



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

**EFFECTO DEL INTEMPERISMO ACELERADO Y
EL ATAQUE DE TERMITAS DE LA ESPECIE
Nasutitermes nigriceps SOBRE LAS PROPIEDADES
MECÁNICAS DE UN MATERIAL COMPUESTO A
BASE DE RESIDUOS DE MADERA DE PINO Y
POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD RECICLADO**

Tesis que presenta

M.C.Q. Edgar José López Naranjo

En opción al título de
**DOCTOR EN CIENCIAS
MATERIALES POLIMÉRICOS**

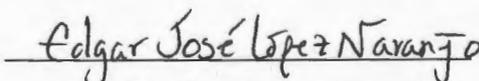
Mérida, Yucatán, Marzo 2013



Mérida, Yucatán, México; a 6 de Marzo de 2013

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

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


Edgar José López Naranjo



RECONOCIMIENTO

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

EFFECTO DEL INTEMPERISMO ACELERADO Y EL ATAQUE DE TERMITAS DE LA ESPECIE *Nasutitermes nigriceps* SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE UN MATERIAL COMPUESTO A BASE DE RESIDUOS DE MADERA DE PINO Y POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD RECICLADO

perteneciente al Programa de Doctorado en Ciencias (Materiales Poliméricos) del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. fue realizado en los laboratorios de las Unidades de Materiales y Energía Renovable bajo la dirección del Dr. Ricardo Herbé Cruz Estrada y de la Dra. Liliana María Alzate Gaviria.

Atentamente,

Dr. Felipe A. Vázquez Flota

Coordinador de Docencia

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

AGRADECIMIENTOS

- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la Beca No. 214584 otorgada para la realización de mis estudios de posgrado.
- Al Fondo Mixto CONACYT-Gobierno del Estado de Yucatán, a través del proyecto YUC-2008-C06-107327, “Desarrollo de una vivienda ecológica autosustentable”, por el financiamiento otorgado para realizar el presente trabajo.
- Al Centro de Investigación en Corrosión de la Universidad Autónoma de Campeche, en especial al Dr. Javier Reyes, por la facilidades brindadas para el uso de sus instalaciones.
- Al Dr. Ricardo Herbé Cruz Estrada y la Dra. Liliana María Alzate Gaviria por su dirección y apoyo a lo largo de la realización del presente trabajo de investigación. Así mismo, por sus comentarios y observaciones que sin lugar a dudas enriquecieron enormemente el trabajo realizado.
- Al comité tutorial conformado por la Dra. Galdy Hernández Zárate y el Dr. José Gonzalo Carrillo Baeza, así como a los doctores Pedro Iván González Chi, Alex Valadez González, Javier Reyes Trujeque y Fernando Navarro Arzate, por los comentarios y observaciones hechos al presente trabajo.
- Al personal técnico de las Unidades de Materiales y Energía Renovable del Centro de Investigación Científica de Yucatán por el apoyo brindado en el desarrollo del presente trabajo. En especial al M.C. Carlos Cupul Manzano, al M.C. Jorge Domínguez Maldonado, al Q.I. Santiago Duarte Aranda y a la Q.I. Rossana Vargas Coronado.
- A mis amigos y compañeros por compartir conmigo esta etapa de mi vida, así como por su apoyo y amistad.
- A todos aquellos que de alguna manera contribuyeron al desarrollo del presente trabajo.

DEDICATORIAS

A la familia en la que nací y a la familia a la que escogí por enseñarme con el ejemplo que todo se logra con dedicación y esfuerzo.

“El hombre nunca sabe de lo que es capaz hasta que lo intenta”

Charles Dickens

PRODUCTOS ACADÉMICOS Y PRESENTACIONES

1. Artículos Publicados

Edgar J. López-Naranjo, Liliana M. Alzate-Gaviria, Galdy Hernández-Zárate, Javier Reyes-Trujeque, Carlos V. Cupul-Manzano, Ricardo H. Cruz-Estrada, “Effect of Biological Degradation by Termites on the Flexural Properties of Pinewood Residues/Recycled High Density Polyethylene Composites”, *Journal of Applied Polymer Science*. 128 (5), pp. 2595-2603, 2013. DOI:10.1002/app.38212, Online ISSN: 1097-4628. *Artículo seleccionado para la portada del ejemplar en el que se publicó.

Edgar J. López-Naranjo, Liliana M. Alzate-Gaviria, Galdy Hernández-Zárate, Javier Reyes-Trujeque, Ricardo H. Cruz-Estrada, “Effect of Accelerated Weathering and Termite Attack on the Tensile Properties and Aesthetics of Recycled HDPE-Pinewood Composites”, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. Publicado en línea: 06 Feb. 2013. DOI: 10.1177/0892705712473625, pp. 1-14.

2. Artículos en Extenso en Memorias de Congresos Internacionales

Ricardo H. Cruz-Estrada, **Edgar J. López-Naranjo**, Carlos V. Cupul-Manzano, Liliana M. Alzate-Gaviria, Galdy Hernández-Zárate, Javier Reyes-Trujeque, “Use of Solid Waste as Building Materials Exposed to Biotic and Abiotic Degradation”, *Conference Proceeding of the ISWA World Solid Waste Congress 2012*, 17-19 September 2012. Florence, Italy, pp. 1-9.

Edgar J. López-Naranjo, Ricardo Cruz-Estrada, Carlos Cupul-Manzano, Liliana Alzate Gaviria, Galdy Hernández-Zárate, Javier Reyes-Trujeque, “Biological Degradation by Termites of Composite Materials Prepared with Pine Residues and Recycled HDPE”, *Conference Proceedings of Second US-Mexico Meeting and XXIV SPM National Meeting (MACROMEX 2011)*, 7-10 December 2011, Riviera Maya/Cancun. Mexico, pp. 282-286.

3. Artículos en Extenso en Memorias de Congresos Nacionales

Edgar J. López-Naranjo, Ricardo, H. Cruz-Estrada, Liliana M Alzate-Gaviria, Galdy Hernández-Zárate, Javier Reyes-Trujeque, “Efecto del Intemperismo Acelerado y el Ataque de Termitas sobre las Propiedades Mecánicas a Flexión y la Apariencia de Materiales Compuestos a Base de Residuos de HDPE y Madera de Pino”, Memorias del XXV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México. Mérida, México, 7-10 de Noviembre 2012, pp. 1-10.

4. Presentaciones

Edgar J. López Naranjo, Ricardo Herbé Cruz Estrada, “Efecto del Intemperismo Acelerado y el Ataque de Termitas Nativas sobre las Propiedades Mecánicas de un Material Compuesto a Base de Residuos de Polietileno de alta Densidad y Madera de Pino”, XIV Congreso de Estudiantes del Centro de Investigación Científica de Yucatán, Competencia de Carteles organizada por el Posgrado en Materiales Poliméricos. Mérida, Yucatán, 7-8 de Abril 2011.

ÍNDICE

LISTADO DE TABLAS	v
LISTADO DE FIGURAS	vii
GLOSARIO	xi
RESUMEN	xiii
ABSTRACT	xv
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVO GENERAL	7
OBJETIVOS PARTICULARES	7
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	9
1.1 Materiales compuestos	9
1.2 Materiales compuestos a base de madera y plástico (WPC)	10
1.2.1 Madera	11
1.2.1.1 Composición química	14
1.2.2 Polímeros sintéticos	20
1.2.3 Empleo de residuos en la fabricación de WPC	21
1.2.4 Métodos de procesamiento	23
1.2.5 Aditivos	24
1.3 Degradación de materiales	26
1.3.1 Degradación de polímeros	26
1.3.2 Degradación de la madera	29
1.3.3 Degradación de un WPC	32
1.3.4 Intemperismo	33
1.3.5 Absorción de humedad de un WPC	35
1.4 Termitas	36
1.4.1 Microbiota intestinal	37
1.4.2 Mandíbulas	38
1.4.3 Identificación de fuentes de alimento	39
1.5 Normatividad existente para el estudio de WPC	40
1.6 Hipótesis	41

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS	43
2.1 Materiales	43
2.2 Selección de variables de estudio	46
2.3 Materiales compuestos estudiados	47
2.4 Métodos	48
2.4.1 Medición de índice de fluidez	48
2.4.2 Molienda	48
2.4.3 Tamizado	50
2.4.4 Mezclado	50
2.4.5 Secado	51
2.4.6 Formulación de los materiales compuestos	52
2.4.7 Moldeo y corte de probetas	53
2.4.8 Exposición al intemperismo acelerado	57
2.4.9 Exposición a termitas	58
2.4.10 Análisis de densidad	59
2.4.11 Cambios de color	60
2.4.12 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	61
2.4.13 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	61
2.4.14 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)	62
2.4.15 Acondicionamiento de probetas	63
2.4.16 Caracterización mecánica	64
2.4.17 Análisis estadístico	65
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	67
3.1 Análisis de densidad	67
3.2 Cambios de color	67
3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	73
3.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	76
3.5 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)	82
3.6 Caracterización mecánica	86
3.6.1 Ensayos de tensión	86
3.6.2 Ensayos de flexión	91

3.6.3 Ensayos de impacto Izod	96
CONCLUSIONES	101
PERSPECTIVAS	103
BIBLIOGRAFÍA	105

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1.1 Propiedades de flexión de tres WPC con matriz de HDPE y diferente fase dispersa.

Tabla 2.1 Distribución de longitud y ancho de partículas retenidas en malla 40.

Tabla 2.2 Materiales compuestos estudiados.

Tabla 2.3 Caracterización de los materiales compuestos.

Tabla 3.1 Análisis estadístico de los resultados obtenidos a partir de los ensayos de tensión de los materiales A y B.

Tabla 3.2 Análisis estadístico de los resultados obtenidos a partir de los ensayos de flexión de los materiales A, B y C.

Tabla 3.3 Análisis estadístico de los resultados obtenidos a partir de los ensayos de impacto Izod de los materiales A y B.

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1.1 Estructura de la madera: (a) corteza exterior, (b) corteza interior, (c) cambium, (d) albura, (e) duramen, (f) médula, (g) anillos de crecimiento de la madera.

Figura 1.2 Componentes principales de la madera.

Figura 1.3 Estructura de la celulosa.

Figura 1.4 Estructura de (a) β -(1 \rightarrow 3)-D-xilano tipo X_3 y (b) β -(1 \rightarrow 3, 1 \rightarrow 4)- D-xilano tipo X_m .

Figura 1.5 Estructura de los D-galactomananos.

Figura 1.6 Estructura primaria de un xiloglucano.

Figura 1.7 Estructura primaria de (1 \rightarrow 3, 1 \rightarrow 4)- β -D-glucanos.

Figura 1.8 Estructura de la lignina.

Figura 1.9 Poliolefina maléica utilizada como agente de acoplamiento entre madera y una matriz polimérica.

Figura 1.10 Degradación enzimática de la celulosa.

Figura 1.11 Termitas de la subfamilia Nasutitermitinae.

Figura 1.12 Vista general del canal alimenticio y glándulas salivales en una termita del género *Nasutitermes*: Oe (esófago), S (glándulas salivales, F (intestino anterior), M (intestino medio), Ms (segmento medio), Mp (tubos de Malpighi), H (intestino posterior), P1 (primer segmento proctodeal), P2 (válvula entérica), P3 (barriga), P4 (colon), P5 (recto).

Figura 1.13 Mandíbulas de termitas de la especie *T.panamaensis*.

Figura 2.1 Residuos de madera de pino.

Figura 2.2 HDPE reciclado.

Figura 2.3 Termitas de la especie *Nasutitermes nigriceps* en su hábitat natural.

Figura 2.4 Molino Pagani modelo 1520.

Figura 2.5 Molino Brabender modelo TI 880804.

Figura 2.6 Tamizador marca Rotap (W.S Tyler, Incorporated) modelo RX-29.

Figura 2.7 Mezcladora de Cintas (Intertécnica Co.) modelo ML-5.

Figura 2.8 Estufa Vertical.

Figura 2.9 Extrusor Cónico doble husillo Brabender EPL-V5501.

Figura 2.10 Pelletizadora Brabender modelo 12-72-000.

Figura 2.11 Probeta de tensión tipo V.

Figura 2.12 Prensa Carver Manual con gabinete (Carver Lab Press) modelo C serie 29000-035.

Figura 2.13 Molde para elaborar probetas de tensión.

Figura 2.14 Molde para elaborar placas de material compuesto.

Figura 2.15 Prensa Carver Automática modelo 3819.

Figura 2.16 Cámara de Intemperismo ATLAS UVCON modelo UC1serie 10123.

Figura 2.17 Exposición del material compuesto a degradación biótica.

Figura 2.18 DSC 7 Perkin Elmer.

Figura 2.19 FTIR Nicolet Protege 460.

Figura 2.20 Máquina de pruebas universales Instron 5500R.

Figura 2.21 Impactómetro CEAST modelo 6545/000.

Figura 3.1 Cambios de color en el material A por efecto de su exposición al intemperismo acelerado (IA) y al ataque de termitas (AT).

Figura 3.2 Cambios en la claridad superficial del material A por efecto de su exposición al intemperismo acelerado (IA) y al ataque de termitas (AT).

Figura 3.3 Cambios de color en el material B por efecto de su exposición al intemperismo acelerado (IA) y al ataque de termitas (AT).

Figura 3.4 Cambios en la claridad superficial del material B por efecto de su exposición al intemperismo acelerado (IA) y al ataque de termitas (AT).

Figura 3.5 Fotografía de muestras expuestas a intemperismo acelerado y al ataque de termitas. (a) Control, (b) 1000 h IA, (c) Efecto de 2000 h IA y efecto combinado 2000 h IA + 30 días AT, (d) Magnificación de la zona que aparece dentro del círculo en la figura 3.5c. Las figuras 3.5a a 3.5c fueron obtenidas empleando la misma magnificación.

Figura 3.6 Micrografías SEM de los materiales A, B y C expuestos a 0 h de intemperismo acelerado y a termitas durante: 0 días (a, b, c), 15 días (d, e, f), 30 días (g, h, i).

Figura 3.7 Micrografías SEM de los materiales A, B y C expuestos a 1000 h de intemperismo acelerado y a termitas durante: 0 días (a, b, c), 15 días (d, e, f), 30 días (g, h, i).

Figura 3.8 Micrografías SEM de los materiales A, B y C expuestos a 2000 h de intemperismo acelerado y a termitas durante: 0 días (a, b, c), 15 días (d, e, f), 30 días (g, h, i).

Figura 3.9 Termograma DSC de *pellets* de HDPEr y material compuesto A.

Figura 3.10 Termograma DSC del material A expuesto a 0, 1000 y 2000 h de intemperismo acelerado.

Figura 3.11 Termograma DSC del material B expuesto a 0, 1000 y 2000 h de intemperismo acelerado.

Figura 3.12 Termograma DSC del material C expuesto a 0, 1000 y 2000 h de intemperismo acelerado.

Figura 3.13 Termograma DSC del material A expuesto a 30 días de ataque biótico en combinación con 0, 1000 y 2000 h de intemperismo acelerado.

Figura 3.14 Espectro FTIR del material A sometido a 0, 1000 y 2000 h de intemperismo acelerado.

Figura 3.15 Espectro FTIR del material B sometido a 0, 1000 y 2000 h de intemperismo acelerado.

Figura 3.16 Espectro FTIR del material C sometido a 0, 1000 y 2000 h de intemperismo acelerado.

Figura 3.17 Resistencia a la tensión del material A expuesto a diferentes procesos de degradación..

Figura 3.18 Resistencia a la tensión del material B expuesto a diferentes procesos de degradación.

Figura 3.19 Módulo elástico del material A expuesto a diferentes procesos de degradación. Ensayos de tensión.

Figura 3.20 Módulo elástico del material B expuesto a diferentes procesos de degradación. Ensayos de tensión.

Figura 3.21 Resistencia a la flexión del material A expuesto a diferentes procesos de degradación.

Figura 3.22 Resistencia a la flexión del material B expuesto a diferentes procesos de degradación.

Figura 3.23 Resistencia a la flexión del material C expuesto a diferentes procesos de degradación.

Figura 3.24 Módulo del material A expuesto a diferentes procesos de degradación. Ensayos de flexión.

Figura 3.25 Módulo del material B expuesto a diferentes procesos de degradación. Ensayos de flexión.

Figura 3.26 Módulo del material C expuesto a diferentes procesos de degradación. Ensayos de flexión.

Figura 3.27 Resistencia al impacto Izod del material A expuesto a diferentes procesos de degradación.

Figura 3.28 Resistencia al impacto Izod del material B expuesto a diferentes procesos de degradación.

GLOSARIO

Agente abiótico: Son todos aquellos factores fisicoquímicos del ambiente, siendo los más sobresalientes la humedad y la temperatura.

Agente biótico: Son todos aquellos que tienen vida, sean organismos unicelulares o pluricelulares. Por ejemplo; animales, insectos, vegetales y microorganismos.

Biocida: Sustancias químicas sintéticas o de origen natural destinadas a destruir, contrarrestar, neutralizar o impedir la acción de cualquier organismo considerado nocivo para el hombre.

Celulolítico: Hecho a base de, referente a o causante de la hidrólisis de la celulosa.

Endógeno: Que se origina o nace en el interior. Por ejemplo: la célula que se forma dentro de otra.

Enzima: Moléculas de naturaleza proteica que catalizan reacciones químicas siempre que sean termodinámicamente posibles.

Isóptera: Orden de insectos conocidos como termitas, termes, turiros o comejenes. Su nombre se refiere al hecho de que los ejemplares adultos presentan dos pares de alas de igual tamaño.

Metabolizar: Asimilar y transformar una sustancia mediante cambios químicos y biológicos.

Microbiota: También conocida como microflora, es el conjunto de microorganismos localizados de manera normal en distintos cuerpos de un organismo.

Perforadores marinos: Animales marinos causantes de la destrucción de la madera. Los más importantes pertenecen a los grupos moluscos (teredo) y crustáceos (limnoria y chelura). Producen grandes daños en astilleros, embarcaciones, muelles, etc.

Simbiosis: Es una forma de interacción biológica que se refiere a la vida en conjunción de dos organismos disimiles, normalmente en íntima asociación y por lo general con efectos benéficos para al menos uno de ellos.

Sustrato: Especie química que se considera el objeto de la acción de otros reactivos.

RESUMEN

El presente trabajo fue propuesto con la finalidad de evaluar la respuesta de un material compuesto a base de residuos de madera de pino y polietileno de alta densidad reciclado obtenido mediante extrusión, frente al ataque de termitas nativas de la Península de Yucatán (*Nasutitermes nigriceps*). Los especímenes evaluados fueron obtenidos mediante moldeo por compresión y extrusión.

El empleo de residuos sólidos en la obtención de este tipo de materiales alternativos, constituye una excelente oportunidad de aprovecharlos para la generación de productos con propiedades mecánicas y estéticas óptimas, y con aplicaciones prácticas. Por ejemplo, como elementos constructivos en vivienda.

Las muestras de los materiales fueron sometidas a envejecimiento en una cámara de intemperismo acelerado con el objetivo de simular los efectos que el medio ambiente puede ocasionar en un material de este tipo expuesto a la intemperie, con la consiguiente modificación de sus propiedades mecánicas, apariencia y naturaleza química.

Previamente envejecidas, las muestras fueron sometidas al ataque de termitas de la especie *Nasutitermes nigriceps*; con el fin de conocer su resistencia a este tipo de agente biótico. Las propiedades mecánicas de cada material, antes y después de su exposición a los procesos de degradación, fueron evaluadas mediante la realización de ensayos a tensión, flexión e impacto Izod. Así mismo, se aplicaron técnicas como, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier y calorimetría diferencial de barrido para analizar la microestructura, la formación y desaparición de grupos funcionales característicos y los cambios en la temperatura de fusión de la matriz polimérica del material compuesto (polietileno de alta densidad) respectivamente.

Con base en el análisis estadístico de los resultados de los ensayos mecánicos realizados, se puede observar que proporcionalmente, el número de experimentos en los

que el intemperismo acelerado ocasionó descensos estadísticamente significativos fue mayor en comparación a los causados por el ataque biótico. Adicionalmente se observó que el método de procesamiento para la obtención de muestras y el uso de un agente de acoplamiento en la formulación del material afectan directamente su resistencia frente a los agentes de degradación estudiados. Acorde a los resultados, los extrudidos estudiados son más resistentes ante el ataque de termitas que las muestras obtenidas mediante moldeo por compresión. Por otra parte, se identificó que el uso de agentes de acoplamiento, además de incrementar las propiedades mecánicas de los materiales compuestos, les confiere una mayor resistencia frente al ataque de los agentes de degradación estudiados.

ABSTRACT

The present work was proposed to evaluate the response of an extruded composite material made from pinewood residues and recycled high density polyethylene against the attack of termites (*Nasutitermes nigriceps*) native to the Yucatan Peninsula. Testing samples were obtained by means of compression molding and profile extrusion.

At the first stage of this project, three different composite materials were prepared from pinewood residues generated by the local wood industry and recycled high density polyethylene. The use of solid urban wastes to obtain this kind of composites constitutes an excellent way to take advantage of them; to produce alternative materials with optimum properties for practical applications. For instance, they could be used as constructive elements for housing.

Samples of the testing materials were exposed to aging cycles using an accelerated weathering equipment to emulate the effects of the environment on the mechanical properties, aesthetics and chemical nature of this type of composites.

At a second stage, previously aged composites were subjected to termite attack (species *Nasutitermes nigriceps*) to know their resistance against this biotic agent. The mechanical properties of each composite before and after being exposed to accelerated weathering and termite attack were evaluated by means of tensile, flexural and Izod impact essays. Additionally, scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry were used to evaluate the changes in the microstructure, the evolution of functional groups and the changes in the melting temperature of the polymeric matrix of the composite, respectively.

Considering the results obtained in this work, it is possible to conclude that accelerated weathering produced significant drops in the mechanical properties of the tested materials in a higher number of experiments than biotic attack. It was also identified that the processing method and the use of a coupling agent modify the

resistance of a composite against the degradation agents studied in this work. Profile extruded specimens better resisted termite attack than compression molded ones. Additionally, the use of a coupling agent improved the mechanical performance of the composites before and after being degraded.

INTRODUCCIÓN

El presente trabajo de investigación se centra en la evaluación de los efectos del intemperismo acelerado (radiación UV y humedad) y del ataque de termitas de la especie *Nasutitermes nigriceps* sobre las propiedades de tres diferentes materiales compuestos a base de residuos de madera de pino y polietileno de alta densidad reciclado (HDPEr). Debido al tipo de aplicaciones en las que normalmente se usa esta clase de materiales, es común que se encuentren expuestos a elementos del medio ambiente tales como la humedad, la radiación ultravioleta e insectos, los cuales pueden llegar a degradarlos, afectando seriamente sus propiedades mecánicas y apariencia. Este trabajo es importante dado que existe muy poca información reportada sobre los efectos causados por el ataque de termitas en el desempeño de este tipo de materiales. Así, resulta fundamental estimar el grado de afectación posible para una aplicación específica. En el presente trabajo se experimentó con la especie antes señalada debido a que es una termita mayor, lo que significa que sus hábitos alimenticios no se limitan únicamente a la xilofagía, además de ser endémica de la Península de Yucatán donde potencialmente se usarán los materiales objeto de esta investigación.

Para la elaboración de los materiales de estudio se utilizaron residuos de madera de pino obtenidos de la industria maderera local y HDPEr de una empresa de la ciudad de Mérida, Yucatán. A nivel laboratorio se obtuvieron tres diferentes materiales compuestos a partir de dos formulaciones, cada una con 40% en peso de madera de pino; este contenido de madera es uno de los más empleados a nivel comercial. Dos de los materiales de estudio se obtuvieron mediante moldeo por compresión y fueron formulados con y sin agente de acoplamiento respectivamente, con el fin de evaluar el efecto de este aditivo en su desempeño. El tercer material se obtuvo por extrusión, lo que permitió estudiar el efecto del método de procesamiento, ya que se sabe que éste afecta directamente las propiedades de los materiales compuestos a base de madera y plástico (WPC, por sus siglas en inglés, *wood plastic composites*) y por ende su comportamiento ante diversos agentes de degradación.

A continuación se ofrece al lector una breve reseña sobre los materiales compuestos que constituyen el objeto de estudio del presente trabajo de investigación, así como de los agentes causantes de su degradación.

Los WPC son uno de los productos con mayor crecimiento en la industria de la construcción. Se fabrican mediante la dispersión de partículas de madera en plásticos fundidos; utilizando además, diferentes tipos de aditivos para obtener materiales compuestos a través de diversas técnicas de procesamiento, tales como, extrusión, moldeo por inyección o moldeo por compresión [1].

Actualmente los WPC se emplean en la fabricación de terrazas, pasamanos, cercas, ventanas, puertas, etc.; y basan su éxito en la excelente percepción que se tiene de ellos, como materiales durables, amigables con el medio ambiente y que no requieren de mantenimiento. Razones por las cuales ya en el año 2005 representaban aproximadamente el 20% del mercado estadounidense de materiales de construcción. En comparación a los materiales poliméricos, los WPC presentan mejores propiedades mecánicas, mayor estabilidad térmica, y más resistencia a la luz ultravioleta y a la degradación. En tanto que en comparación con la madera, son menos susceptibles a absorber humedad, las diversas piezas en las que se utilizan son más fáciles de diseñar y requieren de un menor mantenimiento [2-4].

Por otra parte, a diferencia de lo que ocurre en la naturaleza, en donde la mayoría de los procesos biológicos no generan residuos y son altamente eficientes en el consumo de energía; las actividades que desarrolla la sociedad suelen ser ineficientes, además de producir grandes cantidades de remanentes. En México, gran parte de éstos, los constituyen los residuos sólidos urbanos (RSU), que son todos aquellos originados en las casas habitación como resultado de la eliminación de los materiales que se utilizan en las actividades domésticas (por ejemplo, de los productos de consumo y sus envases, embalajes o empaques). Acorde a las cifras proporcionadas por la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales acerca de los sitios de disposición final de residuos, en nuestro país alrededor del 3.3% del volumen total generado de RSU son reciclados [5, 6].

En lo que respecta a los desechos plásticos que constituyen aproximadamente el 10% de los RSU a nivel nacional, se han llevado a cabo diversos intentos para reciclarlos, con el objetivo de reducir su impacto negativo en el medio ambiente, así como para disminuir el consumo de materias primas vírgenes [6]. La clave para aumentar el reciclaje de este tipo de materiales radica en la capacidad de generar productos con características tales que, iguallen o superen en algunas o todas sus propiedades físicas y mecánicas, a aquellos materiales de uso tradicional.

En estudios anteriores se ha demostrado que los plásticos reciclados poseen propiedades mecánicas similares a las de los vírgenes pero con un costo mucho menor. Por ejemplo, las propiedades mecánicas del HDPEr obtenido a partir de botellas de leche, son muy parecidas a las del polietileno de alta densidad virgen (HDPE), por lo que el primero puede remplazar a este último en diversas aplicaciones [7].

De manera similar, grandes cantidades de residuos de madera son generados anualmente en todas las ciudades del mundo [8]. Por ejemplo, en la ciudad de Mérida, Yucatán, México; llegan a representar mensualmente 300 m³ de material [9]. Evidentemente, el uso de estos residuos de madera y plásticos contribuiría a la disminución de los RSU; por ejemplo, mediante la fabricación de WPC. Incluso los costos de producción podrían llegar a reducirse en caso de que la materia prima esté en condiciones óptimas, que no requiera de procesos intermedios (p.ej., separación, limpieza, tratamientos químicos, etc.) antes de ser utilizados.

Polímeros termoplásticos tales como, polipropileno, polietileno y policloruro de vinilo han sido utilizados ampliamente en la fabricación de WPC [10], dando lugar a un extenso número de trabajos de investigación. Sin embargo, la mayoría de estos estudios [11-13] se han realizado con materiales termoplásticos vírgenes, por lo que la literatura disponible referente a materiales reciclados es limitada [14]. De igual forma, la mayoría de dichos estudios se han centrado en el desarrollo de formulaciones y en el análisis de los parámetros relacionados con los métodos procesamiento. Respecto a la supuestamente alta durabilidad biológica, ésta se ha basado en la creencia de que el material termoplástico encapsula por completo a la madera, evitando que ésta absorba

humedad y pueda ser biodegradada [15]. Sin embargo, en la práctica se ha comprobado que esto no es así, ya que en materiales utilizados como terrazas en Florida, Estados Unidos; se observó la aparición de hongos en su superficie después de 4 años de haber sido instalados, demostrando que el componente leñoso de estos materiales sigue siendo susceptible a ser biodegradado [2, 16].

Factores abióticos tales como la humedad, la radiación ultravioleta y la temperatura favorecen el ataque biológico del material. Por ejemplo, se sabe que la madera decae cuando el contenido de humedad excede aproximadamente el 20% de su peso inicial; en el caso de un WPC con un 50% en peso de madera, dicho porcentaje se reduciría a un 10% considerando que la matriz polimérica no absorbe humedad [17].

Por otra parte, entre los principales agentes bióticos causantes de la degradación de un WPC se incluyen: hongos, algas, termitas y perforadores marinos. El efecto de cada uno de ellos sobre el desempeño de este tipo de materiales compuestos ha sido estudiado de manera independiente por diferentes investigadores. Sin embargo, poca información existe respecto al ataque causado por insectos como las termitas, a pesar de que se sabe que éstas constituyen el grupo de insectos más importante a nivel mundial causantes de la degradación de la madera [15, 18].

Al respecto de estos insectos se sabe que existen diversos tipos, cada uno con sus propias características específicas; algunos de ellos requieren de elevados contenidos de humedad para sobrevivir (termitas de madera húmeda), otros viven dentro de la madera (termitas de madera seca) o en colonias en la tierra, utilizando en todos los casos la madera como fuente de alimentación o sustrato, por lo que la probabilidad de un ataque a un WPC es realmente elevada, sobre todo al considerar, que en su búsqueda de alimento son capaces de destruir otros tipos de materiales aún cuando no sean capaces de digerirlos [18].

El presente trabajo de tesis está dividido en tres capítulos. En el **Capítulo 1** se encuentra la información teórica en la que se fundamenta la investigación, en el **Capítulo 2** se describen los materiales utilizados y métodos seguidos para el

cumplimiento de los objetivos planteados, en tanto que en el **Capítulo 3** se da cuenta de los resultados obtenidos durante el desarrollo de la investigación, realizando una de discusión de los mismos, comparándolos con la información existente en la literatura. Finalmente se incluyen secciones correspondientes a **Conclusiones, Perspectivas y Bibliografía.**

Mediante el presente trabajo de investigación, se logró conocer el efecto de la presencia de un agente de acoplamiento y del método de procesamiento, sobre la respuesta de un material compuesto a base de madera y polietileno de alta densidad ante los procesos de degradación estudiados.

OBJETIVO GENERAL

Obtener un WPC a nivel laboratorio a partir de residuos de madera de pino y polietileno de alta densidad reciclado, y evaluar las propiedades de dicho material expuesto a intemperismo acelerado y al ataque de termitas nativas de la Península de Yucatán (*Nasutitermes nigriceps*).

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Formular los materiales de estudio con un 40% en peso de madera de pino basados en la información obtenida de la revisión bibliográfica.
2. Obtener mediante un proceso de extrusión de doble husillo (*pelletizado*) y posteriormente moldeo por compresión las probetas necesarias para la realización de las pruebas mecánicas seleccionadas para evaluar el desempeño del material compuesto.
3. Obtener mediante un proceso de extrusión el material compuesto a partir del cual se obtendrán las probetas necesarias para la realización de las pruebas mecánicas seleccionadas para evaluar el desempeño del material.
4. Evaluar las propiedades mecánicas del material en 4 diferentes etapas a considerar: inicial (inmediato a su obtención), después de su exposición al ataque de termitas, luego de su exposición al intemperismo acelerado y posterior a su exposición a ambos tipos de degradación (intemperismo acelerado y termitas).
5. Analizar la superficie de los materiales de estudio mediante microscopia electrónica de barrido para evaluar los efectos de los procesos de degradación a los que fueron sometidos.
6. Evaluar la degradación del material en función de la formación y desaparición de grupos funcionales mediante espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 MATERIALES COMPUESTOS

De esta forma se denomina a aquellos materiales que están constituidos por dos o más componentes, y que al combinarse forman una unidad estructural macroscópica, en donde uno de ellos actúa como matriz (fase continua) y el otro u otros como refuerzo o relleno (fase dispersa). Los materiales compuestos se dividen en tres categorías principales: (1) reforzados con partículas, (2) reforzados con fibras y (3) los compuestos por redes inter-penetradas consistentes de dos fases continuas [19].

En general, existen tres puntos principales a destacar al hablar de un material compuesto de uso aceptable en aplicaciones estructurales: (1) Debe de constar de dos o más materiales físicamente distintos y separables mecánicamente, (2) Pueden fabricarse mezclando sus componentes de tal forma que la dispersión de un material en el otro pueda hacerse de manera controlada para alcanzar propiedades óptimas y (3) sus propiedades son superiores, y posiblemente únicas en algún aspecto específico a las propiedades de los componentes por separado [20].

Los materiales compuestos plásticos constituyen un grupo de gran importancia dentro de los materiales compuestos. En estos, el material polimérico ya sea termoplástico o termofijo actúa como matriz, en tanto que las fibras, naturales o de cualquier otro tipo (carbono, vidrio, etc.), actúan como relleno o refuerzo. Dichas fibras son el componente que absorbe la carga, aumenta la resistencia mecánica y la rigidez del material, en tanto que la matriz protege y mantiene unida la fase dispersa. La existencia de una apropiada adhesión en la interfase es la clave para una correcta transmisión de la carga entre los componentes; dicha interfase puede ser mejorada mediante el empleo de agentes de acoplamiento, que sirven de enlace mecánico o químico entre las fases [20].

Los WPC, claro ejemplo de este tipo de materiales, poseen en la actualidad una gran importancia debido principalmente al enorme éxito comercial que han tenido sobre todo en la última década.

1.2 MATERIALES COMPUESTOS A BASE DE MADERA Y PLÁSTICO (WPC)

Los WPC son mezclas de partículas de madera (o en algunos casos otras partículas celulósicas) dentro de una matriz termoplástica. Tradicionalmente han sido producidos para sustituir a la madera sólida en muchas aplicaciones; y aunque aparecieron por primera vez en 1916, no fue sino hasta la década de los años noventa que experimentaron un enorme crecimiento dentro del mercado de los materiales de construcción. La tendencia en el mercado actual, es la de incrementar su número de aplicaciones mediante el mejoramiento de su desempeño mecánico y durabilidad [1, 21].

La industria de la construcción representa el más grande mercado para este tipo de materiales, el cual incluye la fabricación de terrazas, pisos, paredes, cercas, etc.; aunque en la mayoría de los casos, sus aplicaciones se han limitado a aquellas no estructurales o semi-estructurales debido a que sus propiedades mecánicas son menores a las de la madera sólida. En fechas recientes su empleo en aplicaciones estructurales ha ido en aumento gracias a los esfuerzos de distintos investigadores enfocados a la optimización de dichas propiedades. En el sector de los medios de transporte, se les emplea en la fabricación de diversas autopartes (tableros, techos, asientos) las cuales son cubiertas posteriormente con diferentes materiales plásticos o textiles. Así mismo se les utiliza en la manufactura de señales de autopistas, postes y vallas [14, 22].

Para conocer a fondo las características de este tipo de materiales, es necesario conocer en primera instancia las propiedades de sus dos principales componentes; ya que aunque ambos son de naturaleza polimérica, resultan muy diferentes en cuanto a su origen, estructura y desempeño como materiales de construcción.

En un WPC la fase continua está constituida por un polímero sintético que envuelve al componente leñoso. Dichos polímeros son por lo regular materiales de bajo costo que fluyen fácilmente al ser calentados (termoplásticos), lo que permite procesarlos con facilidad al mezclarlos con el resto de los componentes. Por su parte, la fase dispersa generalmente a base de madera, está constituida a su vez por polímeros tales como lignina, celulosa y varios tipos de hemicelulosas, que en conjunto presentan propiedades muy diferentes a las de los polímeros sintéticos con los que son frecuentemente combinados [23].

1.2.1 MADERA

Es un material compuesto natural altamente anisotrópico, por lo que sus propiedades son únicas e independientes en cada una de tres direcciones perpendiculares entre sí (longitudinal, radial y tangencial). Desde el punto de vista estructural, las maderas son clasificadas en suaves y duras, lo cual no tiene ninguna relación con sus propiedades mecánicas y obedece únicamente a una distinción botánica. De hecho, basta mencionar por ejemplo, que algunas “madera duras” como el álamo son mucho menos duras que ciertas “maderas suaves” como algunas especies de pino. Los árboles de los que se obtienen las maderas duras (angiospermas) presentan generalmente hojas anchas, porosas y caducas en climas templados; en tanto que los árboles de madera suave (gimnospermas) son coníferas con hojas generalmente en forma de aguja y no porosas. La dureza de este material depende de su densidad, la cual es determinada en gran medida por el espesor de la pared celular y por la proporción existente de células de pared gruesa y células de pared delgada. Aunque la densidad de la pared celular varía entre 1.44 y 1.50 g/cm³, la anatomía porosa de la madera sólida origina que la densidad total del material sea de 0.32 a 0.72 g/cm³ [17, 24, 25].

La madera ha sido utilizada en la fabricación de materiales compuestos con matriz termofija desde los inicios del siglo XX; y más recientemente con matrices termoplásticas. Esto se debe en gran parte a los avances en los métodos de procesamiento así como al desarrollo de agentes de acoplamiento, que se utilizan para mejorar la homogeneidad en mezclas de materiales disímiles o incompatibles [26].

El uso de la madera como relleno o refuerzo en un material compuesto proporciona un gran número de ventajas en comparación con otros tipos de materiales empleados con el mismo fin (como por ejemplo, aquellos de origen minera); en primer lugar, debido a que puede usarse en diferentes presentaciones como son partículas, fibras o grupos de éstas. Además, debido a su baja densidad relativa puede ser deformada con facilidad, lo que origina un menor desgaste del equipo de procesamiento. Por último, desde el punto de vista económico resulta menos costosa que los materiales de origen mineral. Sin embargo, su sensibilidad a la temperatura y su tendencia a absorber humedad constituyen dos puntos de gran inquietud para los fabricantes de este tipo de productos [23].

Las especies de árboles más comúnmente utilizadas son el pino, el maple y el roble. Cuando se emplean como fibras, éstas actuarán como refuerzo en tanto que si se utiliza la harina de madera, ésta actuará más como relleno [27]. Debido a que las características físicas, químicas y estructurales de la madera son propias de cada especie, las propiedades y la microestructura de un WPC se ven influenciadas por la selección de ésta; además del tamaño de sus partículas y del porcentaje en peso presente en el material compuesto [28].

Al respecto, Chen *et al.* [29] examinaron la influencia del tamaño de partícula de la madera en materiales compuestos con matriz a base de HDPEr, observando que la densidad de éstos, aumenta al disminuir el tamaño de partícula, que el contenido de humedad no se ve afectado y que la resistencia a la flexión aumenta al aumentar el tamaño de la misma. Por su parte, Pendleton *et al.* [11] estudiaron el efecto de la composición en este tipo de materiales, observando que las formulaciones con altos contenidos de madera son más susceptibles a perder peso como resultado de una mayor tendencia a ser biodegradados.

Las células que constituyen los elementos estructurales de la madera son de diferentes tamaños y formas. La unidad estructural son células huecas, largas y puntiagudas llamadas traqueidas o fibras, las cuales se encuentran ordenadas paralelamente a lo largo del tronco del árbol. La longitud de éstas varía enormemente

en un mismo árbol y de especie a especie. En las maderas duras son de aproximadamente 1 mm de largo, en tanto que en las maderas suaves su longitud varía de 3 a 8 mm [25].

Justo por debajo de la corteza de un árbol (figura. 1.1) se encuentra una delgada capa de células no apreciables a simple vista que recibe el nombre de cambium, las cuales se dividen y eventualmente se diferencian entre sí para formar el tejido de la corteza, en su parte exterior, y la madera o xilema en el interior del tronco. Existe además una capa periférica que recibe el nombre de albura que tiene la función de conducir la savia de manera ascendente dentro del árbol; eventualmente, las células de albura dejan de estar activas y se transforman en lo que se conoce como duramen. Esta transformación es frecuentemente acompañada por la formación de ciertos extractos que oscurecen la madera haciéndola menos porosa y en algunas ocasiones más resistente a la degradación [25].

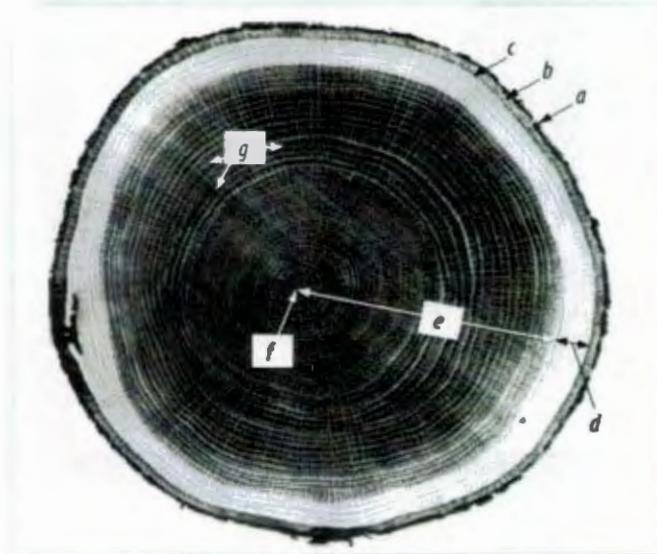


Figura 1.1 Estructura de la madera: (a) corteza exterior, (b) corteza interior, (c) cambium, (d) albura, (e) duramen, (f) médula, (g) anillos de crecimiento de la madera [25].

1.2.1.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA

La madera es un material tridimensional complejo, en el que se identifican tres principales constituyentes (celulosa 45-50%, hemicelulosas 20-25% y lignina 20-30%) así como otros componentes menores (cenizas 0-0.5% y extractos 1-10%). La celulosa, considerada un polímero termoplástico se encuentra en forma de largas cadenas las cuales se agrupan entre sí en conjuntos que son recubiertos tanto por hemicelulosas (polímeros de cadenas cortas) como por la lignina, una especie de cemento orgánico que mantiene unidas las cadenas de celulosa (figura 1.2) [17].

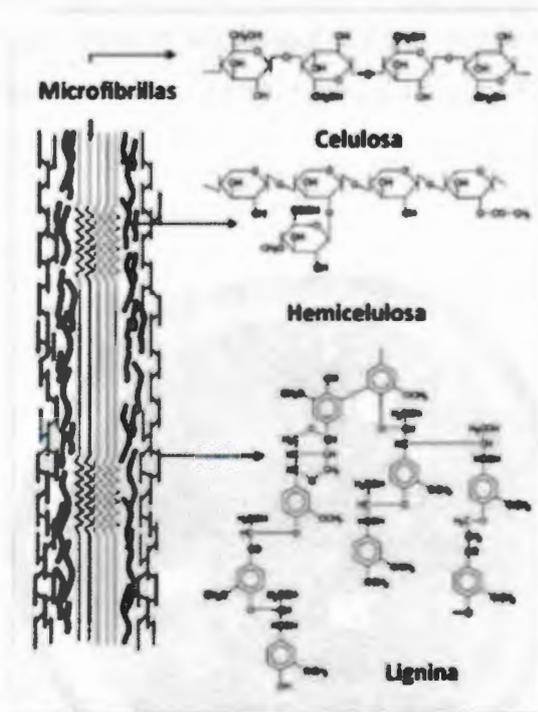


Figura 1.2 Componentes principales de la madera [30].

Celulosa

Es el principal componente de la materia vegetal y el polímero orgánico más abundante de la Tierra. Químicamente se define como una poli-1,4-β-D-

anhidroglicopiranososa, presenta un grado de polimerización (n) variable, que por lo regular se encuentra en el intervalo de 700 a 10,000; por tanto, su peso molecular oscila entre 100,000 y 1'600,000. Su unidad repetitiva es la glucosa, que estructuralmente se constituye por un disacárido conocido como celobiosa, que es el componente estructural base de la pared celular y el responsable de la resistencia y estabilidad estructural de la madera (figura 1.3). Las moléculas de celulosa están formadas por unidades de glucosa enlazadas en largas cadenas mediante enlaces 1,4- β -glucosídicos; constituyendo un homopolímero altamente cristalino (de 60 a 90% en peso), polar e hidrofílico debido a la presencia de 3 grupos hidroxilo por cada unidad monomérica así como a enlaces del tipo C-O-C a lo largo de su estructura [17, 31-33].

Dichas cadenas forman a su vez unidades de 2.5 nm de espesor llamadas microfibrillas. La orientación de éstas determina de manera directa el comportamiento mecánico de la pared celular. Una orientación paralela de la celulosa al eje celular (ángulo pequeño) da lugar a un material rígido pero quebradizo, en tanto que un ángulo mayor genera un material menos rígido pero de elevada tenacidad [34].

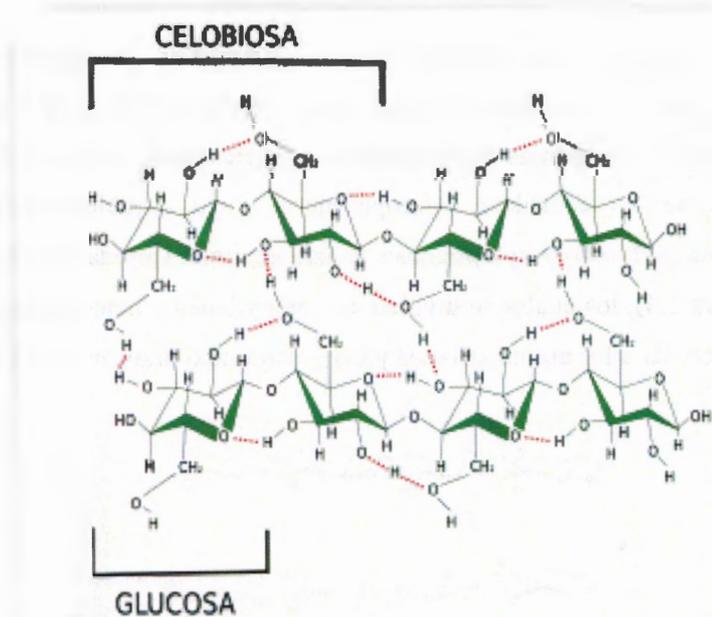


Figura 1.3 Estructura de la celulosa [35].

Hemicelulosas

El término hemicelulosa fue originalmente propuesto para designar a los polisacáridos extraíbles de plantas superiores mediante soluciones acuosas alcalinas. Se les llegó a considerar precursores de la celulosa, y aunque en la actualidad se sabe que esto es incorrecto, el término se sigue empleando para designar a los polisacáridos no celulósicos de las paredes celulares de los tejidos vegetativo y de almacenamiento de las plantas anuales y perenes [17, 31, 32].

Este conjunto de polisacáridos se encuentran unidos entre sí formando cadenas ramificadas relativamente cortas (5 o 6 átomos de carbono), y aunque su peso molecular es inferior al de la celulosa (menores a 400,000), aún así contribuyen a la estabilidad estructural de la madera. Las hemicelulosas son altamente hidrofílicas y representan una inmensa fuente de biopolímeros renovables, existen en una amplia variedad de formas en función de su estructura; dividiéndose por lo general en 4 grandes grupos: xilanos, mananos, xiloglucanos y β -glucanos [36].

Los polisacáridos tipo xilanos son los principales componentes de las hemicelulosas de las paredes celulares secundarias y constituyen de un 20 a un 30% del total de la biomasa de las plantas dicotiledóneas (maderas duras y plantas herbáceas). Estructuralmente, se les considera heteropolímeros cuyo esqueleto principal está constituido por una β -(1 \rightarrow 4)-D-xylopiranosa. Existe una gran variedad de polisacáridos de este tipo (figura 1.4), los cuales se dividen en homoxilanos y heteroxilanos entre los que se pueden encontrar a los arabinoxilanos y los glucuronoxilanos, etc. [36].

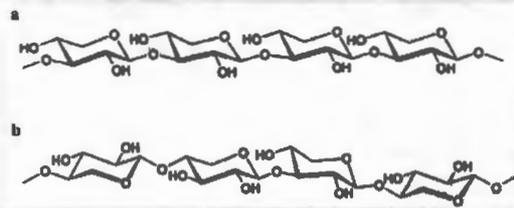


Figura 1.4 Estructura de (a) β -(1 \rightarrow 3)-D-xilano tipo X_3 y (b) β -(1 \rightarrow 3, 1 \rightarrow 4)- D-xilano tipo X_m [36].

Los polisacáridos tipo manano, se dividen en galactomananos (figura 1.5) y glucomananos. La estructura principal de los primeros consta exclusivamente de cadenas lineales de β -(1 \rightarrow 4)-D-manopiranosas, el esqueleto de los segundos presenta β -(1 \rightarrow 4)-D-manopiranosas y β -(1 \rightarrow 4)-D-glucopiranosas [36].

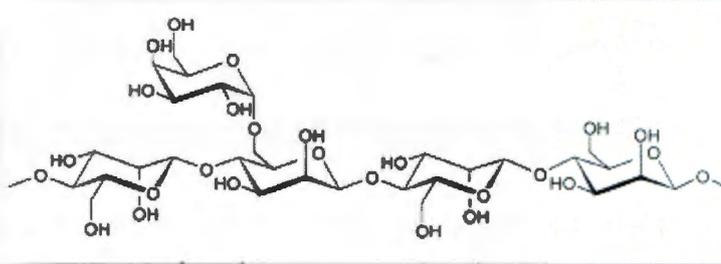


Figura 1.5 Estructura de los D-galactomananos [36].

Los xiloglucanos (figura 1.6) se encuentran en todas las plantas vasculares en donde actúan como uno de los principales constituyentes estructurales de la pared celular primaria. Su estructura principal está constituida por β -(1 \rightarrow 4)-D-glucopiranosos, y la mayoría de ellos se encuentran firmemente unidos a las microfibrillas de celulosa mediante puentes de hidrógeno [36].

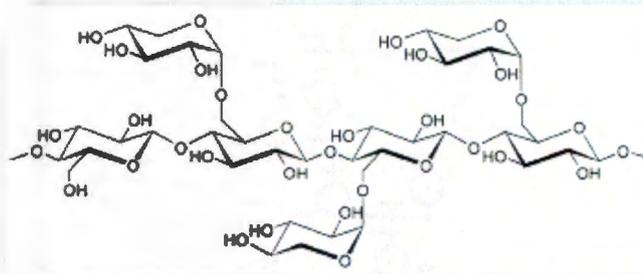


Figura 1.6 Estructura primaria de un xiloglucano [36].

Finalmente, los β -glucanos (figura 1.7) son hemicelulosas que se encuentran principalmente en los cereales y presentan enlaces del tipo (1 \rightarrow 3, 1 \rightarrow 4)- β -D-glucanos, 70% del tipo 1 \rightarrow 4 y 30% del tipo 1 \rightarrow 3 [36].

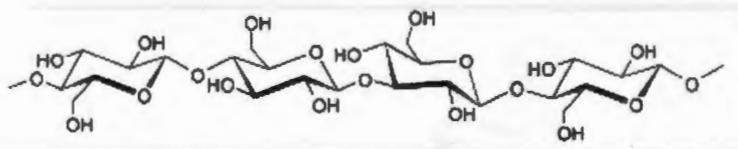


Figura 1.7 Estructura primaria de (1 \rightarrow 3, 1 \rightarrow 4)- β -D-glucanos [36].

Lignina

La lignina es un polímero orgánico insoluble, tridimensional, amorfo y muy difícil, o casi imposible de aislar en su estado natural. Su peso molecular varía desde unos cuantos miles hasta 50,000. Su unidad estructural química básica está formada por una fracción de propilfenol metoxi sustituida, enlazada en un patrón irregular de enlaces éter y C-C (figura 1.8). La lignina constituye de un 18-30% en peso de la madera seca y es el compuesto que le proporciona rigidez a las paredes celulares [32].

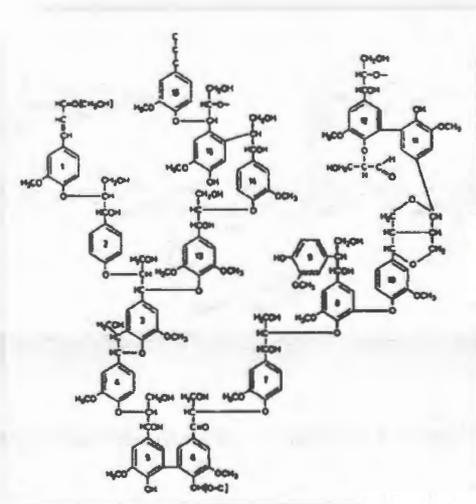


Figura 1.8 Estructura de la lignina [37].

El efecto combinado de estos 3 principales constituyentes de la madera da como resultado un conjunto de propiedades únicas para las fibras lignocelulósicas; siendo las más importantes las siguientes [32]:

- Excelente resistencia a la tensión en relación a su peso molecular, las mejores fibras presentan resistencias similares a la del Kevlar o poli(parafenileno tereftalamida).
- Buen aislante térmico, acústico y eléctrico.
- Combustibilidad: desde el punto de vista de los residuos generados, los productos fabricados exclusivamente a base de material celulósico presentan una gran ventaja ya que pueden ser completamente incinerados al final de su vida útil para generar energía.
- Biodegradabilidad: como resultado de su tendencia a absorber agua, las fibras pueden ser biodegradadas debido a la acción de hongos, bacterias y/o insectos.
- Estabilidad dimensional: como consecuencia de su higroscopicidad, los productos fabricados no son dimensionalmente estables bajo condiciones de humedad variables; lo que constituye su más importante desventaja en relación a su uso industrial; y es que aunque esta característica puede ser controlada mediante ciertos procedimientos (modificaciones químicas o tratamientos térmicos) el costo del producto final se ve incrementado de manera significativa.
- Reactividad: los grupos hidroxilo presentes en las paredes celulares proveen además de sitios para la absorción de humedad, sitios propensos a modificaciones químicas que afectan la integridad del material.

El efecto de cada uno de los componentes de la madera sobre las propiedades de un material compuesto ha sido estudiado con anterioridad. Fabiyi *et al.* [38] analizaron los efectos de la degradación de un material compuesto con matriz a base de HDPE y tres diferentes materiales de relleno obtenidos a partir de un mismo material inicial, que en este caso fue madera de pino. Es así que como fase dispersa de dichos materiales compuestos se emplearon: madera de pino, madera de pino libre de extractos y holocelulosa (fracción de la madera formada exclusivamente por la celulosa y las hemicelulosas). El principal hallazgo de este trabajo fue el haber encontrando que, tanto

el módulo de ruptura (MOR) como el módulo de elasticidad (MOE) de los tres tipos de materiales estudiados, presentaban prácticamente el mismo valor independientemente del relleno utilizado, tal y como se observa en la tabla 1.1.

Tabla 1.1 Propiedades de flexión de tres WPC con matriz de HDPE y diferente fase dispersa [38].

Tipo de WPC	MOR (MPa)	MOE (GPa)
HDPE/Pino	25.51	2.25
HDPE/Pino libre de extractos	25.57	2.41
HDPE/Holocelulosa	25.03	2.54

MOR (módulo de ruptura), MOE (módulo de elasticidad).

1.2.2 POLÍMEROS SINTÉTICOS

La matriz de un WPC puede estar constituida tanto por materiales termoplásticos como termofijos. Los primeros requieren para su moldeo la aplicación simultánea de calor y presión, ya que sus moléculas no están unidas químicamente y mantienen su posición debido a enredos moleculares y enlaces secundarios débiles o fuerzas intermoleculares como enlaces de Van der Waals y puentes de hidrógeno. A medida que la temperatura aumenta, dichos enlaces secundarios se debilitan lo que facilita el movimiento relativo de las cadenas adyacentes, las cuales pueden incluso adquirir nuevas configuraciones al aplicarse un esfuerzo. Al enfriarse, las moléculas permanecen en su nueva ubicación, los enlaces secundarios se restauran y se obtiene un material sólido con una nueva forma. La mayoría de los polímeros lineales y los que tienen estructuras ramificadas con cadenas flexibles pertenecen a esta categoría [39].

Por su parte, los polímeros termofijos se caracterizan por experimentar una reacción de entrecruzamiento covalente entre moléculas contiguas, lo que limita los movimientos de vibración y rotación de las cadenas. Sólo el calentamiento a temperaturas altas, por encima de su temperatura de degradación, causa la ruptura de estos entrecruzamientos a la vez que el material se degrada. Sin embargo, si el número de entrecruzamientos es bajo, pueden reblandecerse con la aplicación de temperatura [39].

Los materiales poliméricos poseen características que otros materiales no presentan bajo condiciones normales; una de suma importancia es que sus propiedades mecánicas dependen de la temperatura ambiente. Por ejemplo, el módulo elástico a tensión, el cual en el caso de los termoplásticos amorfos se reduce hasta en cinco órdenes de magnitud por debajo de la T_g (temperatura de transición vítrea) del polímero; en tanto que por encima de esta temperatura, el material se comporta altamente viscoelástico. Conforme la temperatura aumenta, tanto los termoplásticos amorfos como los semicristalinos se comportan como líquidos altamente viscosos; no obstante solo los últimos presentan una clara transición a la temperatura de fusión (T_m). En el caso de un termofijo, dicha transición no tiene lugar y el polímero se degrada por acción de la elevada temperatura a la que se encuentra sometido [39].

En lo que respecta a los materiales poliméricos empleados en la fabricación de un WPC, su temperatura de procesamiento constituye un importante pre-requisito al momento de su selección, ya que ésta debe de ser menor a 200°C (temperatura de degradación de los compuestos lignocelulósicos), lo que limita el tipo de polímeros termoplásticos que pueden ser utilizados a aquellos como polietileno (PE), polipropileno (PP), policloruro de vinilo (PVC) y poliestireno (PS) [32, 40].

1.2.3 EMPLEO DE RESIDUOS EN LA FABRICACIÓN DE WPC

La reutilización de residuos generados en los distintos centros urbanos en la creación de nuevos materiales con aplicaciones prácticas, constituye una forma de contribuir a la solución de los problemas relacionados con la acumulación de desperdicios en diferentes centros de acopio, disminuyendo de esta forma ciertos riesgos como la creación de hábitats para fauna nociva o la probabilidad de incendios en temporadas de sequía, etc. Además, se contribuye parcialmente a la protección del ambiente al reducir el consumo de materias primas vírgenes [41].

Es así que, el reciclaje de materiales de desecho representa enormes ventajas para la sociedad, pues además de reducir los daños causados al medio ambiente también tiene un impacto positivo en los siguientes puntos [42]:

- Reducción de RSU confinados en rellenos sanitarios.
- Conservación de combustibles fósiles no renovables.
- Reducción en el consumo de energía.
- Reducción en las emisiones de CO₂, NO, SO₂.

Tan solo en los Estados Unidos (principal consumidor de WPC), en el año 2007 se generaron aproximadamente 254 millones de toneladas de RSU, en los cuales, la madera, el papel y los plásticos se cuentan entre sus principales componentes [43]. Lo anterior pone de manifiesto la enorme oportunidad de contar con materias primas recicladas para la generación de nuevos productos. Es así que en la actualidad diversas compañías emplean este tipo de materiales en la fabricación de WPC. Por ejemplo, la compañía *Trex*, que utiliza la madera obtenida a partir de tarimas y muebles de desecho, así como 227 toneladas de residuos de plásticos al día provenientes de empaques de alimentos. *Crane Plastics* que emplea residuos de harina de madera de roble y *Fiber Composites* que utiliza los desechos de pino y roble de compañías fabricantes de puertas y ventanas. Sin embargo, a pesar de su importancia comercial, el estudio de materiales compuestos fabricados con materiales reciclados sigue siendo limitado; a pesar de las excelentes propiedades que poseen [42].

Al respecto del desempeño de termoplásticos reciclados utilizados en WPC, Kazemi *et al.* [44] evaluaron las propiedades mecánicas de materiales compuestos fabricados con harina de madera como relleno, y poliolefinas como matriz termoplástica (PP o PE, reciclados y en estado virgen). Las resistencias a tensión, flexión e impacto de los materiales compuestos resultaron ser estadísticamente similares sin importar el origen del material polimérico. Jayaraman *et al.* [45] demostraron que la resistencia a la tensión de WPC hechos con madera de pino y HDPEr es 25% superior a la de piezas fabricadas completamente con HDPE. Por su parte, Huda *et al.* [31] concluyeron que las fibras de celulosa obtenidas a partir de periódicos reciclados pueden ser utilizadas con éxito como materiales de refuerzo de compuestos biodegradables debido a sus buenas propiedades mecánicas y térmicas. Finalmente, Cui *et al.* [46] fabricaron materiales compuestos a partir de residuos de HDPE y fibra de madera con diferentes tratamientos superficiales, obteniendo materiales con propiedades mecánicas satisfactorias.

1.2.4 MÉTODOS DE PROCESAMIENTO

El método de procesamiento empleado en la fabricación de un WPC afecta directamente sus propiedades, ya que la densidad y la composición superficial del material se ven modificadas. A este respecto se sabe que la densidad de un material determina en gran medida sus propiedades finales; una reducción en el valor de este parámetro se asocia tanto con una dispersión ineficiente de la fibra natural como con la falta de penetración de la matriz polimérica en el material de refuerzo [17]. Lo anterior ha sido investigado previamente por Clemons *et al.* [14] quienes observaron que en piezas obtenidas mediante moldeo por inyección, se formó una capa delgada superficial rica en polímero, a diferencia de lo que ocurre en piezas obtenidas mediante extrusión o moldeo por compresión, en donde la capa superficial de los materiales obtenidos contiene una menor cantidad de polímero.

De manera similar, la densidad de los materiales procesados varía en función de la técnica empleada, registrándose valores muy diferentes aún para una misma formulación: Por ejemplo, 1.11 g/cm^3 para moldeo por inyección, 1.04 g/cm^3 para moldeo por compresión y 1.02 g/cm^3 para extrusión [14]. Debido a esto, los primeros son menos propensos a absorber humedad y por ende menos susceptibles a ser biodegradados, ya que un menor número de huecos en el material dificulta la propagación de microorganismos a su interior [11].

Por su parte, Stark *et al.* [47] indicaron que los materiales compuestos con una mayor presencia de madera en su superficie, experimentan una mayor pérdida en su módulo y resistencia mecánica a flexión después de haber sido expuestos a la radiación solar y a la humedad. El método de procesamiento afecta directamente parámetros tales como la temperatura y la presión, lo que modifica la microestructura y las propiedades físicas del material.

1.2.5 ADITIVOS

La selección de los aditivos a utilizar en un nuevo material es tan importante como la elección del equipo de procesamiento y las materias primas. Estas sustancias contribuyen a que un nuevo producto cumpla con las expectativas de los clientes, y satisfaga los requisitos regulatorios correspondientes, además de que el proceso de producción se lleve a cabo con el menor número de contratiempos [17].

Las propiedades de un WPC pueden mejorarse mediante el empleo de diversos aditivos tales como, agentes de acoplamiento, lubricantes, espumantes, biocidas, etc. Los agentes de acoplamiento se utilizan para mejorar la compatibilidad entre la matriz y el relleno o refuerzo, los lubricantes se emplean para mejorar el comportamiento reológico de un material, los agentes espumantes reducen la densidad, y los biocidas, en el caso específico de los WPC evitan que distintos organismos y microorganismos se alimenten de la materia orgánica presente [12, 48].

De los diferentes agentes de acoplamiento existentes, sobresalen las poliolefinas maleicas (MAPE), las cuales se adicionan en pequeños porcentajes a los WPC para reducir la tensión interfacial entre la matriz polimérica de carácter no-polar y la fase dispersa de naturaleza polar, optimizando así las propiedades mecánicas de estos materiales. Adicionalmente a su efecto primario, este tipo de aditivos mejora la morfología del compuesto al dispersar las fibras uniformemente dentro de la matriz [49, 50].

Morrell *et al.* [2], Adhikary *et al.* [49] y Jain *et al.* [50] concluyeron que los agentes de acoplamiento reducen la tensión interfacial mejorando las propiedades mecánicas y la morfología, al dispersar uniformemente las partículas de madera dentro de la matriz polimérica. Las poliolefinas maleicas son los mejores aditivos de este tipo, ya que reaccionan con los grupos hidroxilo de la madera y forman enlaces covalentes (tipo éster), además de dar origen a puentes de hidrógeno, interacciones dipolo-dipolo y fuerzas de Van der Waals (figura 1.9)[51].

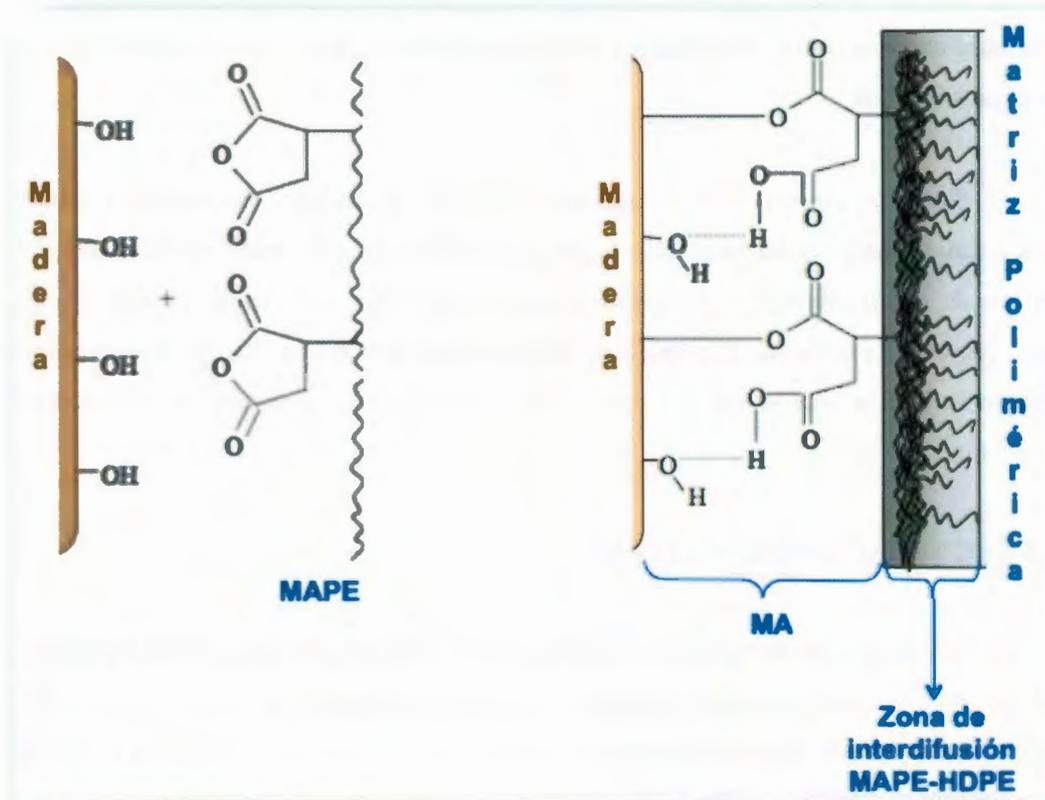


Figura 1.9 Poliiolefina maléica utilizada como agente de acoplamiento entre madera y una matriz polimérica [51].

Clemons *et al.* [14] determinaron que el empleo de lubricantes minimiza los daños en la interface madera-termoplástico a la vez que evita el desgarre del material a la salida del dado del extrusor. Gardner [4] indicó que los agentes espumantes reducen el peso de los WPC mediante la generación de cavidades en la matriz polimérica.

Pendleton [11] observó que las diferencias de polaridad entre las moléculas de la madera y las poliolefinas empleadas como matrices, no permiten el desarrollo de una buena adhesión en la interfase. Lo anterior da lugar a espacios interfaciales vacíos, los cuales representan rutas de acceso para el ataque de microorganismos. El empleo de biocidas como el borato de zinc aumenta la resistencia de los materiales compuestos haciéndolos inmunes a este tipo de ataque. Mediante pruebas aceleradas de filtración se

encontró que este tipo de biocidas permanecerán presentes en el material compuesto por al menos 20 años.

Simonsen *et al.* [12] evaluaron el desempeño de distintos biocidas, que actúan como fungicidas e insecticidas, reduciendo la pérdida de peso del material por efecto del ataque de microorganismos. Encontraron que el borato de sodio/calcio y el borato de zinc presentan excelentes propiedades; incluso el desempeño de éste último es mejor debido a que es menos soluble por lo que permanece más tiempo en el material compuesto.

1.3 DEGRADACIÓN DE MATERIALES

En mayor o menor grado, la mayoría de los materiales experimentan algún tipo de interacción con un gran número de factores ambientales. A menudo, estas interacciones afectan el desempeño del material como consecuencia del deterioro de sus propiedades mecánicas, físicas o simplemente de su apariencia. Aunque ocasionalmente la degradación de un material es ignorada para ciertas aplicaciones a pesar de las potenciales consecuencias adversas y de los costos que esto representa (los cuales incluyen gastos de limpieza, pintura y reparación), su estudio resulta indispensable cuando se desea aumentar la vida útil del material. Evidentemente, los mecanismos de deterioro son diferentes dependiendo del tipo de material, tal y como se verá a continuación [39].

1.3.1 DEGRADACIÓN DE POLÍMEROS

El término degradación se utiliza para denotar el cambio en las propiedades físicas debido a reacciones químicas que involucran el rompimiento de enlaces en el esqueleto (cadena principal) de una macromolécula. Existiendo diferentes modos de degradación en función del tipo de iniciación: química, térmica, fotoquímica, mecánica y biológica [52].

La degradación iniciada químicamente se refiere exclusivamente a procesos inducidos bajo la influencia de sustancias químicas (ácidos, bases, solventes, etc.) que entran en contacto con un polímero. Por su parte, la degradación térmica tiene lugar cuando el polímero experimenta cambios químicos debido a su exposición a altas temperaturas sin la intervención de algún otro tipo de compuesto químico. La degradación de tipo fotoquímico se refiere a los cambios físicos y químicos causados por la irradiación de un material principalmente con luz ultravioleta. La degradación mecánica comprende de manera general, un amplio campo que incluye tanto los fenómenos de fractura como los cambios químicos inducidos por esfuerzos mecánicos, y finalmente la biodegradación, que se centra en el ataque causado por organismos vivientes a los materiales poliméricos ya sea de manera mecánica o química [52].

El presente trabajo se centra en la evaluación de un material compuesto respecto a su comportamiento frente a los efectos causados por la fotodegradación y la biodegradación, por lo que a continuación se revisarán únicamente dichos procesos.

La degradación inducida por luz o fotodegradación se refiere a los cambios físicos y químicos debidos principalmente a la irradiación de polímeros con luz ultravioleta ($15 < \lambda < 400$ nm), que ocasiona cambios de color y aumenta la fragilidad de los materiales. Para que este ataque tenga lugar, dicha luz debe ser absorbida por el sustrato; por tanto, la existencia de grupos cromóforos (que absorben luz) en las macromoléculas es un pre-requisito para la iniciación de las reacciones fotoquímicas, las cuales pueden originarse a partir de radicales libres, iones o moléculas electrónicamente excitadas [52].

Los cromóforos están presentes en la mayoría de los polímeros comerciales, ya sea como constituyentes regulares o como impurezas. Por lo general, los más importantes absorben en la región ultravioleta (es decir por debajo de 400 nm). Evidentemente, los materiales expuestos a la intemperie son los más vulnerables a este tipo de ataque [52].

Por su parte, la biodegradación de un polímero tiene lugar como un proceso extracelular catalizado por enzimas, las cuales son capaces de reaccionar tanto con polímeros sintéticos como con polímeros naturales. Dichas enzimas son nombradas y clasificadas en función de la reacción de degradación que catalizan. Es así que existen, hidrolasas, esterasas, hidrogenasas, etc.; las cuales pueden incrementar la tasa de reacción de sus respectivas reacciones en órdenes de magnitud de 6 a 20 aun a temperatura ambiente [53].

El ataque enzimático a un polímero es un proceso químico inducido por microorganismos, que tiene como objetivo la obtención de alimento, ya que el polímero en sí representa una fuente de carbono. Dicho ataque es usualmente específico en lo que respecta a la relación polímero natural/enzima y al sitio de ataque en el polímero; por lo que siempre se forman ciertos productos específicos [52].

En el caso de los polímeros naturales, se sabe que los organismos vivientes son capaces no sólo de sintetizarlos (proteínas, ácidos nucleicos, polisacáridos) sino también de degradarlos; ocurriendo incluso que los productos de dicha descomposición sean utilizados por otros organismos para la producción de energía o la síntesis de nuevos compuestos. El mecanismo general para que esto suceda es de naturaleza bioquímica. En lo que respecta a los polímeros sintéticos, la realidad es otra; ya que la mayoría de éstos son inertes al ataque enzimático; en este caso el proceso que tiene lugar es más una *desintegración o reducción de volumen mediada biológicamente* que un proceso de biodegradación propiamente dicho [53]. Por ejemplo, en el ataque de polietileno por insectos (termitas) el principal cambio que tiene lugar es de carácter físico ya que el material no digerible experimenta únicamente una reducción en su tamaño de partícula.

Las mezclas de termoplásticos biológicamente inertes como el polietileno con sustancias fácilmente biodegradables como es el almidón también pertenecen a dicha categoría. En este caso la superficie del almidón es degradada, en tanto que el polímero sintético se desintegra en pequeñas partículas sin descomponerse químicamente [53].

1.3.2 DEGRADACIÓN DE LA MADERA

La madera es propensa a ser degradada por la acción de diversos factores; sin embargo, nos centraremos en la acción de la radiación ultravioleta, la humedad y los insectos, ya que éstos constituyen el objeto de estudio del presente trabajo de investigación. Considerando dichos factores, es evidente que cuando el material se emplea en aplicaciones exteriores su susceptibilidad a ser degradado es mucho mayor [54].

En el caso de los factores abióticos mencionados, el proceso de degradación inicia cuando la radiación ultravioleta depolimeriza la lignina y la celulosa, para que posteriormente el agua filtre los fragmentos resultantes de dicho proceso. El gradiente de humedad formado entre la superficie de la madera y las capas inmediatamente situadas por debajo de ésta genera esfuerzos de tensión que cuando exceden la resistencia de la madera, provocan que ésta se raje o agriete como resultado de la concentración de dichos esfuerzos. Este tipo de cambios ocurren frecuentemente cuando el material se expone al exterior y son más pronunciados en la superficie del mismo, la cual está directamente expuesta al agua y a la radiación ultravioleta [54].

Este comportamiento ya ha sido reportado en la literatura. Por ejemplo, Turkulin [55] observó que cuando la madera es expuesta a la radiación ultravioleta, ésta experimenta rápidas pérdidas en su resistencia a la tensión, así como en su tenacidad, apareciendo numerosas microfisuras en su pared celular. Sandberg [56] indicó que las reacciones fotoquímicas que tienen lugar en la superficie de la madera durante su exposición a ambientes externos incrementan su agrietamiento. Yata [57] concluyó que la aparición de pequeñas fisuras en la superficie de la madera es atribuible al complejo efecto de la fotodegradación de sus componentes debido a la radiación de longitud de onda corta y a los esfuerzos generados por los repetidos ciclos de secado y humedecimiento.

De igual forma, la madera es susceptible de ser deteriorada por una amplia variedad de agentes bióticos. Siendo los hongos y los insectos los mayores causantes de

dicho proceso que depende de factores que incluyen una temperatura apropiada, humedad adecuada, disponibilidad de nutrientes, etc. A nivel primario el deterioro del material es causado por la actividad enzimática de dichos organismos [16, 18].

Varias enzimas pueden actuar sinérgicamente para degradar la celulosa mediante una serie de reacciones de hidrólisis, estas enzimas se denominan de manera general celulasas y se identifican tres principales clases de éstas: endoglucanasas, exoglucanasas y β -glucosidasas (figura 1.10). Las primeras atacan la región amorfa de la celulosa causando rompimientos de cadena al azar, en tanto que las exoglucanasas actúan sobre los sitios terminales de las cadenas de celulosa dando lugar a la generación de unidades de celobiosas, las cuales son posteriormente hidrolizadas por las β -glucosidasas generando moléculas de glucosa. De igual forma, las hemicelulosas son fácilmente hidrolizadas por las enzimas correspondientes; en tanto que la lignina que aunque no puede ser digerida por ninguna clase de insecto, si puede ser biodegradada por la acción de ciertos hongos y bacterias. Enzimas oxidativas tales como lignasas, lacasas y oxidasas (lignina-peroxidasa, manganeso-peroxidasa y peroxidasa versátiles) están asociadas a dicho proceso [53, 58].

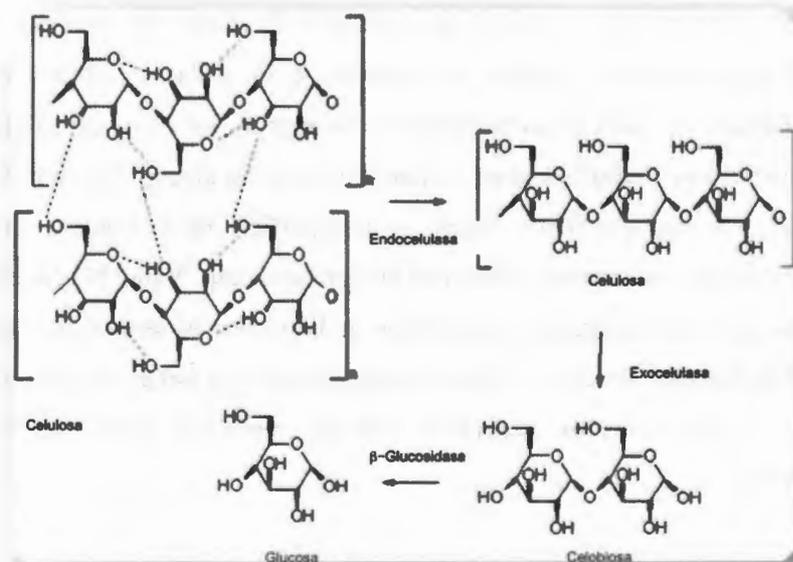


Figura 1.10 Degradación enzimática de la celulosa [30].

A pesar de la existencia de numerosas especies de microorganismos e insectos capaces de degradar la madera y los productos que la contienen, las termitas constituyen el grupo más importante a nivel mundial causante de su destrucción, especialmente en las regiones templadas, tropicales y sub-tropicales del planeta. Aunque el agua es esencial para su supervivencia, solo algunas especies requieren que la madera contenga un porcentaje mínimo de humedad, ya que estos insectos son capaces de obtenerla a partir de otras fuentes o compensar su escasez metabolizándola por sí mismos [18].

Las termitas están organizadas en una compleja red social con estrictas normas de alimentación, en donde el trabajo en grupo contribuye a la maximización de los recursos disponibles. Aunque en algunos casos pueden existir preferencias por ciertos tipos de madera, todos los materiales que contienen celulosa pueden ser empleados como fuentes de alimento y energía. Por lo tanto, son capaces de alimentarse de cualquier material que contenga celulosa [18]. En el caso de estos insectos, la degradación enzimática de la celulosa es favorecida por la presencia en su intestino de microorganismos celulolíticos (protozoarios y bacterias), los cuales convierten la celulosa y las hemicelulosas en azúcares simples [33].

En su búsqueda de alimento, las termitas pueden llegar a penetrar y dañar materiales no-celulósicos, incluyendo polímeros sintéticos, aún cuando éstos no sean comestibles ni puedan incluso ser digeridos. El grado de susceptibilidad al ataque de las termitas varía dependiendo de diversos aspectos, como son entre otros, la dureza y la calidad superficial del material. Así, se sabe por ejemplo que los poliésteres son mucho más resistentes que otros como el polietileno y el poliestireno [18].

Para retrasar la biodegradación de la madera existen varias opciones a tomar en cuenta: el uso de biocidas, de los cuales los compuestos a base de boro son los más ampliamente utilizados; el empleo de maderas modificadas químicamente con silanos, y el control sobre el contenido de humedad de la madera el cual debe permanecer por debajo del 25% [18, 59, 60].

1.3.3 DEGRADACIÓN DE UN WPC

La durabilidad exacta de un WPC es aún un tema del que mucho se desconoce. Sin embargo, se sabe que el proceso de degradación inicia en el exterior de la pieza, manifestándose en la forma de una erosión superficial del material, llegando a desarrollarse en el interior del mismo en caso de haberse generado rutas de acceso durante el ataque.

La fotodegradación de un WPC es un caso difícil de analizar, debido a que cada uno de sus componentes se degrada de diferente manera. En el caso de las poliolefinas, la degradación es causada principalmente por la presencia de grupos hidroperóxido (-OOH), carbonilo (-CO) y dobles ligaduras generados durante su procesamiento. Los efectos de este proceso se ven reflejados en la pérdida de resistencia, dureza y apariencia superficial del material. Por otra parte, los componentes de la madera tienden en mayor o menor proporción a ser degradados; con la consecuente generación de ácidos carboxílicos (RCOOH), quinonas y grupos carbonilo (-CO) [14, 28].

La complejidad de dicho proceso se evidencia en los resultados obtenidos por diferentes autores que evalúan los efectos de la radiación ultravioleta sobre las propiedades mecánicas de un WPC. Por ejemplo, Stark [47] observó que a consecuencia de haber sido fotodegradado utilizando lámparas de arco-xenón, un WPC (50% madera de pino / 50% HDPE) manifestó pérdidas ligeras en su módulo de elasticidad a flexión después de 1000 h de exposición, registrándose una mayor caída durante un segundo período que lo llevó a alcanzar las 2000 h de envejecimiento. Por su parte, Lundin [61] concluyó lo contrario, afirmando que el módulo de elasticidad disminuía mayormente durante las primeras 1000 h de un total de 2000 h de exposición a la luz ultravioleta (UVA 340).

Los WPC son susceptibles a ser biodegradados ya que contienen en su formulación una rica fuente de energía en la forma de madera u otros tipos de fibras naturales. A pesar de esto, algunos fabricantes inicialmente pensaron que la degradación no ocurriría debido a que las partículas de la matriz polimérica encapsulaban a las

partículas de madera, aislándolas por completo, protegiéndolas del medio ambiente. Sin embargo, la aparición de hongos en materiales en servicio confirmó su vulnerabilidad al ataque biológico [15].

La biodegradación de estos materiales incluye el ataque de hongos, moho, algas, y termitas. De ellos, el más ampliamente estudiado hasta el día de hoy corresponde a la biodegradación causada por distintas especies de hongos. Las especies *Gloeophyllum trabeum*, *Coriolus versicolor* y *Trametes versicolor* son algunas de las más estudiadas [13, 62], al ser recomendadas por la norma ASTM D 2017 [63]. Sin embargo, estas especies no corresponden a las encontradas en materiales en servicio, por lo que estos estudios sirven únicamente para estimar lo que podría ocurrir en una aplicación real de un material de este tipo.

Algunos autores como Hansen [64] consideran que un ataque sustancial por parte de insectos a un WPC es poco probable debido a la densidad de la mayoría de las presentaciones comerciales de estos materiales y a que los insectos tienden a buscar materiales más suaves. Sin embargo, en este tipo de materiales, no solo la dureza de la matriz caracteriza su durabilidad al ataque de insectos como las termitas, la estructura superficial es también de gran importancia. Las superficies lisas y niveladas son menos propensas a ser degradadas. Sin embargo la más pequeña fisura o grieta, como las que se pueden originar por efecto de las condiciones climáticas, representan una ruta de acceso para las mandíbulas de estos organismos. A pesar de su importancia como agentes de degradación, la vulnerabilidad de los WPC a las termitas con base a la investigación bibliográfica realizada es un tema de investigación del que existe poca información publicada en la literatura científica [18].

1.3.4 INTEMPERISMO

La radiación ultravioleta, temperatura, humedad, viento, polvo y contaminantes atmosféricos se encuentran entre las principales variables del clima causantes de la degradación de diversos materiales. Debido a un efecto sinérgico (intemperismo), la

acción combinada de los componentes mencionados resulta mucho más perjudicial que la suma de los daños que cada uno de ellos podría causar por separado [65].

Para estimar el comportamiento de un nuevo material en función de las condiciones climáticas se identifican tres principales tipos de pruebas a tomar en cuenta: exposición natural en exteriores, exposición acelerada en exteriores y pruebas artificiales de laboratorio. Dichos estudios se describen a continuación [66, 67]:

- Las pruebas de exposición natural en exteriores se desarrollaron en los Estados Unidos desde inicios del siglo XX y aunque inicialmente se llevaron a cabo en estados como Dakota del Norte, con el tiempo se identificó que las condiciones climáticas del sur de la Florida eran las ideales para la realización de este tipo de estudios, al ser más agresivas con los materiales y proporcionar información más valiosa.
- Los análisis de exposición acelerada en exteriores consisten en magnificar las condiciones de exposición natural mediante el empleo de equipos como concentradores solares.
- Finalmente, los ensayos artificiales de laboratorio, se adoptan para evaluar las propiedades de un material en un corto tiempo; emplean en su ejecución una gran variedad de equipos con diferentes tipos de lámparas (arco-xenón, arco-carbono, lámparas fluorescentes ultravioleta).

Intemperismo Acelerado

Este tipo de estudio puede realizarse utilizando equipos conocidos como *cámaras de intemperismo acelerado*, en donde las muestras pueden ser expuestas a rigurosas condiciones climáticas que incluyen: luz ultravioleta, condensación, humedad, temperaturas elevadas y lluvia (simulada mediante rocío de agua). Así, en estas cámaras se programan intervalos regulares de tiempo para cada uno de los factores ambientales simulados, para posteriormente determinar las propiedades físicas, mecánicas y térmicas de dichas muestras en función de los tiempos de exposición [68].

A pesar de que los WPC son promovidos como productos de alta durabilidad, al ser expuestos al intemperismo acelerado pueden experimentar pérdidas en sus propiedades mecánicas, así como cambios de coloración. La rapidez y magnitud de dichos cambios dependen en gran medida de las características del proceso al que son sometidos [47].

Zhang [65] observó que las propiedades mecánicas de un material compuesto a base de fibras de madera y HDPE cambiaban significativamente después de haber sometido el material a 2000 h de envejecimiento acelerado utilizando radiación ultravioleta (340 nm). Por su parte, Stark *et al.* [69] determinaron el cambio en las propiedades a flexión de un material a base de HDPE con relleno de harina de madera después de 250, 500, 1000 y 2000 h de exposición a radiación ultravioleta en una cámara de intemperismo acelerado equipada con lámparas de arco-xenón, concluyendo que dichas propiedades resultaban significativamente afectadas solo después de 2000 h de envejecimiento. Finalmente, Mehta *et al.* determinaron que después de 2016 h de envejecimiento acelerado empleando lámparas UV (340 nm), las propiedades de los materiales compuestos estudiados decaían considerablemente.

1.3.5 ABSORCIÓN DE HUMEDAD DE UN WPC

La existencia de humedad es un pre-requisito para dañar un WPC. Aunque la absorción de ésta ocurre lentamente, se ha demostrado que su presencia en la capa externa (hasta 5 mm de profundidad) es suficiente para que, por ejemplo, el ataque por parte de diferentes especies de hongos tenga lugar. Una vez que el agua ha alcanzado el interior del material, es solo cuestión de tiempo para que la biodegradación del material ocurra [14, 70].

En el caso del ataque por parte de hongos, los cuales constituyen el grupo mayormente estudiado de agentes bióticos causantes del decaimiento de un WPC; Wang [71] y Defoirdt *et al.* [3] determinaron que el contenido crítico de humedad para el decaimiento de un WPC es del 25% al 30% en peso del material.

El método de procesamiento del material tiene una gran influencia en la absorción de humedad y por ende, en su desempeño frente a los diferentes agentes de degradación a los que puede llegar a enfrentarse. Clemons *et al.* [14] evaluaron este fenómeno en materiales formulados a partir de HDPE utilizado como matriz y harina de madera empleada como relleno; estos materiales compuestos fueron obtenidos mediante diferentes procesos (moldeo por compresión, moldeo por inyección y extrusión). En este trabajo se determinó que los WPC con un menor contenido de HDPE en su superficie absorbían una mayor cantidad de humedad, ya que la fase dispersa se encontraba menos protegida contra el medio ambiente.

1.4 TERMITAS

Las termitas son insectos pertenecientes al orden Isóptera, que incluye alrededor de 2000 especies descritas al día de hoy, y cuyo comportamiento, biología y hábitos alimenticios son ampliamente diversos. Aunque frecuentemente se piensa que se alimentan exclusivamente de madera, su dieta (dependiendo de la especie en particular) incluye una amplia variedad de materiales lignocelulósicos, productos derivados de éstos y suelos ricos en materia orgánica. Estos insectos son capaces de asimilar una elevada proporción de la celulosa (74-99%) y hemicelulosa (65-87%) de los materiales lignocelulósicos que ingieren. Debido a esto y a su abundancia contribuyen en gran medida al bioreciclaje de materiales lignocelulósicos. Además colaboran enormemente en la modificación físicoquímica de los suelos de sus hábitats [72].

Las termitas se dividen en dos grupos. El primero lo constituyen las llamadas termitas menores (familias Masto-, Kalo-, Hodo-, Rhino- y Serritermitidae) las cuales almacenan en su tracto alimenticio una diversa y densa población de bacterias y protozoarios flagelados capaces de digerir celulosa. El segundo grupo lo forman las termitas mayores (familia Termitidae) al que pertenecen tres cuartas partes de todas las especies existentes, que de igual forma poseen en su intestino una diversa gama de bacterias celulolíticas pero carecen de protistas flagelados. Las especies pertenecientes a esta familia presentan además una anatomía externa e interna y una organización social más elaborada que las termitas menores. Una de las subfamilias más importantes de

estas últimas la constituyen las Nasutitermitinae (figura 1.11), de las cuales existen varias especies en nuestro país. De éstas, las *Nasutitermes nigriceps* y *Nasutitermes corniger* además de ser endémicas de la Península de Yucatán representan especies de gran importancia comercial ya que han sido identificadas como causantes de daños a estructuras hechas por el hombre [72-74].



Figura 1.11 Termitas de la subfamilia Nasutitermitinae [75].

1.4.1 MICROBIOTA INTESTINAL

El intestino de las termitas está constituido por tres regiones (anterior, media y posterior) y posee una amplia diversidad morfológica. Aunque algunas bacterias colonizan las secciones anterior y media, la gran mayoría de la microbiota intestinal se encuentra en la región posterior. Dichos microbios son muy importantes para las termitas ya que su nutrición depende de los productos del metabolismo de éstos [73].

En el caso de las termitas menores, es posible decir que existe un sistema de descomposición dual que depende de las celulasas producidas por las propias termitas y aquellas generadas por su flora intestinal; siendo esta asociación, un ejemplo típico de simbiosis. Por su parte, las termitas mayores degradan la celulosa empleando solo las

enzimas que ellas mismas generan, ya que aparentemente sus bacterias intestinales solo juegan un pequeño rol en la descomposición celulósica [30, 72, 76, 77].

En ambos tipos de termitas han sido identificadas y caracterizadas celulasas del tipo endoglucanasas y β -glucosidasas las cuales son excretadas por las glándulas salivales o el intestino medio. Se ha demostrado que en las termitas mayores dichas celulasas endógenas satisfacen sus requerimientos metabólicos, en tanto que en las termitas menores, una parte sustancial de la descomposición de la celulosa cristalina ocurre en el intestino posterior (figura 1.12) [58].

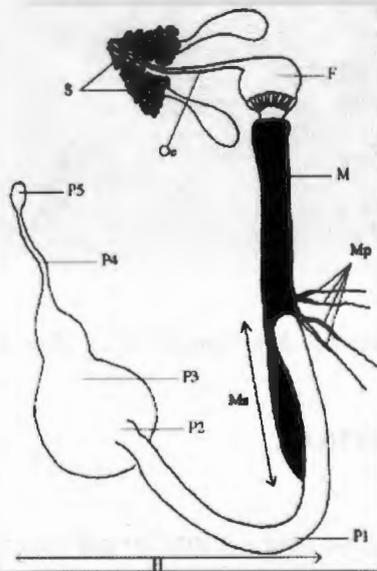


Figura 1.12 Vista general del canal alimenticio y glándulas salivales en una termita del género *Nasutitermes*: Oe (esófago), S (glándulas salivales), F (intestino anterior), M (intestino medio), Ms (segmento medio), Mp (tubos de Malpighi), H (intestino posterior), P1 (primer segmento proctodeal), P2 (válvula entérica), P3 (barriga), P4 (colon), P5 (recto) [58].

1.4.2 MANDÍBULAS

Las termitas poseen un par de mandíbulas que en algunas especies llegan a representar el 29.8% de la longitud total del cuerpo del insecto. En el caso de los *soldados* son empleadas para la defensa del termitero contra la invasión de algunas otras

especies de termitas o de insectos tales como hormigas u otros tipos de artrópodos. En tanto que las *obreras* las emplean principalmente en la búsqueda de alimento [78].

El movimiento de dichas mandíbulas inicia con una deformación total de las mismas hasta un punto en el cual quedan unidas al frente de la cabeza del insecto, posteriormente al entrar en acción se deslizan una sobre la otra hasta un punto en el cual se cruzan por completo en un tiempo menor a 0.025 ms a una velocidad media de aproximadamente 56 m/s (figura 1.13) [78].

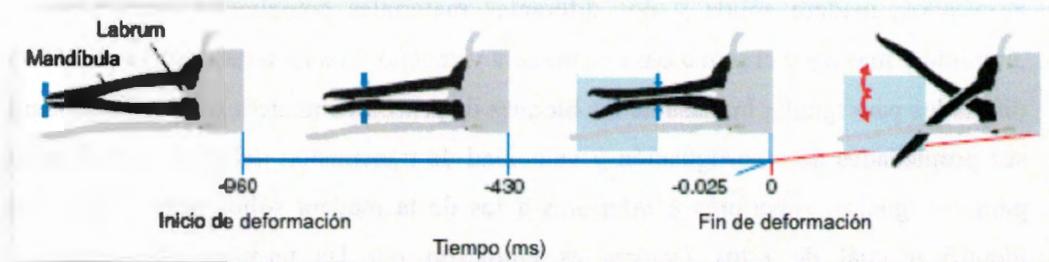


Figura 1.13 Mandíbulas de termitas de la especie *T.panamaensis* [78].

Las mandíbulas de las termitas son capaces de generar una fuerza media de 54 mN, suficiente para que las termitas degraden distintos tipos de maderas cuyas densidades oscilan entre 0.32 y 0.72 g/cm³. Aunque las densidades de distintos WPC empleados comercialmente son superiores a los de la madera (1.16-1.2 g/cm³), al estar en contacto con diferentes factores abióticos capaces de degradarlos, su densidad y su superficie inicialmente lisa y libre de grietas se verán afectadas, lo que podría dar lugar a rutas de acceso para las mandíbulas de las termitas [78].

1.4.3 IDENTIFICACIÓN DE FUENTES DE ALIMENTO

Las termitas tienen la capacidad de evaluar las dimensiones de sus posibles fuentes de alimento mediante vibraciones. La respuesta de un material ante estas vibraciones depende directamente de características tales como su geometría, masa, densidad y capacidad de amortiguación. En su hábitat natural las termitas encuentran

madera en diversas formas; como parte de un árbol vivo, como un tronco seco sobre la superficie terrestre o enterrada bajo ésta, así como madera influenciada por un amplio número de factores ambientales, los cuales pueden alterar las propiedades vibratorias del material. La decisión de consumir una u otra fuente específica de alimento puede depender de las señales recibidas de cada uno de estos materiales [79, 80] .

Inta *et al.* [80] estudiaron la capacidad de las termitas para evaluar sus posibles fuentes de alimento mediante vibraciones al exponer un grupo de éstas de la especie *Cryptotermes secundus* a piezas de distintos materiales. En su investigación fueron empleados, madera sólida y dos diferentes materiales compuestos, uno a base de aluminio y madera y el otro a base de madera y caucho. Los materiales de prueba fueron diseñados para igualar la masa de los bloques de prueba de madera sólida. Sin embargo, sus propiedades de amortiguación y velocidad de transmisión del sonido se diseñaron para ser iguales, superiores e inferiores a los de la madera sólida y por tanto poder identificar cuál de estos factores es empleado por las termitas al momento de seleccionar su fuente de alimento. Aunque las termitas examinaron todos los materiales a los que fueron expuestas, en todos los casos terminaron por seleccionar el material con mayor contenido de madera, lo que sugiere que además de la respuesta a las vibraciones que emiten, las termitas utilizan otros mecanismos aún no identificados al seleccionar su alimento [80].

1.5 NORMATIVIDAD EXISTENTE PARA EL ESTUDIO DE WPC

A pesar de que su presencia en el mercado de los materiales de construcción es ya larga, en general a la fecha no se cuenta con pruebas de laboratorio estandarizadas para el análisis de los WPC. En su lugar, alguno de los múltiples métodos disponibles para evaluar la degradación de maderas y/o plásticos es utilizado. Por ejemplo, en el caso de la degradación causada por hongos es común emplear la norma ASTM D2017, la cual se usa para estimar la resistencia de la madera ante el ataque de diferentes agentes bióticos [63]. Para el estudio del decaimiento causado por termitas se puede emplear la norma ASTM D3345 que corresponde a la evaluación de la resistencia de la madera y otros materiales celulósicos ante el ataque de termitas subterráneas [63]. En

tanto que para evaluar las propiedades mecánicas de estos materiales normalmente se emplean, entre otras, las normas ASTM D790 y D638 con las cuales se estudian las propiedades a flexión y tensión de materiales plásticos respectivamente [81].

1.6 HIPÓTESIS

Con base en la información previa, en este trabajo se planteó como hipótesis que, las propiedades de un material compuesto a base residuos de madera de pino y polietileno de alta densidad reciclado, se ven afectadas como resultado de la exposición al intemperismo acelerado en combinación con la degradación biótica causada por termitas nativas de la Península de Yucatán (*Nasutitermes nigriceps*).

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 MATERIALES

Las materias primas utilizadas en el presente trabajo de investigación para la preparación de los materiales compuestos son:

- Residuos de madera de pino proporcionada por Maderas Bajce (sucursal Periférico, Col. Chichí Suárez, Mérida Yucatán) que fueron utilizados como fase dispersa (figura 2.1). Es importante mencionar que en la elaboración de los materiales de estudio solo se utilizaron las partículas retenidas en malla 40 (longitud promedio = 1.63 ± 0.49 mm, ancho promedio = 0.33 ± 0.13 mm), cuya distribución de partícula fue determinada por medio de un microscopio estereoscópico y se muestra en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Distribución de longitud y ancho de partículas retenidas en malla 40.

Longitud (mm)	Porcentaje (%)	Ancho (mm)	Porcentaje (%)
0.5 – 1.0	15.35	0.1 – 0.2	32.17
1.1 – 1.5	20.86	0.3 – 0.4	52.73
1.6 – 2.0	46.24	0.5 – 0.6	13.55
2.1 – 2.5	15.52	0.7 – 0.8	1.31
2.6 – 3.0	2.03	0.9 – 1.0	0.24

- Polietileno de alta densidad reciclado (HDPEr) grado inyección con un índice de fluidez (MFI) de 4.56 g/10min, adquirido de la empresa Plásticos Hernández. Este material fue molido y tamizado y se empleó únicamente la fracción retenida en malla de 1 mm (figura 2.2).
- Polybond 3009, polietileno de alta densidad funcionalizado con anhídrido maleico (MAPE) de Brenntag. Agente de acoplamiento (AA) recomendado para mejorar la compatibilidad de las fibras de madera en materiales compuestos a base de polietileno. Este aditivo presenta un MFI y una densidad a 23°C de 5

g/10 min y 0.95 g/cm^3 respectivamente, una temperatura de fusión de 127°C y un contenido en peso de anhídrido maleico de 1% [82].

- Struktol TPW 113 (Mezcla de ésteres de ácidos grasos complejos modificados) de Struktol Company of America, con una densidad relativa de 1.005 y un punto de inflamación entre $67\text{-}77^\circ\text{C}$. El Struktol es una ayuda de proceso (AP), recomendado para materiales compuestos fibroreforzados a base de poliolefinas [83].



Figura 2.1 Residuos de madera de pino.

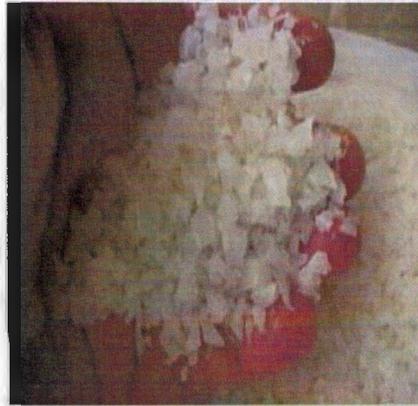


Figura 2.2 HDPE reciclado.

Además de los materiales necesarios para la fabricación de los materiales compuestos, en el presente trabajo de investigación también fueron empleadas termitas mayores de la especie *Nasutitermes nigriceps* recolectadas de nidos situados en el área de manglar de la Ría de Celestún, Yucatán (20°51'52.1" N; 90°22'58.7" W) para ser usadas como agente de degradación biótico (figura 2.3). La selección de estos insectos obedece a que sus hábitos alimenticios no se limitan únicamente a la madera [72], además de que constituyen un agente de degradación endémico de la Península de Yucatán. La confirmación de la especie fue realizada por el Dr. Reginaldo Constantino del Laboratorio de Termitología de la Universidad de Brasilia, Brasil.



Figura 2.3 Termitas de la especie *Nasutitermes nigriceps* en su hábitat natural.

2.2 SELECCIÓN DE VARIABLES DE ESTUDIO

La selección de las variables de estudio del presente trabajo de investigación se realizó de la siguiente manera:

- Proporción partículas de madera/HDPEr: Se optó por utilizar una proporción 40/60 por ser una de las combinaciones mayormente empleadas a nivel comercial.
- Contenido de agente de acoplamiento: El porcentaje de agente de acoplamiento respecto al contenido de madera, se definió a partir de pruebas preliminares en las que se utilizaron diferentes contenidos de este aditivo. La selección se realizó en función del aspecto final de los materiales compuestos obtenidos evaluada mediante inspección visual. Se optó por un 5% ya que el material compuesto obtenido presentó el mejor aspecto.
- El perfil de temperaturas seleccionado a lo largo del extrusor y en el dado fue de 140°C, ya que con dicha temperatura se lograron las mejores condiciones de operación (flujo y aspecto final del material). Además, de que se encuentra por debajo de la temperatura de degradación de las partículas de madera [84].
- Los tiempos de exposición al proceso de intemperismo acelerado se definieron en función de la información obtenida a partir de la literatura existente. Ha sido reportado previamente que es después de 1000 y 2000 h de exposición a procesos de envejecimiento acelerado utilizando lámparas UVA-340 cuando se observan pérdidas considerables en las propiedades mecánicas de los materiales y grietas en su superficie [61].
- Los selección de los tiempos de exposición de los materiales de estudio al ataque de termitas se realizó de la siguiente forma: 30 días por ser el período indicado por la norma ASTM D 3345 [63], 15 días como un tiempo medio respecto al tiempo señalado por la norma como medida de seguridad, ya que el estudio implica el trabajo con organismos vivientes cuyo comportamiento al ser retirados de su hábitat natural no es posible predecir.

2.3 MATERIALES COMPUESTOS ESTUDIADOS

La tabla 2.2 presenta la composición y el método de procesamiento empleado en la preparación de los materiales compuestos estudiados en el presente trabajo.

Tabla 2.2 Materiales compuestos estudiados.

Material compuesto	Madera (% peso)	HDPEr (% peso)	AA (% peso)*	AP (% peso)*	Método**
A	40	60	0	3	Moldeo por compresión
B	40	60	5	3	Moldeo por compresión
C	40	60	5	3	Extrusión

Notas: *respecto al contenido de madera. **empleado para obtención de probetas. AA (agente de acoplamiento), AP (ayuda de proceso).

Las probetas de los materiales A, B y C expuestas inicialmente a 0, 1000 y 2000 h de intemperismo acelerado (0IA, 1000IA y 2000IA), fueron sometidas al ataque de termitas durante 0, 15 y 30 días (0AT, 15AT y 30AT). Una vez degradados, los materiales compuestos fueron estudiados acorde al modelo presentado en la tabla 2.3.

Tabla 2.3 Caracterización de los materiales compuestos.

Material compuesto	Intemperismo acelerado	Exposición a termitas	Estudios realizados
A	0 h	0, 15, 30 días	Caracterización química
	1000 h	0, 15, 30 días	
	2000 h	0, 15, 30 días	
B	0 h	0, 15, 30 días	Caracterización morfológica
	1000 h	0, 15, 30 días	
	2000 h	0, 15, 30 días	
C	0 h	0, 15, 30 días	Caracterización Mecánica*
	1000 h	0, 15, 30 días	
	2000 h	0, 15, 30 días	

*Nota: La caracterización mecánica de los materiales compuestos incluye ensayos de tensión, flexión e impacto Izod; salvo en el caso del material compuesto C, para el cual solamente se realizaron ensayos a flexión.

2.4 MÉTODOS

A continuación se enlistan las actividades relacionadas con la formulación y moldeo de los materiales compuestos, los procesos de degradación a los que fueron sometidos, así como las técnicas empleadas para a su caracterización en cada etapa de estudio, describiéndose las condiciones de trabajo utilizadas:

2.4.1 MEDICIÓN DE ÍNDICE DE FLUIDEZ

El índice de fluidez de la matriz polimérica empleada en este trabajo de investigación, se determinó utilizando un Medidor de Índice de Fluidez KAYNESS modelo Galaxy D7053 acorde a lo indicado en la norma ASTM D 1238 [81]. Las pruebas con duración de 1 min, se llevaron a cabo a 190°C con un peso total de pistón y pesa de 100 g.

2.4.2 MOLIENDA

La madera de pino se molió empleando un Molino Pagani modelo 1520 (figura 2.4), en tanto que para el HDPEr, Polybond y Struktol se utilizó un Molino Brabender modelo TI 880804 (figura 2.5). En ambos equipos se utilizaron cribas de 1 mm. En todos los casos, el material se colocó en la tolva de alimentación del molino correspondiente, evitando saturar el equipo, ya que se la carga atrapada en el conducto de alimentación podría afectar el proceso de molienda, además existe un riesgo potencial de incendio (específicamente para el caso de la madera) debido a la fricción generada entre el material, las paredes del molino y las cuchillas. El material molido se almacenó e identificó para su uso posterior.



Figura 2.4 Molino Pagani modelo 1520.



Figura 2.5 Molino Brabender modelo TI 880804.

2.4.3 TAMIZADO

Este proceso se llevó a cabo solo con la madera de pino, se empleó un Tamizador marca Rotap (W.S. Tyler, Incorporated) modelo RX-29 (figura 2.6) con ciclos de 15 min y las mallas 20, 30, 40 y 50. Una vez tamizada, la madera retenida en malla 40 se almacenó e identificó para su uso posterior en el proceso de mezclado.



Figura 2.6 Tamizador marca Rotap (W.S. Tyler, Incorporated) modelo RX-29.

2.4.4 PREMEZCLADO

El premezclado de las materias primas antes de ser extruidas se realizó usando una Mezcladora de Cintas (Intertécnica Co., modelo ML-5) con capacidad para 5 L (figura 2.7); se emplearon ciclos de 15 min por componente adicionado en cada mezcla. Dos diferentes formulaciones fueron preparadas tal y como se describe a continuación, en ambas mezclas los porcentajes indicados están indicados en peso:

- 1.- 40% de madera de pino, 60% HDPEr, además de 5% Polybond y 3% Struktol ambos respecto al contenido de madera. Tiempo total de mezclado 45 min.
- 2.- 40% de madera de pino, 60% HDPEr y 3% de Struktol respecto al contenido de madera. Tiempo total de mezclado 30 min.



Figura 2.7 Mezcladora de Cintas (Intertécnica Co.) modelo ML-5.

2.4.5 SECADO

Antes de ser extruidas, las mezclas obtenidas permanecieron en el interior de una Estufa Vertical de fabricación casera (figura 2.8) durante 24 h para eliminar al máximo la humedad presente. Posteriormente, fueron utilizadas de manera inmediata para evitar su exposición prolongada al medio ambiente, ya que esto podría ocasionar que el material se rehidratara nuevamente, con los consecuentes efectos negativos que esto generaría, como una mala calidad interfacial y daños a la matriz polimérica [17].

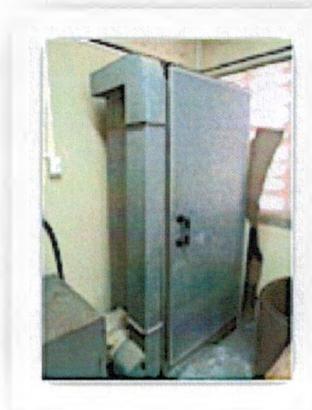


Figura 2.8 Estufa Vertical.

2.4.6 FORMULACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

Este proceso se llevó a cabo utilizando un Extrusor Cónico doble husillo Brabender EPL-V5501 (figura 2.9) con un perfil de temperaturas de 140°C en las tres zonas del equipo y en el dado de extrusión, y a una velocidad de 50 RPM. Se empleó un dado de rendija de 10 cm de ancho y abertura máxima de labio de 2 mm para obtener un laminado por extrusión (material compuesto C). Por otro lado, se utilizó un dado cilíndrico de 4 cm de extensión y diámetro interno de 3 mm para obtener un cordón (materiales compuestos A y B). Los cordones obtenidos se *pelletizaron* posteriormente empleando una máquina *pelletizadora* Brabender tipo 12-72-000 (figura 2.10).



Figura 2.9 Extrusor Cónico doble husillo Brabender EPL-V5501.



Figura 2.10 Pelletizadora Brabender modelo 12-72-000.

2.4.7 MOLDEO Y CORTE DE PROBETAS

a) Probetas de Tensión

Las probetas de tensión tipo V (figura 2.11) para los materiales A y B se moldearon acorde a lo indicado en la norma ASTM D 638 [81]. Este proceso de moldeo se realizó en una Prensa Carver Manual con Gabinete (Carver Lab Press) modelo C serie 29000-035 (figura 2.12), con ciclos de moldeo de 15 min y una fuerza de compresión de 22,241 N (5000 lbf) a 140°C; se obtuvieron 5 probetas por ciclo y cada probeta requirió 3 g de *pellets* de material compuesto (figura 2.13). 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.

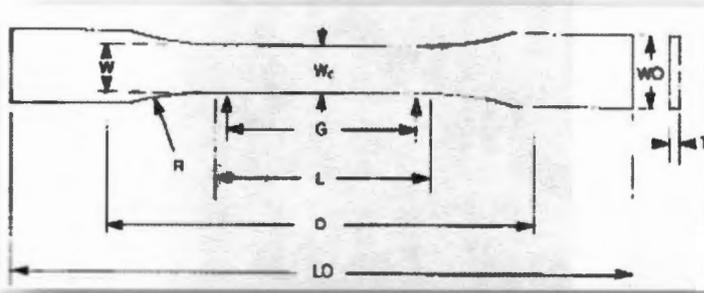


Figura 2.11 Probeta de tensión tipo V.



Figura 2.12 Prensa Carver Manual con gabinete (Carver Lab Press) modelo C serie 29000-035.

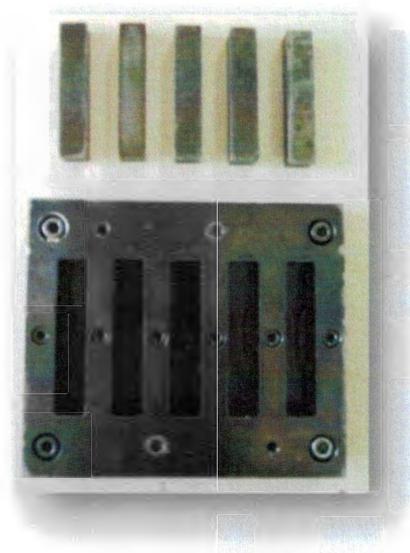


Figura 2.13 Molde para elaborar probetas de tensión.

b) Probetas de Flexión

Las dimensiones de las probetas de flexión de los materiales compuestos A, B y C cumplen con lo indicado en la norma ASTM D 790 (3.2 x 12.7 x 127 mm) [81]. Estas probetas fueron moldeadas y cortadas siguiendo dos diferentes métodos: Los especímenes extruídos (material compuesto C) fueron cortados directamente del laminado obtenido empleando el dado de rendija en dirección longitudinal del flujo y una Sierra Cinta de Banco Silver Line. Por otra parte, para las probetas de los materiales compuestos A y B se usó moldeo por compresión; inicialmente una placa de material compuesto (15 x 15 cm) (figura 2.14) fue moldeada a partir de 90 g de *pellets* en una Prensa Carver Automática modelo 3819 (figura 2.15) a 140°C con un ciclo de 15 min y una fuerza de compresión de 26,689 N (6000 lbf). Para dar el acabado final a todas las probetas se utilizó una Pulidora de disco. En primera instancia se emplearon lijas C-99 (80) para eliminar el exceso de material y posteriormente lijas A-99 (320) para pulir hasta alcanzar las dimensiones requeridas. En ambos casos, las caras de las probetas que fueron lijadas y pulidas se cubrieron con una capa de silicón para evitar que la madera quedara expuesta al medio ambiente, protegiéndola de esta forma de la humedad, tal y como se recomienda en la literatura [85].



Figura 2.14 Molde para elaborar placas de material compuesto.



Figura 2.15 Prensa Carver Automática modelo 3819.

c) Probetas de Impacto Izod

Las probetas para los ensayos de impacto Izod fueron moldeadas y cortadas según la norma ASTM D 256 (3.2 x 12.7 x 63.5 mm) [81]. Una lámina de 15 x 15 cm y de aproximadamente 3 mm de espesor fue moldeada a compresión con 90 g de *pellets* de material compuesto (A y B); se empleó para ello, una Prensa Carver Automática modelo 3819 (140°C) con un ciclo de 15 min y una fuerza de compresión de 26,689 N (6000 lbf). A partir de esta lámina se cortaron las probetas usando una Sierra Cinta de Banco Silver Line. El corte y pulido de las piezas se realizó de manera análoga a lo especificado en el paso anterior (2.4.7b). Cada probeta fue maquinada para crear una muesca utilizando un instrumento Ceast Notchvis tipo 6816.

2.4.8 EXPOSICIÓN AL INTEMPERISMO ACELERADO

Este proceso se realizó empleando una Cámara de Intemperismo ATLAS UVCON modelo UC1, número de serie 10123 perteneciente al Centro de Investigación en Corrosión de la Universidad Autónoma de Campeche (figura 2.16), alternando ciclos de 4 h de radiación a 60°C y 4 h de condensación a 50°C utilizando lámparas UVA-340 nm con un nivel de radiación de 0.70 W/m² y considerando lo indicado en la norma ASTM D 4329 [86]. Las probetas para los ensayos de flexión, tensión e impacto se colocaron sobre porta-muestras con una base de papel aluminio, sujetándolas de las orillas para evitar cualquier tipo de interferencia con la zona de prueba. El equipo se programó en intervalos de 1000 h, monitoreando las temperaturas y el nivel de agua destilada para evitar fallas durante los dichos ciclos ya que pueden afectar el proceso de intemperismo. Las probetas fueron expuestas a 0, 1000 y 2000 h de intemperismo acelerado (0IA, 1000IA y 2000IA).



Figura 2.16 Cámara de Intemperismo ATLAS UVCON modelo UC1, número de serie 10123.

2.4.9 EXPOSICIÓN A TERMITAS

Este proceso se realizó tomando en consideración lo establecido en la norma ASTM D 3345 [63]. Sin embargo, se realizaron algunas modificaciones debido a que dicha norma contempla el empleo de termitas subterráneas. Para esta prueba se emplearon 5 recipientes de 24 L conteniendo cada uno de ellos 5 kg de arena y 570 g de agua. En cada uno de los recipientes se colocaron probetas formando una base sobre la cual se depositó una sección de los termiteros recolectados previamente en la Ría de Celestún acorde a lo indicado en la norma mencionada anteriormente. Cada recipiente se colocó sobre una charola con agua como medida de seguridad en caso de que los insectos pudieran escapar (figura 2.17). Adicionalmente se colocaron termitas en 5 recipientes de menor tamaño (1 L) sin alimento disponible para evaluar su estado y dar

validez a la prueba. Las muestras fueron expuestas durante 0, 15 y 30 días (0AT, 15AT y 30AT).



Figura 2.17 Exposición del material compuesto a degradación biótica.

2.4.10 ANÁLISIS DE DENSIDAD

La densidad de los materiales de estudio se midió según el método A la norma ASTM D 792 [81]. Todas las probetas, tanto las no expuestas como las expuestas a intemperismo acelerado fueron acondicionadas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ y $50 \pm 5\%$ de humedad relativa por al menos 40 h en apego a lo indicado en la norma mencionada. Cuatro probetas de cada tipo de material fueron analizadas y sus resultados promediados. Las pruebas fueron llevadas a cabo utilizando una balanza analítica OHAUS Voyager Pro (modelo VP214CN) en la cual se determinó el peso de cada probeta antes y después de sumergirla en agua destilada. Para posteriormente, a partir de esta información calcular

la densidad de cada probeta. Las muestras estudiadas se obtuvieron a partir de probetas de flexión de los materiales A, B y C.

2.4.11 CAMBIOS DE COLOR

Los cambios en la calidad estética de los materiales de prueba fueron estudiados mediante la medición de los cambios de color en su superficie por efecto del intemperismo acelerado y el ataque de termitas. Se utilizó un colorímetro Minolta CR-200 (Minolta Corp., Ramsey, NJ) y el sistema de color CIELAB. Este equipo está ubicado en el Laboratorio de Análisis de Alimentos de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Yucatán. Se estudiaron muestras expuestas a 0, 1000 y 2000 h de intemperismo acelerado, expuestas y no expuestas al ataque de termitas. Los parámetros L (claridad) y, a y b (coordenados cromáticos) fueron obtenidos para 5 muestras de cada material cortadas a partir de probetas de flexión. El cambio total de color (ΔE_{ab}) se determinó utilizando la ecuación 1 de la norma ASTM D 2244 [87]:

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

donde ΔL , Δa y Δb representan las diferencias entre los valores iniciales o de referencia (L_s , a_s , b_s) y los valores de los especímenes de prueba (L_B , a_B , b_B). En el sistema de color CIELAB, la percepción de la claridad de un material, así como los cambios en la coloración del mismo se relacionan directamente a dichos parámetros de la siguiente forma:

- + ΔL = tono superficial más claro
- ΔL = tono superficial más oscuro
- + Δa = cambio de color a rojo
- Δa = cambio de color a verde
- + Δb = cambio de color a amarillo
- Δb = cambio de color a azul

Por otra parte, la claridad relativa del material se determinó utilizando la ecuación 2 de la norma ASTM D 2244 [87]:

$$\Delta L_{rel} = (L_{final} - L_{inicial})/L_{inicial} \quad (2)$$

2.4.12 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

El análisis de la microestructura de los materiales compuestos se realizó en un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL 6360 LV. Muestras de 6 X 6 mm aproximadamente, fueron recubiertas con oro utilizando un equipo Dentom Vacuum Desk II. Posteriormente, fueron examinadas a un voltaje de 10 KV y a una distancia de 10 mm con respecto a la fuente de electrones a una magnificación de X100. Se analizaron las superficies de muestras expuestas a 0, 15 y 30 días de ataque biótico envejecidas previamente durante 0, 1000 y 2000 h. Las muestras analizadas se obtuvieron a partir de probetas de flexión no ensayadas mecánicamente.

2.4.13 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

El estudio del comportamiento térmico de los materiales compuestos expuestos al intemperismo acelerado y al ataque de termitas, se realizó usando la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) con un equipo DSC 7 Perkin Elmer (figura 2.18). Las muestras de 6 mg fueron inicialmente estabilizadas a 50°C durante 2 min, para posteriormente ser calentadas a una velocidad de 10°C/min hasta 140°C, manteniendo esta temperatura durante 10 min para finalmente enfriar a 50°C a una velocidad de -10°C/min. Todos los experimentos se llevaron a cabo bajo una atmósfera de nitrógeno inerte. En todos los casos las muestras analizadas se obtuvieron directamente de la superficie de probetas de flexión.



Figura 2.18 DSC 7 Perkin Elmer.

2.4.14 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

El análisis de la evolución de los grupos funcionales presentes en la superficie de los materiales como resultado de su exposición al intemperismo acelerado se realizó mediante espectrofotometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) utilizando un equipo Nicolet Protege 460 y una celda fotoacústica (figura 2.19). Cada barrido constó de 100 puntos de muestreo a una resolución de 8 cm^{-1} , en el intervalo de número de onda de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$. Las intensidades de las bandas obtenidas fueron normalizadas tomando como referencia la correspondiente a los estiramientos de los grupos CH a 2912 cm^{-1} . Esta banda fue seleccionada como referencia debido a que fue la que menos cambió por efecto de la exposición de los materiales al intemperismo acelerado. En cada prueba se analizaron tres muestras de cada tipo de material.



Figura 2.19 FTIR Nicolet Protege 460.

2.4.15 ACONDICIONAMIENTO DE PROBETAS

Las probetas expuestas a intemperismo acelerado fueron secadas en el horno de convección previamente descrito (sección 2.4.5) a 105°C durante 24 h para asegurar que tuvieran las mismas condiciones que las no expuestas al intemperismo. Todas las probetas se acondicionaron durante 40 h a $23\pm 2^\circ\text{C}$ a una humedad relativa de $50\pm 5\%$ acorde a lo indicado en la norma ASTM D 618 [81].

2.4.16 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

La caracterización mecánica de los materiales compuestos estudiados (tensión, flexión e impacto Izod) se llevó a cabo ensayando 10 probetas de cada material, de ellas se obtuvieron los parámetros propios de cada prueba. Los ensayos fueron realizados en materiales expuestos a 0, 15 y 30 días de ataque de termitas, los cuales habían sido previamente sujetos a 0, 1000 y 2000 h de intemperismo acelerado.

a) Ensayos de Tensión

Los ensayos de tensión se realizaron según la norma ASTM D 638 [81] en una máquina de Pruebas Universales Instron 5500R modelo 1125 (figura 2.20). con una celda de carga de 500 kg a una velocidad de cabezal de 1 mm/min.

b) Ensayos de Flexión

Los ensayos de flexión se llevaron a cabo según la norma ASTM D 790 [81] en una máquina de Pruebas Universales Instron 5500R modelo 1125 (figura 2.20). con una celda de carga de 500 kg a una velocidad de cabezal de 10 mm/min.

c) Ensayos de Impacto Izod

Las pruebas de impacto Izod se realizaron en un Impactómetro CEAST modelo 6545 (figura 2.21) siguiendo el método C indicado en la norma ASTM D 256 [81] y un martillo de 1 J.



Figura 2.20 Máquina de pruebas universales Instron 5500R.



Figura 2.21 Impactómetro CEAST modelo 6545/000.

2.4.17 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

El análisis estadístico se realizó utilizando como variables de entrada los datos obtenidos a partir de los ensayos mecánicos (flexión, tensión e impacto Izod) y

empleando un software propio para este efecto (Graphpad Software, Inc., San Diego, CA, USA). Para tal efecto se utilizaron la media y la desviación estándar de los datos normalmente distribuidos correspondientes a cada grupo de estudio. Dicha información fue empleada para llevar a cabo un análisis de varianza para mediciones repetidas (ANOVA). Adicionalmente, se realizaron pruebas de Dunnett para la determinación de la significancia estadística, la cual se definió como un valor de $P < 0.05$.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 ANÁLISIS DE DENSIDAD

Los resultados del presente trabajo revelaron que la densidad de los materiales compuestos estudiados disminuyó muy ligeramente después de ser expuestos a 2000 h de intemperismo acelerado. A diferencia de lo que ocurre en el HDPE, previamente reportado por Gulmine *et al.* [88], en un WPC la presencia de partículas de madera impide la formación de nuevas zonas cristalinas [89]. En el caso del material B, la densidad disminuyó de $1.064 (\pm 0.002)$ a $1.060 (\pm 0.001)$ g/cm³, en tanto que en el caso del material A el cambio fue de $1.058 (\pm 0.002)$ a $1.056 (\pm 0.002)$ g/cm³. Respecto al material C no se observó ninguna variación, manteniéndose la magnitud de este parámetro en $1.065 (\pm 0.0005)$ g/cm³. Las variaciones en la densidad de un material compuesto están relacionados directamente con cambios en su porosidad y la aparición de grietas y cavidades en el material, tal como se ha reportado en la literatura [38, 90]. Este comportamiento es de gran relevancia, ya que la aparición de grietas podría favorecer un posible ataque biológico, pues éstas representarían rutas de acceso al interior del material mediante las cuales los agentes bióticos podrían llegar a la fase dispersa del WPC.

3.2 CAMBIOS DE COLOR

Las variaciones en el cambio total de color (ΔE_{ab}) y claridad relativa (ΔL_{rel}) de las probetas de los materiales A y B se muestran en las figuras 3.1 y 3.2, y en las figuras 3.3 y 3.4, respectivamente. En el caso de las figuras 3.2 y 3.4, el eje X aparece al centro de las mismas para evidenciar el efecto del proceso de degradación sobre la superficie de las muestras (es decir, tono más oscuro = valores negativos, tono más claro = valores positivos).

En todos los casos, las muestras expuestas a los procesos de degradación fueron comparadas contra sus respectivos controles para poder evaluar de manera

independiente el efecto de cada uno de ellos. Es decir, los grupos 1000IA y 2000IA contra el grupo control, 1000IA+15AT y 1000IA+30AT contra 1000IA y por último, 2000IA+15AT y 2000IA+30AT contra 2000IA. Acorde a los resultados obtenidos, los cambios de color ocasionados por el intemperismo acelerado fueron mayores que los ocasionados por el proceso de degradación biótica. Adicionalmente se observó que conforme el tiempo de exposición a ambos procesos de degradación se incrementó, los cambios de color en las muestras también fueron en aumento. Evidentemente, cualquier cambio de color en un WPC es considerado como no deseable ya que afecta la estética del producto [16, 91].

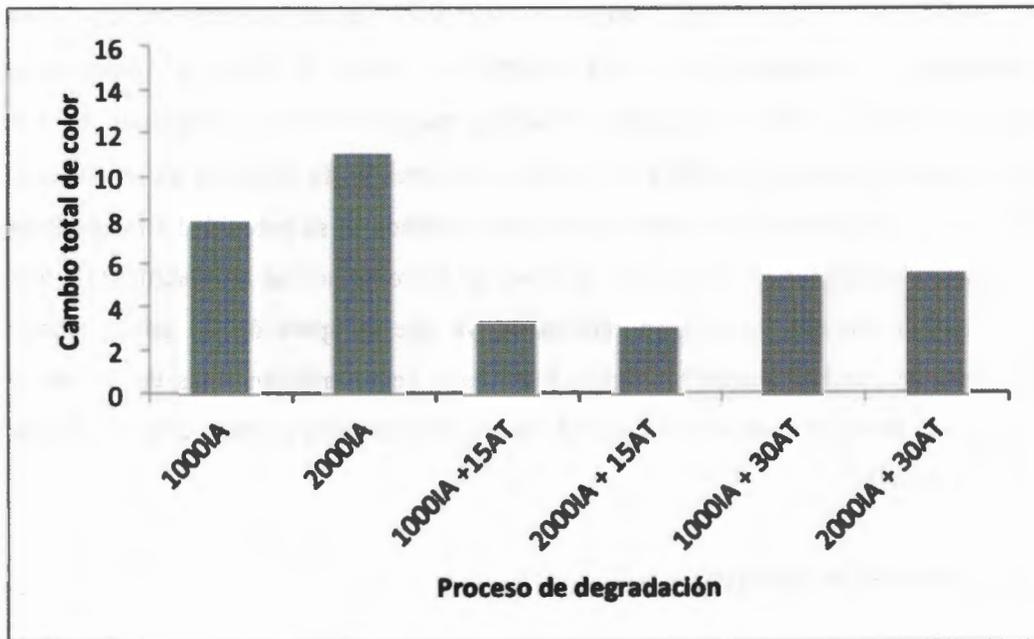


Figura 3.1 Cambios de color en el material A por efecto de su exposición al intemperismo acelerado (IA) y al ataque de termitas (AT).

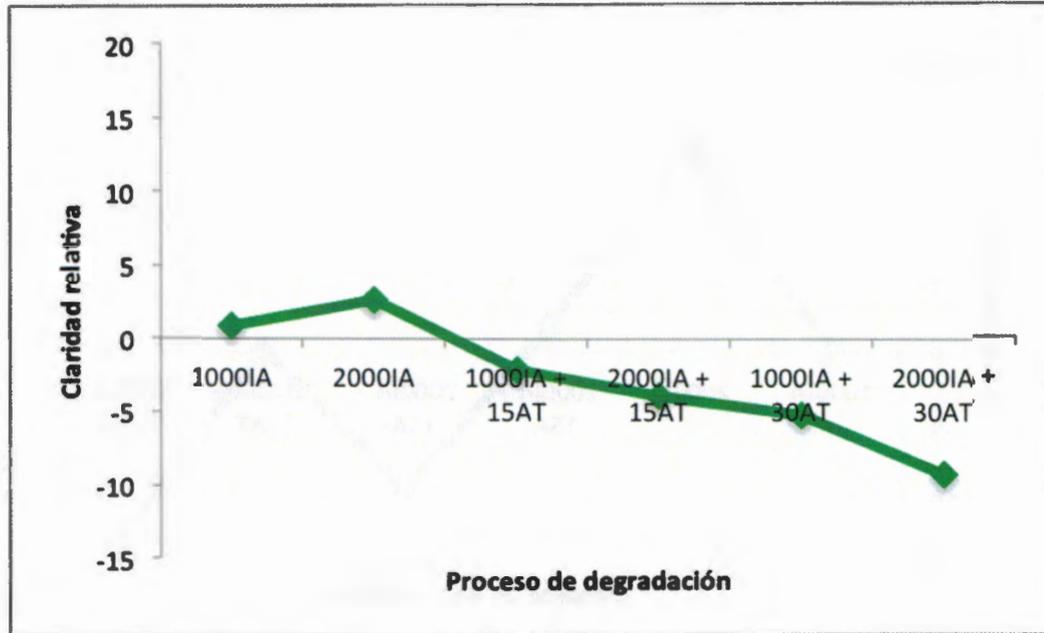


Figura 3.2 Cambios en la claridad superficial del material A por efecto de su exposición al intemperismo acelerado (IA) y al ataque de termitas (AT).

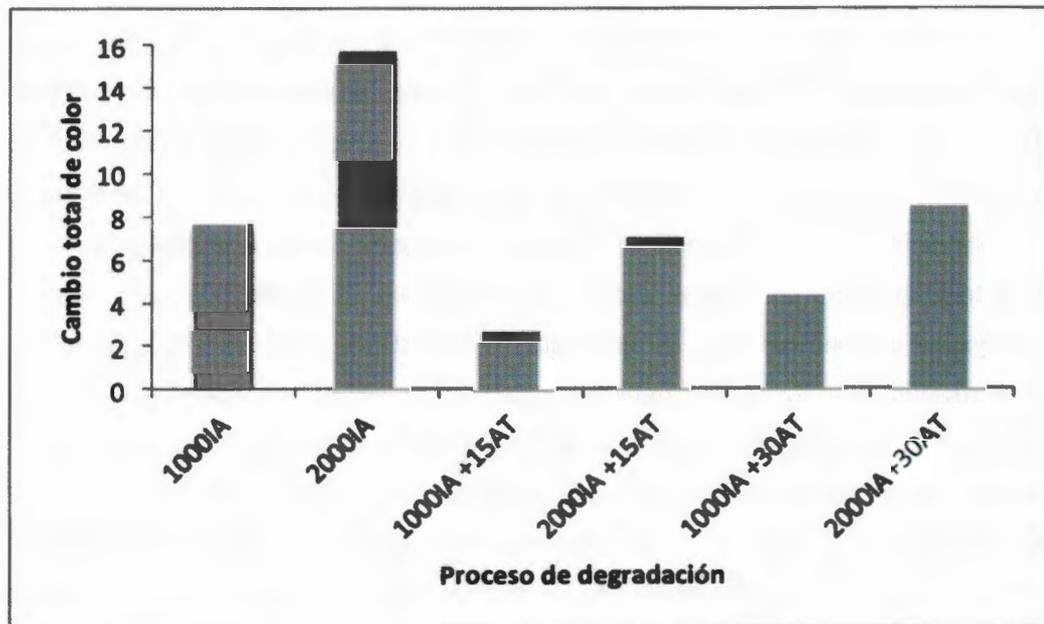


Figura 3.3 Cambios de color en el material B por efecto de su exposición al intemperismo acelerado (IA) y al ataque de termitas (AT).

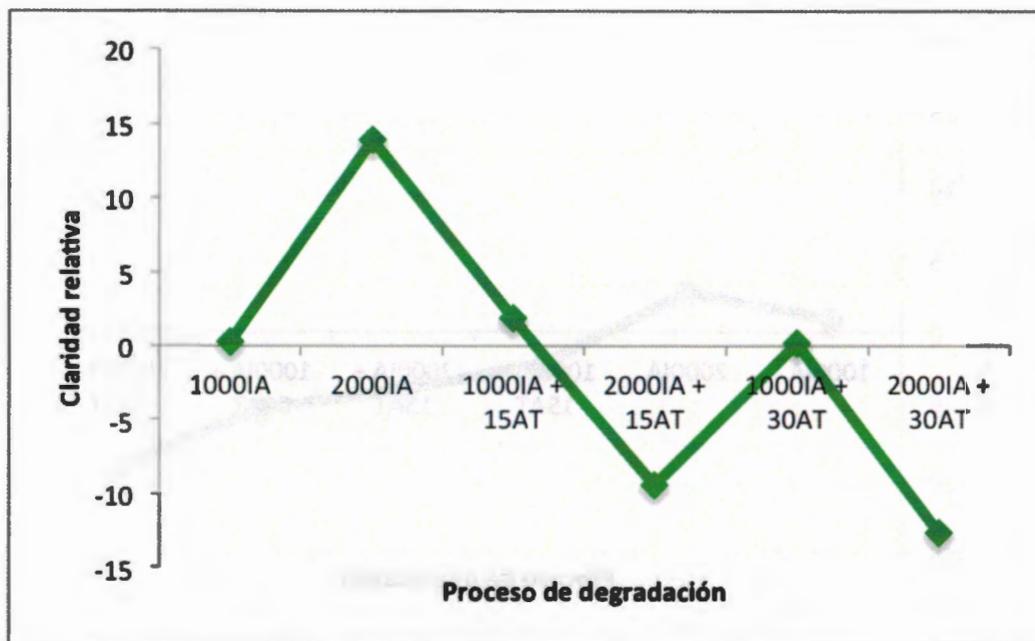


Figura 3.4 Cambios en la claridad superficial del material B por efecto de su exposición al intemperismo acelerado (IA) y al ataque de termitas (AT).

En lo referente a los cambios en la claridad relativa (ΔL_{rel}), se observó que las muestras expuestas al intemperismo acelerado cambiaron su tono original a un tono más claro ($+\Delta L_{rel}$). Al respecto, se sabe que estos cambios se deben al emblanquecimiento de la madera originados por la degradación de la lignina así como por la pérdida de extractivos [69]. La degradación de la lignina se origina debido a la presencia en su estructura química de grupos carbonilos aromáticos, bifenilos y dobles enlaces conjugados carbono-carbono, en tanto que la pérdida de extractivos (polifenoles y tetraterpenoides) se deriva de cambios estructurales en sus grupos funcionales [47, 92-94]. El efecto combinado de exponer el WPC a radiación ultravioleta y humedad es negativo debido a dos principales razones: en primer lugar, la presencia del agua acelera las reacciones de oxidación y proporciona sitios para una degradación posterior. Además la degradación superficial de la madera expone nuevas capas del material compuesto al proceso de degradación, resultando en una erosión cíclica del mismo, exponiendo más lignina a dicho proceso y removiendo componentes tales como los extractivos [47, 94].

Previamente ha sido reportado que el intemperismo acelerado ocasiona cambios de color en muestras de WPC afectando directamente su calidad estética [16, 91]. Por ejemplo, Stark *et al.* [95] observaron que al exponer muestras de WPC con un 50% de madera a ciclos de intemperismo acelerado, el color de la superficie de éstos cambiaba a un tono más claro después de 3000 h de exposición a ciclos combinados de luz ultravioleta (arco xenón) y humedad, lo cual concuerda con los resultados del presente trabajo. De igual forma, Fabiyi *et al.* [38] reportaron resultados similares al trabajar con muestras de materiales a base de HDPE y madera de pino expuestas a 1200 h de intemperismo empleando lámparas de arco-xenón.

En lo que respecta al ataque biótico, se observó que este proceso ocasionó el oscurecimiento de la mayoría de las probetas expuestas, contrario a lo ocurrido por efecto del intemperismo acelerado. El efecto de la radiación ultravioleta es únicamente superficial [16], por lo tanto cuando el material compuesto fue atacado por las termitas, la zona degradada por la radiación UV (2000 IA en la figura 3.5) fue removida de la superficie por las termitas en su intento por acceder a la madera. Por tanto, es posible asegurar que los puntos negros observados sobre la superficie de las muestras expuestas a ambos procesos de degradación (zona identificada con la etiqueta 2000 IA + 30 AT en la figura 3.5) fueron causados por el proceso de degradación biótico.

Los cambios de color observados en el presente trabajo como resultado de la exposición de los materiales estudiados al proceso de degradación biótica, se debieron a la interacción de las enzimas generadas en las glándulas salivales de las termitas con la superficie de la madera [96, 97].

En cuanto al agente de acoplamiento, su presencia en el material B, ocasionó que el cambio de color en estas muestras fuera mayor que el registrado en las probetas sin este aditivo, ya que su presencia origina una mayor concentración de grupos cromóforos tales como los carbonilos, que aceleran el proceso de fotodegradación [98]. La influencia de estos aditivos sobre los cambios de color en materiales compuestos ya ha sido estudiada [99].

Un agente de acoplamiento en la formulación de un WCP incrementa las propiedades mecánicas del mismo, ya que su principal función es la de mejorar la homogeneidad de la mezcla de materiales disímiles, como son la madera y el HDPE [100]. Sin embargo, los resultados del presente trabajo demuestran que su presencia afecta negativamente la apariencia del material compuesto al ser expuesto a intemperismo. Por lo tanto, resultaría importante incluir aditivos tales como colorantes o absorbentes de luz ultravioleta (UVA) para evitar dicho problema [69] sin perder las ventajas de procesamiento que ofrece el uso de un agente de acoplamiento.

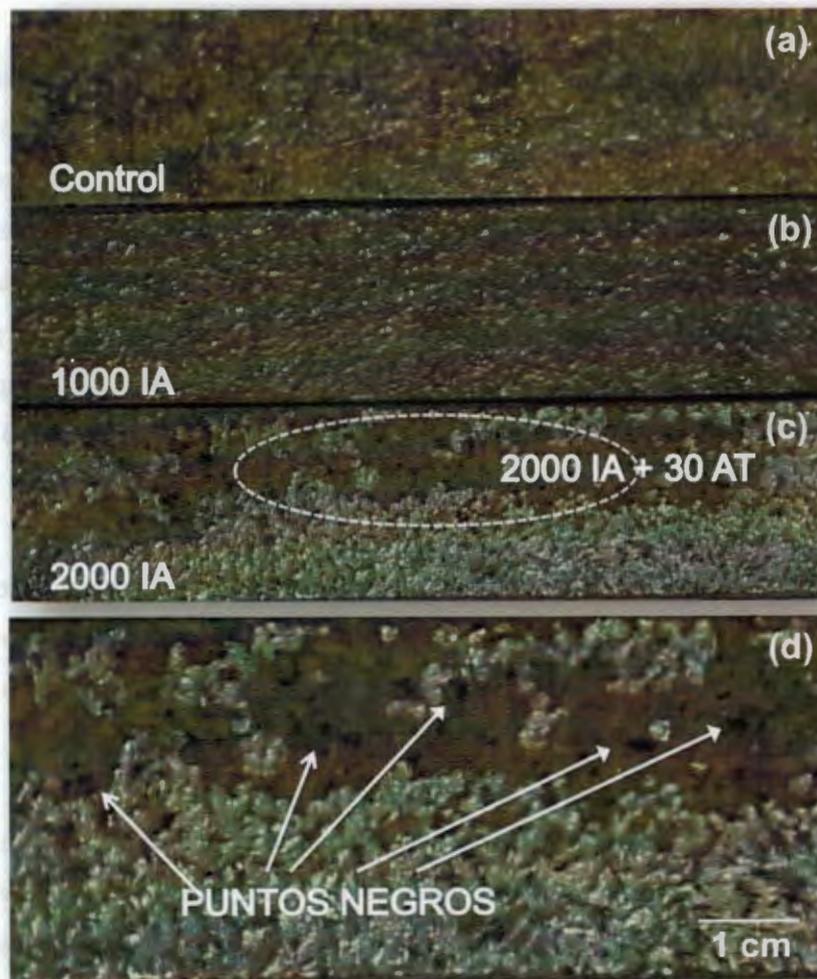


Figura 3.5 Fotografía de muestras expuestas a intemperismo acelerado y al ataque de termitas. (a) Control, (b) 1000 h IA, (c) Efecto de 2000 h IA y efecto combinado 2000 h IA + 30 días AT, (d) Magnificación de la zona que aparece dentro del círculo en la figura 3.5c. Las figuras 3.5a a 3.5c fueron obtenidas empleando la misma magnificación.

3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La figura 3.6 muestra las micrografías de los tres materiales de prueba expuestos a 0 h de intemperismo acelerado. Se observa que las superficies de dichos materiales se encuentran libres de grietas, por lo que al exponerlos a las termitas no se registró ningún daño debido a que no existían rutas de acceso para que sus mandíbulas pudieran alcanzar la fase dispersa de los materiales compuestos. De igual forma, la matriz termoplástica permaneció intacta.

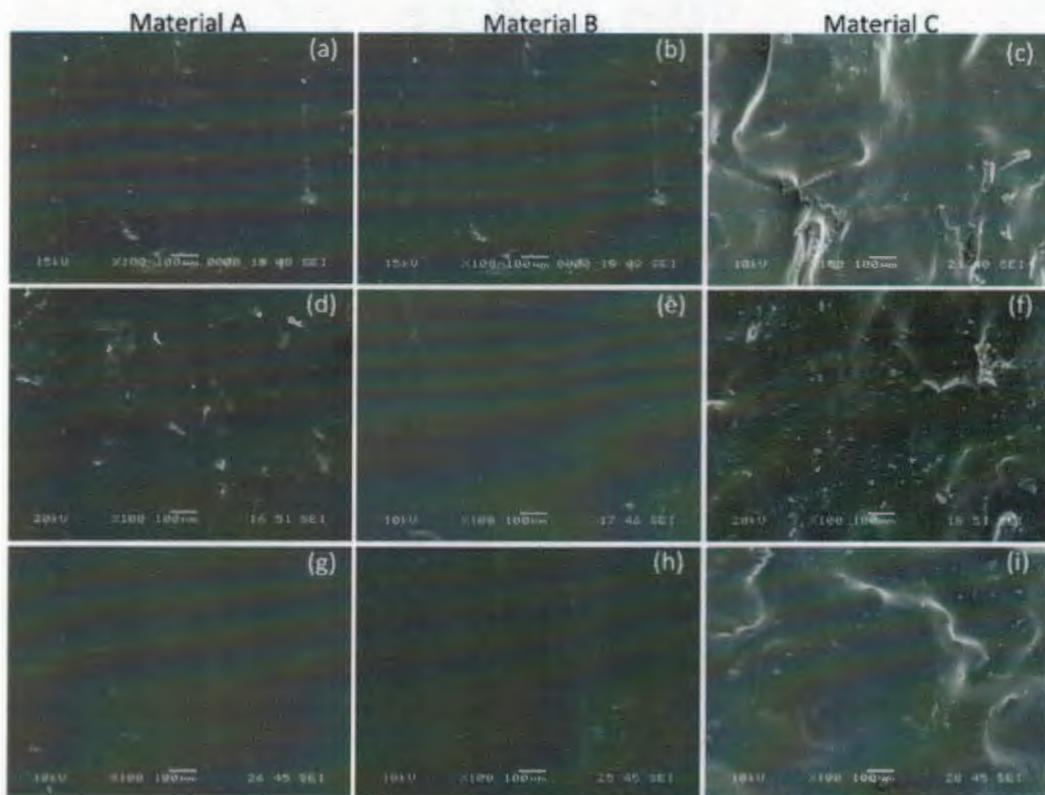


Figura 3.6 Micrografías SEM de los materiales A, B y C expuestos a 0 h de intemperismo acelerado y a termitas durante: 0 días (a, b, c), 15 días (d, e, f), 30 días (g, h, i).

La figura 3.7 presenta las micrografías de los 3 materiales de prueba expuestos a 1000 h de intemperismo acelerado. Las micrografías 3.7(a, b, c) muestran el efecto del intemperismo sobre la superficie de los mismos. En estos casos es posible observar fibras expuestas debido a la formación de grietas y al desprendimiento de HDPE por

efecto de la radiación ultravioleta. Al quedar las fibras de madera expuestas al medio ambiente, las termitas fueron capaces de detectar su presencia e iniciar un ataque sobre el material. Es así que las micrografías 3.7(d, e, f, g, h, i) muestran zonas de ataque en donde se aprecian partículas que fueron maltratadas ya que las termitas intentaron desprenderlas del material. Se aprecia que en el caso de las micrografías 3.7(f, i) el ataque es menor, ya que las partículas presentan una mejor apariencia en comparación con la de las micrografías 3.7 (d, e, g, h).

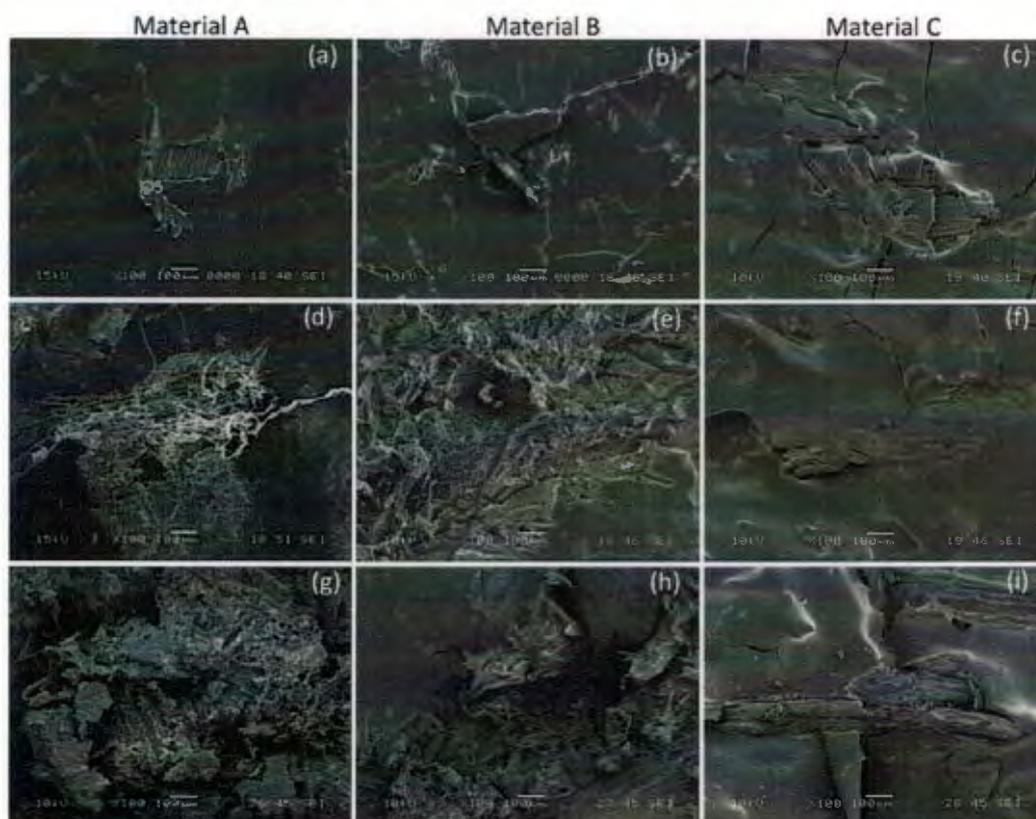


Figura 3.7 Micrografías SEM de los materiales A, B y C expuestos a 1000 h de intemperismo acelerado y a termitas durante: 0 días (a, b, c), 15 días (d, e, f), 30 días (g, h, i).

La figura 3.8 presenta las micrografías de los 3 materiales de prueba expuestos a 2000 h de intemperismo acelerado. Las micrografías 3.8(a, b, c) muestran el efecto del intemperismo sobre la superficie de dichos materiales. En estos casos es posible observar partículas expuestas debido a la formación de grietas y al desprendimiento de HDPE por efecto de la radiación ultravioleta. Al quedar la madera expuesta al medio

ambiente las termitas fueron capaces de detectar su presencia e iniciar un ataque sobre el material. En general, en las micrografías presentadas en la figura 3.8 se observa una mayor cantidad de fibras expuestas en comparación con lo observado en la figura 3.7. Por otra parte, las micrografías 3.8(d, e, f, g, h, i) muestran partículas maltratadas por las termitas que intentaron desprenderlas del material. Se aprecia que en el caso de las micrografías 3.8(f, i) el ataque es menor ya que las partículas presentan un menor daño y por ende una mejor apariencia en comparación a la de las micrografías 3.8(d, e, g, h).

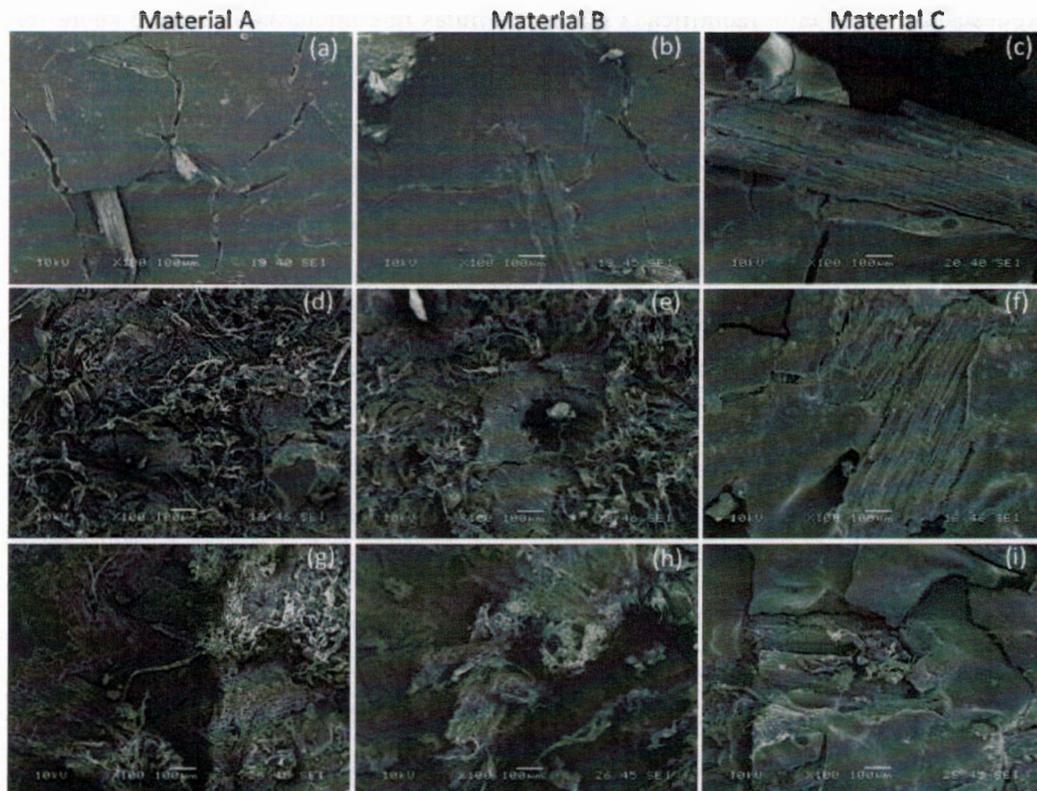


Figura 3.8 Micrografías SEM de los materiales A, B y C expuestos a 2000 h de intemperismo acelerado y a termitas durante: 0 días (a, b, c), 15 días (d, e, f), 30 días (g, h, i).

En resumen, a partir de la información proporcionada por las micrografías presentadas, se puede concluir que las superficies inicialmente lisas de los materiales estudiados fueron degradadas por efecto del intemperismo acelerado, dando lugar a la aparición de grietas. Fabiyi *et al.* [38, 91] y Stark *et al.* [16] reportaron que el

intemperismo acelerado agrieta la superficie de un WPC debido a cambios en la cristalinidad de la matriz termoplástica.

Los resultados del presente trabajo muestran que tanto el número de grietas como su profundidad aumentaron conforme el tiempo de exposición del material al intemperismo acelerado aumentó, dando por resultado que las muestras envejecidas durante 2000 h tuvieran un mayor número de partículas de madera expuestas al medio ambiente en comparación con las muestras envejecidas durante 1000 y 0 h. La madera expuesta fue fácilmente identificada por las termitas que iniciaron su ataque sobre los materiales compuestos. Se observa que en el caso del material C (probetas obtenidas de una lámina extruida) la fase dispersa fue atacada en menor grado en comparación con lo ocurrido en el caso de los materiales A y B (probetas obtenidas por moldeo por compresión). Este comportamiento se relaciona directamente con la densidad de los materiales estudiados. En este caso, el material compuesto C mostró una mayor densidad aun después de 1000 y 2000 h de envejecimiento acelerado, lo que puede ser atribuido a un menor contenido de huecos y a una superficie más rica en HPDE [47].

La información sobre los daños causados por termitas en WPC es escasa [15, 98]; sin embargo, Stark *et al.* y Schirp *et al.* [21, 22] observaron que el ataque de hongos de pudrición blanca y café causó que partículas de madera fueran parcialmente degradadas y que se generaran agujeros en donde las partículas de madera fueron degradadas por completo. Resulta entonces interesante acorde a los resultados del presente estudio, observar que las termitas tuvieron un efecto negativo mucho mayor que el causado por hongos, ya que no únicamente fueron capaces de afectar la superficie de los materiales al atacar la madera, sino que además pudieron remover secciones de HDPE para acceder a ésta.

3.4 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

La figura 3.9 muestra el termograma DSC de los pellets de HDPEr utilizados en la obtención de los materiales compuestos estudiados y del material compuesto A antes de ser sometido a cualquier proceso de degradación. Como puede observarse a partir de

estos resultados, el proceso de moldeo por compresión utilizado para la obtención del material compuesto no degradó térmicamente la matriz termoplástica. Por lo tanto, en las figuras 3.10, 3.11 y 3.12, en donde se presentan las primeras corridas de los termogramas DSC de los materiales A, B y C respectivamente, se aprecian únicamente los efectos del proceso de fotodegradación sobre el HDPE después de haber sido expuesto a 0, 1000 y 2000 h de intemperismo acelerado.

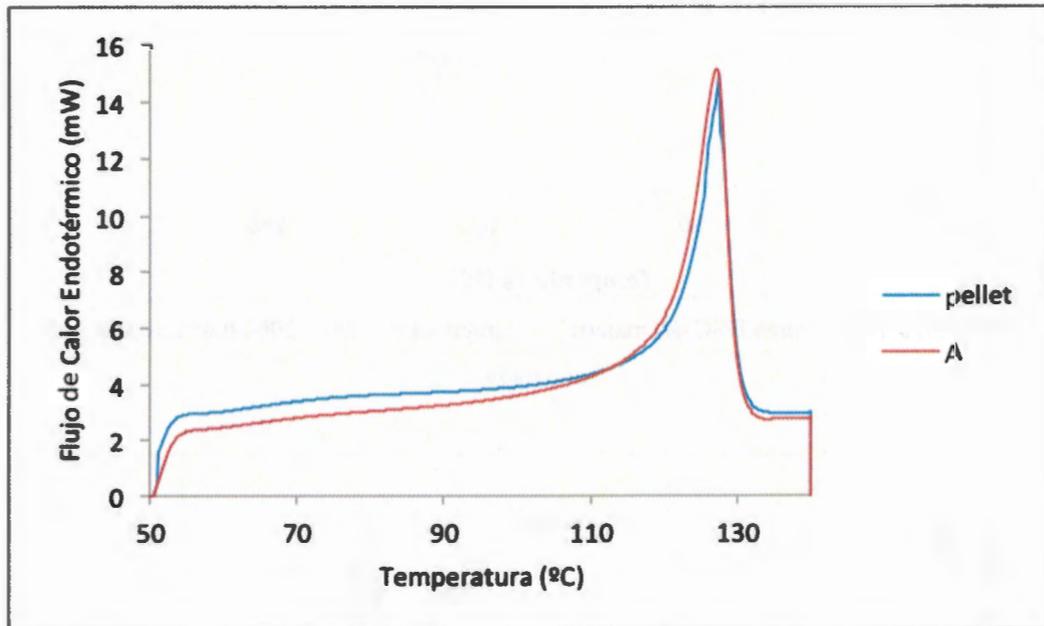


Figura 3.9 Termograma DSC de *pellets* de HDPEr y material compuesto A.

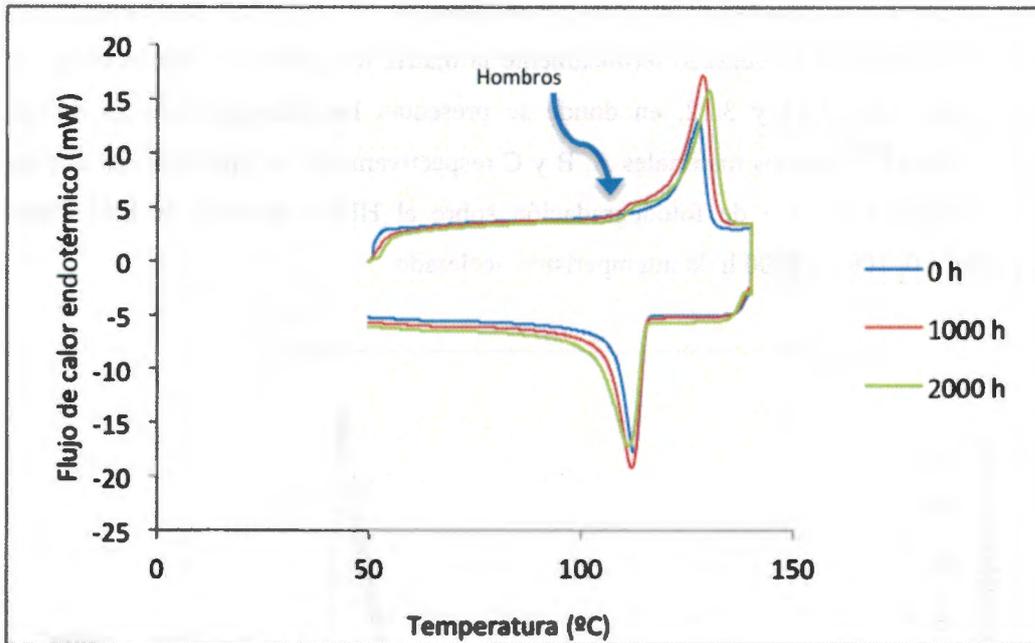


Figura 3.10 Termograma DSC del material A expuesto a 0, 1000 y 2000 h de intemperismo acelerado.

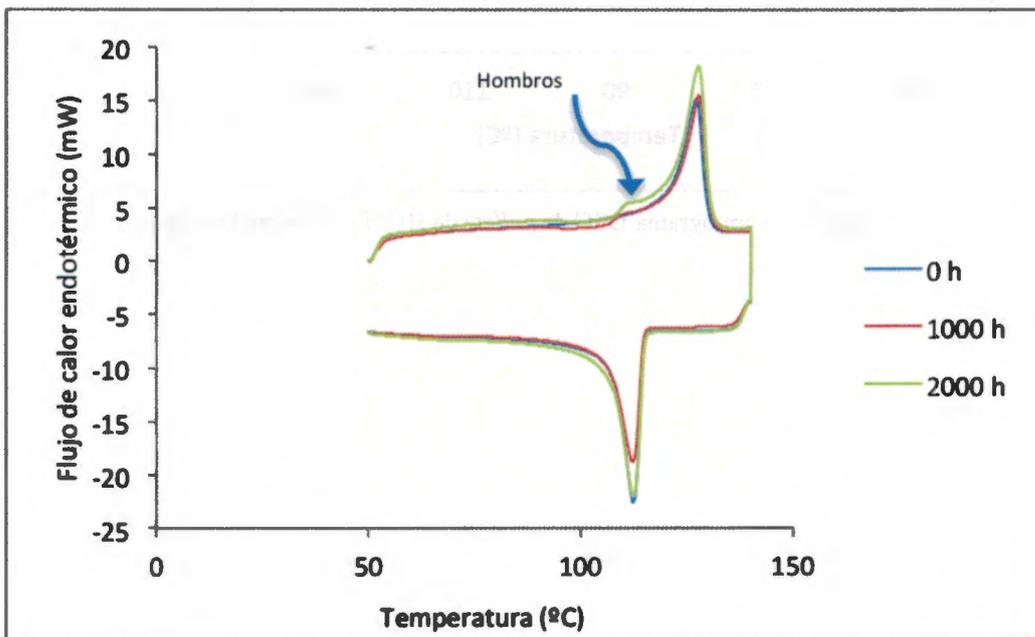


Figura 3.11 Termograma DSC del material B expuesto a 0, 1000 y 2000 h de intemperismo acelerado.

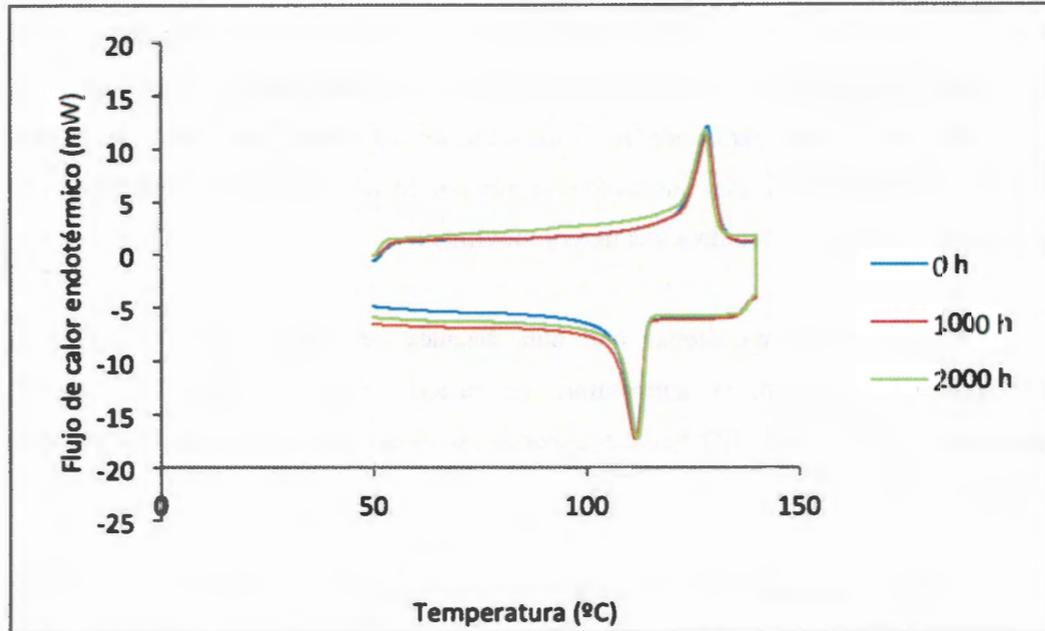


Figura 3.12 Termograma DSC del material C expuesto a 0, 1000 y 2000 h de intemperismo acelerado.

Los materiales A y B muestran un pequeño incremento en el flujo de calor endotérmico (hombros a aproximadamente 110°C) en la zona previa al pico que representa el punto de fusión del HDPE, en tanto que dichos hombros no se observan para el material C. Además para el material A se puede apreciar un ensanchamiento del pico de fusión el cual se observa en menor grado para el material B y no se aprecia para el material C.

Este tipo de comportamiento ha sido observado en trabajos previos. Así, Valadez *et al.* y Gulmine *et al.* [88, 101] reportaron la formación de pequeños hombros a temperaturas menores que la temperatura de fusión característica del HDPE (134°C) por efecto de la exposición del material a procesos de envejecimiento acelerado. La formación de estos hombros se atribuye a una re-cristalización secundaria de cadenas poliméricas de menor tamaño generadas como producto de reacciones de rompimiento de cadena causadas por la exposición del material al intemperismo acelerado. Por otra parte, en base a información existente en la literatura sobre este tema [102], se puede inferir que el ensanchamiento del endoterma observado para el material A, podría haber sido originado por la falta de agente de acoplamiento en dicho material. De esta forma,

el HDPE en el material A podría haber experimentado un mayor aumento en su cristalinidad en comparación al de los materiales B y C por efecto del intemperismo acelerado debido a una reducción en la densidad de los enredos de cadena de la fase amorfa, permitiendo con esto que un mayor número de cadenas de HDPE de bajo peso molecular cristalizaran debido a una mayor movilidad.

Es importante mencionar que aún después de 2000 h de exposición al intemperismo acelerado, la temperatura de fusión de los materiales permaneció prácticamente constante ($127.5 \pm 2.5^{\circ}\text{C}$ para el material A, y $127.2 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ para los materiales B y C).

Los termogramas DSC de los materiales compuestos expuestos a ambos procesos de degradación, no presentan ni picos secundarios ni ensanchamientos en el endoterma, por ejemplo, la figura 3.13 presenta los termogramas del material compuesto A expuesto a 30 días de ataque biótico después de haber sido sometido a 0, 1000 y 2000 h de intemperismo acelerado. En este caso se puede suponer que una vez que las termitas degradaron dichas probetas, la capa superficial de HDPE fue removida para poder acceder a la madera. Puesto que la luz ultravioleta degrada el material superficialmente debido a que solo penetra $75 \mu\text{m}$, los efectos de ésta ya no fueron observados al interior del material.

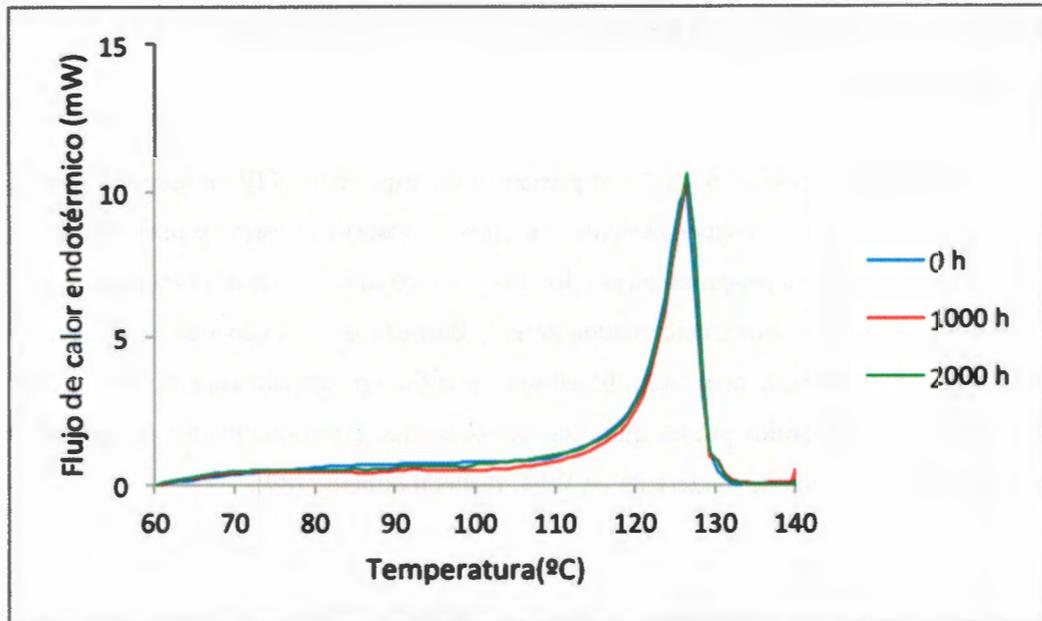


Figura 3.13 Termograma DSC del material A expuesto a 30 días de ataque biótico en combinación con 0, 1000 y 2000 h de intemperismo acelerado.

Los resultados del DSC confirman que los materiales compuestos estudiados fueron degradados por efecto del proceso de intemperismo acelerado. Se observa que el material C fue menos degradado en comparación con los materiales A y B. Además, es posible señalar que el material A presentó el mayor grado de degradación de los 3 materiales ensayados, ya que se aprecian tanto hombros antes del pico de fusión como el ensanchamiento de este último como resultado de una mayor cantidad de reacciones de rompimiento de cadena que originó un aumento en la cristalinidad del material el cual se vio favorecido por la falta de agente de acoplamiento. Los resultados DSC son consistentes con los obtenidos mediante SEM en cuanto a que el material C parece haber sido el menos afectado por efecto del intemperismo acelerado. Como se observó anteriormente, el material C presentó la superficie con el menor número de grietas lo que se relaciona directamente con un menor cambio en la cristalinidad de este material.

3.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Las figuras 3.14, 3.15 y 3.16 se presentan los espectros FTIR correspondientes a los materiales A, B y C respectivamente. En ellos se observa la forma y posición de las bandas de absorción correspondientes a los grupos carbonilo e hidroxilo en probetas de los materiales compuestos mencionados antes y después de su exposición a diferentes tiempos de intemperismo acelerado. El estudio se enfocó principalmente en las regiones de hidroxilos y carbonilos puesto que éstas se relacionan directamente con los procesos de oxidación y pérdida de madera de un WPC respectivamente [89].

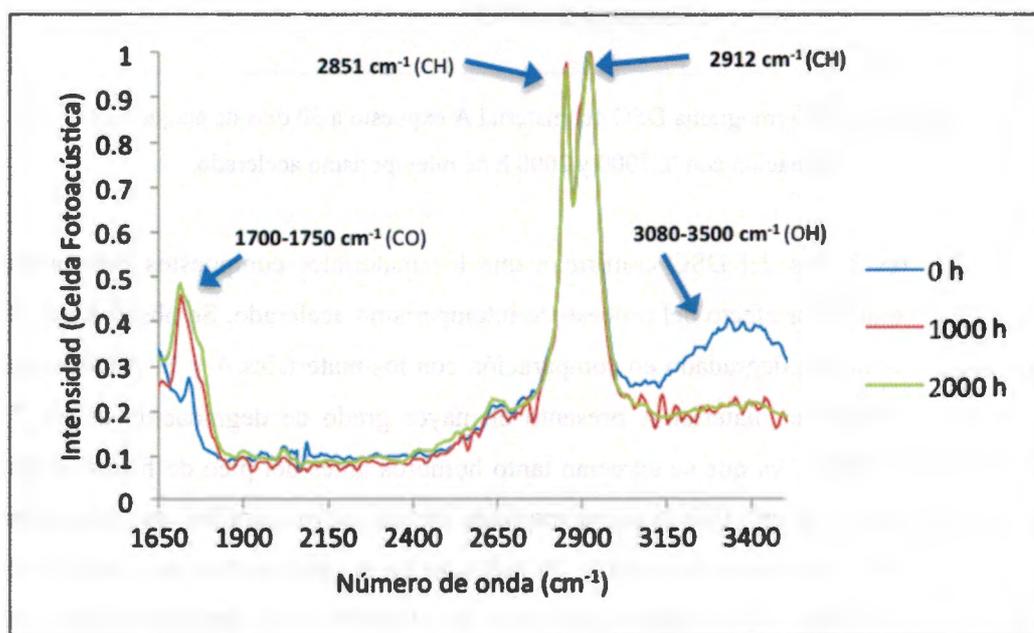


Figura 3.14 Espectro FTIR del material A sometido a 0, 1000 y 2000 h de intemperismo acelerado.

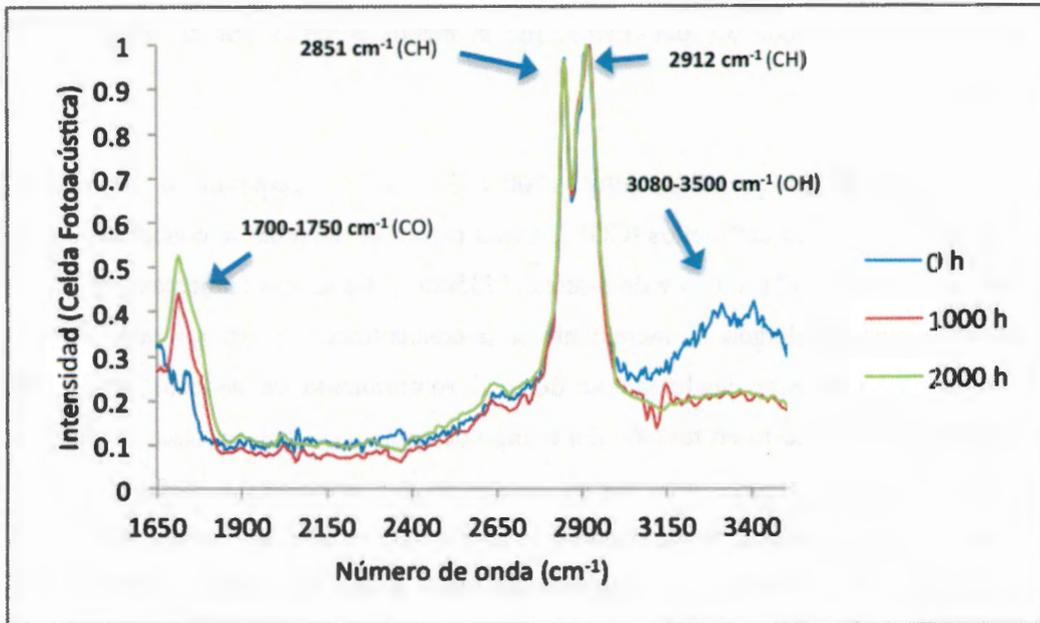


Figura 3.15 Espectro FTIR del material B sometido a 0, 1000 y 2000 h de intemperismo acelerado.

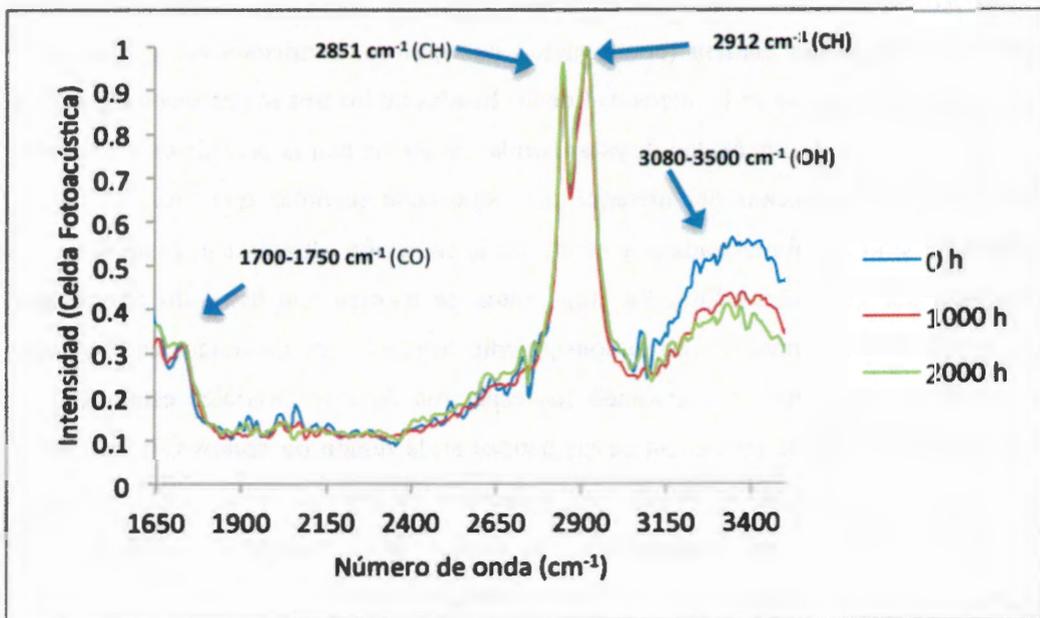


Figura 3.16 Espectro FTIR del material C sometido a 0, 1000 y 2000 h de intemperismo acelerado.

Las intensidades de las bandas fueron normalizadas con respecto a la banda correspondiente a los estiramientos asimétricos del CH₂ (2912cm⁻¹), que además de ser

una banda característica del polietileno, fue la menos afectada por el intemperismo acelerado.

La región comprendida entre $1700\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ corresponde a las bandas asignadas a los grupos carbonilos (CO). En esta región se aprecian la concentración de ácidos carboxílicos (1715cm^{-1}) y de ésteres (1735cm^{-1}), las cuales aumentan por efecto del intemperismo acelerado. El incremento en la concentración de grupos carbonilo por efecto del intemperismo acelerado se debe al rompimiento de cadenas de HDPE, magnificándose su efecto en función del tiempo de exposición del material. En función de estos resultados se puede decir que los materiales A y B fueron los más afectados ya que se aprecia un mayor incremento en la intensidad de dichas bandas. Resultados similares han sido reportados previamente por Stark *et al.* [89] quienes observaron un incremento en el índice de carbonilos en muestras de WPC expuestos a 1000 y 2000 h de intemperismo.

Adicionalmente, en la región de $3080\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a los grupos hidroxilo (OH) de la madera (combinación de celulosa, hemicelulosas y lignina) se observa un decremento en la intensidad de las bandas de los tres materiales compuestos. La disminución en la intensidad de estas bandas se asocia con la pérdida de madera por causa del envejecimiento del material. Es importante recordar que una vez que la madera ha sido depolimerizada por efecto de la radiación ultravioleta, el agua que es absorbida por el material filtra los fragmentos de madera que han sido degradados, eliminándolos por completo con la consiguiente formación de cavidades en el interior del material compuesto. Comparando los espectros de los materiales estudiados, es posible apreciar que la intensidad de las bandas en la región de grupos OH disminuyó en una menor proporción en el caso del material C. Fabiyi *et al.* [38, 102] reportaron resultados similares en muestras de diferentes WPC expuestos a 1200 h de intemperismo acelerado y 120 días de intemperismo natural.

En resumen, se observa que el material C resultó ser el menos afectado por efecto del intemperismo acelerado. En primera instancia, este material presentó un menor incremento en la intensidad de las bandas correspondientes a la región de

carbonilos ($1700\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$), en comparación al observado en los materiales A y B. Se puede inferir entonces que en estos dos últimos materiales ocurrió un mayor número de reacciones de rompimiento de cadena en la matriz polimérica. Adicionalmente, aún en el caso más extremo (2000 h de exposición) la pérdida de madera en el material C fue inferior en comparación con los otros dos materiales compuestos.

Este comportamiento puede ser atribuido al método de procesamiento mediante el cual fueron obtenidos cada uno de los materiales estudiados. Al respecto, Stark *et al.* [22, 103] indicaron que los diferentes niveles de presión y temperatura propios de cada proceso tiene influencia directa sobre las características superficiales de un WPC y por tanto sobre su respuesta al intemperismo. En sus estudios observaron que los materiales con una mayor proporción de HDPE en su superficie fueron los menos afectados debido al intemperismo acelerado.

Los resultados presentados demuestran que los diferentes métodos de procesamiento empleados produjeron materiales con diferente estructura en su superficie. Inicialmente, los *pellets* utilizados para obtener los laminados por compresión (A y B) y el extruido a partir del cual se obtuvieron las probetas del material C presentaban la misma composición superficial; sin embargo, los primeros fueron colocados al azar dentro del molde empleado en el proceso de compresión; lo que pudo haber ocasionado que la superficie de las probetas obtenidas de este modo fuera menos homogénea que aquellas obtenidas directamente del extruido. Adicionalmente, un HDPE con un alto MFI, como el empleado en este trabajo (4.56 g/10 min) en comparación con aquellos empleados en los trabajos previamente descritos, dio lugar a una capa superficial más rica en HDPE debido a un mejor flujo de este material durante el proceso de extrusión del material C.

Como resultado de una superficie más rica en HDPE, el material compuesto C resistió más eficientemente los efectos del intemperismo. Los resultados de FTIR concuerdan con los resultados obtenidos mediante DSC (sección 3.4) que de igual forma habían demostrado que la matriz termoplástica del material C resultó ser la menos afectada debido al intemperismo acelerado.

3.6 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

En las secciones 3.6.1 a 3.6.3 se presentan los resultados de los ensayos de tensión, flexión e impacto Izod realizados en probetas expuestas a intemperismo acelerado y al ataque de termitas. En todos los casos, las muestras denominadas “control” corresponden a aquellas que no fueron expuestas a ninguno de los procesos de degradación antes mencionados. De manera general, se observó que las propiedades mecánicas de los materiales compuestos estudiados presentaron únicamente pérdidas ligeras que resultaron ser estadísticamente significativas principalmente en el caso de las ocasionadas por el intemperismo acelerado.

La significancia estadística de los cambios observados en las propiedades mecánicas de los materiales estudiados se determinó mediante una prueba de ANOVA para mediciones repetidas. Para conocer el efecto del intemperismo acelerado, se compararon las propiedades de las probetas de los grupos denominados 1000IA y 2000IA contra aquellas de los grupos “Control”. En tanto que para conocer los efectos causados por el ataque biótico, se compararon los resultados de los grupos 1000IA+15AT y 1000IA+30AT contra el grupo 1000IA, y los de los grupos 2000IA+15AT y 2000IA+30AT contra 2000IA respectivamente.

3.6.1 ENSAYOS DE TENSIÓN

Las figuras 3.17 y 3.18 presentan la resistencia mecánica a tensión de los materiales A y B sujetos a los diferentes procesos de degradación que fueron estudiados.

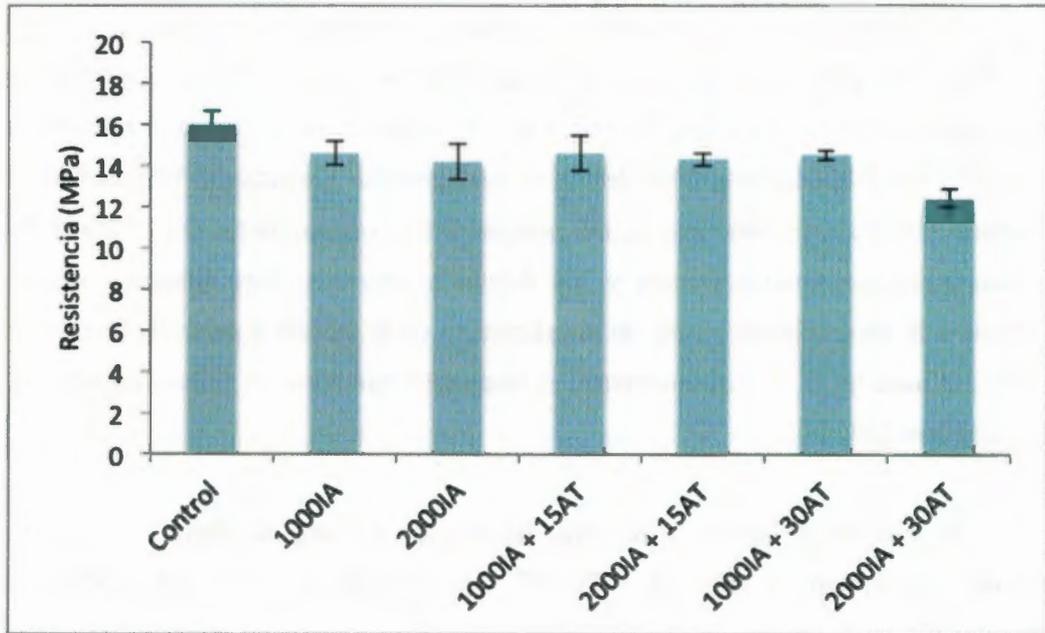


Figura 3.17 Resistencia a la tensión del material A expuesto a diferentes procesos de degradación.

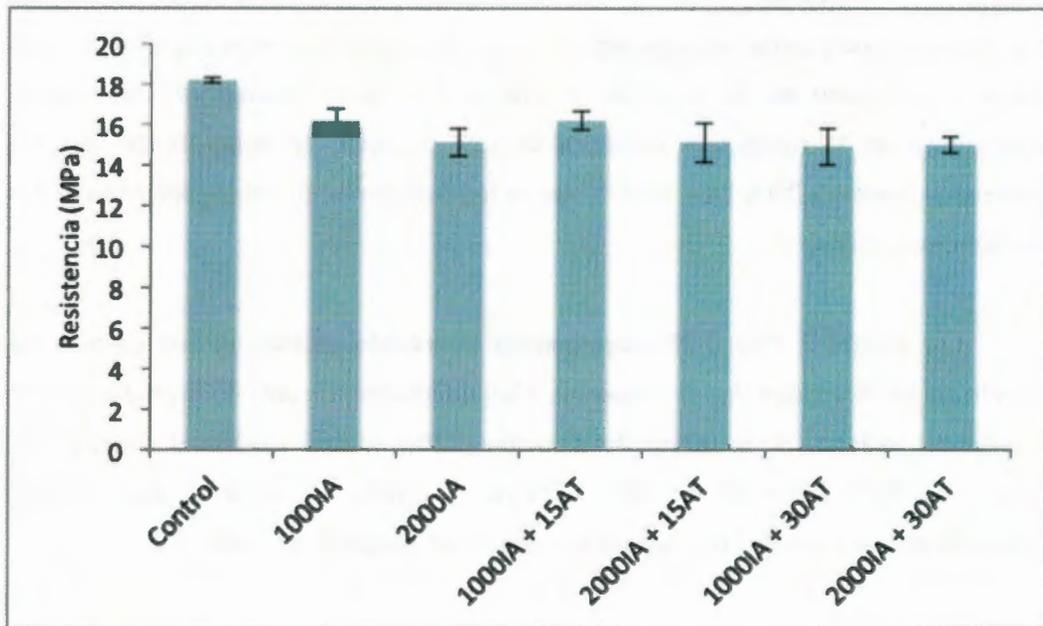


Figura 3.18 Resistencia a la tensión del material B expuesto a diferentes procesos de degradación.

En ambos casos, la resistencia a la tensión de los materiales disminuyó al ser sometidos a los procesos de degradación, siendo 2000 IA + 30 AT el caso más extremo. En estas condiciones, el material A mostró una disminución del 22.5% de su resistencia a tensión (aproximadamente 50% debido al intemperismo acelerado y 50% debido al ataque de termitas), en tanto que para el material B la disminución fue del 17.5% (97% debido a intemperismo acelerado y 3% debido a termitas). Esta diferencia podría deberse a la presencia del agente de acoplamiento en la mezcla a partir de la cual se obtuvo el material B, el cual incrementó la compatibilidad entre las fibras de madera y el polietileno [49, 50].

El material B registró la máxima degradación a causa del ataque de termitas cuando fue expuesto a 1000 IA + 30 AT. En este caso el 63.4% del total de la disminución de la resistencia se debió al proceso de intemperismo acelerado en tanto que el ataque originado por termitas ocasionó un 36.6% de disminución adicional de dicha resistencia a tensión. Como se sabe el proceso de degradación biótica no es un proceso 100% controlado, ya que las termitas atacan el material en diferentes zonas y no solo en la zona de prueba que considera el ensayo mecánico. Es así que en este caso, un ataque concentrado en la zona de prueba podría haber ocasionado una mayor disminución de la resistencia mecánica de este material, en comparación con las probetas expuestas a 2000 IA + 30 AT, que en teoría deberían de haber producido daños más severos al material.

Las figuras 3.19 y 3.20 corresponden al módulo elástico de los ensayos de tensión de los materiales A y B expuestos a los diferentes procesos de degradación. En el caso del material A, la mayor disminución (22%) ocurrió cuando el material fue expuesto a 2000 IA + 30 AT. El 83.3% de la pérdida se debió al intemperismo acelerado en tanto que un 16% ocurrió por efecto del ataque de termitas.

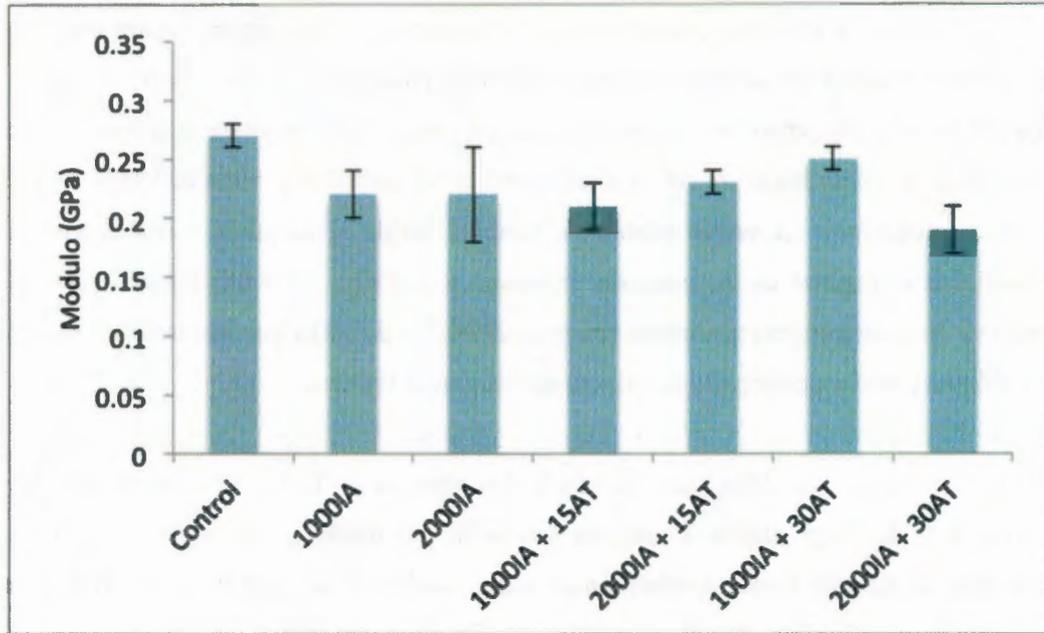


Figura 3.19 Módulo elástico del material A expuesto a diferentes procesos de degradación.
Ensayos de tensión.

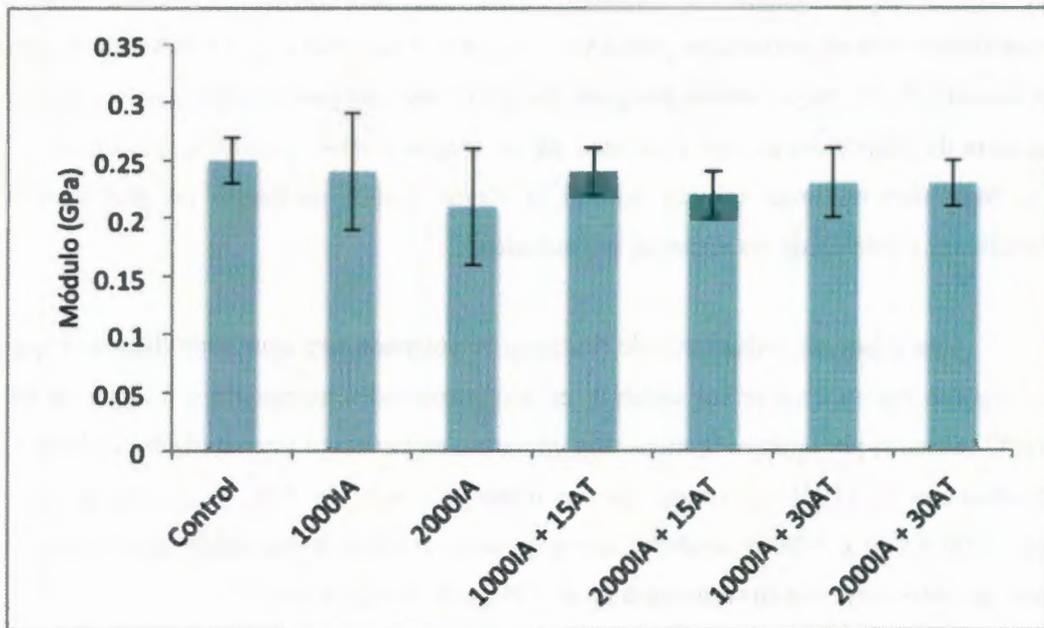


Figura 3.20 Módulo elástico del material B expuesto a diferentes procesos de degradación.
Ensayos de tensión.

El módulo más bajo presentado por el material B, tuvo lugar cuando este fue expuesto a 2000 IA sin ataque de termitas (19% de reducción); como se sabe, el ataque biótico no es homogéneo, por lo que los insectos pudieron haber atacado el material en diferentes zonas de las probetas. Así, su efecto pudo no haberse visto reflejado en los ensayos mecánicos. La mayor pérdida de módulo debido al ataque de termitas para el material B se registró en las muestras expuestas a 1000 IA + 30 AT. En este caso, el proceso de intemperismo acelerado ocasionó el 66.7% de dicha pérdida en tanto que el 33.3% restante fue ocasionado por efecto del ataque de termitas.

El análisis estadístico de los resultados obtenidos (Tabla 3.1), revela que las pérdidas en las propiedades mecánicas a tensión por efecto de la exposición de las muestras de estudio al intemperismo acelerado, resultaron ser significativas en lo que respecta al módulo y resistencia del material A. En tanto que dichos decrementos para el material B fueron significativos únicamente en el caso de la resistencia. Por otra parte, la evaluación de las propiedades mecánicas a tensión de los materiales A y B después de su exposición al ataque de termitas revela que únicamente dos casos fueron estadísticamente significativos: 2000IA+30AT para el material A y 1000IA+30AT para el material B. Un mayor ataque por parte de dichos insectos podría haber tenido lugar en la zona de prueba del ensayo mecánico dando origen a estos resultados. Sin embargo, los resultados muestran que en general el ataque biótico no afectó las propiedades mecánicas a tensión de los materiales estudiados.

Una búsqueda exhaustiva de literatura relacionada con este tema demostró que no existen reportes sobre los cambios en las propiedades mecánicas a tensión de un WPC causados por agentes bióticos. Sin embargo, en cuanto al intemperismo acelerado, Matuana *et al.* [104] reportaron que un material a base de PVC y madera de pino sometido a 400 y 2600 h mostraba una tendencia similar a lo reportado en el presente trabajo; disminuyendo su resistencia en un 12% y el módulo en 14%.

Tabla 3.1 Análisis estadístico de los resultados obtenidos a partir de los ensayos de tensión de los materiales A y B.

Proceso de degradación	Resistencia (MPa)		Módulo (GPa)	
	Material A	Material B	Material A	Material B
Control	16.0 (0.67)	18.2 (0.14)	0.27 (0.01)	0.25 (0.02)
1000IA	14.6 (0.57) ^c	16.1 (0.62) ^c	0.22 (0.02) ^c	0.24 (0.05)
2000IA	14.2 (0.89) ^c	15.1 (0.68) ^c	0.22 (0.04) ^c	0.21 (0.05)
1000IA+15AT	14.6 (0.85)	16.2 (0.50)	0.21 (0.02)	0.24 (0.02)
2000IA+15AT	14.3 (0.32)	15.1 (0.98)	0.23 (0.01)	0.22 (0.02)
1000IA+30AT	14.5 (0.23)	14.9 (0.92) ^a	0.25 (0.01)	0.23 (0.03)
2000IA+30AT	12.4 (0.44) ^b	15.0 (0.43)	0.19 (0.02)	0.23 (0.02)

Los valores presentados corresponden a la media \pm la desviación estándar (entre paréntesis) de 5 especímenes por grupo.

Los superíndices indican la significancia estadística respecto al grupo control correspondiente:

^aP<0.05, ^bP<0.01, ^cP<0.001.

3.6.2 ENSAYOS DE FLEXIÓN

Las figuras 3.21, 3.22 y 3.23 muestran la variación de la resistencia a flexión de los materiales A, B y C respectivamente; en el caso del material A se registró una disminución máxima de un 24.1%, para el material B de un 24.8% y para el material C de un 12.2% al ser expuestos a 2000 IA + 30 AT.

Bajo estas condiciones, dichos decrementos ocurrieron debido al ataque de termitas en un 54.5% para el material A, 40.2% para el material B y 50% para el material C respecto al control. En los tres casos, el efecto de las termitas fue muy similar al efecto del intemperismo acelerado, observándose pérdidas de 45.5%, 59.8% y 50% respectivamente para los materiales estudiados.

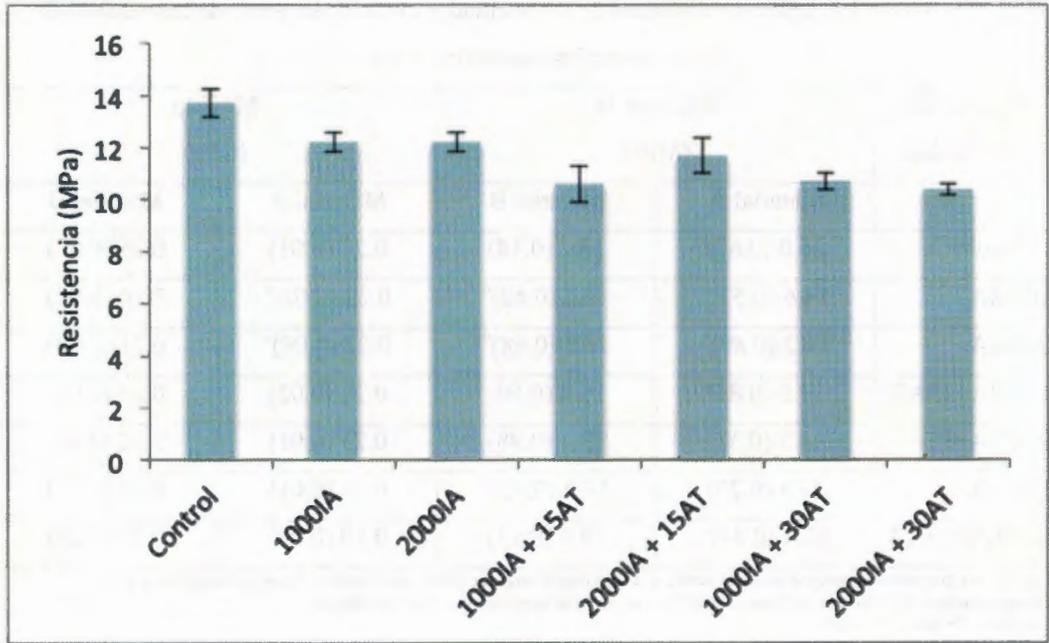


Figura 3.21 Resistencia a la flexión del material A expuesto a diferentes procesos de degradación.

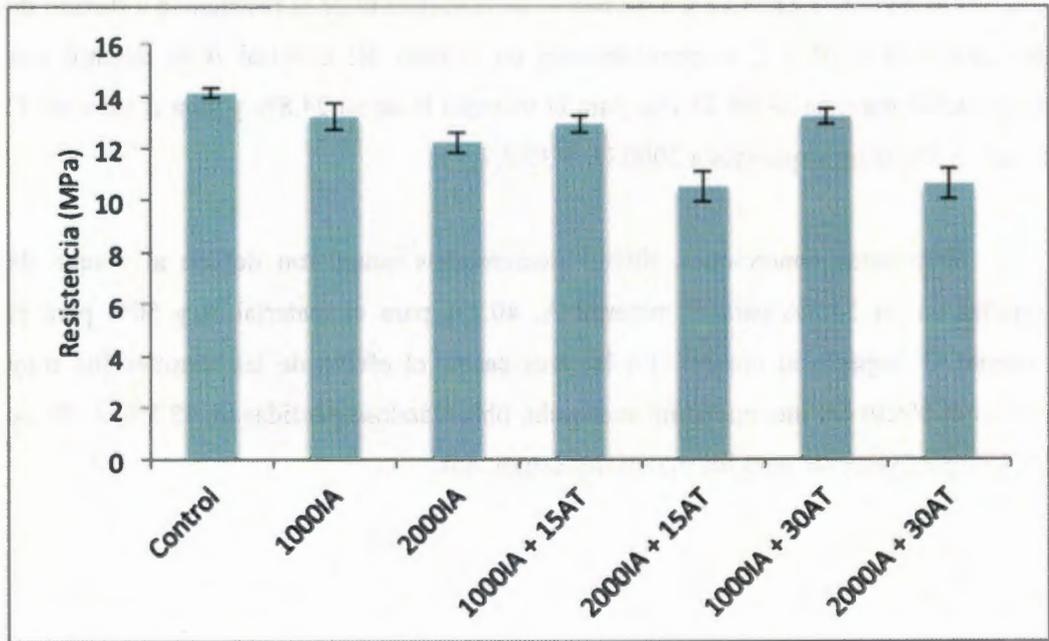


Figura 3.22 Resistencia a la flexión del material B expuesto a diferentes procesos de degradación.

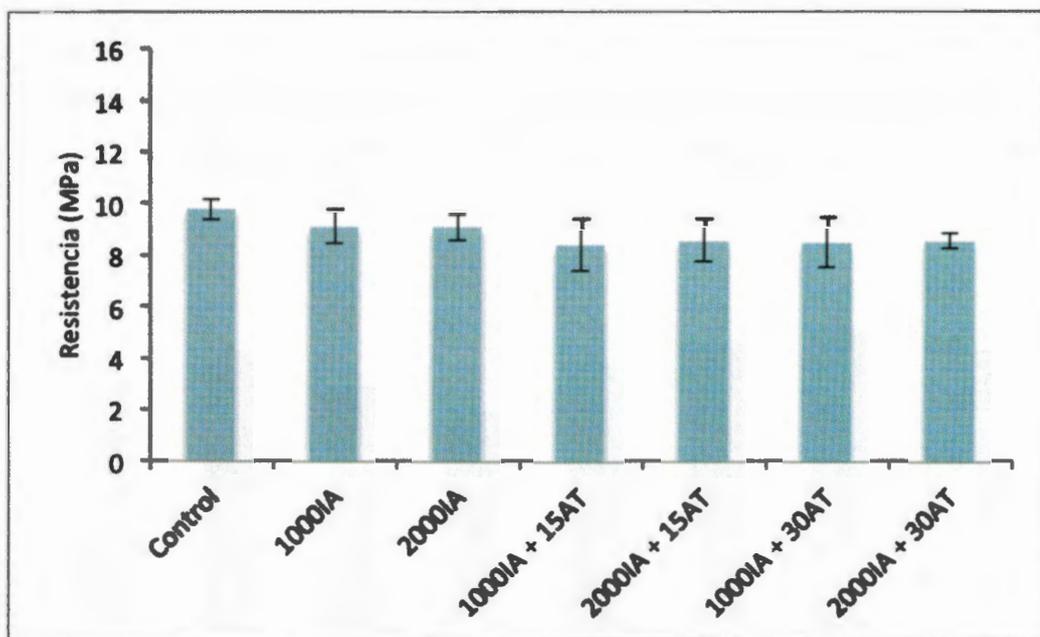


Figura 3.23 Resistencia a la flexión del material C expuesto a diferentes procesos de degradación.

El análisis estadístico de los datos obtenidos (Tabla 3.2) revela que la disminución de la resistencia a la flexión debido al intemperismo acelerado fue significativa en los materiales A y B, en tanto que para el material C dicha pérdida no fue significativa, lo que confirma la tendencia de que efectivamente el material C resultó ser el más resistente a los efectos del envejecimiento acelerado tal y como se había observado previamente en los resultados de DSC y FTIR. En lo que respecta a la disminución de la resistencia causada por el ataque de termitas, el análisis estadístico reveló que el efecto de este proceso de degradación fue no significativo en el caso del material C, en tanto que para el material B fue significativo únicamente en el caso de muestras previamente expuestas a 2000 h de intemperismo acelerado. Finalmente en el caso del material A, el efecto resultó significativo aun después de únicamente 1000 h de intemperismo. Nuevamente se observa que el material C fue el más resistente al proceso de degradación; en tanto que al comparar los materiales obtenidos mediante moldeo por compresión, se observó que el material B resultó un poco más resistente que el material A. En este caso la presencia de un agente de acoplamiento en la formulación del material B podría haber retardado el efecto del proceso de degradación.

Las figuras 3.24, 3.25 y 3.26 proporcionan información sobre la evolución del módulo elástico a flexión de los materiales A, B y C respectivamente en función de los diferentes procesos de degradación a los que fueron sometidos dichos materiales.

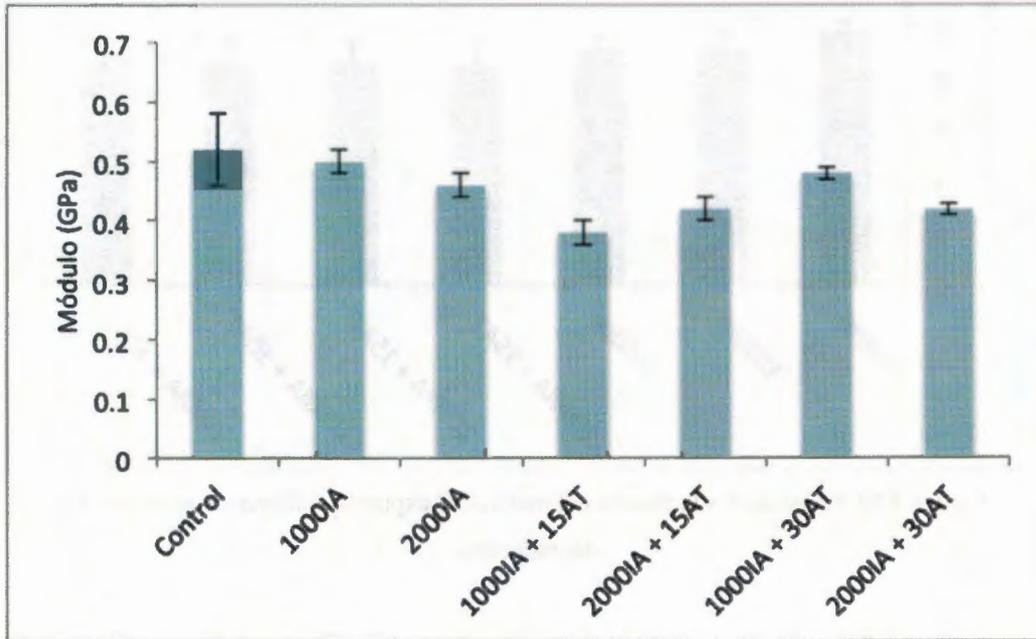


Figura 3.24 Módulo del material A expuesto a diferentes procesos de degradación. Ensayos de flexión.

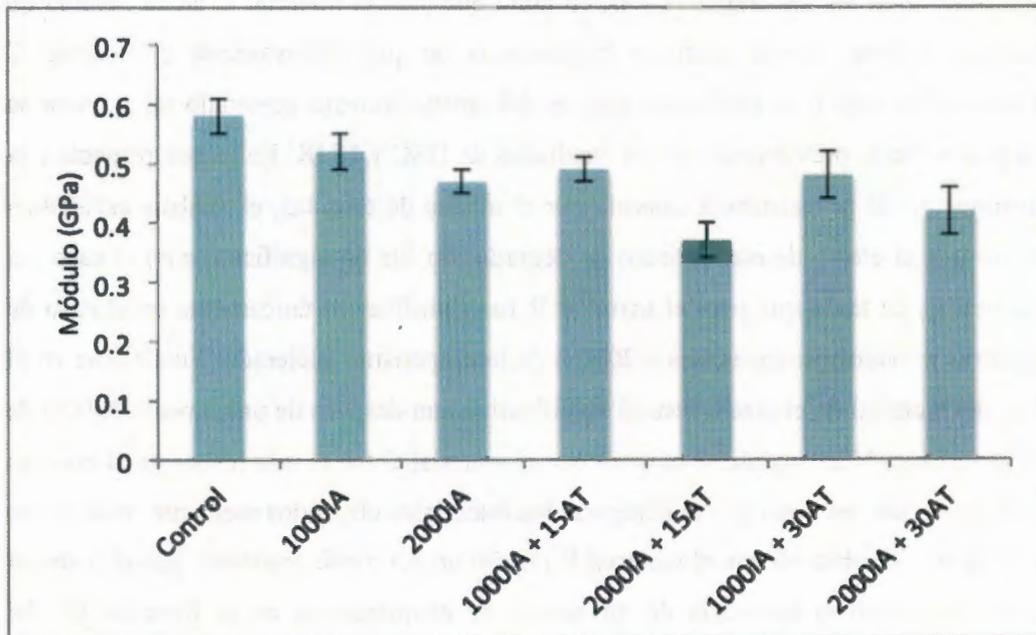


Figura 3.25 Módulo del material B expuesto a diferentes procesos de degradación. Ensayos de flexión.

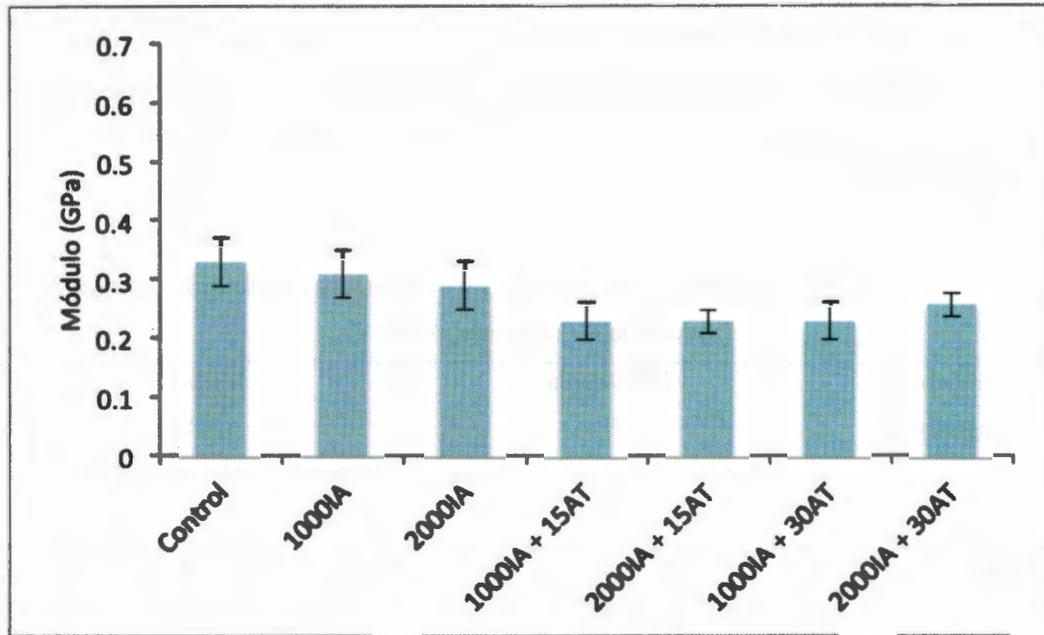


Figura 3.26 Módulo del material C expuesto a diferentes procesos de degradación. Ensayos de flexión.

Para el material A, la mayor disminución registrada fue del 26.9% en comparación con el 36.2% para el material B y 30.3% para el material C. En estos casos, el efecto máximo de la degradación causada por termitas sobre el módulo corresponde a 86.4% para el material A, 47.6% para el material B y 80% para el caso del material C.

El análisis estadístico de los datos obtenidos (Tabla 3.2) indica que la disminución del módulo a flexión por causa del intemperismo acelerado resultó no significativa en el caso del material C; en tanto que para los materiales A y B si lo fue. Por otra parte, el ataque de termitas derivó en una disminución del módulo estadísticamente significativa en todos los casos. En conclusión, se observó que nuevamente de manera general el material C resultó ser el menos afectado.

Estos resultados indican que el efecto de las termitas sobre las propiedades mecánicas a flexión de un material compuesto a base de HDPE y madera de pino resultó ser mucho más perjudicial que el ataque de otros agentes bióticos reportados en la literatura. Por ejemplo, Schirp *et al.* [13] estudiaron el efecto de hongos de pudrición

sobre este mismo tipo de materiales compuestos y concluyeron que dichos hongos no afectaron significativamente las propiedades a flexión del material compuesto a diferencia de lo ocurrido con el ataque de las termitas estudiado en el presente trabajo de investigación.

Tabla 3.2 Análisis estadístico de los resultados obtenidos a partir de los ensayos de flexión de los materiales A, B y C.

Proceso de degradación	Resistencia (MPa)			Módulo (GPa)		
	Material A	Material B	Material C	Material A	Material B	Material C
Control	13.7 (0.53)	14.1 (0.20)	9.8 (0.40)	0.52 (0.06)	0.58 (0.03)	0.33 (0.04)
1000IA	12.2 (0.37) ^c	13.2 (0.50) ^b	9.1 (0.63)	0.50 (0.02)	0.52 (0.03) ^b	0.31 (0.04)
2000IA	12.2 (0.38) ^c	12.2 (0.40) ^c	9.1 (0.50)	0.46 (0.02) ^a	0.47 (0.02) ^c	0.29 (0.04)
1000IA+15AT	10.6 (0.69) ^c	12.9 (0.34)	8.4 (0.98)	0.38 (0.02) ^c	0.49 (0.02)	0.23 (0.03) ^b
2000IA+15AT	11.7 (0.68)	10.5 (0.58) ^c	8.6 (0.80)	0.42 (0.02) ^a	0.37 (0.03) ^c	0.23 (0.02) ^b
1000IA+30AT	10.7 (0.33) ^c	13.2 (0.30)	8.5 (0.93)	0.48 (0.01) ^a	0.48 (0.04)	0.23 (0.03) ^b
2000IA+30AT	10.4 (0.22) ^c	10.6 (0.59) ^b	8.6 (0.30)	0.42 (0.01) ^a	0.42 (0.04) ^a	0.26 (0.02) ^a

Los valores presentados corresponden a la media \pm la desviación estándar (entre paréntesis) de 5 especímenes por grupo.

Los superíndices indican la significancia estadística respecto al grupo control correspondiente;

^aP<0.05, ^bP<0.01, ^cP<0.001.

3.6.3 ENSAYOS DE IMPACTO IZOD

El efecto del intemperismo acelerado y el ataque de termitas sobre la resistencia al impacto Izod de los materiales A y B se observa en las figuras 3.27 y 3.28 respectivamente.

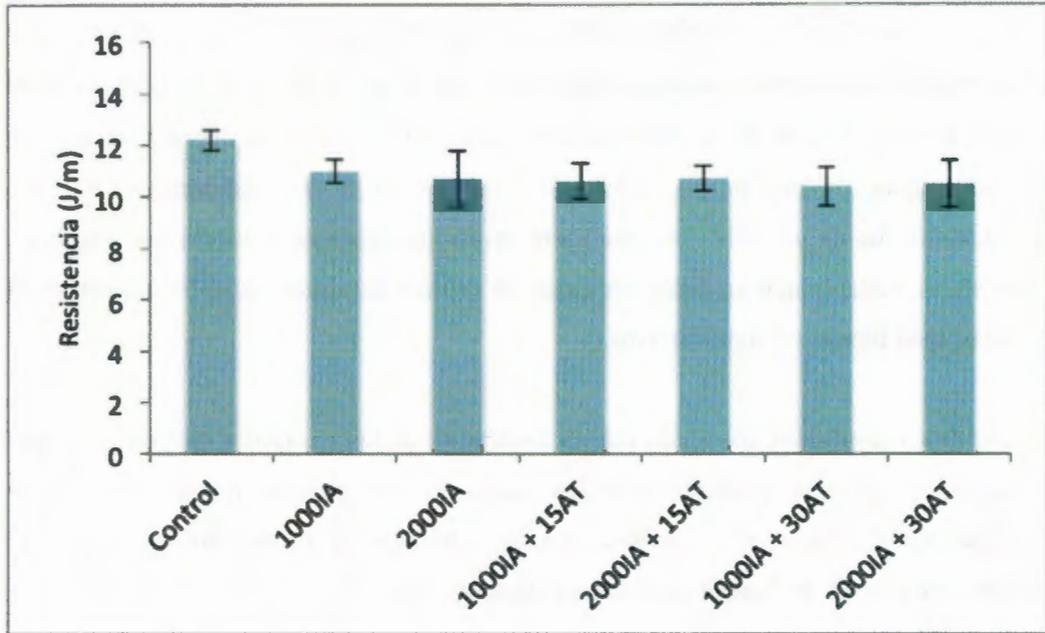


Figura 3.27 Resistencia al impacto Izod del material A expuesto a diferentes procesos de degradación.

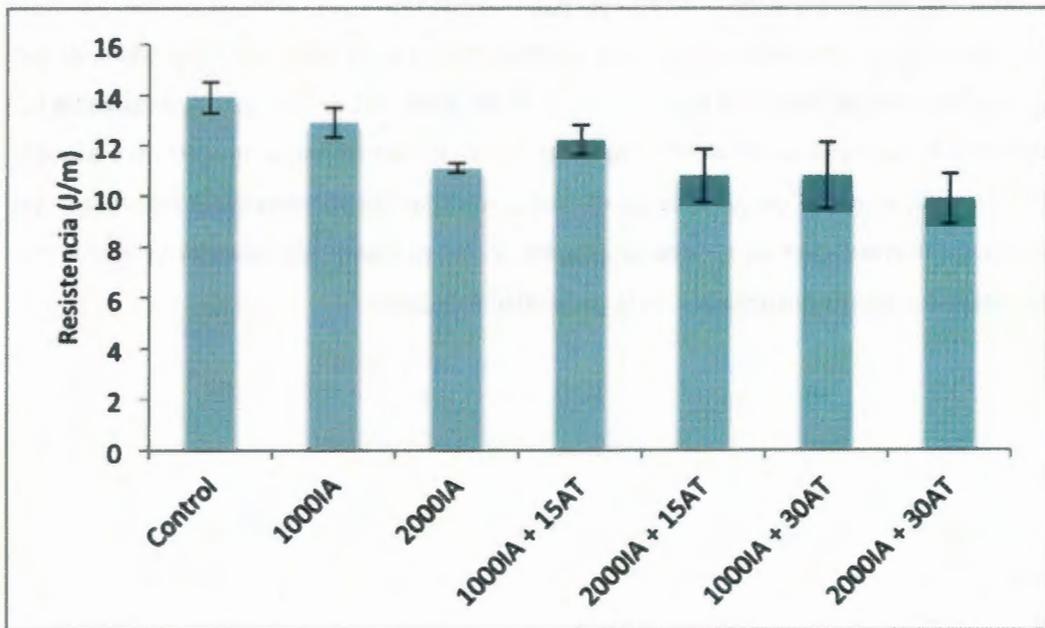


Figura 3.28 Resistencia al impacto Izod del material B expuesto a diferentes procesos de degradación.

Acorde al análisis estadístico de los datos obtenidos (Tabla 3.3), se observó que el intemperismo acelerado dio origen a pérdidas significativas ($P < 0.05$) después de 1000 y 2000 h de exposición de las muestras de estudio. En el caso del material A se registró un decremento máximo de un 12.3%, en tanto que en el caso del material B dicha disminución fue de un 20%. Por otra parte, en lo que respecta al efecto del ataque de termitas, se observa que en todos los casos de estudio las pérdidas en la resistencia al impacto Izod fueron no significativas.

Estos resultados coinciden con lo observado en los ensayos a tensión en donde se identificó que en la mayoría de los casos el intemperismo acelerado ocasionó pérdidas significativas en las propiedades, en tanto que el ataque biótico resultó ser menos agresivo dando lugar a pérdidas no significativas.

La presencia del agente de acoplamiento en la formulación del material B resulta evidente partiendo del hecho de que la resistencia al impacto de dicho material es superior en un 12% a la del material A. Además, en todos los casos de estudio salvo en el cual las muestras fueron expuestas a 2000IA+30AT, la resistencia del material con agente de acoplamiento fue superior hasta en un 15%. En dicho caso la resistencia del material A fue superior en un 6% a la del material B. Sin embargo, en este caso hay que hacer evidente que el ataque biótico, el cual es un proceso no controlado podría haberse enfocado mayormente en el área de prueba de las probetas del material B, dando por resultado un mayor decremento en la propiedad estudiada.

Tabla 3.3 Análisis estadístico de los resultados obtenidos a partir de los ensayos de impacto Izod de los materiales A y B.

Proceso de degradación	Resistencia (J/m)	
	Material A	Material B
Control	12.2 (0.39)	13.9 (0.63)
1000IA	11.0 (0.47) ^a	12.9 (0.58) ^a
2000IA	10.7 (1.08) ^a	11.1 (0.18) ^b
1000IA+15AT	10.6 (0.69)	12.2 (0.60)
2000IA+15AT	10.7 (0.49)	10.8 (1.05)
1000IA+30AT	10.4 (0.76)	10.8 (1.29)
2000IA+30AT	10.5 (0.93)	9.9 (0.98)

Los valores presentados corresponden a la media \pm la desviación estándar (entre paréntesis) de 5 especímenes por grupo.

Los superíndices indican la significancia estadística respecto al grupo control correspondiente;

^aP<0.05, ^bP<0.01, ^cP<0.001.

CONCLUSIONES

Los resultados reportados en el presente trabajo de investigación, demuestran que el desempeño de los materiales compuestos probados frente a los procesos de degradación a los tiempos de exposición establecidos, depende del método de procesamiento usado para su obtención y de la composición de la mezcla a partir de la cual se procesaron.

Los resultados de las pruebas de densidad (sección 3.1) mostraron que los materiales A y B obtenidos mediante moldeo por compresión son ligeramente menos densos que el material C obtenido mediante extrusión. En lo que respecta a los cambios de color (sección 3.2), se observó que el empleo de agentes de acoplamiento aumenta la intensidad de dichos cambios debido a una mayor concentración de grupos cromóforos presentes en el material. Así mismo se identificó que el intemperismo acelerado dio lugar a tonos más claros en las superficies de los materiales de estudio, en tanto que el proceso de degradación biótica tendió a oscurecer dichos materiales. En resumen, ambos procesos de degradación demostraron afectar la calidad estética de este tipo de materiales compuestos al modificar el color inicial de las muestras analizadas.

La caracterización morfológica (sección 3.3), demostró que el intemperismo acelerado provocó la aparición de grietas en la superficie de los materiales compuestos, exponiendo las fibras lignocelulolíticas al medio ambiente. Además, se identificó que el número de grietas aumentó en función del tiempo de exposición. La aparición de dichas grietas hizo posible el ataque biótico al constituir rutas de acceso disponibles para las mandíbulas de las termitas.

Los resultados de la caracterización química (secciones 3.4 y 3.5) demostraron que los materiales A y B resultaron ser menos resistentes al intemperismo acelerado en comparación al material C; este material presentó un menor número de reacciones de rompimiento de cadena, una menor pérdida en el contenido de madera y un menor aumento en la cristalinidad, dando por resultado que la matriz termoplástica de dicho material resultara ser la menos degradada.

El análisis estadístico de los resultados de los ensayos mecánicos (sección 3.6) demostró que tanto el intemperismo acelerado como el ataque de termitas produjeron pérdidas significativas en dichas propiedades. Sin embargo, el número de experimentos en los que el intemperismo acelerado ocasionó descensos estadísticamente significativos fue mayor en comparación a los debidos al ataque biótico.

En resumen, el material obtenido por extrusión (material C) resultó ser el más resistente al ataque causado por los procesos de degradación estudiados. Lo anterior fue demostrado mediante los resultados de las técnicas empleadas en el presente trabajo de investigación y se debió a las propiedades particulares del material conferidas por el método de procesamiento mediante el cual fue obtenido.

PERSPECTIVAS

En trabajos futuros relacionados al presente tema de tesis resultaría de gran interés investigar al respecto de:

- Los efectos causados por los procesos de degradación aquí estudiados en materiales con una distinta proporción y tamaños de partículas de madera y HDPEr. Lo anterior daría como resultado materiales con diferentes composiciones superficiales y originaría que la protección de la fase dispersa por parte de la matriz polimérica variara en comparación con los materiales analizados.
- Emplear otras especies de termitas, sobretodo subterráneas, ya que la norma ASTM D 3345 contempla el uso de este tipo de especies. Lo anterior permitiría un mayor control de esta variable al momento de montar los experimentos, ya que se podrían determinar más fácilmente el número de insectos por contenedor. Así mismo, el seguimiento del índice de mortalidad se podría realizar con mayor exactitud.
- Realizar a la par estudios de intemperismo acelerado y natural con el fin de correlacionar los resultados obtenidos de ambas pruebas. Los resultados de ambos estudios podrían ser de utilidad para estimar la durabilidad de este tipo de materiales compuestos en una aplicación real.
- Estudiar de manera independiente el papel de cada uno de los extractivos de la madera en lo referente a los cambio de color que su ausencia puede causar. En base a los que se ha revisado en la literatura, no existen estudios al respecto de este tema, ya que por lo general se realizan pruebas en las que se eliminan todos los extractivos por completo, pero no uno por uno de manera independiente.
- Estudiar el efecto de las enzimas producidas por las termitas en el proceso de degradación causado a un material compuesto.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Pritchard G. Second-generation wood composites: the US shows Europe the way. *Reinf Plastics*. 2005;49:34-5.
- [2] Morrell JJ, Stark NM, Pendleton DE, McDonald AG. Durability of Wood-Plastic Composites. 10th International Conference on Wood & Biofiber Plastic Composites. Madison: Forest Products Society; 2010. p. 71-5.
- [3] Defoirdt N, Gardin S, Van Acker J. Moisture behaviour and biological durability of Wood-Polymer Composites. 4th Wood Fibre Polymer Composites International Symposium. Burdeos: FCBA Institut Technologique; 2009.
- [4] Gardner DJ. Wood Plastic Composites Technology Trends. 51st International Convention of Society of Wood Science and Technology. Concepción2008.
- [5] Ecologia IN. La Situación de los Residuos Sólidos en México. 2007.
- [6] Semarnat. Compendio de Estadísticas Ambientales 2009. 2010.
- [7] Panthapulakkal S. Properties of recycled high-density polyethylene from milk bottles. *J of Polym Sci*. 1991;43:2147-50.
- [8] Cruz-Estrada RH, Fuentes-Carrillo P, Martínez-Domínguez O, Canché-Escamilla G, García-Gómez C. Obtención de Materiales Compuestos a base de Desechos Vegetales y Polietileno de alta Densidad. *Rev Mex Ing Quím*. 2006;5:29-34.
- [9] Cruz-Estrada RH, Martínez-Tapia GE, Canché-Escamilla G, González-Chi PI, Martín-Barrera C, Duarte-Aranda S, et al. A preliminary study on the preparation of wood-plastic composites from urban wastes generated in Merida, Mexico with potential applications as building materials. *Waste Manag Res*. 2010;28:833-47.
- [10] Selden R, Nyström B, Langström R. UV Aging of Poly(propylene)/Wood-Fiber Composites. *Polym Comp*. 2004;25:543-53.
- [11] Pendleton DE. Durability of an extruded HDPE/wood composite. *For Prod J*. 2002;52:21-7.
- [12] Simonsen J, Freitag CM, Silva A, Morrell JJ. Wood/plastic ratio: Effect on performance of borate against a brown rot fungus. *Holz Roh*. 2004;58:205-8.
- [13] Schirp A. Influence of Fungal Decay and Moisture Absorption on Mechanical Properties of Extruded Wood-Plastic Composites. *Wood Fiber Sci*. 2005;37:643-52.
- [14] Clemons CM, Ibach RE. Effects of processing method and moisture history on laboratory fungal resistance of wood-HDPE composites. *For Prod J*. 2004;54:50-7.
- [15] Schirp A. Biological Degradation of Wood-Plastic Composites (WPC) and Strategies for Improving the Resistance of WPC against Biological Decay. In: Schultz TP, editor. *Development of commercial wood preservatives: efficacy, environmental and health issues*. Washington, D.C.: American Chemical Society; 2008.
- [16] Stark NM, Gardner DJ. Outdoor durability of wood-polymer composites. In: Niska KO, Sain M, editors. *Wood-polymer composites*. Cambridge, England: CRC Press; Woodhead Publishing; 2008. p. 142-65.
- [17] Englund K, Wolcott MP. Processing performance of extruded wood-polymer composites. In: Niska KO, Sain M, editors. *Wood-polymer composites*. Cambridge, England: CRC Press ; Woodhead Publishing,; 2008. p. 190-207.
- [18] Stephan I, Plarre R. Biodeterioration-tests on wood/plastic composites. *Chem Today*. 2008;26:20-2.

- [19] Nielsen LE. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*. New York: Marcel Dekker Inc; 1994.
- [20] Hull D. *An Introduction to composite materials*. Cambridge: Editorial Reverté, S.A.; 1987.
- [21] Schirp A, Wolcott MP. Fungal Degradation of Wood-Plastic Composites and Evaluation Using Dynamic Mechanical Analysis. *J Appl Polym Sci*. 2006;99:3138-46.
- [22] Stark NM, Matuana LM, Clemons CM. Effect of Processing Method on Accelerated Weathering of Woodflour-HDPE Composites. 7th International conference on Woodfiber-Plastic Composites. Madison, WI: Forest Products Society; 2003.
- [23] Stark NM. Influence of Moisture Absorption on Mechanical Properties of WoodFlour-Polypropylene Composites. *J Thermoplast Compost*. 2001;14:421-32.
- [24] Cardarelli F. *Materials Handbook. A Concise Desktop Reference*. Second ed. New York: Springer-Verlag; 2008.
- [25] Kirk-Othmer. Wood. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Fourth ed: John Wiley & Sons Inc; 1998. p. 628-64.
- [26] Schut JH. For compounding sheet and profile: wood is good. *Plastic Technol*. 1999;45:46-52.
- [27] Selke SE. Wood fibre/polyolefin composites. *Comp Part A: Appl Sci and Manuf*. 2004;35:321-6.
- [28] Stark NM. Effects on wood fiber characteristics on mechanical properties of wood/polypropylene composites. *Wood and Fiber Sci*. 2003;35:167-74.
- [29] Chen HC. Effects of Wood Particle Size and Mixing Ratios of HDPE on the Properties of the Composites. *Holz Roh Werkst*. 2006;64:172-7.
- [30] Li L, Fröhlich J, Köning H. Cellulose digestion in the Termite Gut. In: A.V.H.Konig, editor. *Intestinal Microorganisms of Soil Invertebrates*. Berlin: Springer-Verlag; 2006.
- [31] Huda MS. Green composites from recycled cellulose and poly(lactic acid): Physico-mechanical and prophological properties evaluation. *J Mater Sci*. 2005;40:4221-9.
- [32] Sercer M. Processing of wood-thermoplastic composites. *Int J Mater Form*. 2009;2:721-4.
- [33] Bayer EA, Shoham Y, Lamed R. Cellulose-Decomposing Bacteria and Thier Enzyme System. In: M.Dworkin, editor. *The Prokaryotes Part I*. New York: Springer; 2006. p. 578-617.
- [34] Goswami L. Inducing large deformation in wood cell walls by enzymatic modification. *J Mater Sci*. 2008;43:1286-91.
- [35] Vigo FdB-Ud. Glúcidos Proteoglucanos. *Atlas de Histología Vegetal y Animal La célula*. España: Departamento de Biología Funcional y Ciencias de la Salud; 2008.
- [36] Ebringerova A. Hemicellulose. *Adv Polym Sci*. 2005:1-67.
- [37] Pandey KK. A Study of Chemical Structure of Soft and Hardwood and Wood Polymers by FTIR Spectroscopy. *J Appl Polym Sci*. 1999;71:1969-75.
- [38] Fabiyi JS, McDonald AG, McIlroy D. Wood Modification Effects on Weathering of HDPE-Based Wood Plastic Composites. *J Polym Environ*. 2009;17:34-48.
- [39] Callister WD. *Introducción a la Ciencia e ingeniería de los Materiales*. Primera ed. Barcelona: Reverté; 2000.
- [40] Bledzki AK. Wood-Filled Thermoplastic Composites. *Mech of Comp Mat*. 1998;34:563-8.

- [41] Siddique R. Recycled/Waste Plastic. In: Springer-Verlag, editor. Waste Materials and By-Products in Concrete. First ed. London 2008. p. 93-120.
- [42] Winandy JE, Stark NM, Clemons CM. Considerations in recycling of wood-plastic composites. 5th Global Wood and Natural Fibre Composites Symposium. Kassel, Germany 2004.
- [43] Agency USEP. Municipal Solid Waste in the United States. In: EPA, editor. 2008.
- [44] Kazemi S. Mechanical properties of composites from sawdust and recycled plastics. J of App Polym Sci. 2006;100:3641-5.
- [45] Jayaraman K. Mechanical performance of wood fibre-waste plastic composite materials. Resour, Conser and Recyc. 2004;41:307-19.
- [46] Cui Y, Lee S, Noruziaan B, cheung M, Tao J. Fabrication and interfacial modification of wood/recycled plastic composite materials. Compos Part A-Appl S. 2007;39:655-61.
- [47] Stark NM. Effect of Weathering Cycle and Manufacturing Method on Performance of Wood Flour and High-Density Polyethylene Composites. J Appl Polym Sci. 2006;100:3131-40.
- [48] Jayamol G. A review of interface modification and characterization of natural fibre reinforced plastics composites. Polym Eng And Sci. 2001;41:1471-85.
- [49] Adhikary KB. Durability of Wood Flour-Recycled Thermoplastics Composites under Accelerated freeze-Thaw Cycles. 13th European Conference on Composite Materials. Estocolmo 2008.
- [50] Jain D, Gupta K. Functionalised Polyolefins: Compatibilisers & Coupling Agents for Alloys, Blends & Composites. The Econ Times Polym. 2004;1:45-50.
- [51] Thi Thu Loan D. Investigation on jute fibres and their composites based on polypropylene and epoxy matrices. Dresden, Alemania: Universidad Técnica de Dresden; 2006.
- [52] Schnabel W. Polymer degradation : principles and practical applications. München New York: Hanser International ; Distributed in the U.S.A. by Macmillan; 1981.
- [53] Andrady AL. Biodegradability of Polymers. In: J.E.Mark, editor. Physical Properties of Polymers Handbook. Second ed. New York: Springer; 2007. p. 951-64.
- [54] Evans PD, Urban K, Chowdhury MJA. Surface checking of wood is increased by photodegradation caused by ultraviolet and visible light. Wood Sci Technol. 2008;42:251-63.
- [55] Turkulin H. Investigations into the photodegradation of wood using microtensile. Part 4. Tensile properties and fractography of weathered wood. Holz Roh-Werkst. 2002;60:69-105.
- [56] Sandberg D. Weathering of radial and tangential wood surfaces of pine and spruce. Holz als Roh. 1999;53:355-64.
- [57] Yata S. Occurrence of drying checks in softwood during outdoor exposure. In: Imamura Y (ed). High performance utilization of wood for outdoor uses. Kyoto: Wood Research Institute Kyoto University; 2001. p. 65-70.
- [58] Tokuda G, Watanabe H, Matsumoto T, Noda H. Cellulose Digestion in the Wood-Eating Higher Termite, *Nasutitermes takasagoensis* (Shiraki): Distribution of Cellulases and Properties of Endo-B-1,4-glucanase. Zool Sci. 1997;14:83-93.
- [59] Marney DCO, Russell LJ. Combined Fire Retardant and Wood Preservative Treatments for Outdoor Wood Applications - A Review of the Literature. Fire Technology. 2008;44:1-14.

- [60] Temiz A, Nami Kartal S, Alfredsen G, Eikenes M, Demirtas I. Fungal and termite resistance of wood treated with 4-methoxytrityl tetrafluoroborate. *Holz als Roh- und Werkstoff*. 2006;64:411-4.
- [61] Lundin TMS. Wood-plastic composites in the United States. Madison: University of Wisconsin; 2001.
- [62] Clemons CM. Laboratory Tests on Fungal Resistance. ANTEC Annual Technical Conference. San Francisco 2002.
- [63] ASTM. Annual Book of ASTM Standards. Standard 14.04. Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials; 2003.
- [64] Hansen LD. Carpenter ants of the United States and Canada. Ithaca: Cornell University; 2005.
- [65] Zhang ZM. Property changes of wood-fiber/HDPE composites colored by iron oxide pigments after accelerated UV weathering. *J Forest Res*. 2010;21:59-62.
- [66] Ribeiro MCS, Ferreira AJM, Marques AT. Effect of natural and artificial weathering on the long-term flexural performance of polymers mortars. *Mech Compos Mater*. 2009;45:515-26.
- [67] Zhao Q. Degradation Characterization of Ethylene-Propylene-Diene Monomer (EPDM) Rubber in Artificial Weathering Environment. *J Fail Anal and Preven*. 2010;10:240-4.
- [68] Metha G, Mohanty AK, Drzal LT, Kamdem DP, Misra M. Effect of Accelerated Weathering on Biocomposites Processed by SCM and Compression Molding. *J Polym Environ*. 2006;14:359-68.
- [69] Stark NM, Matuana LM. Ultraviolet Weathering of Photostabilized Wood-Flour-Filled High-Density Polyethylene Composites. *J Appl Polym Sci*. 2003;90:2609-17.
- [70] Schirp A, Ibach RE, Pendleton DE, Wolcott MP. Development of commercial wood preservatives: efficacy, environmental, and health issues. In: Schultz TP, editor. Washington, DC.: American Chemical Society; 2008. p. 480-507.
- [71] Wang W. Water sorption characteristics of two wood-plastic composites. *For Prod J*. 2004;54:209-12.
- [72] Ohkuma M. Termite symbiotic systems: efficient bio-recycling of lignocellulose. *Appl Microbiol Biotechnol*. 2003;61:1-9.
- [73] Breznak J. Role of Microorganisms in the Digestion of Lignocellulose by Termites. *Annu Rev Entomol*. 1994;39:453-87.
- [74] Constantino R. Catalog of the living termites of the new world (Insecta: Isoptera). *Arq Zool SPaulo*. 1998;35:135-230.
- [75] Science RBION. *Nasutitermes nigriceps*. In: Leponce M, editor. Belgium: Yves Laurent; 2003.
- [76] Katsumata KS, Jin Z, Hori K. Structural changes in lignin of tropical woods during digestion by termite, *Cryptotermes brevis*. *J Wood Sci*. 2007;53:419-26.
- [77] Brune A, Stingl U. Prokaryotic Symbionts of Termite Gut Flagellates: Phylogenetic and Metabolic Implications of a Tripartite Symbiosis. In: Overmann J, editor. *Molecular Basis of Symbiosis*. Berlin: Springer-Verlag; 2006. p. 39-60.
- [78] Seid M. The rapid mandible strike of a termite soldier. *Current Biology*. 2008;18:1049-50.
- [79] Thompson WT. *Theory of vibration with applications*. Segunda ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall; 1981.
- [80] Inta R, Lai JCS, Fu W, Evans TA. Termites live in a material world: exploration of their ability to differentiate between food sources. *J R Soc Interface*. 2007;4:735-44.

- [81] ASTM. Annual Book of ASTM Standards. Standard 8.01. Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials; 2003.
- [82] Chemtura. Polybond 3009 Technical information. Chemtura; 2008.
- [83] America SCo. Struktol TPW 113 Technical Data. Struktol Company of America; 2012.
- [84] D.E. R-C. Preparación de un Material Compuesto con Fibras de Bonote de Coco y Polietileno de Alta Densidad Reciclado y Evaluación de sus Propiedades Mecánicas y Resistencia al Ataque de *Phanerochaete chrysosporium*. Mérida, Yucatán: CICY; 2012.
- [85] C.V. UMSAd. Ultrasil Hoja Técnica de Especificaciones. Mexico, D.F.2012.
- [86] Materials. ASfT. Annual Book of ASTM Standards Standard 8.03. Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials; 2003.
- [87] Materials. ASfT. Annual Book of ASTM Standards Standard 8.02. Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials; 2003.
- [88] Gulmine JV, Janissek PR, Akcelrud L. Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. *Polym Degrad Stab.* 2003;79:385-97.
- [89] Stark NM, Matuana LM. Surface chemistry changes of weathered HDPE/wood-flour composites studied by XPS and FTIR spectroscopy. *Polym Degrad Stab.* 2004;86:1-9.
- [90] Klyosov AA. Improving wood-polymer composite products: a case study. In: Niska KO, Sain M, editors. *Wood-polymer composites*. Cambridge, England: CRC Press ; Woodhead Publishing,; 2008. p. 331-53.
- [91] Fabyi JS, McDonald AG. Physical Morphology and Quantitative Characterization of Chemical Changes of Weathered PVC/Pine Composites. *J Poly Environ.* 2010;18:57-64.
- [92] Darabi P, Naghi Karimi A, Ahmade Mirshokraie S, Thévenon MF. Lignin blocking effects on weathering process of wood plastic composites. IRG 41 Annual Meeting. Biarritz, France: International Research Group on Wood Protection; 2010. p. 7.
- [93] Chang TC, Chang HT, Wu CL, Chang ST. Influences of extractives on the photodegradation of wood. *Polym Degrad Stab.* 2010;95:516-21.
- [94] Nzokou P, Kamdem DP, Temiz A. Effect of accelerated weathering on discoloration and roughness of finished ash wood surfaces in comparison with red oak and hard maple. *Prog Org Coat.* 2011;71:350-4.
- [95] Stark NM, Matuana LM. Influence of photostabilizers on wood-flour-HDPE composites exposed to xenon-arc radiation with and without water spray. *Polym Degrad Stab.* 2006;91:3048-56.
- [96] Shupe T, Lebow S, Ring D. Causes and Control of Wood Decay, Degradation & Stain. Louisiana, USA: LSU AgCenter Research & Extension; 2008. p. 25.
- [97] Tavzes C, Silc F, Kladnik A, Fackler K, Messner K, Pohleven F, et al. Enzymatic degradation of mould stains on paper analysed by colorimetry and DRIFT-IR spectroscopy. *Int Biodeter Biodegr.* 2009;63:873-9.
- [98] Matuana LM, Kamdem DP. Accelerated Ultraviolet Weathering of PVC/Wood - Flour Composites. *Polym Eng Sci.* 2002;42:1657-66.
- [99] De la Orden MU, González Sánchez C, González Quesada M, Martínez Urreaga J. Effect of different coupling agents on the browning of cellulose-polypropylene composites during melt processing. *Polym Degrad Stab.* 2010;95:201-6.
- [100] Satov DV. Additives for wood-polymer composites. In: Oksman Niska KSM, editor. *Wood-polymer composites*. Boca Raton, FL. USA: CRC Press; 2008. p. 23-40.

- [101] Valadez-Gonzalez A, Cervantes-Uc JM, Veleza L. Mineral filler influence on the photo-oxidation of high density polyethylene: I. Accelerated UV chamber exposure test. *Polym Degrad Stab.* 1999;63:253-60.
- [102] Fabiyi JS, McDonald AG, Stark NM. Surface Characterization of Weathered Wood-Plastic Composites Produced from Modified Wood Flour. 9th International Conference on Wood & Biofiber Plastic Composites. Madison, WI: Forest Products Society; 2007.
- [103] Stark NM, Matuana LM. Characterization of weathered wood-plastic composite surfaces using FTIR spectroscopy, contact angle, and XPS. *Polym Degrad Stab.* 2007;92:1883-90.
- [104] Matuana LM, Kamdem DP. Accelerated Ultraviolet Weathering of PVC/Wood-Flour Composites. *Polym Eng Sci.* 2002;42:1657-66.