en las Figuras 3.9 (b) y (d) los resultados de FIBNAPLASMA Y FIBNA respectivamente. En las Figuras 3.9 (a) y (b) se muestra la región del espectro de 3050 a 2750 cm⁻¹ para FIBLASMA Y FIBNAPLASMA en donde se puede observar que existen diferencias en los picos de absorción a 3030 cm⁻¹ (enlaces insaturados C=C), en 2940 y 2840 cm⁻¹ estos últimos corresponden a absorciones de enlaces metileno -CH2-. En ambas Figuras se puede ver un incremento en los picos de absorción característicos de dichos grupos funcionales en las fibras tratadas en el reactor con respecto a la fibra sin tratamiento. En las Figuras 3.9 (c) y (d) se muestran la región del espectro entre 1600 a 700 cm⁻¹ para ambos tipos de fibra de henequén tratadas en el reactor y sin tratar. En estas Figuras se señalan los picos característicos correspondientes a enlaces hidrocarbonados saturados, -CH₂- y no saturados C=C en donde se observa un incremento en la absorción en las fibras tratadas en el reactor. Las absorciones a 1427 y 1460 cm⁻¹ corresponden a grupos metilenos y aquellas a 905 y 750 cm⁻¹ son características de enlaces insaturados. Con la finalidad de resaltar estas diferencias se realizó la sustracción de los espectros de las fibras tratadas en el reactor con su respectiva fibra no tratada y el resultado de esta sustracción se presenta en la Figura 3.10. Por otra parte, al observar dicha Figura se puede ver que existen cambios en las regiones 2600-3100 y 700-1800 cm⁻¹.



Figura 3.9 Espectros de FTIR por regiones para FIB (a) y (c) y FIBNA (b) y (d) bajo diferentes condiciones de operación en el reactor de plasma.

En las Figuras 3.10(a) y 3.10 (b) se puede observar la presencia de picos de absorción característicos del grupo metileno (-CH₂-) alrededor de 2920 (estiramiento fuera de fase) y 2850 (estiramiento en fase), 1475 (doblado), 1360 (coleo) y 720 (balanceo son un indicativo de la presencia de polietileno-plasma sobre la superficie de las fibras lignocelulósicas¹¹⁰⁻¹¹³. Así mismo, la presencia de bandas de absorción características de enlaces insaturados como el vinil insaturados (907 y 1600 cm⁻¹), vinilidenos (888 cm⁻¹) y grupos trans-vinileno (965 cm⁻¹) sugieren la formación de estas insaturaciones en el plasma-etileno presente en las fibras lignocelulósicas^{95, 101,114}.



Figura 3.10 Espectrograma de FTIR de FIB (a) y FIBNA (b) tratadas bajo diferentes condiciones de operación del reactor de plasma etileno y su sustracción

Estos resultados muestran que bajo las condiciones experimentales de frecuencia, velocidades de caudal y tiempo de exposición se está depositando una película de polietileno-plasma sobre las fibras de henequén y que dicha película hidrocarbonada contiene grupos alifáticos insaturados, mencionados en la discusión de resultados de XPS y confirmados con los de FTIR. La técnica de espectroscopía de infrarrojo tiene una mayor capacidad para detectar e identificar la presencia de grupos funcionales insaturados, alifáticos o aromáticos comparada con XPS, aunque ésta última tiene la ventaja de detectar concentraciones mucho menores de átomos en la superficie.

3.2 EFECTO DEL TRATAMIENTO CON PLASMA EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS A TENSIÓN DE LAS FIBRAS DE HENEQUÉN NATIVAS (FIB) Y ALCALINIZADAS (FIBNA)

En la Tabla 3.4 se presenta la matriz experimental correspondiente a un diseño experimental estadístico Factorial 2³. En ella se pueden observar los factores estudiados A: Frecuencia de descarga, B: tiempo de exposición y C: caudal de etileno.

Tabla 3.4 Resultados experimentales para las propiedades a tensión de las fibras de henequén tratadas en el reactor de plasma etileno con un diseño factorial 2³

							FIBPLA	SMA	FIBNAPL	ASMA
Run (Standard Order)	X1	X2	Х3	A (Hz)	B (min)	C (L/min)	Resistencia a Tensión (MPa)	Módulo Elástico a Tensión (MPa)	Resistencia a Tensión (MPa)	Módulo Elástico a Tensión (MPa)
1	- 1	- 1	- 1	120	1.0	0.204	350.0	12.3	356	13.23
2	+1	- 1	- 1	170	1.0	0.204	340.0	12.0	346	13.13
3	- 1	+1	- 1	120	8.0	0.204	345.0	12.6	351	13.07
4	+1	+1	- 1	170	8.0	0.204	335.0	12.4	341	12.86
5	- 1	- 1	+1	120	1.0	1.018	400.0	13.0	374	13.65
6	+1	- 1	+1	170	1.0	1.018	380.0	12.7	355	13.44
7	- 1	+1	+1	120	8.0	1.018	320.0	12.5	360	12.71
8	+1	+1	+1	170	8.0	1.018	310.0	12.7	335	12.60
9	0.	0	0	145	4.5	0.611	365.0	12.8	356	13.34
10	0	0	0	145	4.5	0.611	367.0	12.7	355	13.31
11	0	0	0	145	4.5	0.611	362.0	12.7	353	13.28
12	0	0	0	145	4.5	0.611	364.0	12.1	352	13.32
13	0	0	0	145	4.5	0.611	363.0	12.7	351	13.32

Así mismo, se pueden ver las variables de respuesta seleccionadas: Resistencia a la Ruptura y Módulo Elástico a tensión para ambos tipos de fibra, FIB y FIBNA. Para estimar el efecto de los parámetros de operación del reactor de plasma sobre las propiedades mecánicas de las fibras de henequén se llevó a cabo un análisis de varianza utilizando el paquete estadístico Design Expert[®] 7.

3.2.1 RESISTENCIA A LA TENSIÓN

En la Figura 3.11 se presentan de manera esquemática, por medio de las gráficas normalizadas de probabilidad, los resultados del análisis de ANOVA para la Resistencia a la Ruptura a Tensión de FIBPLASMA (a) y FIBNAPLASMA (b). En estas Figuras se puede observar cuáles de las variables experimentales



Figura 3.11 Graficas de probabilidad normal de efectos de la resistencia a tensión de (a) FIBPLASMA y (b) FIBNAPLASMA

estudiadas, y sus posibles interacciones, son estadísticamente significativas. Así mismo, se puede observar su orden de importancia relativo.

En la Figura 3.11 (a) puede verse que en FIBPLASMA las tres variables de operación son estadísticamente significativas, así como la interacción tiempocaudal. El orden de importancia de cómo afectan a la fibra estas variables, es el tiempo de exposición, interacción tiempo-caudal, frecuencia y caudal. Es decir la resistencia a tensión de FIBPLASMA depende principalmente del tiempo de exposición al plasma y que esta dependencia es inversamente proporcional. En el caso de FIBNAPLASMA, puede verse en la Figura 3.11 (b) que las tres variables de operación influyen significativamente sobre la resistencia a tensión, siendo el orden de importancia, frecuencia de descarga, tiempo de exposición, caudal y las interacciones, frecuencia-caudal y tiempo-caudal. La resistencia a tensión de FIBNAPLASMA es inversamente proporcional a la frecuencia y al tiempo de exposición y directamente proporcional al caudal de etileno.

l abla 3.5 Modelos de regres	sión
------------------------------	------

TRATAMIENTO	PROPIEDAD	MODELO DE REGRESION	C.DET.
	Resistencia a la Ruptura	Resten = 347 - 6.25X1 -20X2 + 5X3 + 17.5X2*X3	R ² 0.96
FIBPLASMA	Módulo Elástico	Modten = 12.55 – 0.075 X1-0.26 X2 + 0.012 X3 - 0.16 X2*X3	0.99
FIBNAPLASMA	Resistencia a la Ruptura	Resten = 352.2 - 8.0 X1 – 5.5 X2 + 3.75 X3 – 3.0 X1X3-3.0 X2X3	0.99
	Módulo Elástico	Modten =13.17 - 0.08 X1 - 0.28 X2 + 0.013 X3 - 0.17 X2*X3	0.99

En la Tabla 3.5 se presenta el modelo de regresión ajustado a la resistencia a tensión de FIBPLASMA y FIBNAPLASMA en donde puede observarse que el

coeficiente de determinación R² es superior a 0.95, lo cual indica una excelente bondad de ajuste



Figura 3.12 Gráficas de resultados experimentales contra predichos por el modelo de regresión para la resistencia a tensión (a) FIBPLASMA y (b) FIBNAPLASMA

Si examinamos los resultados de FIBNAPLASMA, podemos ver de nuevo una concordancia entre los coeficiente del modelo de regresión ajustado y los resultados descritos en la gráfica de probabilidad de efectos. Así, podemos observar que en este caso la variable más importante es la frecuencia de descarga, seguida del tiempo de exposición y que la resistencia a tensión de FIBNAPLASMA es inversamente proporcional a dichas variables.

La bondad del ajuste o grado de ajuste del modelo de regresión a los datos experimentales se puede ver en la Figura 3.12 en donde se presentan las gráficas de predicción de los modelos ajustados FIB (a) y FIBNA (b). En dichas Figuras se puede ver que existe una buena correlación entre los valores obtenidos experimentalmente vs los valores calculados ya que los datos graficados se aprecian cercanos a la diagonal, por lo que el modelo se considera apropiado.

70



(a)

(b)

Figura 3.13 Gráficas de interacción para la Resistencia a tensión de (a) FIBPLASMA y (b) FIBNAPLASMA

En la Figura 3.13 se presentan las gráficas de interacción del tiempo de exposición y caudal para la resistencia a la tensión de FIB y FIBNA a un nivel de frecuencia de descarga constante de 170 Hz. En dichas gráficas puede apreciarse el cambio de la resistencia a tensión en función del tiempo de exposición a dos niveles particulares del caudal de etileno en el reactor. Para FIB, en la Figura 3.13 (a) puede observarse que cuando el flujo de etileno es bajo (0.204 L/min) la resistencia a tensión depende fuertemente del tiempo de exposición. En lo que a FIBNA respecta, a ambas tasas de flujo de etileno se observa una dependencia inversamente proporcional de la resistencia con el tiempo de exposición. Otra de las ventajas de los diseños factoriales 2^{K} , cuando el modelo de regresión es adecuado, esto es cuando $R^2 \ge 0.95$, es posible graficar las superficies de respuesta y sus gráficas de contorno, así como inspeccionar el comportamiento de la variable de respuesta seleccionada en la región experimental estudiada

En las Figuras 3.14 y 3.15 se presentan las superficies de respuesta y las gráficas de contorno para FIB y FIBNA para las variables tiempo de exposición-caudal a un nivel constante de frecuencia de descarga de 120 Hz. En la forma de las superficies de respuesta mostradas en las Figuras 3.14 (a) y 3.14 (b), se pueden apreciar algunas diferencias.



Figura 3.14 Gráficas de superficie de respuesta para la resistencia a tensión de (a) FIBPLASMA y (b) FIBNAPLASMA

La más evidente es sin duda alguna el alabeo más pronunciado que presenta la superficie de FIB respecto a la de FIBNA. Este alabeo es una consecuencia directa de la importancia de la interacción tiempo-caudal con respecto al mayor efecto principal, que para el caso de FIB es el tiempo de exposición. En la parte inferior de dichas Figuras se alcanza a distinguir las curvas de contorno en donde se distingue una mayor curvatura en FIB con respecto a FIBNA. En las gráficas de superficies de respuesta las zonas de color rojo representan los valores más altos de la resistencia a tensión y las zonas de valores más bajos de la propiedad, que serían de color azul, no se aprecian en dichas gráficas. Es claro en dichas graficas que para ambos tipos de fibras los valores más altos de la resistencia a la tensión

se obtienen a condiciones de operación del reactor de frecuencias bajas (120 Hz), tiempos de exposición cortos (1 min) y caudales de etileno altos (1.018 L/min).

En las Figuras 3.15 (a) y 3.15 (b) se presentan las gráficas de contorno para FIB y FIBNA respectivamente. En la Figura 3.15 (a) las zonas rojas definen las condiciones de operación en donde es posible tratar a las fibras en el reactor y obtener los valores más altos posibles de su resistencia a la tensión. Las líneas negras representan el lugar geométrico donde la resistencia a la tensión es constante. En lo que respecta a FIBNA, Figura 3.15 (b) se puede observar que las curvas de nivel presentan un comportamiento mucho más monótono con respecto a FIB, como consecuencia de una menor interacción entre las variables.



(a)

(b)

Figura 3.15 Graficas de contorno para la Resistencia a tensión de (a) FIBPLASMA y (b) FIBNAPLASMA

3.2.2 MÓDULO ELÁSTICO A TENSION

En la Figura 3.16 se presentan gráficamente los resultados del análisis de varianza para el modulo elástico a tensión. En este caso, la importancia relativa de las variables de operación es tiempo>interacción tiempo-caudal>frecuencia. De la

misma forma puede observarse que con referencia al módulo elástico a tensión de las fibras de henequén, con y sin tratamiento alcalino, cuando son tratadas en el reactor presentan un comportamiento similar con respecto al efecto de los parámetros de operación estudiados.



Figura 3.16 Gráficas de probabilidad normal de efectos de módulo elástico a tensión de (a) FIBPLASMA y (b) FIBNAPLASMA

En la Tabla 3.5 se presentan los modelos de regresión ajustados a los datos experimentales del módulo elástico a tensión de FIB y FIBNA. Como puede observarse los modelos de regresión ajustados son muy similares y el coeficiente de determinación de 0.99. La bondad del ajuste de los modelos de regresión es adecuado, como puede observarse en las gráficas de predicción del modelo vs datos experimentales que se presentan en las Figuras 3.17 (a) y 3.17 (b). Por lo tanto, este resultado permite utilizar los modelos de regresión para explorar las superficies de respuesta y graficas de contorno.

En las ecuaciones de regresión de la Tabla 3.5 puede verse que el término de interacción tiempo-caudal/tiempo es igual a 0.6 lo que indica una contribución importante de la interacción en el efecto de las variables estudiadas sobre el módulo elástico a tensión.



Figura 3.17 Gráfica de resultados experimentales contra predichos por el modelo de regresión para el módulo elástico a tensión de (a) FIBPLASMA y (b) FIBNAPLASMA

En la Figura 3.18 (a) y 3.18 (b) se presentan la gráfica de interacción para FIB y FIBNA. En ellas se puede observar la dependencia del módulo elástico a tensión a dos niveles particulares del caudal y una frecuencia de descarga constante de 170 Hz. En dichas Figuras puede verse que el módulo a tensión disminuye conforme se incrementa el tiempo de exposición para ambos niveles del caudal. La importancia de la interacción entre las variables puede verse al estimarse una disminución de la propiedad, que es de un 1 % a caudales bajos y de un 7% a caudales altos. En la Figura 3.19 (a) y 3.19 (b) se presentan las superficies de respuesta para el módulo de tensión de FIB y FIBNA. En dichas Figuras se pueden observar la similitud en las superficies de respuesta de ambas fibras. Las

zonas de color rojo señalan las condiciones de operación donde se obtienen los módulos de tensión más elevados. Estas condiciones corresponden a frecuencias de descarga de 120 Hz, tiempos de exposición de 1 minuto y caudales de 1.018 L/min. El efecto de la interacción se puede observar por el moderado alabeo que presentan las superficies y la curvatura de las curvas de nivel proyectadas al plano caudal-tiempo. La diferencia en la magnitud del módulo máximo de FIBPLASMA y FIBNAPLASMA proviene de las fibras sin tratamiento de plasma.



Figura 3.18 Gráficas de interacción para el módulo elástico a tensión de (a) FIBPLASMA y (b) FIBNAPLASMA

En las Figura 3.20 se pueden observar las curvas de nivel o de contorno en función del tiempo de exposición y del caudal de etileno para una frecuencia de descarga constante de 120 Hz. Aunque existe similitud en las gráficas de FIB (a) y FIBNA (b) se alcanzan a apreciar algunas diferencias Por ejemplo en la gráfica correspondiente a FIB se aprecia que a tiempos de exposición de 4.8 minutos el módulo de tensión de las fibras no está influenciado por el caudal de etileno. Los resultados encontrados para el módulo a tensión muestran, a diferencia de la

resistencia a la tensión, claramente que no hay una diferencia significativa entre los resultados de las fibras con y sin tratamiento alcalino cuando son sometidas a un tratamiento superficial en un reactor de plasma de etileno de barrera dieléctrica operado a presión atmosférica. Este comportamiento es un indicativo de que el tratamiento con el plasma es superficial ya que es comúnmente aceptado que el módulo a tensión de una fibra no depende de las propiedades superficiales de ésta si el tratamiento no afecta más allá de unas pocas micras de profundidad.



Figura 3.19 Superficie de respuesta para el módulo elástico a tensión de (a) FIBPLASMA y (b) FIBNAPLASMA



Figura 3.20 Gráficas de contorno para el módulo elástico a tensión de (a) FIBPLASMA y (b) FIBNAPLASMA

3.3 EFECTO DEL TRATAMIENTO CON PLASMA SOBRE LA RESISTENCIA INTERFACIAL AL CORTANTE PEAD-FIBRAS DE HENEQUÉN NATIVAS (FIB) Y ALCALINIZADAS (FIBNA)

La matriz de diseño experimental utilizada y los resultados de la resistencia interfacial al cortante (RCI), obtenidos usando la técnica de desprendimiento a tensión de una fibra, para (FIB) y (FIBNA) se muestran en la Tabla 3.6. En esta Tabla se incluyen también como referencia los resultados correspondientes a FIB y FIBNA sin tratamiento alguno de plasma. Puede observarse en dicha Tabla que, después del tratamiento con plasma-etileno FIBPLASMA alcanzó un valor máximo de RCI de 3.5 MPa cuando fue tratada a las condiciones de (120 Hz, 8.0min, 1.018 L/min). En el caso de FIBNAPLASMA, se encontró un valor máximo de 3.92 MPa cuando fue tratada a las condiciones (120 Hz, 8.0 min, 1.018 L/min). Si comparamos estos valores con los de las fibras sin tratamiento de plasma los incrementos son del orden de un 75% para FIB y de un 63% en FIBNA lo cual nos indica que el tratamiento con plasma de etileno está modificando las propiedades superficiales de ambas tipos de fibras de henequén.

En las Figuras 3.21 (a) y 3.21 (b) se presentan los resultados en forma gráfica del análisis de varianza (ANOVA), realizado con la ayuda del software Design-Expert 7[®], para FIBPLASMA y FIBNAPLASMA, en donde se puede observar que existen diferencias entre FIB y FIBNA. En el caso de FIB las tres variables de operación estudiadas son estadísticamente significativas, así como sus respectivas interacciones de dos factores, mientras que para FIBNA, resultaron estadísticamente significativas las variables de operación frecuencia y tiempo de exposición y las interacciones frecuencia-caudal y tiempo de exposición-caudal.

Tabla 3.6 Resistencia interfacial al cortante fibra-PEAD para las fibras tratadas en el reactor de plasma etileno con un diseño factorial 2³

Orden Estándard	X1	X2	X3	A (Hz)	B (min)	C (L/min)	FIBPLASMA RCI (Mpa)	FIBNAPLASMA RCI (Mpa)
1	- 1	- 1	- 1	120	1.0	0.204	2.40	3.7
2	+1	- 1	- 1	170	1.0	0.204	3.00	3.53
3	- 1	+1	- 1	120	8.0	0.204	2.42	3.35
4	+1	+1	- 1	170	8.0	0.204	2.30	3.12
5	- 1	- 1	+1	120	1.0	1,018	2.65	3.65
6	+1	- 1	+1	170	1.0	1.018	2.35	3
7	- 1	+1	+1	120	8.0	1.018	3.50	3.92
8	+1	+1	+1	170	8.0	1.018	2.60	2.9
9	0	0	0	145	4.5	0.611	2.64	3.4
10	0	0	0	145	4.5	0.611	2.63	3.3
11	0	0	0	145	4.5	0.611	2.67	3.31
12	0	0	0	145	4.5	0.611	2.62	3.42
13	0	0	0	145	4.5	0.611	2.60	3.3
FIB	-	-	-	0	0	0	1.6-2.0	
FIBNA	-	-	-	0	0	0		1.9-2.5

Los coeficientes de regresión del modelo de regresión para cada una de las variables se muestran en la Tabla 3.7. Un análisis de los coeficientes asociados a los parámetros de operación de los modelos de regresión mostrados en la Tabla

3.7 nos permite darnos una idea de su importancia relativa sobre la RCI, en los intervalos estudiados. Así, puede verse en la ecuación correspondiente a FIBPLASMA que los coeficientes asociados a las interacciones frecuencia*caudal y tiempo de exposición*caudal son los de mayor magnitud seguidos por la interacción frecuencia*tiempo de exposición. Entre los parámetros de operación estudiados el más importante es el caudal de etileno que fluye a través del reactor de plasma a presión atmosférica. El signo positivo de dicho coeficiente indica simplemente que la relación entre la RCI y la variable caudal es directamente proporcional. El siguiente parámetro de operación en importancia es la frecuencia de descarga. En este caso el signo negativo indica que su relación con la RCI es inversamente proporcional. El tiempo de exposición con la RCI es directamente proporcional, es decir es un efecto positivo.

TRATAMIENTO	PROPIEDAD	MODELO DE REGRESION	C.DET.
FIBPLASMA	Resistencia interfacial al cortante (RCI)	RCI = 2.64 - 0.090X1+0.052X2 + 0.12X3 - 0.17X1*X2- 0.21X1X3+0.22X2X3	R ² 0.99
FIBNAPLASMA	Resistencia interfacial al cortante (RCI)	RCI = 3.38 - 0.26 X1 - 0.074 X2 - 0.16X1X3 + 0.12 X2X3	0.95

Tabla 5.7. Opendentes de regresión para la resistencia internaciar a contante (Nor	Tabla 3.7.	Coeficientes	de regresion p	bara la	resistencia	interfacial a	l cortante i	(RCI)
--	------------	--------------	----------------	---------	-------------	---------------	--------------	-------



Figura 3.21 Gráficas de probabilidad normal de efectos de la Resistencia Interfacial al Cortante de (a) FIBPLASMA y (b) FIBNAPLASMA

En lo que a FIBNAPLASMA se refiere un análisis de los coeficientes del modelo de regresión mostrado en la Tabla 3.7 muestra claramente que la frecuencia de descarga es el parámetro de operación más importante y muy por encima del tiempo de exposición e incluso de las interacciones.

Como se mencionó en el párrafo anterior, los signos negativos indican una relación inversamente proporcional (efectos negativos) con la RCI. Las interacciones estadísticamente significativas, frecuencia*caudal y tiempo de exposición*caudal, poseen una importancia relativa intermedia entre los parámetros de operación frecuencia de descarga y el tiempo de exposición.

Al graficar los valores obtenidos experimentalmente vs los valores calculados con los modelos de regresión mostrados en la Tabla 3.7 se obtienen las Figuras 3.22

81

(a) y 3.22 (b), para FIBPLASMA y FIBNAPLASMA respectivamente. Este tipo de gráficas es muy útil debido a que permite apreciar de manera cualitativa la bondad del ajuste del modelo de regresión, es decir es una interpretación gráfica del coeficiente de determinación R^2 . Por ejemplo, si $R^2 = 1$ todos los puntos experimentales deberían caer sobre la diagonal mostrada en dichas gráficas.



Figura 3.22 Gráfica de resultados experimentales contra predichos por el modelo de regresión para la Resistencia Interfacial al Cortante de (a) FIBPLASMA y (b) FIBNAPLASMA

En el caso particular de las Figuras 3.22(a) y 3.22(b) es evidente como los puntos graficados están mucho más cercanos a la diagonal para FIBPLASMA ($R^2 = 0.99$) que para FIBNAPLASMA ($R^2 = 0.95$).

En la Figura 3.23 (a) se presenta la gráfica de interacción frecuencia de descarga*caudal para la RCI de FIBPLASMA, a un tiempo de exposición constante de 4.5 minutos.



Figura 3.23 Gráficas de interacción frecuencia de descarga *caudal para la RCI de (a) FIBPLASMA y (b) FIBNAPLASMA

En ella se puede apreciar el cambio de la RCI en función de la frecuencia de descarga a dos niveles particulares del caudal de etileno en el reactor de plasma. Cuando el flujo de etileno es bajo (0.204 L/min) la RCI es directamente proporcional a la frecuencia de descarga, mientras que a caudales de 1.018 (L/min) es inversamente proporcional. Es claro que el comportamiento de la RCI en función de la frecuencia para FIBPLASMA depende del caudal de etileno y puede llegar a ser opuesta cuando la interacción entre las variables es estadísticamente significativa. En lo que a FIBNAPLASMA se refiere, puede observarse en la Figura 3.23 (b) que el comportamiento es un poco diferente al descrito para FIBPLASMA. En este caso, la dependencia de la RCI en función de frecuencia inversamente proporcional al caudal de etileno. la es independientemente de su magnitud. Lo que si cambia es la pendiente de las rectas, es decir a caudales altos la tasa de cambio en la RCI es mucho mayor que a caudales bajos, esto puede interpretarse como que el reactor opera con mayor robustez a caudales bajos que a caudales altos. En el caso de FIBPLASMA, a frecuencias bajas (120 Hz) el porcentaje de incremento en la RCI que se puede obtener al utilizar un caudal de 1.018 en vez de 0.204 L/min es del orden de un

12%, mientras que a frecuencias altas (170 Hz), el porcentaje de incremento en la RCI al utilizar un caudal de 0.204 en vez de uno de 1.018 L/min es de un 25%. En el caso de FIBNAPLASMA los porcentajes de incremento son 8% y 17% a frecuencias de 120 y 170 Hz respectivamente. Es decir, FIBPLASMA es más sensible a la interacción tiempo*caudal que FIBNAPLASMA y está relacionado con el valor más alto del coeficiente de interacción en FIBPLASMA como puede verse en la Tabla 3.7.

En las Figuras 3.24 y 3.25 se presentan las superficies de respuesta y las gráficas de contorno para FIB y FIBNA para las variables frecuencia de descarga-caudal a un tiempo de exposición constante de 8 minutos. En las formas de las superficies de respuesta de la resistencia interfacial al cortante para FIBPLASMA y FIBNAPLASMA, mostradas en las Figuras 3.24 (a) y 3.24 (b) respectivamente, se pueden apreciar un alabeo más pronunciado en la superficie de FIBPLASMA respecto a la de FIBNAPLASMA



(a)

(b)

Figura 3.24 Superficie de Respuesta de la RCI para (a) FIBPLASMA y (b) FIBNAPLASMA

Este alabeo es una consecuencia directa de la importancia de la interacción tiempo-caudal con respecto al mayor efecto principal, que este caso de FIB es el tiempo de exposición. De la Tabla 3.7 podemos ver que el cociente X1*X3/X3 es 1.75, mientras que para FIBNAPLASMA, X1*X3/X1 es igual a 0.61. En la parte

inferior de dichas figuras se alcanza a distinguir las curvas de contorno en donde se distingue una mayor curvatura en las curvas de nivel de FIBPLASMA con respecto a FIBNAPLASMA. Un análisis más detallado de estas curvas de nivel se discuten más adelante. Es claro en dichas graficas que para ambos tipos de fibras los valores más altos de la resistencia a la tensión se obtienen a condiciones de operación del reactor de frecuencias bajas (120 Hz), tiempos de exposición largos (8 min) y caudales de etileno altos (1.018 L/min).

En las Figuras 3.25 (a) y 3.25 (b) se presentan las gráficas de contorno para FIBPLASMA y FIBNAPLASMA respectivamente. En la Figura 3.25 (a) las zonas rojas definen las condiciones de operación en donde es posible tratar (FIB) en el reactor de plasma etileno y obtener los valores más elevados posibles de la RCI entre las fibras de henequén y la matriz de PEAD. Las líneas negras representan el lugar geométrico donde la RCI es constante, así por ejemplo, para obtener fibras con una RCI de resistencia a la tensión de 3.2 MPa se puede tratar las fibras a las condiciones (120, 8, 0.8) o bien a (140, 8, 1.018). En esta gráfica también es posible detectar condiciones de operación más robustas, por ejemplo, a caudales de 0.0204 la influencia de la frecuencia de descarga no es tan crítica como lo es a caudales mayores a 0.81 L/min. Así mismo, a frecuencias de 170 Hz, el caudal de etileno deja de ser muy importante por encima de 0.41 L/min. En lo que respecta a FIBNA, Figura 3.25 (b) se puede observar que las curvas de nivel presentan un comportamiento mucho más monótono con respecto a FIB, como consecuencia de una menor interacción entre las variables.



Figura 3.25 Gráficas de contorno de la Resistencia Interfacial al Cortante para (a) FIBPLASMA y (b) FIBNAPLASMA

3.4 EFECTO DEL TRATAMIENTO CON PLASMA SOBRE LAS PROPIEDADES EFECTIVAS A CORTANTE DEL MATERIAL COMPUESTO PEAD- HENEQUÉN

En la Figura 3.26 se muestra la gráfica del resultado de la resistencia cortante del material compuesto a dos diferentes condiciones de operación del reactor de plasma. El tratamiento de la fibra natural con los parámetros de operación del reactor en las condiciones de 120, 8, 1.01 (frecuencia, tiempo y caudal) produce un incremento en la resistencia del material compuesto de aproximadamente 22%, con respecto al material con fibra nativa (FIB). En las mismas condiciones de operación del reactor la fibra con tratamiento de hidróxido de sodio (FIBNA) utilizada, refleja en el material compuesto un incremento del 23% en la resistencia al cortante, que resulta en un aumento similar a la resistencia al cortante con respecto a la fibra nativa.

Este comportamiento se observó también en los experimentos de las pruebas micro mecánicas Figura 3.27. Los resultados se pueden atribuir a un incremento en la rugosidad de la superficie de la fibra y por lo tanto a una mejor penetración de las cadenas poliméricas en las microcavidades presentes en la superficie de la

86

fibras debido al tratamiento de plasma. Esto resulta en un aumento de la adherencia de tipo mecánico entre la fibra y la matriz polimérica.



Figura 3.26 Resistencia a cortante del material compuesto en función a la fibra sin tratamiento y con dos condiciones diferentes de operación del reactor de plasma.



Figura 3.27 Resistencia interfacial al cortante en función a la fibra sin tratamiento y con dos condiciones diferentes de operación del reactor de plasma.

3.5 DISCUSION

La influencia de los parámetros de operación de un reactor de plasma de etileno de descargas de barrera dieléctrica a presión atmosférica, sobre las propiedades físicas, químicas y mecánicas de fibras de henequén, así como sobre la resistencia interfacial al cortante con una matriz de polietileno de alta densidad, se estudió mediante un diseño factorial 2³ con repeticiones en el centro del diseño. Los parámetros de operación estudiados fueron la frecuencia de descarga (Hz), el tiempo de exposición de las fibras al plasma de etileno (min) y el caudal de etileno que fluye a través del reactor (L/min). Las variables de respuesta estudiadas fueron las propiedades mecánicas a tensión de las fibras, resistencia a la ruptura (Mpa) y el módulo elástico (Mpa) y la resistencia al cortante en la interface fibramatriz (Mpa). Los resultados experimentales se analizaron mediante un análisis de anova y la metodología de superficies de respuesta utilizándose para ello un paquete estadístico comercial, DesignExpert 7.

Los resultados descritos en las secciones anteriores muestran que la exposición de las fibras de henequén al reactor de plasma etileno, bajo diferentes condiciones de operación, modifican sus propiedades físicas, sus propiedades químicas y mecánicas a tensión. Se encontró que a frecuencias de descarga bajas (120 Hz), tiempos de exposición cortos (1 min) y caudales altos (1.018 L/min) los cambios en la topografía de ambos tipos de fibras experimentaba cambios muy pequeños, comparados con FIB y FIBNA, respectivamente. Es decir bajo estas condiciones de operación las micrografías de MEB no muestran cambios significativos en la rugosidad de las fibras o aparición de grietas, aunque si se detectan indicios de la formación de una película sobre las fibras. Así mismo, las propiedades mecánicas a tensión de las fibras permanecen prácticamente constantes, esto es los cambios superficiales experimentados no modifican la integridad mecánica de las fibras. Los resultados de Angulo de contacto, XPS y FTIR muestran que la película depositada sobre las fibras es esencialmente hidrocarbonada y por lo tanto FIBPLASMA, y FIBNAPLASMA son más hidrofóbicas que FIB y FIBNA. Por otra parte a frecuencias de descarga de 170 Hz, tiempos de 8 min y caudales de 0.204

L/min los cambios en la topografía de la fibra son evidentes, se aprecian los efectos de la ablación por el plasma, la formación de cavidades y grietas. La formación de la película hidrocarbonada es también evidente, detectándose incluso zonas de aglomeración. Los resultados de ángulo de contacto, XPS y FTIR muestran que la película hidrocarbonada posee insaturaciones y es mucho más hidrofóbica que las fibras sin tratamiento de plasma. En cuanto a las propiedades mecánicas a tensión las propiedades de resistencia a tensión caen abruptamente, una disminución del orden del 20%, mientras que el módulo a tensión solamente disminuye un 6%.

En cuanto al efecto de los parámetros de operación del plasma sobre las propiedades mecánicas a tensión de las fibras en el caso de FIBPLASMA el tiempo de exposición es el parámetro más importante seguido de la interacción tiempo*caudal y la frecuencia. Este comportamiento puede entenderse si se tiene en cuenta que los defectos en la superficie de la fibra actúan como concentradores de esfuerzos y por tanto son sitios de inicio de fractura durante la prueba de tensión. Así, mientras más tiempo permanece la fibra dentro del reactor de plasma la probabilidad de formación de defectos estructurales se incrementa. La importancia de la interacción tiempo-caudal podemos visualizarla si tenemos en cuenta que caudales bajos, el tiempo de residencia de las especies activas dentro del plasma, iones y radicales libres es mayor y por tanto se incrementa la posibilidad de que reaccionen con la superficie de la fibra. Los resultados correspondientes al módulo son similares, sin embargo el hecho de que esta propiedad permanece casi constante es un claro indicativo de que la modificación del plasma etileno, bajo las condiciones estudiadas se circunscribe a la superficie. En lo que a FIBNAPLASMA se refiere, la frecuencia de descarga es el parámetro de operación más importante, seguido del tiempo de exposición y de las interacciones frecuencia*caudal y tiempo*caudal para la resistencia a tensión. A frecuencias mayores, la energía que ingresa al sistema es mayor y por lo tanto esto nos indica que las fibras tratadas con la solución alcalina son más susceptibles a reaccionar con las especies activas del plasma, guizás debido a la

90
que durante el tratamiento alcalino la celulosa queda más expuesta y existe menos lignina. Quizás el cambio de celulosa I a celulosa II debido a la mercerización de las fibras tenga que ver con esta mayor reactividad de FIBNA, aunque esto habría que estudiarlo a mayor detalle posteriormente. Para el caso del módulo elástico el comportamiento es prácticamente igual al de FIBPLASMA, corroborando esto que la modificación es superficial y no modifica en gran medida la integridad mecánica de la fibra.

En lo que respecta a la Resistencia Interfacial al Cortante los resultados encontrados muestran que para FIBPLASMA las interacciones frecuencia*caudal y tiempo*caudal son las más importantes, incluso sobre los parámetros de operación. Entre estos la frecuencia de descarga resultó ser la más importante. Más aún los resultados del análisis de anova y el modelo de regresión ajustado muestran que se encontró evidencia estadística de la importancia de los tres parámetros de operación y de las tres interacciones entre las variables. Para entender esto, es necesario recordar que la resistencia interfacial al cortante es una medida de la calidad de la interface fibra-matriz, la cual es la responsable de la transferencia de esfuerzos de la matriz a la fibra. Las propiedades de esta interface dependen de varios factores, destacándose entre ellos las propiedades mecánicas y químicas de la matriz y de la fibra. Las propiedades químicas superficiales de la fibra y de la matriz son de fundamental importancia para lograr una buena adhesión entre ambos componentes. Así, se sabe que la interface que se desarrolla entre la fibra de henequén y el PEAD es muy pobre debido a la incompatibilidad química entre ambos y ello evita que las fibras actúen como un verdadero refuerzo mecánico del polietileno. Por otra parte, la adherencia fibramatriz podemos desglosarla en una componente mecánica, donde predominan principalmente enlaces de corto alcance como los enlaces Van der Waals y el enredamiento de cadenas de polímero en cavidades o grietas de la fibra, y en una componente química que a su vez la podemos subdividir en una componente debido a interacciones acido base y otra a la formación de enlaces covalentes.

Entonces la RCI la podríamos entender como

RCI = Componente Mecánica + Componente Química RCI = [Enlaces Van der Waals + Anclaje mecánico] + [interacciones acido-base + enlaces covalentes]

Las interacciones de Van der Waals siempre se establecen entre cualesquiera dos superficies que entren en intimo contacto, el anclaje mecánico depende esencialmente de la rugosidad de al menos una de las partes; las interacciones acido-base entre dos superficies solamente se dan cuando ambas tienes grupos polares en su superficie y los enlaces covalentes se forman cuando existen grupos funcionales ad hoc en ellas.

En nuestro caso cuando las fibras de henequén son expuestas al plasma de etileno hemos visto que se modifican sus propiedades químicas y su topografía. El incremento en la rugosidad o la formación de cavidades o grietas incrementarían la componente mecánica de la adhesión. Por otra parte, la formación de una película hidrocarbonada reduciría la incompatibilidad química entre las fibras de henequén y el PEAD y podría incrementar las interacciones Van der Waals. Si, en dicha película hidrocarbonada se forman insaturaciones (enlaces C=C) estos pueden reaccionar con las cadenas del PEAD durante la fabricación del material compuesto y formar enlaces covalentes. Esto incrementaría la componente Química de la adhesión. Sin embargo, el deterioro de las propiedades mecánicas de las fibras por el tratamiento con el plasma de etileno contribuiría negativamente a la RCI.

Así, en el caso de FIBPLASMA las mejores condiciones de operación, es decir los valores más altos de RCI se logran cuando se tratan las fibras a las condiciones (120,8,1.018) y los valores más bajos de la RCI se obtienen a las condiciones (170,8,0.204). Como puede observarse los valores altos de la RCI se obtienen cuando la frecuencia de descarga es baja, los tiempos de exposición son largos y

el caudal es alto. Esto representa un compromiso entre un ingreso bajo de energía al sistema, con tiempos de residencia cortos de las especies activas y tiempos largos de exposición que permitan la formación de la película de polietilenoplasma con un cierto grado de insaturaciones. Bajo estas condiciones la rugosidad de las fibras se incrementa sin un excesivo deterioro de la resistencia a la tensión y la formación de los enlaces insaturados es muy probable que estén formando enlaces covalentes con la matriz de polietileno. Las interacciones fisicoquímicas en este sistema no es relevante pues es sabido que el polietileno no contienen grupos polares en su estructura y por lo tanto solo puede establecer interacciones (170,8,0.204) la rugosidad se incrementa mucho más, se detectan grupos insaturados en la película depositada pero las propiedades mecánicas de las fibras, principalmente la resistencia a la tensión, decae apreciablemente. Es ésta pérdida en la integridad mecánica de las fibras las que explicarían la caída en la RCI ya que disminuye la capacidad de refuerzo mecánico de las fibras.

Con respecto a FIBNAPLASMA el comportamiento es bastante similar, al encontrado con FIBPLASMA. Las condiciones de operación que permiten la obtención de los valores más altos y más bajos de la RCI son similares a los de FIBPLASMA, es decir (120,8,1.018) y (170,8,0.204). En cuanto a las magnitudes de los valores promedio de la RCI para FIBNAPLASMA comparados con los de FIBPLASMA aquellos son ligeramente mayores. Sin embargo los valores de RCI de FIBNA son también ligeramente mayores a FIB.

Este último resultado sugiere que no es necesario dar un tratamiento alcalino a las fibras de henequén para incrementar apreciablemente la RCI cuando son tratadas en un reactor de plasma etileno.

CONCLUSIONES

El tratamiento superficial de fibras naturales usando un plasma de descargas de barrera dieléctrica a presión atmosférica (APDBD) es una metodología muy prometedora, debido a que es amigable con el ambiente y su facilidad para implementarse a nivel industrial. En este trabajo se llevó a cabo la modificación superficial de fibras nativas de henequén (FIB) y fibras de henequén tratadas con una solución alcalina de NaOH (FIBNA) en un reactor de APDBD alimentado con etileno con la finalidad de mejorar la adherencia interfacial fibra de henequén-polietileno de alta densidad.

Las contribuciones más relevantes de este trabajo se enumeran a continuación:

1.- Se encontró que el tratamiento de fibras de henequén, con y sin tratamiento alcalino, en un reactor de APDBD de etileno mejora la adherencia de dichas fibras con una matriz de polietileno de alta densidad.

2.- La caracterización de las propiedades físicas, químicas y mecánicas a tensión de las fibras de henequén tratadas en el reactor de APDBD de etileno sugieren que, bajo las condiciones de operación estudiadas en este trabajo, la mejora en la Resistencia Interfacial al Cortante fibra-matriz se debe a un incremento en las componentes :mecánicas y químicas de la adherencia.

3) El incremento en la componente mecánica de la adherencia es una consecuencia del aumento en la rugosidad, observada en las micrografías de MEB, de las fibras tratadas en el reactor de plasma y en el incremento de su hidrofobicidad corroborado por el aumento en los ángulos de contacto medidos por goniometría. El incremento en la rugosidad propicia un mejor agarre mecánico inducido éste por un aumento en las fuerzas de fricción, mientras que el incremento en la hidrofobicidad permite un mejor mojado de las fibras de henequén por la matriz de polietileno haciendo posible el establecimiento de interacciones de corto alcance (Van der Waals).

4) El incremento en la componente química de la adherencia es una consecuencia de la formación de una película hidrocarbonada que se deposita sobre la superficie de las fibras de henequén. Esta película que se observa en las micrografías de MEB, propicia un incremento en los ángulos de contacto y cambia las propiedades químicas superficiales de las fibras, como se observa en los resultados de XPS y FTIR. Éstos sugieren que la película hidrocarbonada posee insaturaciones (C=C) en su estructura las cuales son susceptibles de establecer enlaces covalentes con la matriz de polietileno durante la preparación del material compuesto a temperaturas alrededor de 180°C.

Hasta donde sabemos, no existe reporte alguno en la literatura que señale la formación de polietileno-plasma en reactores APBD.

5) El tiempo de exposición resultó ser el parámetro de operación más importante, seguido de la frecuencia, sobre las propiedades mecánicas a tensión de FIBPLASMA. En el caso de FIBNAPLASMA la frecuencia de descarga resultó ser el parámetro de operación más importante, seguido del tiempo de exposición.

6) Los resultados de Resistencia Interfacial al Cortante muestran que para FIBPLASMA el caudal resultó ser el parámetro de operación más importante seguido de la frecuencia de descarga. En lo que FIBNAPLASMA se refiere se encontró que la frecuencia de descarga fue más importante seguida del tiempo de exposición.

7) El análisis de los resultados de la RCI, usando la metodología de superficies de respuesta, sugieren que los incrementos en la RCI para FIBPLASMA y FIBNAPLASMA, con respecto a las variables de operación estudiadas, son similares. Esto sugiere que para mejorar la compatibilidad de las fibras de henequén con matrices poliolefínicas podría obviarse el tratamiento alcalino lo cual reduce el costo de la modificación y vuelve más limpio el proceso ya que se evitaría la utilización del hidróxido de sodio.

RECOMENDACIONES

.

En base a los resultados de este trabajo se recomienda:

a) Estudiar con mayor detalle el efecto de la frecuencia de descarga sobre la desfibrilación de las fibras de henequén

b) Se sugiere utilizar la metodología del ascenso o descenso pronunciado y un diseño central compuesto para la optimización de la resistencia interfacial al cortante fibra-matriz.

c) Determinar si se está efectuando una reacción química entre la película de polietileno plasma y la matriz de PEAD

d) Estudiar otras variables del reactor como la distancia entre electrodos, para incrementar la cantidad de muestra a tratar e incluir el helio durante el tratamiento con etileno para uniformizar las microdescargas

BIBLIOGRAFIA

1. Valadez-González, A., Cervantes Uc J.M., Olayo R., Herrera Franco P.J., Chemical modification of henequén fibers with an organosilane coupling agent, Composites: Part B 30, 321-331, 1999.

2. Jayamol G., M. S. Sreekala, *and S.* Thomas, A Review on Interface Modification and Characterization of Natural Fiber Reinforced Plastic Composites, Polymer Engineering and Science, Vol. 41, No. 9, 2001.

3. Yuan Xiaowen, Jayaraman K, Bhattacharyya D, Plasma treatment of sisal fibres and its effects on tensile strength and interfacial bonding, Journal of Adhesion Science and Technology, 16, 703-727, 2002.

4. Herrera-Franco P.J., and Valadez-González A., A study of the Mechanical Properties of short Natural Fibre-Reinforced Composites, Composites Part B, 36, 597-608, 2005.

5. Tronc E, Hernández-Escobar C.A., Ibarra-Gómez R., Estrada-Monje A., J.

Navarrete-Bolaños J., Zaragoza-Contreras E.A, Blue agave fiber esterification for the reinforcement of thermoplastic composites, Carbohydrate Polymers 67, 245–255, 2007.

6. Pandey, J.K., Lee C.S., Han S.H., Recent advances in the application of natural fibers based compositesPolymer Matrix and cellulose Whiskers. *Journal of Applied Polymer Science*. 115:2493-2501, 2010.

7. Abilash N., Sivapragash M., Environmental Benefits of Ecofriendly Natural fiber reinforced Polymeric Composite Materials, International Journal Application in Engineering and Management, 2, 53-59, 2013.

8. Jacob M., Joseph S., Pothan L.A., A study of advances in characterization of interfaces and fiber surfaces in lignocellulosic fiber-reinforced composites, Composite Interfaces, Vol. 12, No. 1-2, pp. 95-124, 2005.

9. Liu H., Q. Wu, G.Han, F. Yao, Y. Kojima, S. Suzuki, Compatibilizing and toughening bamboo flour-filled PEAD composites: Mechanical properties and morphologies, Composites: Part A 39, 1891-1900, 2008.

10. Mukhopadhyay S. And Fangueiro R., Physical Modification of Natural Fibers and Thermoplastic Films for Composites – A Review Journal of THERMOPLASTIC COMPOSITE MATERIALS, Vol. 22, 2009.

11. Sawpan M. A., Pickering K. L., Fernyhough A., Effect of fibre treatments on interfacial shear strength of hemp fibre reinforced polylactide and Polyester composites, Composites: Part A 42, 1189-1196, 2011.

12. Valadez-González, A. Cervantes-Uc J.M., Olayo R., Herrera-Franco P.J., Effect of Fiber Surface Treatment on the Fiber-Matrix Bond Strength of Natural Fiber Reinforced Composites, Composites: Part B 30, 309-320, 1999.

13. Valadez-González A, Moreno-Chulim M.V. and Herrera-Franco P.J., Modification of the Fibre Surface for the Optimization of Mechanical Properties in Natural-Fibre Reinforced Polymers, International Journal Materials and Product Technology, 36, Nos. 1/2/3/4, 2009.

14. Martins M. A., y Joekes I., Tire Rubber-Sisal Composites: Effect of Mercerization and Acetylation on Reinforcement, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 89, 2507-2515, 2003.

15. Li Xue, Lope G. Tabil, Satyanarayan Panigrahi, Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review, Journal of Polymers and the Environment, 2007.

16. Faruk O., Bledzki A. K., Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010, Progress in Polymer Science 37, 1552-1596, 2012.

17. Faruk O., Bledzki A.K., Fink H.P., Sain M., Progress Report on Natural Fiber Reinforced Composites, Macromolecular Materials and Engineering, Review, 1-18.

18. Liu Chaozong, Norman M.D. Brown, Brian J. Meenan, Statistical analysis of the effect of dielectric barrier discharge (DBD) operating parameters on the surface processing of poly(methylmethacrylate) film, Surface Science 575, 273-286, 2005.

19. Busnel F., Blanchard V., Prégent J., Stafford L., Riedl B., Blanchet P. and Sarkissian A., Modification of Sugar Maple (*Acer saccharum*) and Black Spruce (*Picea mariana*) Wood Surfaces in a Dielectric Barrier Discharge (DBD) at Atmospheric Pressure, Journal of Adhesion Science and Technology 24, 1401–1413, 2010.

20. Karthik T., Murugan R., Vijayan M., Optimization of plasma treatment variables to improve the hydrophilicity of polylinen fabrics, The Journal of the Textile Institute, Vol. 104, 5, 481-493, 2013.

21. Karahan H.A. and E. Özdogan, Improvements of Surface Functionality of Cotton Fibers by Atmospheric Plasma Treatment, Fibers and Polymers, Vol. 9, 21-26, 2008.

22. Cruz Ramos Carlos A., Mechanical properties of reinforced thermoplastics, Elsevier Applied Science, 65-81, Editorial Clegg and Colluer, 1986.

23. Cazaurang-Martinez, M.N., Herrera-Franco P.J., Gonzalez-Chi P.I., and Aguilar-Vega M., Physical and Mechanical Properties of Henequen Fibers, Journal Applied Polymer Science, 43, 749-756, 1991.

24. Kalia,S; Kaith,B;Kaur ,I, Pretreatment of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites, Polymer Engineering and Science; 49, 1253-1272, 2009.

25. Saxena M., Pappu A., Haque R., and Sharma A., Chapter 22, Sisal Fiber Based Polymer Composites and Their Applications, 589-659, 2011.

26. Wambua P., Ivens J., Verpoest I., Natural fibers: can they replace glass in fibre reinforced plastics?, Composites Science and Technology, Vol 63, 1259-1264, 2003.

27. Neves Montero Sergio, Duarte Lopes Felipe Perissé, Barbosa Anderson Paula, Barreto Bevitori Alice, Amaral Da Silva Isabela Leao, and Lopes Da Costa Lucas, Natural Lignocellulosic Fibers as Engineering Materials-An Overview, Metallurgical and Materials Transactios A, Vol. 42A, 2963-2966, 2011.

28. Klemm D., Heublein B., Fink H-P, and Bohn Andreas, Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material, Cellulose: Chemistry and Application 44, 3358-3393, 2005.

29. Ebringerová A., Hromádková Z., Heinze T., Hemicellulose, Adv Polym Sci, 186, 1-67, 2005.

30. Novo Uzal E., Gómez-Ros L. V., Pomar F., Bernal M. A., Paradela A., Albar J.P., y Ros Barceló A., La presencia de lignin de tipo sinapilo en cultivos celulares

de Ginkgo Biloba cambia nuestra vision de la evolución de la biosintesis de ligninas, Physiologia Plantarum 135, 196-213, 2009.

31. Fuqua M.A., Huo S., and Ulven C.A., Natural Fiber Reinforced Composites, Polymer Reviews, 52, 259-320, 2012.

32. Yang HS., Wolcott M.P., Kim HS., Kim S., Kim HJ., Effect of different compatibilizing agents on the mechanical properties of lignocellulosic material filled polyethylene bio-composites, Composites Structures 79, 369-375, 2007.

33. Arbelaiz, A, Fernández, B, Cantero, G, Llano-Ponte, R; Valea, A y Mondragon, I, 'Mechanical properties of flax fibre/polypropylene composites. Influence of fibre/matrix modification and glass fibre hybridization', Composites, part A: Applied science and Manufacturing, 36^a(12), 1637-1644, 2005.

34. Jarukumjorn K. and Suppakarn N., Effect of glass fiber hybridization on properties of sisal fiber-polypropylene composites, Composites: Part B 40, 623-627, 2009.

35. Joseph K., Thomas, S., Pavithran, C. and Brahmakumar, M. Tensile Properties of Short Sisal Reinforced Polyethylene Composites. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 47, 1731-1739, 1993.

36. Herrera-Franco P.J., and Valadez-González A., Mechanical properties of continuous natural fibre-reinforced polymer composites, Composites: Part A 35 339-345, 2004.

37. Lee H.S. and Cho Donghwan, Effect of Natural Fiber Surface Treatments on the Interfacial and Mechanical Properties of Henequen/Polypropylene Biocomposites, Macromolecular Research, Vol. 16, 5, 411-417, 2008.

38. SanJuan-Raygosa R.J. y Jasso-Gastinel C.F., Efecto de la fibra de agave de desecho en el reforzamiento de polipropileno virgen o reciclado, Revista Mexicana de Ingeniería Química, Vol. 8, 3, 319-327, 2009.

39. Felix, J., 'Enhancing interactions between cellulose fibres and synthetic polymers', PhD thesis, Chalmers University of Technology, Goteborg. 1993.

40. Zharandov S., Pisanova E., Mäder E., and Nairn J.A., Investigation of load transfer between the fiber and the matrix in pull-out tests with fibers having

different diameters, Journal Adhesion Science Technologic, Vol 15, 2, 205-222, 2001.

41. Li Y., Hu Ch., Yu Y., Interfacial studies of sisal fiber reinforced high density polyethylene (HDPE) composites, Composites: Part A 39, 570-578, 2008.

42. Herrera- Franco P.J. y Drzal L.T. Comparison of methods for the measurement of fiber/matrix adhesion in composites, 23: 2-27, 1992.

43. Kelly A, Tyson W.R., Journal of the Mechanics and Physics of solids, 13, 329, 1965.

44. Lee SM, International enciclopedia of composites, Volume 1, VCH publishers, New York, 1989.

45. Li GuanShi, Yin YaJun, Li Yan, y Zhong Zheng, "Steiner trees" between cell walls of sisal, Chinese Science Bulletin, 54, 3220-3224, 2009.

46. Mawaikambo L.Y., Pansell M.P., Mechanical properties of alkali treated plant fibres and their potential as reinforcement materials II. Sisal fibres, Journal of Materials Science, 41, 2497-2508, 1999.

47. Toledano-Thompson, T., Loria-Bastarrachea, M.I, Aguilar-Vega, M.J.,

Characterization of henequen cellulose microfibers treated with an epoxide and grafted with poly(acrylic acid), Carbohydrate Polymers 62, 67–73, 2005.

48. Nirmal Umar, Singh Narish, Hashim Jamil, T.W. Lau Saijod, Jamil Nadia, On the effect of different polymer matrix and fibre treatment on single fibre pullout test using betelnut fibres, Materials and Design 32, 2717-2726, 2011.

49. Singha A.S. and Rana A. K. Effect of Graft Copolymerization on Mechanical, Thermal, and Chemical Properties of Grewia optiva/Unsaturated Polyester Biocomposites, Polymer Composites, 33,1403-1414, 2012.

50. Thakur, V. K, Thakur, M. K., Gupta, R.K., Graft copolymers of natural fibers for green composites, Carbohydrate Polymers 104, 87–93, 2014.

51. Gassam, J. and A.K. Bledzki, Proceedings, ECCM-8-European Conf. Comp. Mat. Naples, italy June 1998).

52. Kalaprasad G., Mathew G., Pavithran C., Thomas S., Melt Rheological Behavior of Intimately Mixed Short Sisal-Glass Hybrid Fiber-Reinforced Low-

Density Polyethylene Composites. I. Untreated Fibers, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 89, 432-442, 2003.

53. Joseph P.V., G. Mathew, K. Joseph, S. Thomas, and P. Pradeep, "Mechanical properties of short sisal fiber reinforced PP composites: comparison of experimental data with theoretical predictions," Journal of Applied Polymer Science, 88, No. 3, 602–611, 2003.

54. Albano Carmen, Miren Ichazo, Jeanette González, María Delgado, Rebeca Poleo, Effects of filler treatments on the mechanical and morphological behavior of PP+Wood flour and PP+sisal fiber, Materials Research Innovations, 4, 284-293, 2001.

55. Schalek R.L., Han S.O., Yoo Y.J., Ahn Y.S., and Han M.H., Characterization of Electron Beam Irradiated and Alkali Treated Henequen (*Agave Fourcroydes*) Fibers, Microscopy Microanalysis, 11, 1740-1741, 2005.

56. Mukhopadhyay S. And Fangueiro R., Physical Modification of Natural Fibers andThermoplastic Films for Composites – A Review Journal of THERMOPLASTIC COMPOSITE MATERIALS, Vol. 22, 135-162, 2009.

57. Kalia S., Thakur K., Celli A., Kiechel M.A., Schauer C.L., Surface modification of plant fibers using environment friendly methods for their application in polymer composites, textile industry and antimicrobial activities: A review, Journal of Environmental Chemical Engineering 1, 97-112, 2013.

58. Mubarak A. K., Bhattacharia S.K., Kabir M. H., Chowdhury A.M.S.A.and Rahman M.M. Effect of Mercerization on Surface Modification of Henequen (Agave fourcroydes) Fiber by Photo-Curing with 2-Hydroxyethyl Methacrylate (HEMA), Polymer-Plastics Technology and Engineering, 44:6, 1079-1093, 2005.

59. Cho D., Lee H.S., Han S.O. and Drzal L., Effects of E-beam treatment on the interfacial and mechanical properties of henequen/polypropylene composites, Advanced Composite Materials, Vol. 16, 4, 315-334, 2007.

60. Felix Johan, Gatenholm Paul, and H.P. Schreiber, Plasma Modification of Cellulose Fibers: Effects on Some Polymer Composite Properties, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 51, 285-295, 1994.

61. Martin Adriana R., Ferencz S. Denes, Roger M. Rowell, and Luiz H.C. Mattoso, Mechanical Behavior of Cold Plasma-Treated Sisal and High-Density Polyethylene Composites, Polymer Composites, Vol. 24, 464-474, 2003.

62. Yuan X, Jayaraman K, Bhattacharyya D, Mechanical properties of plasmatreated sisal fibre-reinforced polypropylene composites Journal of Adhesion Science and Technology; 18, 1027-1245, 2004.

63. Gordillo Vazquez Francisco Jose, Investigacion y Ciencia, Instituto de Optica del CSIC, Investigación y Ciencia, 70-79, 2008.

64. Bogaerts A., Neyts E., Gijbels R., Mullen J.van der, Gas Discharges Plasma and Their Applications. Spectrochymica acta Part B 57, 609-658, 2002.

65. Denes Ferencz S., Sorin Manolache, Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science, Progress in Polymer Science, 29, 815-885, 2004.

66. Sarra-Bournet Christian, Turgeon Stephane, Mantovani Diego, Laroche Gaetan, Plasma Processes and Polymers, 3, 506-515,2006.

67. Chirokov A., A. Gutsol, and A. Fridman, Atmospheric pressure plasma of dielectric barrier discharges, Pure and Applied Chemistry, Vol. 77, 487-495, 2005.

68. Bente M., Avramidis G., Forster S., Rohwer W. Viol, Wood surface modification in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure for creating water repellent Characteristics, Holz als Roh Werkst, 62, 157-163, 2004.

69. Toriz G., Gutiérrez M.G., González-Alvarez V., Wendel A., Gatenholm P., and Matínez-Gómez A.de J., Highly Hydrophobic Wood Surfaces Prepared by Treatment With Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharges, Journal of Adhesion Science and Technology, 22, 2059-2078, 2008.

70. Totolin Vladimir, Majid Sarmadi, Sorin O. Manolache, Ferencz S. Denes, Atmospheric Pressure Plasma Enhanced Synthesis of Flame Retardant Cellulosic Materials, Journal Applied Polymer Science, Vol. 117, 281-289, 2010.

71. Mishra K.K., R.K. Khardekar, Rashmi Singh and H.C. Pant, Novel Approach to produce polymerized hydrocarbon coatings using dielectric barrier controlled atmospheric pressure glow discharge plasma, Review of scientific Instruments, Vol. 73, 3251-3257, 2002.

72. Fanelli, Fiorenza, Francesco Fracassi, Ricardo d'Agostino, Deposition of Hydrocarbon Films by Means of Helium-Ethylene Fed Glow Dielectric Barrier Discharges, Plasma Polymer Processes, 2, 688-694, 2005.

73. Morent Rino, Nathalie De Geyter, Sandra Van Vlierberghe, Els Vanderleyden, Peter Dubruel, Christophe Leys, Etienne Schacht, Deposition of Polyacrylic Acid Films by Means of an Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge, Plasma Chemistry and Plasma Processing 29: 103-117, 2009.

74. Kocum C. and Ayhan, Design and construction of uniform glow discharge plasma system operating under atmospheric condition, Review of Scientific Instruments 78, 1-5, 2007.

75. Bárdos L, Baránkova H, Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications, Thin Solid Films, 518, 6705-6713, 2010.

76. Baltazar y Jimenez A., Bistritz Martina, Schulz Eckhard, Bismarck A., Atmospheric air pressure plasma treatment of lignocelulosic fibres: Impact on mechanical properties and adhesión to cellulose acetate butyrate, Composites Science and Technology, 68, 215-227, 2008.

77. Lima Santos A., Cocchieri Botelho E., Kostov K.G., Nascente Pedro A.P., and Da Silva L.L.G., Atmospheric Plasma Treatment of Carbon Fibers for Enhancement of Their Adhesion Properties, IEEE Transactions on Plasma Science, Vol. 41, No.2, 319-324, 2013.

78. Kafi A.A., Magniez K., Fox B.L., A surface-property relationship of atmospheric plasma treated jute composites, Composites Science and Technology 71, 1692–1698, 2011.

79. Bozaci Ebru, Kutlay Sever, Mehmet Sarikanat, Yoldas Seki, Asli Demir, Esen Ozdogan, Ismail Tavman, Effects of the atmospheric plasma treatments on surface and mechanical properties of flax fiber and adhesion between fiber-matrix for composite materials, Composites: Part B 45, 565-572, 2013.

80. Jamali A. and Evans P.D., Etching of Wood surfaces by glow discharge plasma, Wood Science and Technology, 45, 169-182, 2011.

81. Wang Qiang, Xue-Rong Fan, Li Cui, Ping Wang, Jing Wu, Jian Chen, Plasma-Aided Cottom Bioscuring: Dielectric Barrier Discharge Versus Low-Pressurre Oxygen Plasma, Plasma Chem Plasma Process, 29: 399-409, 2009.

82. Siró István, Yukihiro Kusano, Kion Norman, Stergios Goutianos and David Plackett, Surface modification of nanofibrillated cellulose films by atmospheric pressure dielectric barrier discharge, Journal of Adhesion Science and Technology, Vol. 27, 294-308, 2013.

83. Sinha E. and S. Panigrahi, Effect of Plasma Treatment on Structure, Wettability of Jute Fiber and Flexural Strength of its Composite, Journal of Composite Materials, Vol. 43, 1791-1802, 2009.

84. Adams, Donald F., The losipescu shear test method as used for testing polymers and composite materials, Polymer Composites, Vol. 11, 5, 286–290, 1990.

85. Wright R., Park H., Blitshteyn M, Bloomingdale, both of III, US Patent No. 5,268,733, 1993.

86. Matuana L.M., Balatinecz J.J., Sodhi R.N.S., Park C.B., Surface characterization of esterified cellulosic fibers by XPS and FTIR Spectroscopy, Wood Science and Technology, 35, 191-201, 2001.

87. Montgomery Douglas C., Diseño y Analisis de Experimentos, Segunda Edicion, Universidad Estatal de Arizona, Limusa Wiley, 2008.

88. Villar Marcano Fayira, Felix Millán Trujillo y Sabrina Di Scipio Cimetta, Uso de la Metodologia de Superficie de Respuesta en el Estudio del Protocolo de Mezcla para Obtencion de Emulsiones Concentradas O/W, Interciencia, Vol. 32, 404-409, 2008.

89. Yim J.H., Fridman A., Palmese G.R., Tunable interfaces in fiber reinforcedpolymer composites using plasma surface treatments, Department of Chemical and Biological Engineering A.J. Drexel Plasma Institute Drexel University Philadelphia, PA, 19104, 1-6, 2008.

90. Mondragón M., Sánchez E. Ma. E., Sánchez V. S., Rodríguez G.F.J., Análisis de mezclas de almidón y hule natural con arcillas utilizando una metodología de superficie de respuesta, Interciencia, Vol. 37, 4, 312-316, 2012.

91. Herrera Franco P., Valadez Gonzalez A., and Cervantes Uc M., Development and characterization of a PEAD-sand-natural fiber composite, Composites Part B 28B 331-343, 1998.

92. Tibbit J.M., Shen M, and Bell A.T., Structural Characterization of Plasma Polymerized Hydrocarbons, Journal of Macromolecular Science-Chemistry, A10, 8, 1623-1648, 1976.

93. Donohoe K. G. and Wydeven T, Plasma Polymerization of Ethylene in an Atmospheric Pressure Discharge, Journal of Applied Polymer Science, 23, 2591-2601, 2003.

94. Oran U, Swaraj S, Friedrich J.F, Unger W.E.S., Surface Analysis of Plasma-Deposited Polymer Films, 3^a, In situ Characterization of Plasma-Deposited Ethylene Films by ToF-SSIMS, Plasma Processes and Polymers, 1, 141-152, 2004.

95. Swaraj S., Oran U., Lippitz a., Schulze R., Friedrich J. F., Unger W.E.S., Surface Analysis of Plasma-Deposited Polymer Films, 4^a, In situ Characterization of Plasma-Deposited Ethylene Films by XPS and NEXAFS, Plasma Processes and Polymers,2, 310-318, 2005.

96. Vander Wielen L.C. and Ragauskas A.J. Fiber Modification Via Dielectric Barrier Discharge, Theory and practical applications to lignocellulosic fibers, J. V. Edwards et al. (eds.), Modified Fibers with Medical and Specialty Applications, 215–229, 2006.

97. Dorris G.M y Gray D. G., The Surface Analysis of Paper and Wood Fibres by ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).,II, Cellulose Chemical and Technology, 721-734, 1978.

98. Mahato D.N., Prasad R.N. y Mathur B.K., Surface morphological, band and lattice structural studies of cellulosic fiber coir under mercerization by ESCA, IR and XRD techniques, Indian Journal of Pure & Applied Physics, Vol. 47, 643-647, September 2009.

99. Bisanda E.T.N., The effect of Alkali Treatment on the Adhesion Characteristics of Sisal fibres, Applied Composite Materials 7: 331-339, 2000

100. Navarro, F., Davalos F., Denes F., Cruz L.E., Young R.A. and Ramos J., Highly hydrophobic sisal chemithermomechanical pulp (CTMP) paper by fluorotrimethylsilane plasma treatment, Cellulose, 10, 411-424, 2003.

101. Vandencasteele N., F. Reniers, Plasma-modified polymer surfaces: Characterization using XPS, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 178-179, 394-408, 2010.

102. Retzco I, J.F. Friedrich, A. Lippitz, W.E.S. Unger, Chemical analysis of plasma-polymerized films: The application of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray absorption spectroscopy (NEXAFS) and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 121, 111-129, 2001.

103. Sinha E. and S. Panigrahi, Effect of Plasma Treatment on Structure, Wettability of Jute Fiber and Flexural Strength of its Composite, Journal of Composite Materials, Vol. 43, 1791- 1802, 2009.

104. Fávaro S.L., Ganzerli T.A., de Carvalho Neto A.G.V., da Silva O.R.R.F., Radovanovic E., Chemical, morphological and mechanical analysis of sisal fiberreinfored recycled high-density polyethylene composites, express Polymer Letters, Vol. 4, No. 8, 465-473, 2010.

105. Stewart D., Azzini A., Hall A. T., Morrison I.M., Sisal fibres and their noncellulosic polymers, Industrial Crops and Products, 6, 17-26, 1997.

106. Colom X., Carrasco F., Pages P., Cañavate J., Effects of different treatments on the interface of PEAD/lignocellulosic fiber composites, Composites Science and Technology, 63, 161-169, 2003.

107. Rana A.K., Basak R.K., Mitra B.C., Lawter M., Banerjee A.N., Studies of Acetylation of Jute Using Simplified Procedure and Its Characterization, Journal of Applied Polymer Science 64: 1517-1523, 1997.

108. Morrison W.H. III, Himmelsbach D.S., Akin D.E., Evans J.D., Chemical and Spectroscopy Analysis of Lignin in Isolated Flax Fibers, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51, 2565-2568, 2003.

109. Bjarnestad Sofia and Olof Dahlman, Chemical Compositions of Hardwood and Softwood Pulps Employing Photoacoustic Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Combination with Partial Least-Squares Analysis, Analytical Chemistry, Vol. 74, 5851-5858, 2002.

110. Goossens O., Dekempeneer E., Vangeneugden D., Van de Leest R.,
Application of atmospheric pressure dielectric barrier discharges in deposition,
cleaning and activation, Surface and Coatings technology 142-144, 474-481, 2001.
111. Gulmine J.V., Janissek P.R., Heise H.M., Akcelrud L., Polyethylene
characterization by FTIR, Polymer Testing, 21, 557-563, 2002.

112. Scarduelli, G., Guella G., Mancini I., Dilecce, Benedictis, S. Tosi P., Methane Oligomerization in a Dielectric barrier Discharge at Atmospheric Pressure, Plasma Processes and Polymers, 6, 27-33, 2009

113. Neira-velazquez M., Ramos-deValle L.,, Surface Modification of nanoclays by plasma polymerization of ethylene, Plasma Processes and Polymers, 8, 842-849, 2011.

114. Valadez-González, A., Veleva L., Mineral filler influence on the photooxidation mechanism degradation of high density polyethylene. Part II: natural exposure test, Polymer Degradation and Stability, 83, 139-148, 2004.

×.