UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Desarrollo de un material compuesto hidrofóbico basado en fibras de plátano y piña tratadas por plasma frío, incluidas en matriz de polietilenglicol

Tatiana Franco Gómez

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Geociencias y Medio Ambiente
Medellín, Colombia
2019

Desarrollo de un material compuesto hidrofóbico basado en fibras de plátano y piña tratadas por plasma frío, incluidas en matriz de polietilenglicol

Tatiana Franco Gómez

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Maestría en Medio Ambiente y Desarrollo

Director:

Ph.D., Hugo Armando Estupiñan Durán

Codirectora:

Ph.D., Angelina Hormaza Anaguano

Línea de Investigación:
Biomateriales
Grupo de Investigación:
Grupo de tribología y superficies
Grupo Síntesis, Reactividad y Transformación de compuestos Orgánicos, SIRYTCOR

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Geociencias y Medio Ambiente
Medellín, Colombia
2019

A mis hijas Martina y Emilia

“En los momentos de crisis, solo la imaginación es más importante que el conocimiento”

Albert Einstein

Agradecimientos

En primer lugar, agradezco a Dios por brindarme la oportunidad de realizar esta maestría, regalándome el tiempo, la beca, el trabajo y lo más importante regalarme a mi familia.

A mis padres gracias por ayudarme con el cuidado de mis dos pequeñas hijas mientras dedicaba horas a esta investigación, a mi esposo gracias por brindarme siempre un apoyo incondicional durante este proceso, y por supuesto a mis hijas porque tiempo dedicado a este estudio podría haber sido tiempo dedicado a ellas.

Gracias al doctor Hugo Estupiñan por su asesoría y acompañamiento durante la investigación y realización de este trabajo. A la doctora Angelina Hormaza por su constante apoyo, por sus aportes y valiosas ideas contribuyendo a mi formación desde los inicios de mi carrera profesional. A mis compañeros del grupo de Biomateriales, ingenieros Sara, María Isabel, Camilo, James, Benjamín, y Ximena gracias por su apoyo constante y no dejarme desistir. Gracias también a mis compañeros del grupo SIRYTCOR, ingenieros Andrés y Mario por ayudarme incondicionalmente cuando lo necesité; infinitas gracias a mis compañeros de charla y almuerzos, Juan José, Natalia B., Natalia M., Efraín, Guillermo, Luis Miguel, Johnattan y Mery por sus consejos, apoyo y por hacer de la estancia en el Departamento de Materiales, más amena y divertida.

Al Grupo de Biofibras y Derivados Vegetales por donarme las fibras de plátano y piña sin las cuales no hubiera podido realizar este trabajo de investigación. A la Oficina de Gestión Ambiental de la Universidad Nacional, donde actualmente trabajo, por permitirme realizar teletrabajo desde el laboratorio.

Finalmente, y no menos importante, agradezco a la Facultad de Minas y a la Fundación Juan Pablo Gutiérrez Cásares por brindarme la beca que cubría el pago de la matrícula.

Resumen

Las fibras naturales provenientes de la hoja de piña y del pseudotallo de plátano suscitan interés en diferentes áreas de la investigación e industria por sus excelentes propiedades mecánicas y características de biodegradabilidad. Estos materiales se transforman en residuos sólidos difíciles de manejar en las áreas de cultivo, convirtiéndose en materia prima de bajo costo y de procesamiento ambientalmente sostenible para investigación y desarrollo de compuestos poliméricos. Por otra parte, el efecto que transfieren las fibras sobre las propiedades de los materiales compuestos como rigidez, biodegradabilidad e hidrofobicidad son de gran interés científico y tecnológico. Estas propiedades son requeridas para diferentes aplicaciones, como empaques de alimentos, membranas de intercambio, retención y liberación de sólidos orgánicos e inorgánicos, materiales en la industria automotriz y productos de la ingeniería biomédica, entre otros.

El objetivo de esta investigación fue obtener un material compuesto con características hidrofóbicas, empleando como refuerzo fibras de piña y plátano, tratadas con un método de plasma frio y embebidas en una matriz polimérica. Con esto se pretendió desarrollar hidrofobicidad en las fibras tratadas, y por ende, en el material compuesto resultante. En este orden de ideas, se realizaron inicialmente tratamientos de plasma por descarga luminiscente para ambos tipos de fibras, empleando dos atmósferas gaseosas diferentes, y alternando corriente y tiempo. Subsecuentemente, se llevó a cabo la caracterización fisicoquímica de los precursores y del producto final, empleando técnicas como microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica en el modo de fuerza, espectroscopia micro Raman, espectroscopia de infrarrojo y un análisis composicional a las fibras tratadas y sin tratar. Finalmente, los resultados evidenciaron un aumento significativo en la hidrofobicidad de las fibras, con ángulos de contacto superiores a 100 ° en la fibra tratada por plasma; así mismo, una disminución en la rugosidad, aumento en la rigidez y disminución del contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina, logrando transferir parte de estas propiedades, principalmente la hidrofobicidad, al material compuesto desarrollado, el cual pasa de un ángulos de contacto de 0 ° a ángulos de 25,9 ° y 37,26 ° en la matriz polímero- fibra de piña y matriz polímero-fibra de plátano, respectivamente.

Palabras clave: Plasma frío, fibras vegetales, fibra de plátano, fibra de piña, material compuesto hidrofóbico, técnicas de espectroscopia.

Development of a hydrophobic composite material based on banana and pineapple fibers treated by cold plasma, included in a polyethylene glycol matrix

Abstract

Natural fibers from pineapple leaf and plantain pseudostem raise interest in different areas of research and industry due to the excellent mechanical properties and biodegradability characteristics of natural fibers. Besides, the pineapple leaf and the plantain pseudostem are transformed into solid waste difficult to handle in the cultivation areas, becoming in low-cost raw material and of environmentally sustainable processing in the research and development for composite materials. The effect that fibers to transfer on the physical properties of composite materials such as stiffness, biodegradability and even the hydrophobicity are arouse scientific and technological interest; properties required for different applications, such as food packaging, exchange membranes, retention and release of organic and inorganic solids, materials of automotive industry, biomedical engineering products, and in general, all biotechnological use.

The aim of this work was to obtain composites polymer material with hydrophobic characteristics and using as reinforcement the pineapple and banana fibers treated with a cold plasma method. This was intended to develop the wettability properties of the treated fibers in the resulting composite. In this order of ideas, plasma treatments by luminescent discharge were carried out in both types of fibers using two different gaseous atmospheres whit variant current and time. In addition to the physicochemical characterization of treated and untreated fibers and the final product, where used multi-technics such as scanning electron microscopy, atomic force microscopy in force mode, Raman microspectroscopy, infrared spectroscopy, and compositional analysis. The previous to the objective to evaluate the morphology and topography of the fibers. A significant increase in the hydrophobicity of the fibers with contact angles greater than 100 ° then plasma treatment; also, a decrease in roughness, an increase

in stiffness and a decrease in cellulose and lignin content. The treatment on fibers manages to transfer part of these properties acquired, mainly the hydrophobicity to the developed composite material that passes from a contact angle close to 0 ° at angles of 25.9 ° and 37.26 ° for the pineapple and banana fibers respectively.

Keywords: Cold plasma, plant fibers, banana fiber, pineapple fiber, hydrophobic composite material, spectroscopy techniques.

Contenido

Resumen **5**

Lista de figuras **10**

Lista de tablas **13**

Lista de Símbolos y abreviaturas **14**

Introducción **15**

1. Hipótesis **18**

Objetivo general **18**

Objetivos específicos: **18**

1. Marco Teórico **19**

1.1 Fibras naturales 19
1.1.1 Fibra de pseudotallo de plátano 21
1.1.2 Fibra de hoja de piña 24
1.1.3 Propiedades físico-químicas de las fibras vegetales 25
1.2 Tratamientos en las fibras naturales 30
1.2.1 Tratamiento físico: Plasma 30
1.2.1.1 Descarga luminiscente "*Glow discharge*" 33
1.2.1.2 Ventajas y desventajas de utilizar plasma sobre fibras naturales 35
1.3 Mojabilidad en las fibras naturales 36
1.4 Materiales Compuestos 39
1.5 Polietilenglicol 40
1.6 Antecedentes 41

2. Metodología **45**

2.1 Diseño Metodológico 45
2.2 Diseño y puesta a punto de experimentos 46
2.2.1 Preparación de las muestras de fibra 47
2.2.2 Tratamiento con plasma frío 48
2.3 Caracterización de las fibras 48
2.3.1 Medición ángulo de contacto 48
2.3.2 Microscopia Electrónica de Barrido y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (SEM-EDS) 50
2.3.3 Espectrometría Infrarroja (FTIR) 50
2.3.4 Espectroscopía micro-Raman confocal 50

2.3.5 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) 50
2.3.6 Análisis Bromatológico de las fibras..... 51
2.4 Desarrollo de matriz polimérica con fibras vegetales tratadas con plasma 52
2.4.1 Reactivos empleados en la síntesis del polímero..... 52
2.4.2 Preparación de las muestras del material compuesto..... 53
2.4.3 Caracterización del material compuesto 53
2.4.3.1 Medición de ángulo de contacto 53
2.4.3.2 Caracterización morfológica, topográfica y de dureza..... 54

3. Resultados y Discusión 55

3.1 Análisis estadístico de los experimentos 55
3.2 Medición de ángulo de contacto 56
3.3 Caracterización fisicoquímica de las fibras con y sin tratamiento de plasma frío60
3.3.1 SEM y EDS..... 60
3.3.2 Caracterización por FT-IR de fibras 67
3.3.3 Micro-Raman confocal..... 71
3.3.4 Caracterización por AFM de las fibras 73
3.3.5 Análisis Bromatológico de las fibras..... 81
3.4 Elaboración y Caracterización Del Material Compuesto 82
3.4.1 Preparación de material PEGDMA y fibras tratadas y sin tratar 82
3.4.2 Medición de ángulo de contacto 83
3.4.3 Caracterización por SEM de material compuesto 84
3.4.4 Caracterización por AFM de material compuesto..... 88
3.4.5 Dureza Shore del Material compuesto 91

4. Discusión General de Resultados..... 93

5. Conclusiones y recomendaciones..... 97

5.1 Conclusiones..... 97
5.2 Recomendaciones..... 98

A. Anexo 1: Resultados del diseño de experimentos preliminar 99

Bibliografía 103

Lista de figuras

Pág.

Figura 1. Clasificación de la fibra según el origen (algunos ejemplos). Elaboración a partir de [14] 20
Figura 2. Planta de plátano o banano y sus partes. Fuente: Imagen tomada de [18] 22
Figura 3. Principales exportadores de plátano en el mundo. Fuente: FAO 2018 [20] 23
Figura 4. Planta de piña y sus partes. Fuente: Imagen tomada de [30] 24
Figura 5. Composición de microfibrillas 25
Figura 6. Composición de la macrofibrilla o matriz de fibrillas 26
Figura 7. Distribución jerárquica de las fibras desde su origen. Fuente: Elaboración a partir de [10], [13],[15], [31],[34],[35],[36], [37] 27
Figura 8. Estructura química de la celulosa 28
Figura 9. Estructura de la hemicelulosa. Fuente: Imagen tomada de [40]. 28
Figura 10. Estructura de la lignina. Fuente: Imagen tomada de [43] 29
Figura 11. Cuatro estados de la materia. 31
Figura 12. Equipo de plasma de descarga luminiscente "*Glow Discharge*" Q150S/E/ES 34
Figura 13. Esquema del funcionamiento del plasma por descarga luminiscente. Fuente: Elaboración propia a partir de [69]. 34
Figura 14. Efecto del plasma de la fibra. Fuente: imagen tomada de [70] 35
Figura 15. Gotas suspendidas en hoja de planta ornamental. 37
Figura 16. Ángulo de contacto y tensiones superficiales para una gota sobre una superficie sólida. S (sustrato), agua (W), aire (A). Fuente: imagen tomada de [84] 38
Figura 17. Esquema metodológico primera etapa 45
Figura 18. Esquema metodológico segunda etapa 46
Figura 19. Preparación de muestras para tratamiento. Elaboración propia 47
Figura 20. Medición ángulo de contacto en goniómetro. Fuente: Elaboración propia. 49
Figura 21. Efectos principales de los factores en las medidas de ángulo de contacto 55
Figura 22. Fotogramas de algunas de las mediciones de ángulo de contacto realizadas para las fibras de piña. Fuente: Elaboración propia. 58
Figura 23. Fotogramas de algunas de las mediciones de ángulo de contacto realizadas para las fibras de plátano. Fuente: Elaboración propia. 58
Figura 24. Matriz de fibrillas (Haces de fibras) de la hoja de piña 60
Figura 25. Imagen SEM del Haz de fibra del pseudotallo de plátano 60
Figura 26. Imágenes SEM de la morfología superficial de los diferentes tratamientos de plasma sobre las fibras de piña a 300s. Fuente: Elaboración del autor 61
Figura 27. Imágenes SEM de la morfología superficial de los diferentes tratamientos de plasma sobre las fibras de plátano a 300 s. Fuente: Elaboración del autor. 62

Figura 28. Imágenes SEM de las secciones transversales de la fibra de piña para los diferentes tratamientos de plasma. Fuente: Elaboración del autor.....63
Figura 29. Imágenes SEM de corte transversal de fibra de piña a 5000 X. Fuente: Elaboración propia. 63
Figura 30. Imágenes SEM de las secciones transversales de la fibra de plátano para los diferentes tratamientos de plasma. Fuente: Elaboración del autor.....64
Figura 31. Imágenes SEM de corte transversal de fibra de plátano a 5000 X. Fuente: Elaboración propia. 65
Figura 32. Comportamiento de la relación del porcentaje atómico de carbono/oxígeno de las fibras 66
Figura 33. Espectro FT-IR para fibra de piña sin tratamiento. Fuente: Elaboración propia ..67
Figura 34. Espectros FT-IR de las fibras de piña con y sin tratamiento. Fuente: Elaboración propia 68
Figura 35. Espectro FT-IR para fibra de plátano sin tratamiento. Fuente: Elaboración propia del autor 70
Figura 36. Espectro FT-IR de la fibra de plátano con y sin tratamiento en atmosfera de argón. Fuente: Elaboración propia del autor.....70
Figura 37. Espectro Raman para la fibra de piña.....72
Figura 38. Espectro Raman para la fibra de plátano.....72
Figura 39. Topografía por AFM para la fibra de piña sin tratar. Fuente: Elaboración propia 75
Figura 40. Topografía por AFM para la fibra de piña a 20 mA 300 s. Fuente: Elaboración propia 75
Figura 41. Topografía por AFM para la fibra de piña a 40 mA 300 s.....75
Figura 42. Topografía por AFM para la fibra de piña a 60 mA 300 s. Fuente: Elaboración propia 76
Figura 43. Topografía por AFM obtenidos para la fibra de plátano sin tratar. 77
Figura 44. Topografía por AFM obtenidos para la fibra de plátano a 20 mA 300s. Fuente: Elaboración del autor.....77
Figura 45. Topografía por AFM obtenidos para la fibra de plátano a 40 y 60 mA 300s. Fuente: Elaboración del autor.....77
Figura 46. Representación gráfica de deflexión de la punta y la fuerza vs distancia generada. Fuente: Imágenes tomada de [123]. 78
Figura 47. Gráficas Fuerza vs. Distancia obtenidos en AFM de los diferentes tratamientos de la fibra de piña a 300 s. a) Fibra sin tratar, b) Fibra a 20 mA, c) Fibra a 40 mA, d) Fibra a 60 mA.....79
Figura 48. Gráficas Fuerza vs. Distancia obtenidos en AFM de la fibra de plátano a 300 s. a) Fibra sin tratar, b) Fibra a 20mA, c) Fibra a 40 mA, d) Fibra a 60 mA.....80
Figura 49. Material compuesto PEGDMA y fibra: 1) Fibra plátano tratada, 2) Fibra Plátano sin tratar, 3) Fibra piña tratada, 4) Fibra piña sin tratar 83
Figura 50. Imágenes ángulo de contacto matriz fibra. **a)** Matriz polietilenglicol piña sin tratar, **b)** Matriz polietilenglicol piña tratada, **c)** Matriz polietilenglicol plátano sin tratar, **d)** Matriz polietilenglicol plátano tratado 83

Figura 51. Imagen SEM de la superficie de la matriz PEGDMA 84
Figura 52. Imágenes SEM corte transversal PEGDMA-Fibra de piña sin tratamiento 85
Figura 53. Imágenes SEM corte transversal PEGDMA-Fibra de piña tratada a 40 mA 85
Figura 54. Imágenes SEM del corte transversal PEGDMA-Fibra de plátano sin tratamiento 85
Figura 55. Imágenes SEM del corte transversal PEGDMA-Fibra de plátano tratada a 40 mA 86
Figura 56. Imágenes SEM del corte transversal PEGDMA- Fibra de plátano: a) Fibra tratada 40 mA, b) Fibra sin tratar..... 87
Figura 57. Imágenes SEM del corte transversal PEGDMA- Fibra de piña: a) Fibra tratada a 40 mA, b) Fibra sin tratar..... 87
Figura 58. Curvas Fuerza vs. Distancia obtenidos en AFM para el material compuesto..... 88
Figura 59. Topografía de AFM para material compuesto. **a)** PEGDMA sin fibra, **b)** PEGDMA-fibra de piña sin tratar **c)** PEGDMA- fibra de piña tratada**, d)** PEGDMA- fibra de plátano sin tratar **e)** PEGDMA- fibra de plátano tratado..... 89

Lista de tablas

Pág.

Tabla 1. Fibras vegetales utilizadas en la industria.....21
Tabla 2. Composición química de las fibras de piña y plátano.....29
Tabla 3. Factores, niveles y variable de respuesta analizados en el diseño factorial.....47
Tabla 4. Métodos utilizados en los análisis químicos de las fibras.....51
Tabla 5. Ángulo de contacto y energía superficial en fibra de piña.....56
Tabla 6. Ángulo de contacto y energía superficial en fibra de plátano.....57
Tabla 7. Composición elemental (% atómico) obtenida por EDS.....66
Tabla 8. Relación de grupos funcionales de la fibra de piña.....69
Tabla 9. Relación de grupos funcionales de la fibra de plátano.....71
Tabla 10. Parámetros de rugosidad de las fibras obtenidos en AFM.....74
Tabla 11. Parámetros medidos por AFM en la Fibra de Piña.....79
Tabla 12. Parámetros medidos por AFM en la Fibra de plátano.....81
Tabla 13. Análisis bromatológico para las fibras plátano y piña, con y sin tratamiento de plasma.....81
Tabla 14. Resultados ángulo de contacto matriz polietilenglicol-fibra vegetal.....83
Tabla 15. Propiedades mecánicas del material compuesto.....89
Tabla 16. Medidas de rugosidad obtenidas por AFM para el material compuesto.....90
Tabla 17. Medidas de rugosidad para el material compuesto en un rugosímetro.....90
Tabla 18. Resultados de Dureza Shore para material compuesto.....91
Tabla 19. Paralelo resultados de caracterización en las fibras.....95

Lista de Símbolos y abreviaturas

Abreviaturas

Abreviatura	Término
AFM	Microscopia de fuerza atómica (por sus siglas en inglés)
EDS	Espectroscopia por energía dispersiva (por sus siglas en inglés)
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (por sus siglas en inglés)
PEG	Polietilenglicol
PEGDMA	Polietilenglicol Dimetacrilato
SEM	Microscopia electrónica de barrido (por sus siglas en inglés)
PP	Polipropileno
PE	Polietileno
PET	Polietilén-tereftalato
PLA	Ácido poliláctico
X	Aumentos en SEM

Introducción

Los materiales más utilizados para la fabricación de toda clase de objetos, como herramientas y empaques, son producidos a partir de compuestos químicos derivados de fuentes fósiles y son manipulados cotidianamente. Históricamente, los polímeros han sido los materiales base de la mayoría de productos, con un crecimiento anual del 9% con base en su peso, sustituyendo al metal, papel y vidrio en la mayoría de los mercados de Estados Unidos [1]. Aunque estos materiales tienen grandes ventajas, pueden provocar graves impactos sobre el medio ambiente, aún más, cuando son empleados en aplicaciones de un solo uso y rápida eliminación, como es el caso de los empaques para alimentos, empaques de materiales quirúrgicos, batas y gorros desechables como los utilizados en hospitales. Su alto impacto ambiental se debe a que algunos de estos plásticos pueden durar muchos años sin sufrir una descomposición significativa, ocasionando una acumulación descontrolada en rellenos sanitarios, y en muchas ocasiones, contaminando fuentes hídricas y provocando muerte por asfixia de algunos animales [2], [3].

En la actualidad por la creciente conciencia social y ecológica, además de los requerimientos de los gobiernos para tener procesos sostenibles y de bajo impacto ambiental, el uso de la fibra natural se ha convertido en una alternativa favorable para diversas aplicaciones industriales en la producción de materiales compuestos, mostrando mejores características que los compuestos tradicionales. Además, permiten producir productos reciclables y/o biodegradables a un bajo costo [2], [3].

La gran cantidad de residuos de materiales ordinarios no biodegradables y residuos agroindustriales, como la biomasa abandonada en los cultivos luego de la cosecha, llevan a buscar alternativas de fabricación de materiales que tengan un menor impacto sobre el medio ambiente. Colombia es un país con una alta producción agrícola, siendo uno de los mayores productores mundiales de plátano, sin embargo, más del 85% de la biomasa generada es abandonada en la zona de cultivo. Se dice que el 95% de estos residuos: el tallo, el vástago, el pseudotallo y las hojas, son generados en poscosecha.

Otro cultivo de importancia en el país es la producción de piña. Esta planta está compuesta principalmente de hojas que generan aproximadamente 300 toneladas métricas por hectárea cultivada, que luego de cumplir curso de vida productiva es cortada y abandonada en los suelos de los cultivos. El residuo asociado a este cultivo posee una lenta degradación, por lo cual es considerado un contaminante en el sector agroindustrial. Lo anterior hace cada vez más relevante la elaboración de todo tipo materiales llamados eco-productos utilizando agro-residuos [4].

Investigaciones previas se han centrado en estudiar y modificar diferentes fibras naturales de origen vegetal como el fique, algodón, luffa, plátano, piña, entre otras; buscando metodologías alternativas para obtener un nuevo grupo de polímeros fácilmente degradables, provenientes de fuentes naturales renovables, denominados plásticos o polímeros biodegradables, que pueden ser utilizados como sustitutos de materias primas de productos hechos a pequeña y gran escala, como textiles, empaques y equipos eléctricos o electrónicos que se ajusten a los requisitos funcionales y a las condiciones de satisfacción del cliente [5]. Las investigaciones sobre compuestos reforzados con fibras naturales, se han enfocado principalmente en el uso de tratamientos químicos sobre la fibra, como en la mercerización (tratamiento alcalino), el cual ayuda a funcionalizar la fibra para obtener una fuerte adhesión (fibra-matriz), pero fractura la estructura de la fibra y genera residuos químicos altamente contaminantes [6].

El desarrollo industrial de algunos países en las últimas décadas es el resultado de la innovación tecnológica, el aumento de la competitividad y la productividad, sin embargo, es indispensable desarrollar metodologías con un uso responsable de los recursos naturales, que considere los efectos de los procesos industriales, mostrando una relación favorable empresa-medio ambiente. Por ejemplo, industrias como la aeroespacial, automotriz, de alimentos y textil, realizan importantes inversiones para sustituir procesos contaminantes por otros amigables con el medio ambiente, sin comprometer la productividad para las empresas. Dentro de estas metodologías, la tecnología del plasma por gas ionizante ocupa un lugar importante, ya que puede modificar la resistencia térmica, remover compuestos volátiles presentes en las fibras y promover la unión de la fibra con la matriz polimérica [7]. La creciente demanda de materiales resistentes al agua es cada vez mayor. Por esta razón es importante desarrollar un material con características hidrofóbicas a base de fibras vegetales de fácil

obtención y degradación como son la hoja de la piña (*Ananas comosus*) y del pseudotallo del plátano (*Musa x Paradisiaca*) y un polímero biocompatible y biodegradable como el Polietilenglicol Dimetacrilato (PEG-MDA), que además de aportar a la reducción de residuos sólidos, podría tener aplicaciones tecnológicas con un impacto positivo al medio ambiente [8].

Por lo anterior, en este trabajo se implementó una técnica de tratamiento de superficie derivada de las técnicas del plasma frío, denominada plasma por descarga luminiscente a temperatura ambiente, o plasma por descarga intensa de una atmósfera gaseosa ionizante, en la cual se emplea una polaridad positiva para tratar fibras de plátano y piña extraídas del pseudotallo y de la hoja de la planta, respectivamente. En este proceso, la fibra realiza las veces de ánodo, siendo afectada por la corriente y el tiempo de exposición. Por esta razón, estos parámetros se variaron, buscando potencializar la hidrofobicidad de las fibras, para luego evaluar la transferencia de esta propiedad a la matriz polimérica.

Este documento de tesis se divide en 4 capítulos. Inicialmente se presenta el marco teórico y los antecedentes. El segundo capítulo describe la metodología empleada durante la puesta a punto del proceso y la formulación del diseño de experimentos para el tratamiento de las fibras de piña y plátano, seguido de la caracterización de ambas fibras, la elaboración y caracterización del material compuesto. En el tercer capítulo se presenta el análisis de los resultados obtenidos, los cuales evidencian la modificación de la estructura, composición y morfología de ambas fibras, mediante el método de plasma propuesto. Por último, se exponen las conclusiones y recomendaciones de este proyecto de investigación.

1. Hipótesis

El tratamiento en fibras vegetales con plasma frio, permite modificar la composición química, superficial y la mojabilidad de las fibras de plátano y piña, para ser incluidas como refuerzo en una matriz polimérica.

Objetivo general

Desarrollar un material compuesto hidrofóbico a partir de polietilenglicol y fibras de piña, y plátano tratadas por el método de plasma frío.

Objetivos específicos:

1. Modificar las propiedades superficiales de las fibras de hoja de piña y pseudotallo de plátano, mediante tratamiento de plasma frio variando tipo de atmósfera, corriente y tiempo.
2. Evaluar las características morfológicas, topográficas y microestructurales de las fibras, con y sin tratamiento de plasma frio.
3. Evaluar los cambios microestructurales, morfológicos y mecánicos en los materiales compuestos desarrollados, mediante técnicas avanzadas de caracterización.

1. Marco Teórico

1.1 Fibras naturales

Las fibras naturales son sub-productos agrícolas provenientes de recursos renovables y biodegradables, producidas especialmente en regiones tropicales de Sudamérica y utilizadas para fabricar artesanías, textiles, bolsos, zapatos, y como sustituto de las fibras sintéticas [9]. Las fibras naturales presentan una alta capacidad de absorción de agua y propiedades mecánicas inferiores a las de las fibras sintéticas, sin embargo, la biomasa lignocelulósica presente en las fibras (principalmente celulosa y lignina) fortalece células de determinadas especies vegetales, haciéndolas de interés en diferentes industrias, como la industria cosmética, la industria médica para la producción de prótesis y vendajes, industrias de alimentos para fibras dietéticas, sustitutos de grasa, agentes texturizantes y como refuerzos poliméricos y obtención de compuestos menos contaminantes, ya que su uso reduce el 10% del peso en un material y el 80% de la energía necesaria para su producción; además, el costo de un material compuesto con fibra natural puede ser hasta un 5% menor que un compuesto reforzado con fibra de vidrio, a provenir en su mayoría, de residuos vegetales de cultivos [10], [11], [12].

Existen fibras naturales de origen animal, mineral y vegetal. Las fibras vegetales pueden ser obtenidas de fuentes primarias o secundarias de las plantas que actúan como refuerzo o protección, tales como tallos, hojas, semillas o frutos. Las fuentes primarias son plantas de las que se obtiene directamente la fibra como el algodón, el fique y el lino; mientras que en las fuentes secundarias, la fibra es obtenida de un subproducto de la planta, como en la fibra de la hoja de piña y el pseudotallo de plátano [13]. La Figura 1 muestra la clasificación de las fibras según su origen.

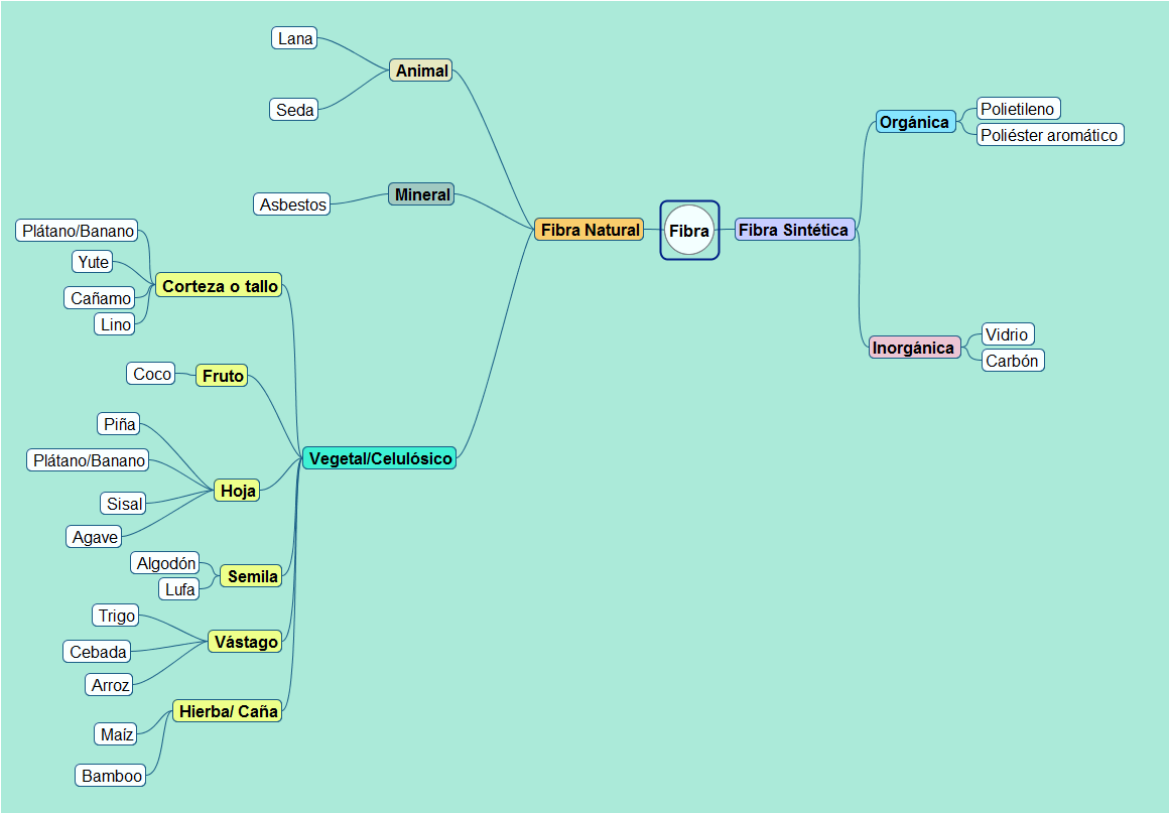


Figura 1. Clasificación de la fibra según el origen (algunos ejemplos). Elaboración a partir de [14]

Las características fisicoquímicas de las fibras vegetales, el crecimiento de la pared celular, los patrones, el grosor, las dimensiones, la forma de las células y el carácter distintivo de los lúmenes, influyen en las bondades de las fibras [15]. En su mayoría, las fibras vegetales poseen una estructura ligera debido a que su densidad es menor a la de fibras sintéticas u otro tipo de materiales. Estas características unidas a sus excelentes propiedades mecánicas son de interés, debido a la alta demanda de materiales fuertes y livianos, para aplicaciones como transporte, donde la eficiencia energética es influenciada por el peso de la masa en movimiento [9].

En los últimos años, diferentes investigaciones se han orientado hacia la inclusión y aplicación de las fibras como materiales de refuerzo en biocompósitos, con el fin de aprovechar las propiedades estructurales de las fibras presentes en los tejidos vegetales [4]. Así mismo,

diferentes países han realizado esfuerzos en innovación y desarrollo con fibras vegetales, buscando su aprovechamiento y sus ventajas sociales.

Las fibras vegetales se encuentran en nuestra vida cotidiana, especialmente en los textiles, el papel, el cartón y productos artesanales [16], mientras la fibra de coco, el bagazo de caña de azúcar, plátano, cascarilla de arroz y hoja de piña, entre otras, han sido ampliamente investigadas como sustitutos de la fibra de vidrio [12]. Actualmente, las fibras más utilizadas en la industria se mencionan en la Tabla 1.

Tabla 1. Fibras vegetales utilizadas en la industria

Fuente de fibra	**Localización**	**Fuente de fibra**	**Localización**
Abacá	Hoja	**Palmera datilera**	Hoja
Algodón	Semilla	**Lino**	Vástago
Bagazo	Hierba	**Cáñamo**	Vástago
Bamboo	Hierba	**Aceite de palma**	Hoja
Banano	Pseudotallo	**Yute**	Vástago
Coco	Fruta	**Piña**	Hoja
Calabaza esponja	Fruta	**Cáñamo Sunn**	Vástago
Paja (cereal)	Tallo	**Madera**	Vástago

Fuente: Elaborado a partir de [15]

A continuación, se presentan las características más relevantes de las fibras de interés en este trabajo de investigación.

1.1.1 Fibra de pseudotallo de plátano

El plátano o *Musa x paradisiaca* (nombre otorgado por Carl Linnaeus en 1783) es una planta herbácea perenne de gran tamaño, perteneciente a la familia *Musaceae*, originaria del sur de Asia y traída a Colombia por los españoles en el siglo XVI. Esta planta crece entre 3,5 a 7,5 m de altura como resultado de la unión de las vainas foliares que conforman el pseudotallo, en los que se desarrollan numerosas yemas laterales denominados hijos; estas plantas al llegar a su fase productiva emiten un racimo de frutos denominados plátanos y bananos. Antes de producir frutos, la planta madre asegura su sucesión desarrollando nuevos tallos a

su lado, (hijos) y cada hijo puede convertirse en una planta adulta [17] [18]. Durante la cosecha, la planta madre muere y el pseudotallo es cortado (Figura 2).

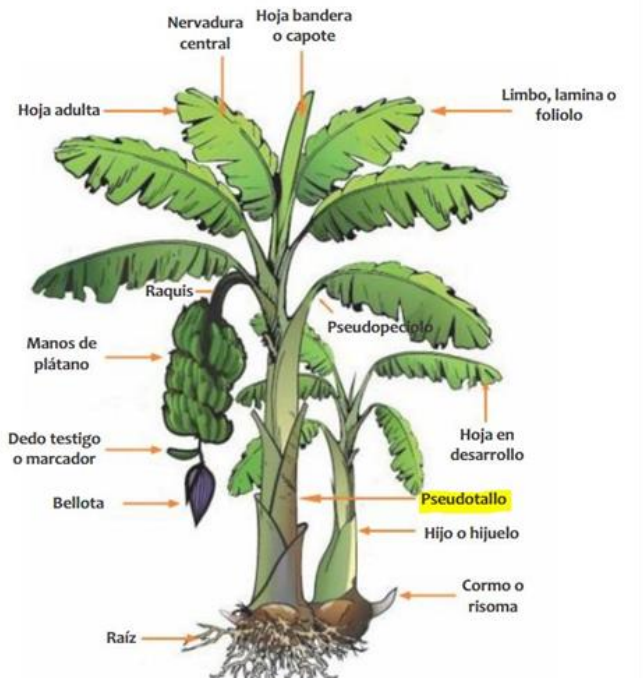


Figura 2. Planta de plátano o banano y sus partes. Fuente: Imagen tomada de [18]

Existen más de 30 especies de plantas *Musa*, donde el plátano y el banano aparecieron luego de varias mutaciones naturales de una o más especies, por lo cual la planta de plátano es considerada un híbrido y se clasifica taxonómicamente así:

- Familia: Musáceas
- Género: *Musa*
- Serie: Eumusa
- Cruce: *Musa Acuminata x Musa Balbisiana*
- Genoma: En la serie Eumusa se distinguen los cultivares triploides derivados del cruce entre *Musa Acuminata* (AA) y *Musa Balbisiana* (BB) que dan origen a las musáceas comestibles más importantes: AAA Bananos como Cavendish y Gros Michel, AAB Plátanos como Curraré y Dominico, ABB Guineos como Cuadrado y Pelipita [19] .

Según la FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura), en América Latina y el Caribe, se exportaron 14 millones de toneladas de banano en 2015 y se pronosticaba que para el 2017 fueran 15,4 millones de toneladas (Figura 3) [20]. A nivel nacional, el cultivo de plátano juega un papel importante en la economía, representando más del 9% del valor de la producción agrícola. Según cifras del DANE, Colombia produjo 4.235.478 de toneladas de plátano en 2017, exportando cerca del 91% de su producción [21] y generando alrededor de 4 millones de toneladas de residuos al año [22], que generalmente quedan en los suelos, favoreciendo la proliferación de plagas transmisoras de enfermedades. De acuerdo con Barragán et al. (2008), algunas veces estos residuos son quemados o vertidos en rellenos sanitarios liberando grandes cantidades de dióxido de carbono (CO_2), olores desagradables y contaminando fuentes hídricas [17],[23], [24].

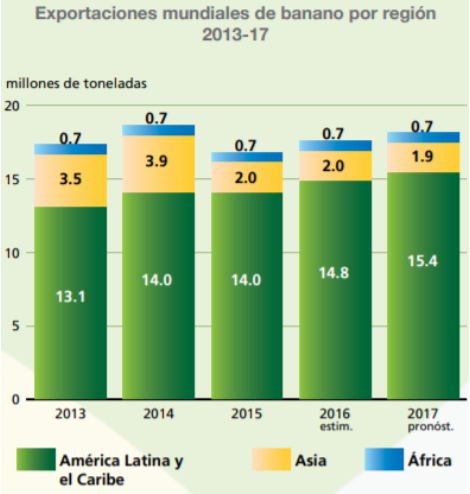


Figura 3. Principales exportadores de plátano en el mundo. Fuente: FAO 2018 [20]

La fibra de plátano se obtiene a partir del residuo del pseudotallo de la planta, convirtiéndose en un producto agroindustrial biodegradable, de peso ligero, disponible a gran escala y de bajo costo en comparación a las fibras sintéticas y no biodegradables [25], que por sus propiedades físicas y su alto contenido de celulosa y lignina ofrece la posibilidad de utilizarse como sustituto de estos materiales, en diferentes aplicaciones tecnológicas [26].

1.1.2 Fibra de hoja de piña

La planta de piña *(Ananas comosus Merr.)* es una planta perenne perteneciente a la familia de las bromeliáceas, nativa de América del sur, cultivada por su fruto (piña), que de acuerdo con Sabine Altendorf (2017), se ha convertido en la segunda fruta tropical más importante producida a nivel mundial. Los principales productores son Costa Rica, Brasil, China, Costa Rica, Indonesia, Filipinas y Tailandia [27].

La planta de piña puede alcanzar hasta 1 m de alto y de ancho, sus hojas son cóncavas y su tallo corto (Figura 4); según el clima en la zona de cultivo, tarda entre 17 y 23 meses en dar fruto [28], y luego de cumplir su ciclo productivo, la planta es cortada y abandonada en los suelos de los cultivos, convirtiéndose en un residuo abundante que puede generar altas concentraciones de minerales al suelo y contaminarlo, cabe señalar la proliferación de vectores , siendo un riesgo para la salud [29]. De acuerdo con la FAO, en el 2017 se exportaron más de 3,1 millones de toneladas de piña, donde América Latina y el Caribe representan el 74,2% de las exportaciones con un total de 2,3 millones de toneladas de piña [27].

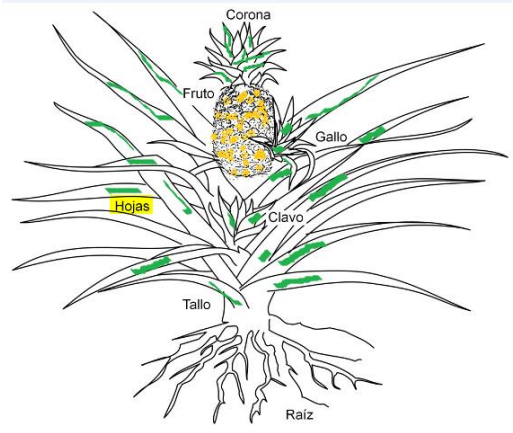


Figura 4. Planta de piña y sus partes. Fuente: Imagen tomada de [30]

Consecuentemente, fibras con alto contenido de celulosa son obtenidas de la hoja de la planta. Las propiedades mecánicas y características de la fibra de hoja de piña han despertado gran interés para su utilización como refuerzo en diferentes aplicaciones tecnológicas, buscando ir más allá de los materiales tejidos artesanales [16]. Sin embargo, la fibra de hoja de piña, igual que otras fibras de características lignocelulósicas, son altamente

hidrofílicas, haciendo necesaria su transformación superficial [2], ya que si la fibra es utilizada sin ningún tipo de tratamiento, dada su composición química, disminuye la compatibilidad con matrices poliméricas, generando problemas de absorción de humedad como lo expuesto por K. Quesada y col. [4], por lo que muchos autores plantean la necesidad de tratar física o químicamente la fibra.

1.1.3 Propiedades físico-químicas de las fibras vegetales

Las fibras de origen vegetal se conforman por varias fibras elementales que, a su vez, constan de varias paredes celulares formadas por microfibrillas de celulosa en una matriz compuesta de hemicelulosa-lignina, en diferentes proporciones entre una pared y otra. En la pared primaria, las microfibrillas de celulosa se encuentran en una red irregular e inmersas en una matriz de hemicelulosa y pectina, mientras que en la pared secundaria se compone de tres capas alejadas: la capa externa (S1), capa intermedia (S2) y capa interna (S3), que son como micro tubos, es decir, paredes celulares que encierran el lumen central, región ahuecada que posee la fibra elemental en el centro (Figura 5 y Figura 6) [15], [31] [32].

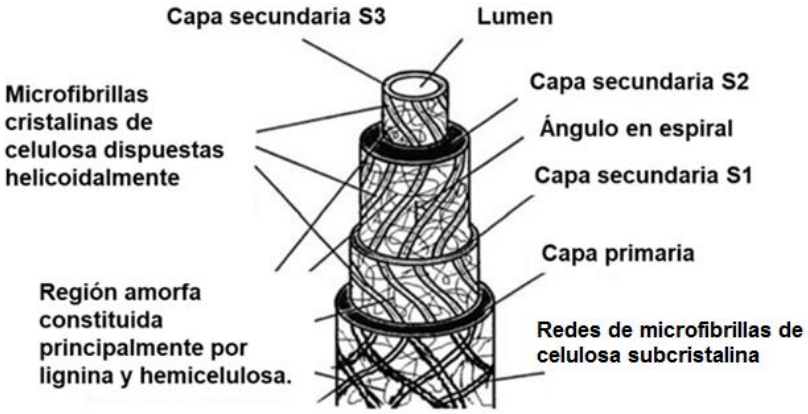


Figura 5. Composición de microfibrillas
Fuente: Imagen tomada y modificada de [33]

Según S. Thomas et al. (2011), una fibra elemental puede tener un diámetro entre 10 a 50 µm compuesto de 10 a 300 células de celulosa. Robert J. Moon et al., refiere que la matriz compuesta por microfibrillas puede tener alrededor de 300nm, una sola microfibrilla 10 nm y la cadena de la celulosa 1nm de tamaño [15], [31]. La representación jerárquica de las fibras

de plátano y piña desde su origen hasta la molécula de la celulosa se presenta en la Figura 7.

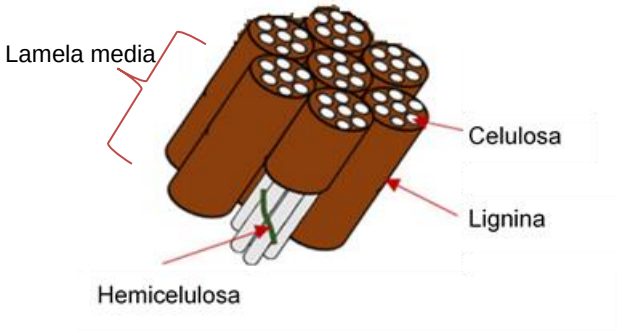


Figura 6. Composición de la macrofibrilla o matriz de fibrillas
Fuente: Imagen tomada de [34]

Tanto la composición química como la microestructura morfológica de las fibras es bastante compleja, por lo tanto, dependiendo de cada tipo de fibra las propiedades generales cambian de acuerdo a las disposiciones de los principales compuestos presentes en éstas (celulosa, hemicelulosa y lignina). Aquellas que tienen mayor contenido de celulosa tienen mayor grado de polimerización y las de menor ángulo de microfibrillas exhiben mayor resistencia a la tracción [15]. Como se muestra en las Figura 6 y Figura 7, la celulosa es el componente base de toda fibra vegetal, conformada por una cadena lineal de moléculas de glucosa anilladas en forma de cinta, con fórmula molecular $(C_6H_{10}O_5)_n$ [15]. Las moléculas de celulosa agrupadas en las microfibrillas se encuentran unidas lateralmente por enlaces de hidrógeno y están divididas en regiones que contienen moléculas altamente orientadas llamadas regiones cristalinas y aquellas de menor orden que se denominan regiones amorfas [31].

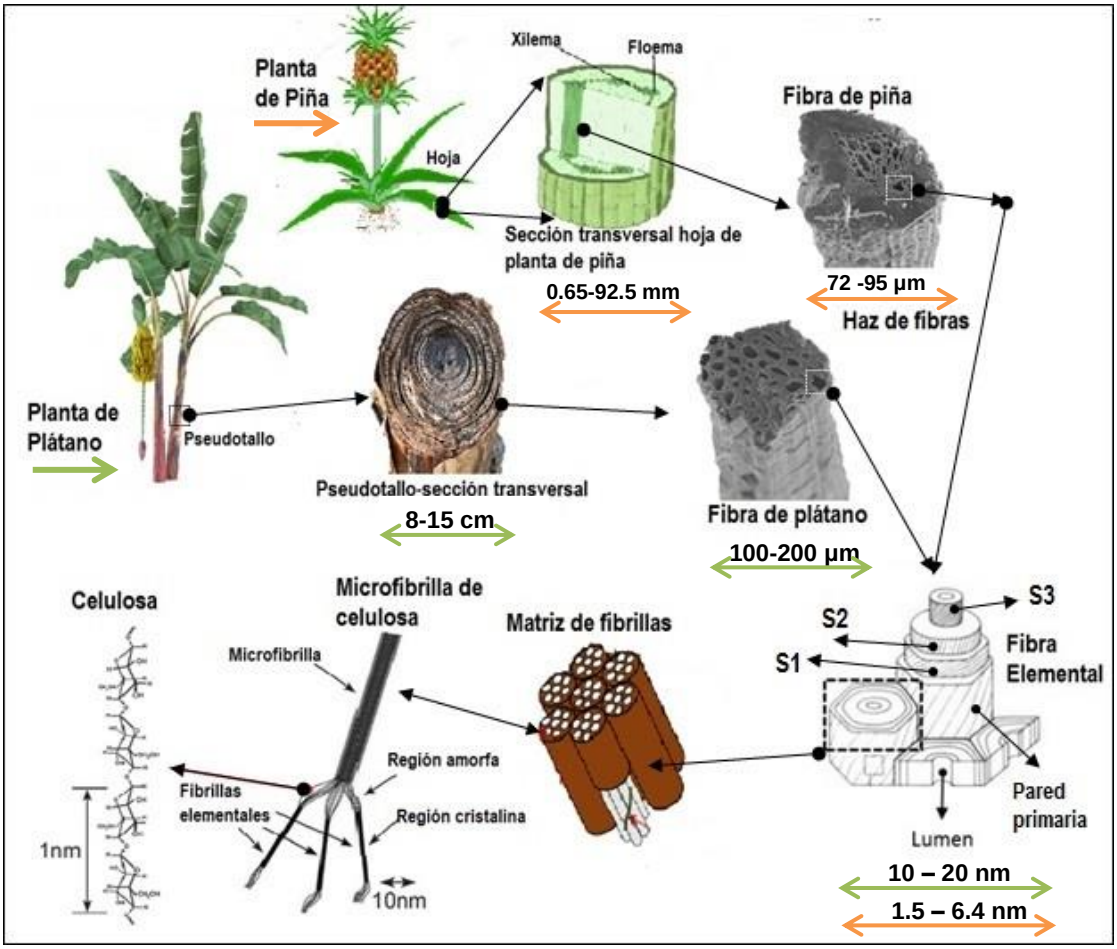


Figura 7. Distribución jerárquica de las fibras desde su origen. Fuente: Elaboración a partir de [10], [13],[15], [31],[34],[35],[36], [37]

La celulosa es también llamada homopolímero natural por poseer un solo tipo molécula o monómero unida entre sí mediante enlaces covalentes (β-1,4 glucosídica), puentes de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals, que generan una larga cadena lineal en donde cada unidad de glucosa presenta una rotación de 180º respecto a la unidad contigua [31], como se observa en la Figura 8.

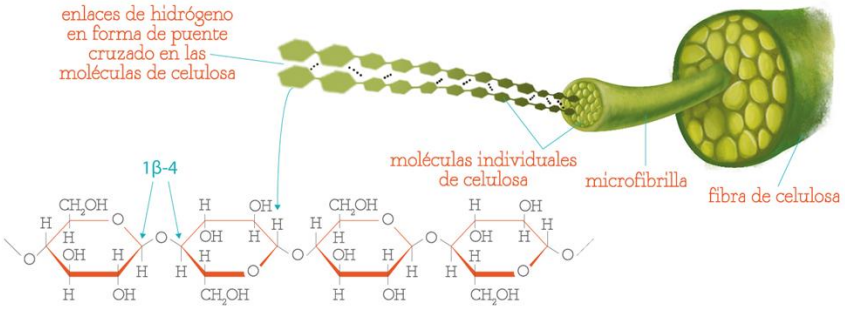


Figura 8. Estructura química de la celulosa
Fuente: Tomada de [11]

De acuerdo con E. Rojo (2011), las configuraciones cristalinas más importantes de la celulosa son: celulosa I y celulosa II que conforman la celulosa natural, ya que la celulosa III y IV se consideran celulosas de tipo viscosas que emergen de tratamientos con amónico o aminas y glicerol, respectivamente [38].

La hemicelulosa es un polímero compuesto de diversos polisacáridos de bajo peso molecular que permanecen asociados a la celulosa incluso después de remover la lignina, formando una cadena lineal ramificada conformada de unidades de azucares β-(1,4), con ramificaciones de glucosa, manosa o xilosa dispuestas en diferentes proporciones [7],[39] (Figura 9). Las moléculas de hemicelulosa de la fase de la matriz en la pared celular están unidas por hidrógeno a la celulosa y funcionan como una matriz de cementación entre las microfibrillas de celulosa, estableciendo una red de celulosa/hemicelulosa, la cual se cree es el principal componente estructural de la célula de la fibra [23].

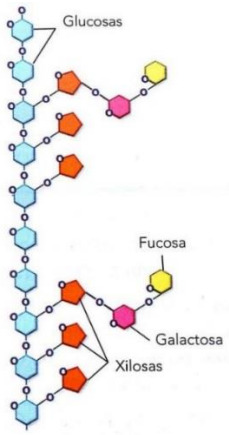


Figura 9. Estructura de la hemicelulosa. Fuente: Imagen tomada de [40].

La lignina es un polímero bioquímico que funciona como un material de soporte estructural en las plantas. La lignina es además el polímero natural más complejo en estructura y heterogeneidad, por esta razón no es posible describir una estructura definida, sin embargo cuenta con modelos que representan su estructura, es de carácter aromático, componente característico de las plantas, el cual está formado por unidades de tipo fenilpropano sustituidas y usualmente asociado a la celulosa y a las hemicelulosas, adicionalmente aumenta de manera ostensible en la pared celular de la planta con el curso de la maduración y se concentra en la lamela media donde actúa como relleno para impartir rigidez a la planta [41], [42] (Figura 10).

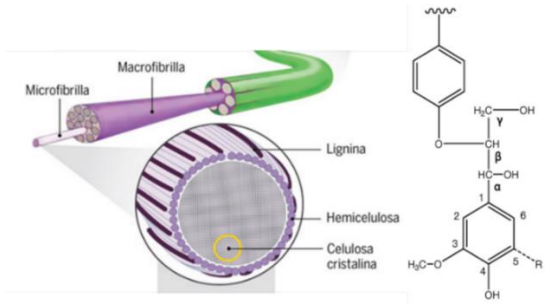


Figura 10. Estructura de la lignina. Fuente: Imagen tomada de [43]

En la Tabla 2 se muestran los contenidos de celulosa, lignina y hemicelulosa de las fibras de piña y plátano reportados por diferentes autores.

Tabla 2. Composición química de las fibras de piña y plátano.

Fibra	*%Celulosa*	*%Lignina*	*%Hemicelulosa*	*%Pectina*	*Referencias*
Hoja de Piña	70-82	5-12	-	-	[44], [45]
	79-83	5-15	19	1	[10]
	66.74	8.31	17.45	-	[13]
	68.5	6.04	18.8	1.1	[46]
	69.5	4.4	-	1.2	[47][48]
Pseudotallo de Plátano /Banano	60-65	5-10	6-8	-	[45],[49],[50]
	41.4	14.2	16.4	-	[51]
	72.9	15.9	11	-	[52]
	60-65	5-10	6-19	-	[52]
	63-65	5	19	-	[53]

*Elaboración propia a partir de las referencias mencionadas

1.2 Tratamientos en las fibras naturales

El desafío que enfrenta el uso de las fibras naturales como material de refuerzo de una matriz polimérica, es la incompatibilidad entre las fibras sin ningún procesamiento previo y las matrices poliméricas, lo que conlleva a la formación de agregados durante el procesamiento del material compuesto; estos agregados dificultan el proceso de fabricación del compuesto y limitan su durabilidad, su resistencia a la humedad y al fuego, delimitan sus temperaturas de procesamiento y producen alta variabilidad en sus propiedades [54]. Por lo tanto, se requiere de tratamientos físicos o químicos, sobre las fibras para exponer su estructura y lograr una mejor compatibilidad con la matriz polimérica. Sin embargo, por la gran cantidad de residuos químicos que se generan en los tratamientos alcalinos, los tratamientos físicos ofrecen una buena alternativa de tratamiento.

1.2.1 Tratamiento físico: Plasma

El plasma es denominado el cuarto estado de agregación de la materia porque tiene características propias que no presentan los sólidos, líquidos y gases en su estado natural; sino que se encuentra en un estado similar al estado gaseoso en el que determinadas partículas están cargadas eléctricamente (ionizadas) y no poseen un equilibrio electromagnético lo cual los hace buenos conductores eléctricos. Dicho sistema fue descubierto por William Crookes en 1879 y denominado “plasma” por Irving Langmuir en 1929 [55]. El plasma no tiene una forma y volumen definido, pero a diferencia del gas común en el que no existen efectos colectivos importantes, este gas ionizado, puede presentar varios efectos, como la modificación de las propiedades de las superficies de la materia prima tratada a bajas temperaturas [7] [56].

En cuanto a la generación de plasma, como bien se conoce el incremento de la temperatura de un sólido conlleva a transformaciones sucesivas como el estado líquido y gaseoso; cuando la temperatura es elevada considerablemente, las moléculas se dividen para formar un gas atómico, que al suministrarle energía adicional lleva a los átomos a un estado ionizado compuesto de átomos y moléculas con cargas positivas y negativas en un amplio intervalo de energías, las cuales llegan al estado excitado cuando ganan la suficiente energía para abandonar su estado fundamental, los átomos de este nuevo estado se mueven libremente

y es en ese instante cuando el gas cambia eventualmente a plasma (Figura 11). Cuanto más alta es la temperatura más rápido se mueven los átomos en el gas, y al colisionar, la velocidad es tan alta que produce desprendimiento de electrones generando una luz de colores. Esto se debe al hecho que la mayoría de los plasmas se consiguen por la aplicación de una diferencia de potencial entre dos electrodos en la presencia de un gas a baja presión [57] [58].

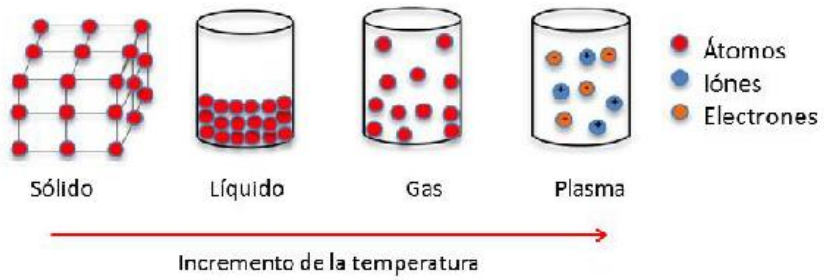


Figura 11. Cuatro estados de la materia.
Fuente: Imagen tomada de [58]

Las diferentes tecnologías para generar plasma varían según la metodología empleada para la activación del gas. Existe una gran variedad de plasmas de descarga de gas, las más importantes según menciona E. Fuster Solis (2016), son: plasma a baja presión, plasma por descarga de corona, plasma por descarga de barrera dieléctrica y plasma atmosférico [59]. Estos tipos de plasma, son ampliamente usados en aplicaciones tecnológicas [57], siendo la aplicación más conocida en los tubos de neón, donde es visible la radiación generada por el plasma [58].

La amplia variedad de condiciones químicas para realizar el tratamiento con plasma tiene como ventaja la posibilidad de modificar las variables fácilmente [57], entre las cuales están:

- Gas de trabajo: Las diferentes especies y cantidades de electrones, y aporte químico sobre la superficie a modificar, depende del gas utilizado.
- Presión: Puede ser mayor o menor a la presión atmosférica, variando aproximadamente en 0.1 Pa.

- Configuración de descarga: Este parámetro puede modificarse por ejemplo para utilizar o no electrodos, o variar el volumen de descarga y así generar diferentes gradientes de potencial

❖ **El plasma como modificador de las propiedades de una superficie**

A pesar de que las técnicas para tratamiento de superficie por plasma son diversas, el plasma de baja presión por descarga atmosférica es particularmente efectivo. El hecho que esta tecnología trabaje a baja temperatura, permiteque las superficies de los metales no sufran daños irreversibles como aquellos expuestos a alta temperatura. Las modificaciones superficiales más importantes que pueden desarrollarse con esta técnica son:

1. Limpieza: El plasma desintegra y evapora las moléculas depositadas sobre la superficie a tratar, el objetivo es eliminar los compuestos orgánicos, polvos y otras suciedades que se forman en la superficie [60].
2. Grabado: Los gases son usados para crear una nueva forma en la superficie, este es el método más adecuado para transferir microestructuras a una superficie. El grabado que es de orden nanométrico y da como resultado una aspereza superficial con estructuras consistentes que pueden ser utilizadas en dispositivos de nanotecnología [60].
3. Reticulación: La reticulación trae consigo un aumento en las fuerzas cohesivas, estabiliza la superficie y dificulta la difusión de especies de bajo peso molecular [60].
4. Modificación de la estructura química: El plasma permite modificar la superficie de diferentes materiales (por ejemplo, polímeros, metales, textiles y materiales cerámicos, entre otros), favoreciendo la radicalización química y conduciendo a mayores interacciones electrón-molécula, generando la introducción de iones de oxígeno en la superficie y cambios en la mojabilidad, bien sea aumentando la hidrofilicidad o la hidrofobicidad [7] [60].

Dependiendo de los parámetros utilizados en el equipo experimental, es posible potenciar un efecto en particular y obtener la modificación deseada [7] [55]. A continuación, se describe el tipo de ionización por descarga para generar plasma y modificar superficies utilizado en este trabajo de investigación.

1.2.1.1 Descarga luminiscente "*Glow discharge*"

La descarga luminiscente de corriente se genera cuando la diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo del reactor, genera una corriente continua que fluye a través de la descarga de corriente directa donde se aceleran electrones por el campo eléctrico, chocando con los átomos del gas, permitiendo su excitación e ionización generando el plasma. Las excitaciones seguidas por relajaciones emiten radiación y son las responsables de la descarga "luminiscente". Las ionizaciones crean nuevos electrones e iones, de tal forma que los iones son acelerados por el campo eléctrico hacia el cátodo, donde liberan nuevos electrones (electrones secundarios); generando nuevas colisiones y dando lugar a más iones y electrones. Con altos voltajes no solamente se liberan electrones secundarios en el cátodo, sino también átomos; proceso denominado pulverización [61],[62].

Para la realización de plasma a baja presión se requiere de tres elementos fundamentales: fuente de energía para la ionización, sistema de generación de vacío y cámara de reacción. Las variables del proceso de tratamiento son: potencia aplicada, duración (tiempo) del tratamiento, tipo de gas del tratamiento y flujo de entrada a la cámara de reacción y otros (presión de vacío inicial, distancia entre cátodos y geometría de estos, geometría de la cámara de reacción y temperatura de la cámara) [62].

El tratamiento por plasma de descarga luminiscente (glow discharge) utilizado en este trabajo, es un proceso físico en el que se produce la vaporización de los átomos de un material sólido denominado "blanco" mediante el bombardeo de iones energéticos provenientes del gas, en este caso el blanco son las fibras en crudo a tratar. Este tipo de modificaciones dependen de la duración del tratamiento, la magnitud de la potencia, la distancia de la boquilla, el sustrato es importante para la optimización de la resistencia al corte interfacial y las propiedades compuestas después de ser tratada la fibra [62] [57], [63] [64]. En la Figura 12 se presenta el equipo de plasma de descarga luminiscente en el que se pueden utilizar gases como argón y nitrógeno para modificar diferentes materiales [62]

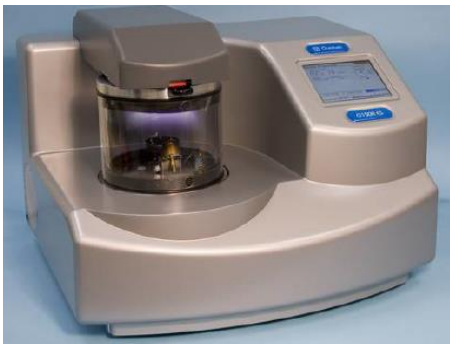


Figura 12. Equipo de plasma de descarga luminiscente "*Glow Discharge*" Q150S/E/ES
Fuente: Imagen tomada de [62]

Dependiendo del tipo de gases utilizados se pueden lograr varias modificaciones sobre la superficie incluyendo la disminución o aumento de la energía superficial, la reticulación de la superficie, la reorientación de dipolos y la introducción de grupos reactivos libres, en este caso tanto el argón como el nitrógeno se caracterizan por poseer electrones desapareados lo cual le permite generar reacciones intermoleculares con la fibra natural y el gas ionizante [65] [66] [67] [68]. En la siguiente figura se muestra un esquema de cómo funciona el tratamiento plasma con uno de los gases utilizado en este trabajo de investigación sobre las fibras. Figura 13.

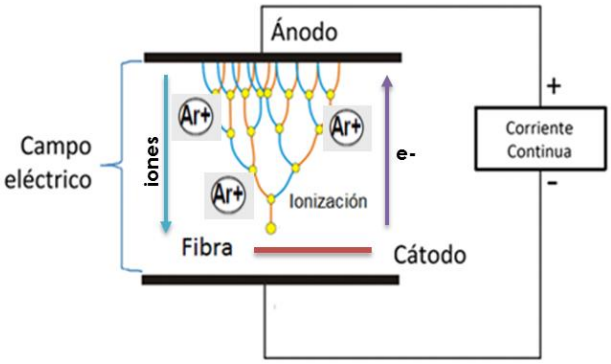


Figura 13. Esquema del funcionamiento del plasma por descarga luminiscente. Fuente: Elaboración propia a partir de [69].

Este tipo de reacciones generan fuerzas de atracción intermoleculares las cuales depende de la composición de material a tratar y pueden ser [60]:

- **Fuerzas de Van der Waals:** Las cuales se logran de la formación de dipolos temporales que se producen del resultado del movimiento de los electrones entre átomos que conforman el polímero, en este caso la fibra. Esto se origina cuando una parte de la molécula se vuelve ligeramente negativa mientras otra está ligeramente positiva, formando dipolos no permanentes. Estas fuerzas son mayores a mayor mojabilidad, es decir que depende del ángulo de contacto y la capacidad adhesiva de la superficie [59].
- **Fuerzas de atracción dipolo-dipolo:** Son causadas por la atracción mutua de polos de cargas opuestas de las moléculas polares vecinas y debidas a dipolos permanentes [59],[60].
- **Enlaces tipo hidrógenos:** Se presentan entre las moléculas en las cuales el hidrogeno está unido a un átomo pequeño altamente electronegativo (que tiende atraer electrones de N, O y F).
- **Reacciones superficiales:** Las reacciones entre especies de la fase gaseosa con las interacciones de las superficies sólidas originan en la superficie del material, grupos funcionales y enlaces cruzados como se muestra en la siguiente figura.

La ionización del gas ayuda a desprender iones de las estructuras carbonilos presentes en los azucares de la hemicelulosa, permitiendo una restructuración molecular de la fibra y por ende un cambio en sus propiedades, como se muestra en la siguiente figura.

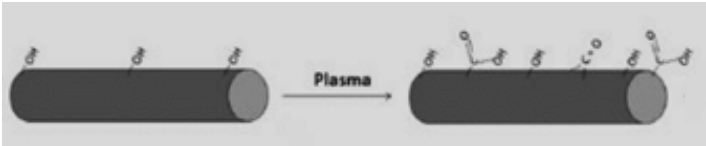


Figura 14. Efecto del plasma de la fibra. Fuente: imagen tomada de [70]

1.2.1.2 Ventajas y desventajas de utilizar plasma sobre fibras naturales

Entre las ventajas del uso del plasma se encuentran su capacidad para modificar, reticular y esterilizar superficies de diferentes materiales, ser amigable con el medio ambiente, efectivo en los resultados, viable industrialmente y económicamente competitivo con otros procesos

[49]. Además, genera la introducción de enlaces químicos a la matriz por medio de las fibras para producir una interfase altamente reticulada [50], [51].

Las principales desventajas son el carácter discontinuo del proceso al tener que trabajar a bajas presiones, por lo que material debe ser tratado por lotes, el elevado costo de los equipos [71], grandes cámaras o generadores de vacío que se necesitan para sostener condiciones operativas y los grandes espacios requeridos, si se desea escalar industrialmente ; sumado a la poca familiaridad de esta tecnología para aplicaciones en fibras a nivel mundial [72],[66].

En el caso del tratamiento de plasma por activación con gases muy reactivos sobre las fibras, pueden generar disminución en las propiedades mecánicas, como menciona Baltazar et al. (2008) y otros investigadores, donde una exposición prolongada de un gas reactivo ocasionó la disminución de la rigidez en las fibras de cáñamo, fibras de lino y sisal, además de formar surcos, fracturas y grietas superficiales en las fibras [73],[64], [73], [74].

Desde el planteamiento de este trabajo se buscaron procesos alternativos amigables con el ambiente, los cuales estuvieran a la vanguardia del desarrollo industrial que se ha venido presentando en las últimas décadas, por lo cual se le dio prevalencia a tratar las fibras del plátano y la piña en crudo, mediante tratamiento de plasma utilizando como atmosferas los gases argón y nitrógeno esperando resultados que favorecieran el acople matriz-fibra.

1.3 Mojabilidad en las fibras naturales

Se conoce como hidrofobicidad a la capacidad de un material de repeler el agua en cierta proporción o porcentaje (%) de mojabilidad o humectabilidad, esta propiedad es independiente de la cantidad de líquido que lo moje. La hidrofibicidad es un mecanismo usado por algunas plantas (Figura 15), en el que una gota de agua “rebota” o se fija como si estuviese suspendida en las hojas, conocido como efecto Lotus [75]. A medida que las gotas ruedan, recogen y transportan el polvo y dejan la superficie de las hojas limpias [26]. La mojabilidad es una propiedad fundamental de una superficie sólida, donde la composición química de la superficie es el factor del cual dependen las interacciones intermoleculares entre las moléculas superficiales [76].

Figura 15. Gotas suspendidas en hoja de planta ornamental.
Fuente: Elaboración propia

El efecto de la mojabilidad puede ser expresado mediante la ecuación Dupré o ecuación de mojabilidad ($W_A = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl}$ Ecuación 1$W_A = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl}$ Ecuación 1) que define el trabajo termodinámico de adhesión como el trabajo necesario referido a un área unitaria para separar las 2 fases (líquido y sólido), donde W_A es igual la suma de las energía libres de la superficie del líquido (γ_{SV}) y del sólido (γ_{LV}) menos la energía libre de la interfase sólido-líquido (γ_{SL}) [77].

$$W_A = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \qquad \text{Ecuación 1.}$$

Existen numerosas técnicas para la medición de hidrofobicidad, el método más empleado es la medida directa del ángulo de contacto formado por una gota de líquido en reposo sobre una superficie sólida, conocido como método “sessile drop” [83].

El ángulo de contacto es independiente del tamaño de gota y se describe mediante la ecuación de Young:

$$Cos\theta_e = \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SLV})}{\gamma_{LV}} \qquad \text{Ecuación 2}$$

Donde, el equilibrio mecánico de las tensiones interfaciales sólido-vapor, sólido líquido y líquido-vapor se representa con los símbolos γ_{SV}, γ_{SL} y γ_{LV}, respectivamente, y Θ es el ángulo de contacto. En la Figura 16 se representa el ángulo de contacto sobre una superficie sólida.

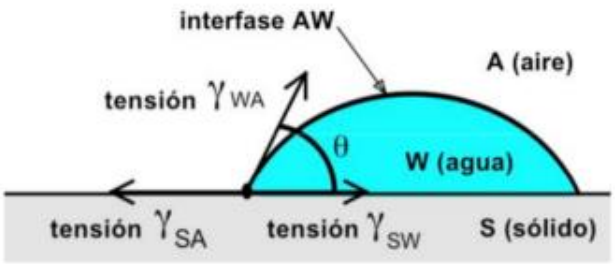


Figura 16. Ángulo de contacto y tensiones superficiales para una gota sobre una superficie sólida. S (sustrato), agua (W), aire (A). Fuente: imagen tomada de [84]

Se pueden presentar tres condiciones o grados de hidrofobicidad en una superficie: mojabilidad completa, mojabilidad parcial y no mojabilidad. La mojabilidad completa, completamente hidrofílica (o humectante), se produce cuando el líquido recubre de manera uniforme la superficie sólida, formando una película delgada donde $\theta = 0$; valor que es una limitante en el sentido geométrico, esta aseveración es para indicar que el líquido está totalmente esparcido o extendido sobre la superficie. La mojabilidad parcial se produce cuando $\theta>0$; y no mojabilidad o hidrofobicidad, cuando θ es mayor o igual a 90º [76],[78],[79].

La Hidrofobicidad es inversamente proporcional a la tensión superficial, que es la cantidad de energía necesaria para incrementar la superficie de un líquido por unidad de área ($J \cdot m^{-2}$). La Hidrofobicidad o hidrofilicidad de un material dependerá de las características particulares del mismo y del líquido que lo moje, también del medio y la temperatura que los rodea. Entre más fuertes sean las fuerzas intermoleculares de las moléculas del líquido, más energía superficial tendrá y por ende menos hidofobicidad. Cuando una gota de un líquido, bien sea polar o apolar entra en contacto con una superficie sólida, éste ajusta su forma con el fin de minimizar la energía libre de su superficie, por esta razón las gotas se ven esféricas, ya que es la forma con la menor área superficial, intentando minimizar a su vez un equilibrio en su interior [80], [81], [82].

La mojabilidad en la superficie de las fibras naturales, interviene en la facilidad de procesamiento del material y en sus posibles aplicaciones. En el caso de la industria textil, las interacciones de las fibras con líquidos dependen de las propiedades superficiales de

mojado, así como de procesos de sorción por capilaridad, adsorción superficial y posible difusión del líquido hacia el interior de las fibras [83]. Dada la alta afinidad de las fibras naturales con el agua y que no tienen características homogéneas, sus fenómenos de humectación se dificultan debido a la rugosidad de la superficie, la heterogeneidad y la adsorción de líquidos o surfactantes y por consiguiente el cambio de energía de la superficie [85].

En ángulo de contacto es inversamente proporcional a la energía superficial, en donde la existencia de las fuerzas de atracción y repulsión que rodea el sólido genera una disposición perfecta, totalmente ordenada, excepto en su superficie, en donde existe un desequilibrio de fuerzas al encontrarse liberada en su zona superior. Este desequilibrio va a ser la causa de la aparición de la denominada energía superficial.

1.4 Materiales Compuestos

Los materiales compuestos se conforman por una fase continua llamada matriz y una discontinua llamada refuerzo, y se clasifican según el tipo de matriz que posean, bien sea metálica, cerámica y polimérica, que dependiendo del tipo de refuerzo usado favorecen las propiedades mecánicas del material [94]. Los materiales más utilizados son los compuestos derivados del petróleo o polímeros no biodegradables, como, por ejemplo, el polipropileno (PP), polietileno (PE), polietilen-tereftalato (PET) y policloruro de vinilo (PVC); sin embargo, existen otro tipo de materiales poliméricos reforzados de fibra natural, que son llamados polímeros biodegradables y producidos a partir de recursos biológicos renovables como el almidón, que se convierte en ácido poliláctico (PLA). Estos materiales biocompuestos se clasifican en: compuestos verdes, compuestos de elastómeros naturales, compuestos híbridos y compuestos de fibras tejidas [86].

El comportamiento de este tipo de compuesto es el promedio de la suma de cada uno de los componentes individuales en el que se alcanza un balance. Algunos autores han reportado investigaciones previas sobre compuestos híbridos, uno de los más novedosos es el de la fibra de plátano y sisal en matriz de poliéster, en la cual la resistencia a la tracción de los materiales compuestos utilizados en este trabajo se incrementó cuando la fracción de volumen relativo de las dos fibras se varió [21] [96]. Los compuestos híbridos incorporan

varios tipos de fibras como refuerzo de una sola matriz, sin embargo, en este trabajo se desarrollarán los biocompuestos de fibra de plátano y piña en matriz de polietilenglicol, de forma independiente y no hibrida.

A continuación, se describe el polímero utilizado como refuerzo de la matriz para este trabajo de investigación, el polietilenglicol.

1.5 Polietilenglicol

El Polietilenglicol es un poliéter utilizado ampliamente en la industria médica por su alta biocompatibilidad y baja toxicidad, además, de ser biodegradable. Está compuesto de varios derivados del etileno, el cual es el resultado de un hidrocarburo compuesto de óxido de etileno y agua, glicol de etileno u oligómeros de glicol de etileno. Al procesar estos compuestos, se obtiene distintos niveles moleculares los cuales se denominan PEG X, donde “X” tiene que ver con el peso molecular resultante. Este poliéter tiene varias aplicaciones desde la industria manufacturera hasta la industria médica y química, es una sustancia liquida no volátil en un nivel 400 es de aproximadamente 20°C, también se encuentra en presentación sólida, posee bajo punto de fusión en función de sus pesos moleculares, de aspecto claro y trasparente el cual posee en su estructura química un bajo nivel de toxicidad, es soluble tanto en agua como en solventes orgánicos, propiedad que le permite ser funcionalizado fácilmente. La conjugación química de estos PEG puede realizarse sin afectar la estabilidad química de las nanopartículas o biomoléculas existentes [87] [88].

Los PEG poseen diferentes pesos moleculares tienen propiedades físicas particulares (por ejemplo, viscosidad) debido a los efectos de longitud de cadena, sus propiedades químicas son casi idénticas, dependiendo del iniciador usado para el proceso de polimerización, normalmente preparados por polimerización de óxido de etileno y están disponibles comercialmente en un amplio intervalo de pesos moleculares de 300 g/mol a 10.000.000 g/mol [89].

El PEGDMA, es una matriz polimérica biodegradable, también conocida como hidrogel que puede ajustarse a las propiedades de hidrofobicidad u hidrofilicidad de los sistemas utilizados.

Esta matriz está compuesta principalmente por dos PEG que difieren en peso molecular y un monómero de dimetacrilato alifático de baja viscosidad [8].

1.6 Antecedentes

Para comprender la interacción del plasma con las fibras vegetales, es necesario estudiar y caracterizar la estructura fisicoquímica que exhiben las fibras y qué les otorga propiedades especiales antes y después del tratamiento.

Las propiedades y usos de las fibras vegetales se han trabajado e investigado hace miles de años (7000 a.c), cuando la fibra de lino fue descubierta en Egipto como principal material textil [90]. Históricamente las plantas fibrosas cómo el cáñamo, el lino, el yute, algodón, piña, plátano, etc., han sido estudiadas y aprovechadas para usos textiles, papeleros, botánicos y médicos; progresando a estudiar la extracción de las fibras, sus principales componentes (celulosa y lignina) y diversos tratamientos como el plasma que ayuden a ser potencializar las propiedades de la superficie en diversas aplicaciones industriales y tecnológicas [16].

La etnobotánica B. H. krauss, estudió la anatomía y propiedades de la hoja de la planta de piña en el año 1949. Describió la estructura física de las hojas, como su concavidad y tamaño, mostró mediante técnicas de microscopía los haces de fibra y paredes celulares presentes en la hoja [91].

Manjul Kumar (1982) describió las bondades de las propiedades físicas de los desechos agrícolas como la fibra de la planta de banano y la hoja de piña, como sustituto de las fibras de jute y algodón, planteando que el plátano posee mejor resistencia, mayor extensibilidad y suavidad que el jute; además, plantea que la hoja de piña siendo aproximadamente diez veces más gruesa que el algodón, este aumento de la resistencia en el haz de la fibra disminuye la humectación. Además, determina los compuestos presentes en ambas fibras, con 61.5% de celulosa - 9.7% de lignina para el plátano, y 71 % de celulosa – 4.7% de lignina para la hoja de piña [92].

En 1993 H. S. Sabharwal y colaboradores, estudiaron la formación de radicales libres que genera el plasma de argón sobre las fibras de Yute, demostrando que la lignina es el principal compuesto de la fibra en donde se forman de radicales libres, al actuar como "sumidero de

electrones" durante la irradiación del plasma. También evidenciaron el aumento sustancial en la relación de oxigeno/carbono sobre la fibra, concluyendo que las fibras lignocelulósicas tratadas por plasma tienen posibles aplicaciones en el mundo de los nuevos materiales compuestos [93].

En 2005, K. Quesada et al., utilizaron las fibras de piña sin ningún tratamiento como material de refuerzo en resinas de poliéster, demostrando que las fibras de piña pueden ser utilizadas como refuerzo en materiales compuestos, sin embargo, al no tratar las fibras, no se obtuvieron propiedades físicas significativamente mayores en el material reforzado; recomendando realizar tratamientos previos para mejorar aún más la adhesión matriz/fibra [4].

En el año 2008, Guangliang Chen et al., utilizaron tecnología de plasma para modificar el monómero de hexametildisiloxano (HMDSO) y las nanopartículas magnéticas (NP) de óxido de níquel (NiO) utilizando un lecho fluidizado de plasma. Este tratamiento cambió la humectabilidad de las NP pasando de tener una superficie súper-hidrofílica a presentar híper-hidrofobicidad[94].

En un estudio realizado en la Universidad del Cauca en el año 2010, se emplearon fibras de fique (Furcraea spp) como material de refuerzo de una matriz termoplástica de almidón nativo de yuca, utilizando un diseño experimental factorial para analizar las propiedades mecánicas del bio-compuesto [95].

N. Encinas y colaboradores (2013) estudiaron el efecto de plasma frío en propiedades de adhesión de compuestos reforzados con fibra de vidrio corta, considerando la energía superficial como factor clave para evaluar la adhesión de la fibra con el poliéster utilizado. El equipo de plasma atmosférico utilizado, generaba plasma de aire a una presión de 2 bar, 17 kHz de frecuencia con una descarga de alto voltaje sin equilibrio de 20 kV de energía. Los resultados mostraron una mejora en la polaridad de las superficies de la matriz, así como aumento en la rugosidad de la topografía ayudando en el proceso de unión [96].

A. Aguilar, en su trabajo de tesis doctoral en el Centro de Investigación Científica de Yucatán, México en 2014; presenta los efectos de la modificación superficial de las fibras de Henequen (Agave) por medio de plasma de etileno a presión atmosférica, para utilizarlas como refuerzo en matriz de Polietileno de alta densidad. Emplea un reactor de plasma de etileno de barrera

dieléctrica como primer tratamiento sobre las fibras y NaOH como segundo tratamiento para luego evaluar las propiedades mecánicas de las fibras mediante técnicas de caracterización como medida de ángulo de contacto, SEM y FTIR. Señaló que hay un aumento en la hidrofobicidad de las fibras (mejores ángulos de contacto) y aumento en la resistencia fibra-matriz debido al aumento en la adherencia química de las fibras como consecuencia del aumento de la rugosidad observadas en el microscopio electrónico [73].

Por otro lado, L. Rodriguez, et, al. (2014), de la Universidad Nacional de Colombia en el 2014, aislaron nanofibras de celulosa de los residuos agroindustriales del fique y la caña de azúcar para usarlas como material de carga en matrices poliméricas de polietileno de alta densidad (PE) y polipropileno (PP), mediante técnicas por fundido y polimerización *insitu* con catalizadores metalocénicos, evaluando la resistencia a la tracción y módulo de elasticidad de los nanocompositos [97].

Esta misma autora, L. J. Rodríguez (2014), , elaboró un material compuesto a partir de la fibra de plátano, con tratamiento químico sobre la fibra y poliéster para realizar la matriz, observando resultados de hidrofobicidad en la fibra luego de los tratamientos además de un aumento a la resistencia mecánica [23]. Esta misma autora en compañía de C. Orrego y R. Fangueiro en 2015, publicaron un estudio comparativo del efecto de plasma por barrera dieléctrica (DBD) respecto a los efectos químicos sobre las fibras del pseudotallo de plátano, en donde trataron las fibras durante 1, 3 y 6 kW min m^{-2}, con un potencial de descarga por electrodos de 1 kW, caracterizadas mediante microscopia electrónica, termogravimetria y medición de ángulo de contacto, encontrando que el tratamiento con plasma activa grupos polares y aumenta la proporción relativa de carbono, que no mostraron las fibras de plátano tratadas con químicos (Anhidrido acético, Epiclorhidrina), sin embargo, hay una menor remoción de material cementante como la celulosa y la lignina en las tratadas con plasma que en las tratadas con químicos [98].

N. Jaramillo, en 2017 realizó un estudio sobre el efecto del proceso de mercerización en el comportamiento de la fibra de hoja de piña (FHP) como refuerzo en una matriz de polipropileno, demostrando que el proceso de mercerización ayuda a una mejor adaptación del refuerzo de la fibra en el polimero, aumentando la resistencia del material compuesto mediante los cambios observados luego del tratamiento alcalino [13] .

Ese mismo año, Narro, C. R. et, al., realizaron una recopilación de varias investigaciones que estudian los efectos de la modificación superfecial por plasma en fibras lignocelulósicas y su aplicación, concluyendo que utilizar plasma frío de gases neutros o reactivos es una herramienta que favorece la activación de la superficie de las fibras para modificar sus propiedades físicas, químicas y térmicas; además de promover la hidrofobicidad o hidrofilicidad según sea requerida para su aplicación. Encontaron también, que los parametros más importantes para los tratamientos por plasma frío son la potencia, la presión de la operación y el tiempo [7].

Finalmente en 2019, fueron publicados diferentes compendios sobre el tema de las fibras naturales y sus popiedades físicas, como la revisión exhaustiva realizada por M. Sajay y colaboradores sobre las técnicas de preparación, procesamiento y caracterización de fibras naturales empleadas como refuerzo en materiales compuestos; mostrando los principales resultados de los diferentes tipos de tratamientos, químicos y físícos, realizados por investigadores para mejorar las características de las fibras [99]. S. Todkar y S. Patil (año), estudianron las propiedades mecánicas de los compuestos reforzados con fibra de hoja de piña, exponiendo los beneficios de utilizar esta fibra como refuerzo, sin embargo señalan que se debe trabajar en estandarizar un procesamiento de la fibra para poder competir con las fibras artificiales en el mercado y contibuir con el medio ambiente [47].

Los estudios señalados han permitido entender la estructura de las fibras de la hoja de piña y pseudotallo de platano, que difieren tanto en tamaño como en composición; además de conocer sobre los efectos que tienen los diferentes tipos de plasma sobre fibras vegetales que otorgan valiosa información de los resultados que podrían esperarse en el desarrollo de esta de tesis.

2. Metodología

En este capítulo se describe la metodología experimental realizada en el proyecto, los equipos utilizados, el diseño estadístico de experimentos requerido para llevar a cabo el tratamiento con plasma frío sobre fibras de plátano y piña, los montajes experimentales para la medición de ángulo de contacto de las fibras, los métodos utilizados en el análisis composicional y los reactivos para la elaboración del material compuesto (polímero-fibra).

2.1 Diseño Metodológico

Este trabajo de investigación se desarrolló en dos etapas, las cuales se describen a continuación (Figura 17 y Figura 18).

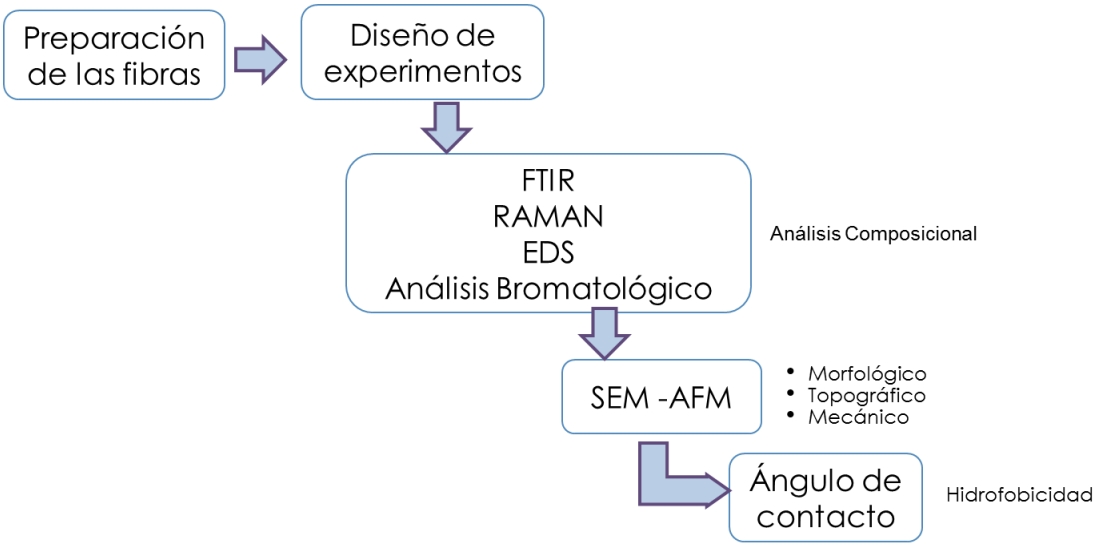


Figura 17. Esquema metodológico primera etapa

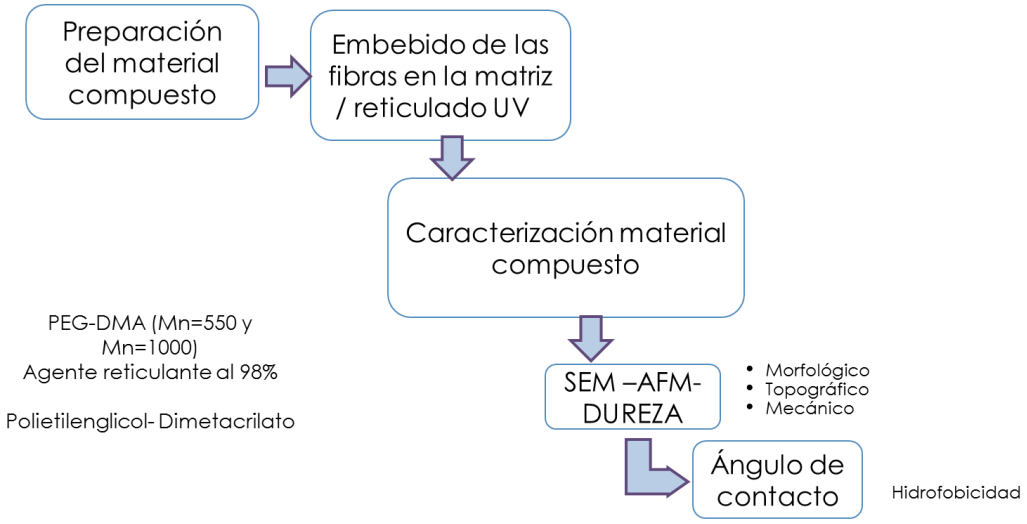


Figura 18. Esquema metodológico segunda etapa

2.2 Diseño y puesta a punto de experimentos

En una primera fase de experimentación se empleó un diseño de experimentos factorial completo analizados con el Software Minitab©17 para evaluar el efecto de diferentes factores del tratamiento de plasma sobre las fibras de plátano y piña. Los factores analizados fueron cuatro: corriente, tiempo, fibra y atmósfera como se presentan en la Tabla 3, teniendo como variable respuesta el ángulo de contacto. Cabe señalar que la fibra fue tomada como otro factor, pues se esperaba tener resultados diferentes para continuar con aquella fibra que ofreciera los mejores resultados. Los niveles de tiempo y corriente se escogieron basados en valores reportados en la literatura, en donde se alterna el tiempo y la corriente para modificar fibras por medio de plasma, con el fin de hacer una adecuada recolección de datos combinando cada uno de los factores [25], [98], [100], [101].

Tabla 3. Factores, niveles y variable de respuesta analizados en el diseño factorial

Factores	**Niveles**		
Fibra	Piña	Plátano	
Corriente	20mA	30mA	40mA
Tiempo	300s	600s	900s
Atmósfera	Argón	Nitrógeno	
Variable respuesta	Ángulo de Contacto		

*Elaboración propia

Con este diseño se obtuvieron un total de 36 corridas experimentales, descritas en detalle en el anexo 1 (Tablas A-1 y A-2), con el fin de realizar la puesta a punto del proceso y seleccionar las muestras a analizar en los experimentos finales para determinar el tratamiento con mejores resultados de mojabilidad para ambas fibras y proceder a realizar la matriz polimérica. El ángulo de contacto se escogió como variable respuesta con el fin de observar el comportamiento en la hidrofobicidad de las fibras respecto a las variables del tratamiento de plasma y sus efectos combinados.

2.2.1 Preparación de las muestras de fibra

El Grupo de Biofibras y Derivados Vegetales, de la Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín proporcionó las fibras vegetales utilizadas. Luego de recibidas, estas fueron lavadas con agua destilada, secadas al aire libre a una temperatura promedio de 22 ° C y luego cepilladas para eliminar las impurezas. Se tomaron racimos de fibra de 5 cm de longitud y 10 gramos de peso, con aproximadamente 93 µm de diámetro para la piña y 239.81 µm para el plátano, como se muestra en la Figura 19.

Figura 19. Preparación de muestras para tratamiento. Elaboración propia

2.2.2 Tratamiento con plasma frío

El tratamiento con plasma se realizó en un equipo con función dual a descarga intensa de plasma *Quorum Q150R ES*. En este montaje la fibra actuó como cátodo con un gas ionizado creado en el reactor con un vacío de 0,3 bares para dos diferentes gases, argón y nitrógeno, ambas con polaridad positiva, sin embargo en el proceso, el gas en estado de plasma, contiene partículas negativas, positivas y neutras que al exponerse a la muestra (fibra), interactúan químicamente con la superficie, generando cambios en sus propiedades físicas, superficiales y estructurales [102].

2.3 Caracterización de las fibras

La caracterización morfológica, topográfica y composicional de las fibras de piña y plátano antes y después del tratamiento con plasma se realizó mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) con detector de electrones secundarios, retro dispersados y energía dispersiva de rayos X (EDS), espectrometría infrarroja FT-IR, espectroscopia micro Raman en modo composicional, microscopia de fuerza atómica en modo topográfico y nanomecánico; además de un análisis composicional bromatológico de ambas fibras tratadas y sin tratar. Lo anterior con el fin de identificar los efectos del plasma sobre las fibras vegetales utilizadas sobre posibles cambios físicos, químicos y superficiales en las mismas.

El diseño de experimentos preliminar, permitió determinar que la corriente tuvo mayor incidencia sobre el ángulo de contacto que las otras variables. En este orden de ideas, se decidió tratar las fibras mediante descarga intensa de plasma con corrientes catódicas en el reactor de 20 mA, 30 mA, 40 mA, 50 mA y 60 mA a 300 segundos en atmósfera de argón, para las caracterizaciones que se describen a continuación.

2.3.1 Medición ángulo de contacto

Se realizó la medición de ángulo de contacto a todas las muestras luego de ser tratadas por plasma. El equipo de medida del ángulo de contacto utilizado en este trabajo es un equipo comercial (Modelo *200, Ramé-hart),* con el que se puede llevar a cabo la adquisición dinámica de los valores del ángulo de contacto formado para las fibras de piña y plátano. El tratamiento

de los datos para adquirir estos valores se realiza mediante el software *DROPimage standart de Ramé-Hart Instruments*.

Inicialmente las mediciones consistieron en la ubicación de una gota de agua destilada sobre la muestra del manojo de fibras, mediante un sistema de aguja y jeringa con un diámetro menor a 100 µm de la respectiva aguja. Dada la alta dispersión de los datos obtenidos con esta configuración de fibras, se consideró que las mediciones debían ser realizadas con un montaje sencillo, tomando una sola fibra en cada medición y 5 µL de gota de agua destilada suministrada con una transfer-pipeta graduada. En la Figura 20 se muestra el respectivo montaje. A partir de este montaje, se realizaron tres medidas de ángulo de contacto a cada una de las muestras de fibras tratadas y sin tratar y se determinó un promedio estadístico.

Figura 20. Medición ángulo de contacto en goniómetro. Fuente: Elaboración propia.

La adquisición de las diferentes imágenes de la gota sobre la muestra se realizó mediante una cámara acoplada al equipo para luego proceder al respectivo procesamiento y estimación de los parámetros de ángulo de contacto y energía superficial. La energía superficial es calculada por el equipo con la ecuación de estado superficial que describe la correlación entre el ángulo de contacto θ, la tensión superficial del líquido γ_l, y la energía de superficie del sólido (agua-fibra) (Ecuación 3). Donde β es una constante determinada experimentalmente β=0.0001247 (mNm) -2.

$$cos\theta + 1 = 2\sqrt{\frac{\gamma_s}{\gamma_l}}\, e^{-\beta(\gamma_l-\gamma_s)^2}$$ Ecuación 3.

2.3.2 Microscopia Electrónica de Barrido y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (SEM-EDS)

La identificación morfológica superficial y en sección transversal de las muestras se realizó en un microscopio electrónico de Barrido *EVO MA10, Carl Zeiss* para la toma de imágenes desde 100X a 10.000X, además de un análisis composicional EDS con un detector X-Act (Oxford Instruments) y el software INCA con un voltaje de aceleración de 15 kV

2.3.3 Espectrometría Infrarroja (FTIR)

Para la caracterización por espectroscopia infrarroja se empleó un Espectrofotómetro FTIR *SPECTRUM Two*, con *UATR (Perkin Elmer)* de resolución de 0.5 cm^{-1}. Se tomaron las muestras de fibra de plátano y piña con tratamientos de 20mA, 40mA y 60mA a 300 segundos en atmósfera de argón para la toma de espectros en un rango espectral de 4000 a 650 cm^{-1}.

2.3.4 Espectroscopía micro-Raman confocal

Se empleó un espectrómetro confocal (*LabRam HR, HORIBA*) con un láser de 785 nm de estado sólido y una rejilla de 600 gr/mm. La potencia del láser fue empleada en un rango entre 1 mW a 10 mW. Los espectros se tomaron en un rango espectral de 250 a 3300 cm^{-1} con un tiempo de adquisición de 10 min por espectro, el haz del láser fue focalizado en la muestra con un objetivo de 50x *Olympus* LMPLFLN. Tanto la adquisición como el procesamiento de los espectros, se realizó empleando el software *LabSpec 6*.

2.3.5 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

Para el análisis topográfico y de propiedades mecánicas de las fibras tratadas y sin tratar con plasma, se empleó un microscopio de fuerza atómica (*NX10, Park Systems)* en el modo de contacto empleando el módulo de PinPoint™ (propio de Park Systems), se realizaron mapeos de 3x3 µm de 256x256 pixeles con una punta de FMR- PPP-NCHR 10M, en las fibras de 20mA, 40mA y 60mA a 300s en atmósfera de argón.

2.3.6 Análisis Bromatológico de las fibras

En el Laboratorio de Análisis Químico y Bromatológico de la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, se realizó un análisis bromatológico a las fibras de piña y plátano con tratamiento de plasma en atmósfera de argón a 40mA y 300s, y a las fibras sin tratamiento. La celulosa y hemicelulosa fueron determinadas a través del método de fibra en detergente ácido y neutro (FDA y FDN) y lignina, parámetros analizados por el laboratorio según la norma ISO 5984: 2002 para determinar contenido de cenizas y la norma MRE-001 en los numerales 5.6, 5.7, 5.8 y 5.17 para determinar humedad, FDA, FDN y lignina, respectivamente como se muestra en la Tabla 4 . Con estos valores se calcula el valor correspondiente para la celulosa y hemicelulosa, utilizando las siguientes relaciones:

a). FDA = lignina + celulosa Ecuación 4.

b). FDN = lignina + hemicelulosa + celulosa Ecuación 5.

Tabla 4. Métodos utilizados en los análisis químicos de las fibras

Análisis	Método de Análisis	Documento Normativo
Lignina	Gravimétrico (Permanganato de Potasio)	MRE-001 5.17
Fibra en Detergente ácido (FDA)	Gravimétrico	ISO 5984:2002
Fibra en Detergente neutro (FDN)	Gravimétrico	MRE-001 5.8
Humedad	Gravimétrico	MRE-001 5.6
Celulosa*	-	
Hemicelulosa*	-	-
Cenizas	Gravimétrico	ISO 5984:2002

*Calculados mediante ecuaciones 4 y 5

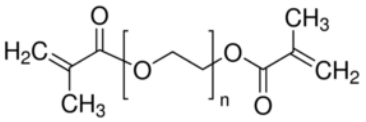
2.4 Desarrollo de matriz polimérica con fibras vegetales tratadas con plasma

En esta sección se muestra el desarrollo metodológico y análisis de resultados correspondientes a la elaboración y caracterización de los materiales compuestos con las fibras vegetales y el polímero seleccionado.

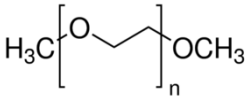
Para el desarrollo de los materiales compuestos se tomó un arreglo de fibras ordenadas en una sola dirección embebidos en un polímero de polietilenglicol para configurar la matriz. Luego se caracterizaron todas las matrices del material compuesto y se comparó con el polímero sintetizado bajo las mismas condiciones del compuesto, sin fibras.

2.4.1 Reactivos empleados en la síntesis del polímero

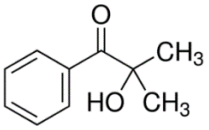
- Polietilenglicol Dimetacrilato (PEGDMA) con Mn= 550 (Número molecular), marca *Sigma-Aldrich*.



- Polietilenglicol (PEG) de Mn=1000, *marca Sigma-Aldrich*.



- 2-Hidroxi-4´-(2-hidroxietoxi)-2-metilpropiofenona (Agente Reticulante UV, Irgacure D 2959) al 98%, marca Sigma-Aldrich.



Para la obtención de los materiales se utilizaron dos niveles moleculares: Mn=550 y Mn=1000 (Número molecular), en el caso del PEG de menor peso molecular sirve para estabilizar la mezcla de dos compuestos que por sí solos no se pueden unir o no son compatibles con los portadores de ingredientes activos. Esto se debe principalmente a que el PEG es estable y no se deteriora fácilmente, en el caso del PEG de mayor peso molecular, sirve como matriz

o lubricante, suavizante en las industrias textil y cosmética; utilizado como un dispersante en la industria del recubrimiento para mejorar la dispersabilidad en agua y la flexibilidad de la resina. La finalidad del uso de estos PEGs fue la de servir como matriz de refuerzo para la fibra de la piña y plátano, buscando un material compuesto que se asemejará a las características idóneas del material planteado desde la concepción de esta investigación. Con la variación del peso molecular se buscó el mejor comportamiento mecánico y fisicoquímico [89].

2.4.2 Preparación de las muestras del material compuesto

El hidrogel del polímero se obtuvo mediante mezclado con agitación magnética y a una temperatura de 60°C de la mezcla polimérica (PEGDMA y PEG) en relación 2 a 3, luego se le adicionó un 1% del agente reticulante y se sometió a la acción de una lámpara de luz UV. Por temas de simplificación se llamará a la matriz polimérica PEGDMA.

Se tomaron las fibras vegetales sin tratar de 5 cm de longitud y 170 mg de peso aproximadamente en una relación 13:1 en peso de polímero: fibra, para cada matriz se tomaron dos placas de vidrio, realizando dos matrices de cada tipo de fibra unidireccionalmente, es decir, fibra tratada con plasma a 40 mA a 300 s en atmosfera de argón con polietilenglicol, y fibra sin tratar con polietilenglicol. Posteriormente se sometió a irradiación UV con una longitud de onda de 365 nm por 60 minutos por cada lado de la matriz con el objetivo de lograr la reticulación del PEGDMA y las fibras naturales.

2.4.3 Caracterización del material compuesto

2.4.3.1 Medición de ángulo de contacto

Luego de preparar el material compuesto de fibra y polietilenglicol se realizó la medición del ángulo de contacto con agua destilada, estas medidas se realizaron en el equipo antes utilizado para medir el ángulo de contacto de las fibras de piña y plátano con y sin tratamiento.

2.4.3.2 Caracterización morfológica, topográfica y de dureza

Para la caracterización morfológica del compuesto se utilizó el microscopio electrónico de barrido SEM, para la topográfica el microscopio de fuerza atómica AFM, utilizados en la caracterización de las fibras. La medición de dureza del material se realizó con un durómetro Shore tipo A genérico que según la norma ISO 868, ya que el PEGDMA tiene las características de un polímero blando o gomoso. Este tipo de medición es también llamada ensayo de dureza dinámico por rebote midiendo la reacción elástica del material cuando se inserta la punta del durómetro sobre el material. La escala de medición de dureza shore es de 0-100 HA, entre mayor es la escala, más duro es el material [103].

3. Resultados y Discusión

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos en la caracterización de las fibras tratadas y sin tratar y de los materiales compuestos con cada una de las fibras, empleando las técnicas de caracterización descritas en el capítulo de metodología. La descripción de los resultados se basa en ensayos preliminares que fueron analizados estadísticamente, los cuales se muestran en el Anexo 1. Un análisis de estos resultados estadísticos se describe a continuación.

3.1 Análisis estadístico de los experimentos

El análisis de efectos principales de los factores sobre el ángulo de contacto en cada uno de los tratamientos realizados mostró como resultado que el tipo de fibra, la corriente y la interacción corriente-fibra, afectan significativamente el ángulo de contacto con las fibras (Figura 21) puede deducirse que, para la atmosfera de argón, 300 segundos y 40 mA se obtienen mejores resultados de ángulo de contacto, todos mayores de 100°. Debido a esto las variables tiempo y atmosfera fueron fijadas al no presentar un efecto significativo desde el punto de vista estadístico. Teniendo en cuenta los resultados del análisis de varianza (ANOVA) sobre los factores, se decidió (ver Figura A- 1) realizar tratamientos a mayor corriente (50 mA y 60 mA) para ambas fibras tratadas en atmósfera de argón durante a 300 segundos, dado que bajo estas condiciones se obtuvieron mayores efectos, tanto individuales como globales sobre la hidrofobicidad.

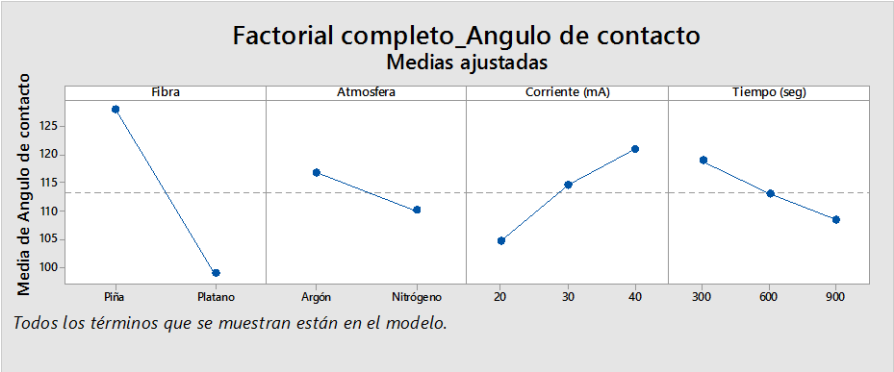


Figura 21. Efectos principales de los factores en las medidas de ángulo de contacto

La tendencia creciente observada en los experimentos preliminares, fue observada para las demás corridas experimentales (aumento de la hidrofobicidad con ángulos de contacto mayores a 90°), excepto para la fibra sin tratamiento, lo que indica que el tratamiento favorece el desarrollo de un comportamiento hidrofóbico [75]. Al mismo tiempo, el diagrama de Pareto (ver Figura A- 2) indicó que el factor con mayor efecto sobre el ángulo de contacto es el tipo de fibra, por lo tanto, su evaluación se continuó en los experimentos posteriores, donde se fijaron los factores no significativos mencionados (tiempo y atmosfera).

Luego, con los demás resultados del análisis de varianza ANOVA, se realizó un análisis de medias para los factores más significativos y sus interacciones. Estos resultados indican que la corriente de 40 mA y un tiempo de 300 s, serán la base de análisis para los experimentos siguientes. Se presentan las gráficas que soportan este análisis en el Anexo 1.

3.2 Medición de ángulo de contacto

En la medición de ángulo de contacto (Tabla 5) se deduce que las mejores condiciones para el tratamiento sobre la fibra son en atmósfera de argón a 300 segundos y 40 mA de corriente, a la cual se le hizo énfasis en la posterior caracterización.
En la Tabla 5 y
Tabla 6 se muestran los resultados de ángulo de contacto y energía superficial de las fibras tratadas.

Tabla 5. Ángulo de contacto y energía superficial en fibra de piña

FIBRA DE PIÑA 300 s		
Corriente (mA)	**Ángulo de contacto**	**Energía superficial**
0	85,27 ± 0,06	32,18 ± 0,04
20	123,88 ± 0,34	10,03 ± 0,19
30	102,44 ± 0,01	18,04 ± 0,01
40	**125,48 ± 0,19**	11,70 ± 0,38
50	104,41 ± 0,03	20,79 ± 0,02
60	123,53 ± 0,52	11,72 ± 0,10

Tabla 6. Ángulo de contacto y energía superficial en fibra de plátano

FIBRA DE PLÁTANO 300 s		
Corriente (mA)	**ángulo de contacto**	**energía superficial**
0	71,36 ± 0.05	40,77 ± 0.03
20	108,47± .19	15,91 ± 0.05
30	113,61 ± 0.04	15,05 ±0.02
40	**134,42 ± 0.18**	**9,03 ± 0.08**
50	108,45 ±0.51	18,25 ± 0.29
60	113,89 ± 0.33	14,95 ± 0.19

De acuerdo a estos resultados, se observa que existe una corriente de tratamiento límite en 40 mA, para la cual se alcanza la mayor hidrofobicidad. Sin embargo, en la mayoría de las condiciones de corriente utilizadas, el ángulo de contacto aumentó alrededor de un 30% respecto a la fibra sin tratamiento. En las diferentes muestras se obtuvo una energía de superficie menor a 20 mJ/m^2, lo que indica que el ángulo de contacto aumentó y como consecuencia la hidrofobicidad de la fibra aumentó. En las Figura 22 y Figura 23 se muestran los respectivos fotogramas obtenidos para las diferentes condiciones de tratamiento de las fibras en los ensayos de mojabilidad.

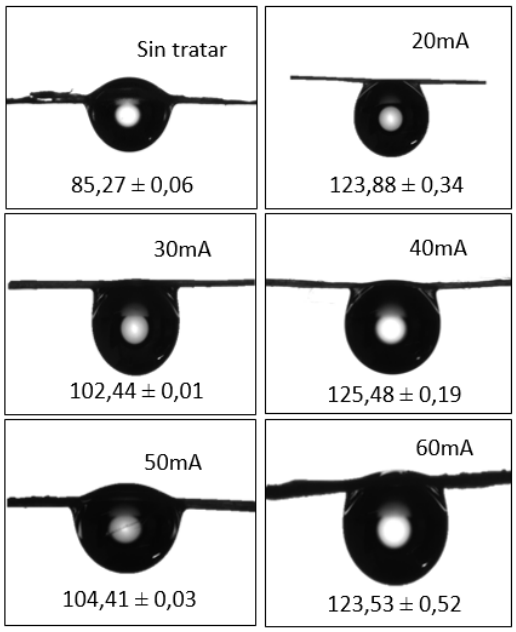


Figura 22. Fotogramas de algunas de las mediciones de ángulo de contacto realizadas para las fibras de piña. Fuente: Elaboración propia.

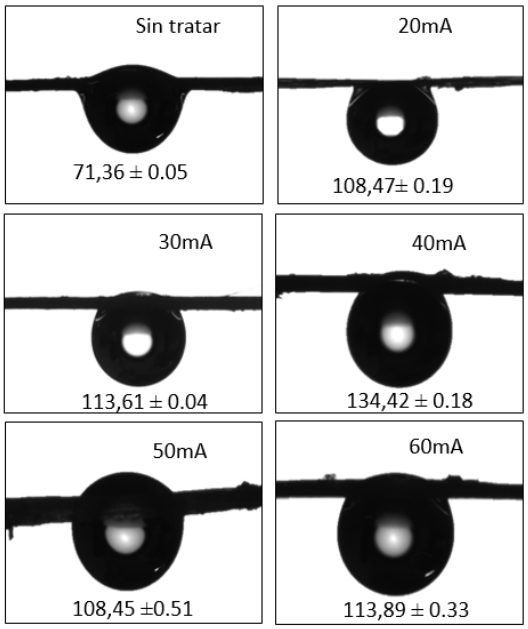


Figura 23. Fotogramas de algunas de las mediciones de ángulo de contacto realizadas para las fibras de plátano. Fuente: Elaboración propia.

En el tratamiento de plasma en atmósfera de argón con parámetros de 40 mA y 300 s sobre las fibras de piña y de plátano se evidenció mayor ángulo de contacto y menor energía

superficial, mostrando que estas condiciones de tratamiento en las fibras son las indicadas para obtener características de hidrofobicidad. Lo anterior puede deberse a que el plasma al igual que otros tratamientos químicos modifica la superficie de las fibras mediante la remoción de lignina y eliminación de impurezas (ceras y grasas) rompiendo enlaces de hidrógeno presentes en la estructura química de la fibra, otorgando un carácter hidrofóbico a las fibras [23][104][98]. La descarga de plasma frío induce una serie de reacciones en la superficie de la fibra, incluida la formación de radicales alcano hidrófobos, lo que se corrobora con el aumento del ángulo de contacto. Todo material orgánico o inorgánico, posee una resistencia dieléctrica asociada a la naturaleza de sus enlaces químicos. Esa resistencia está directamente proporcionada a una corriente, que en este caso específico de experimentación, es la corriente de tratamiento de plasma, con un valor límite (40mA para ambas fibras), donde posiblemente hasta este valor se presentan fenómenos de modificación química de oxidación, reducción o formación de radicales libres y a valores de corriente de tratamiento mayores, se puede estar presentando otro tipo de modificaciones, sobre todo estructurales o de rompimiento de los componentes de las fibras, tal como lo muestra la tendencia analizada en las tablas anteriores [105].

3.3 Caracterización fisicoquímica de las fibras con y sin tratamiento de plasma frío

3.3.1 SEM y EDS

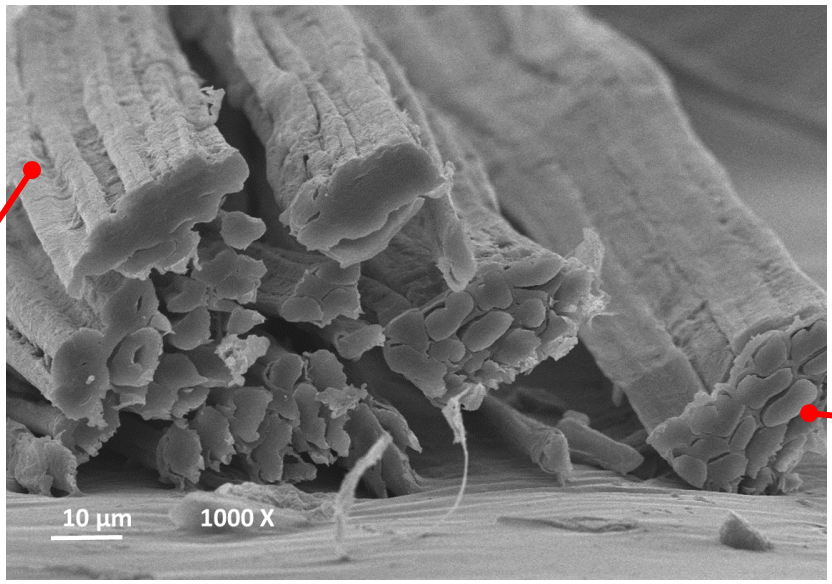


Figura 24. Matriz de fibrillas (Haces de fibras) de la hoja de piña
Fuente: Elaboración propia

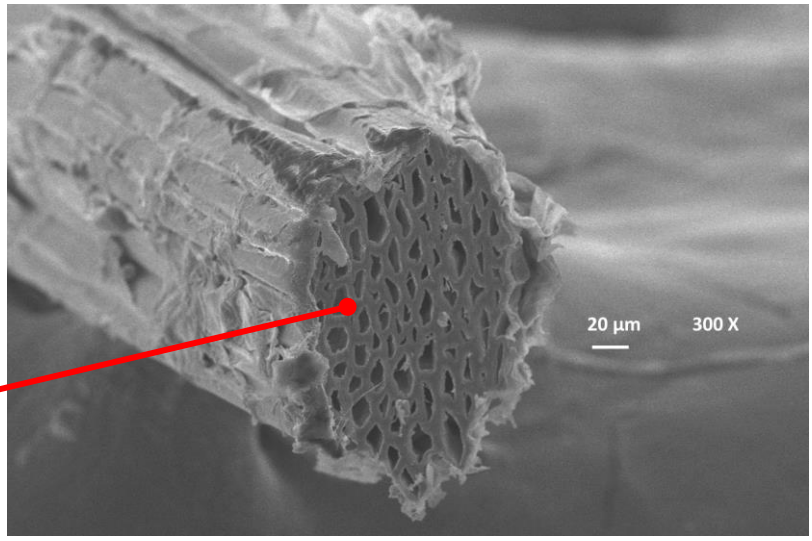


Figura 25. Imagen SEM del Haz de fibra del pseudotallo de plátano
Fuente: Elaboración propia

Mediante el análisis por SEM se logró conocer la estructura física y morfológica de las fibras utilizadas en este estudio, además del tamaño de su diámetro que varió en promedio entre 75 y 93 µm para la fibra de piña, 192 y 238 µm para la fibra de plátano, como lo muestran las Figura 24 y Figura 25 respectivamente.

Luego del tratamiento con plasma frío en atmósfera de argón, se logró identificar cambios en la superficie de las fibras de piña y de plátano. Se evidenció que el plasma cambia la morfología y probablemente la rugosidad de la pared primaria de la fibra, mostrando que la superficie exterior o lamela media de las fibras se alisa adoptando una apariencia menos irregular con un suavizado general y contornos menos definidos, como se registra para la fibra de piña y la fibra de plátano tratadas a 40 mA y de forma más marcada para la corriente de 60 mA, Figura 26 y Figura 27 respectivamente. Este efecto de suavizado se debe al efecto *limpieza* del plasma frio sobre las fibras, que genera una menor presencia de agentes aglutinantes o material cementante de las fibras e impurezas [57],[98],[106]. Asimismo, se observa como fenómeno general que el suavizado y cambios en morfología de la fibras son directamente proporcionales al aumento de la corriente [98].

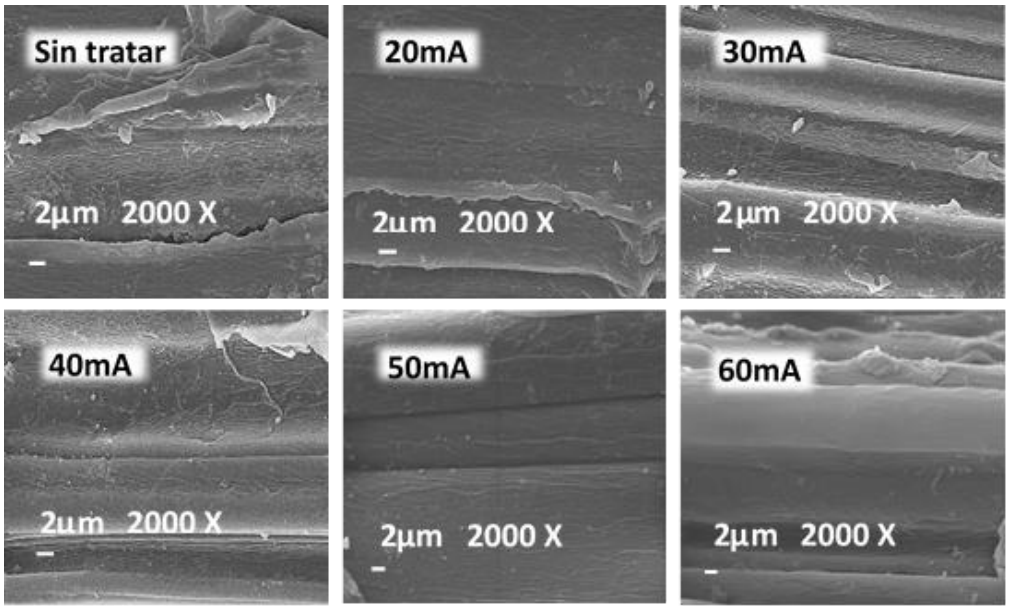


Figura 26. Imágenes SEM de la morfología superficial de los diferentes tratamientos de plasma sobre las fibras de piña a 300s. Fuente: Elaboración del autor

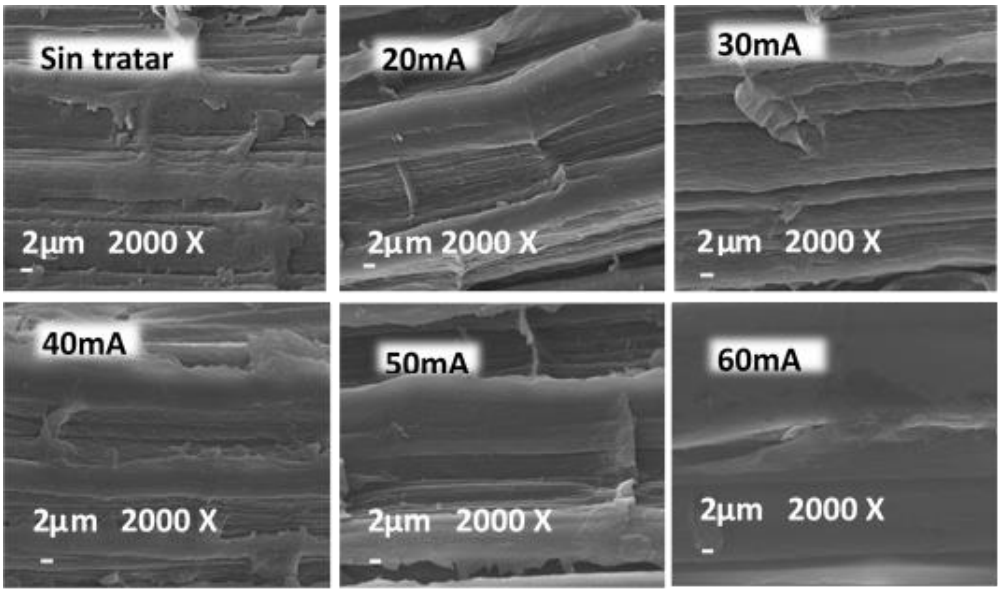


Figura 27. Imágenes SEM de la morfología superficial de los diferentes tratamientos de plasma sobre las fibras de plátano a 300 s. Fuente: Elaboración del autor.

Las imágenes de las secciones transversales de las fibras con de los diferentes tratamientos de plasma, se presentan en la Figura 28 para la fibra de piña y en la Figura 30 para la fibra de plátano, en ellas se analizó el efecto plasma en la parte interna de cada una de las fibras. En estas imágenes se observa que las microfibrillas de la fibra de piña tienen una región celulósica más cristalina que amorfa, lo cual permite vislumbrar que el lumen es más compacto en su estructura interna en comparación con la fibra de plátano, sin embargo, al incrementar la corriente en los diferentes tratamientos empleados, se observa que las fibras en su estructura interna empiezan a abrirse y expandirse formando espacios irregulares o amorfos.

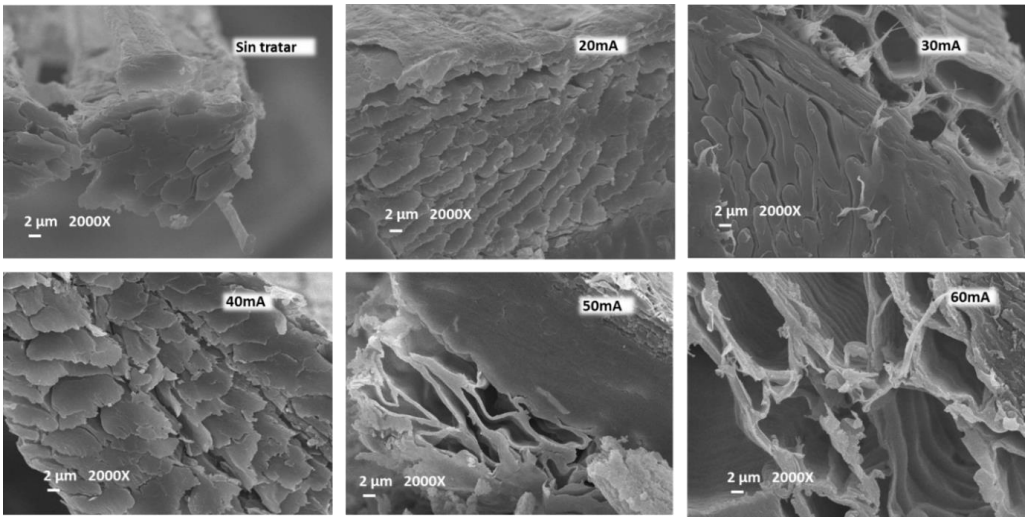


Figura 28. Imágenes SEM de las secciones transversales de la fibra de piña para los diferentes tratamientos de plasma. Fuente: Elaboración del autor.

En la Figura 29 se muestra la fibra de piña sin tratar y tratada a 40 mA y 300 segundos a 5000 X, notándose con más claridad el efecto del plasma sobre la fibra, en donde las microfibrillas de celulosa, al perder contenido de celulosa, comienzan a tener más regiones amorfas que cristalinas, tomando una forma más hueca y alargada, en donde se expone la pared secundaria y lumen de la fibra [15] [107].

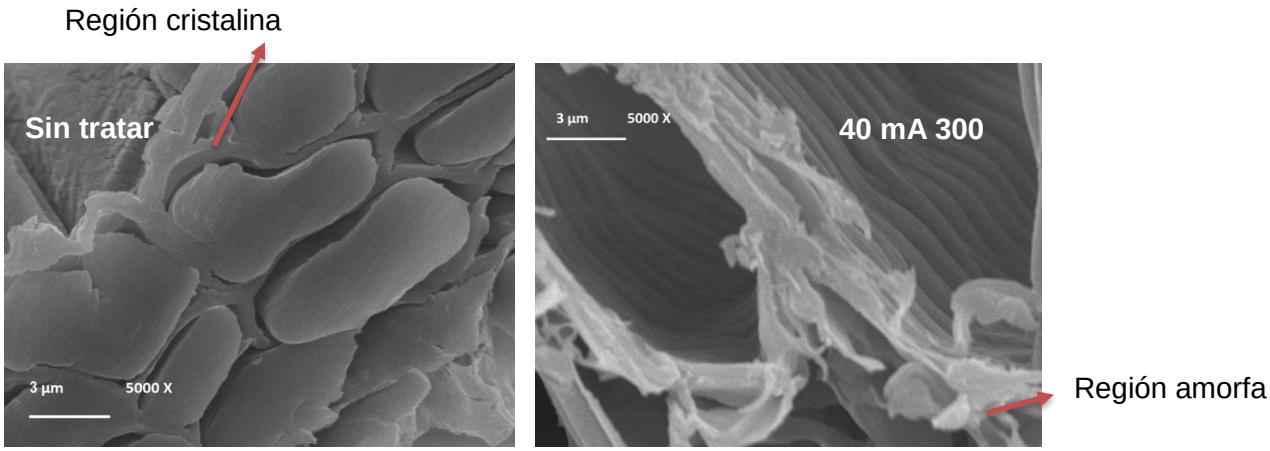


Figura 29. Imágenes SEM de corte transversal de fibra de piña a 5000 X. Fuente: Elaboración propia.

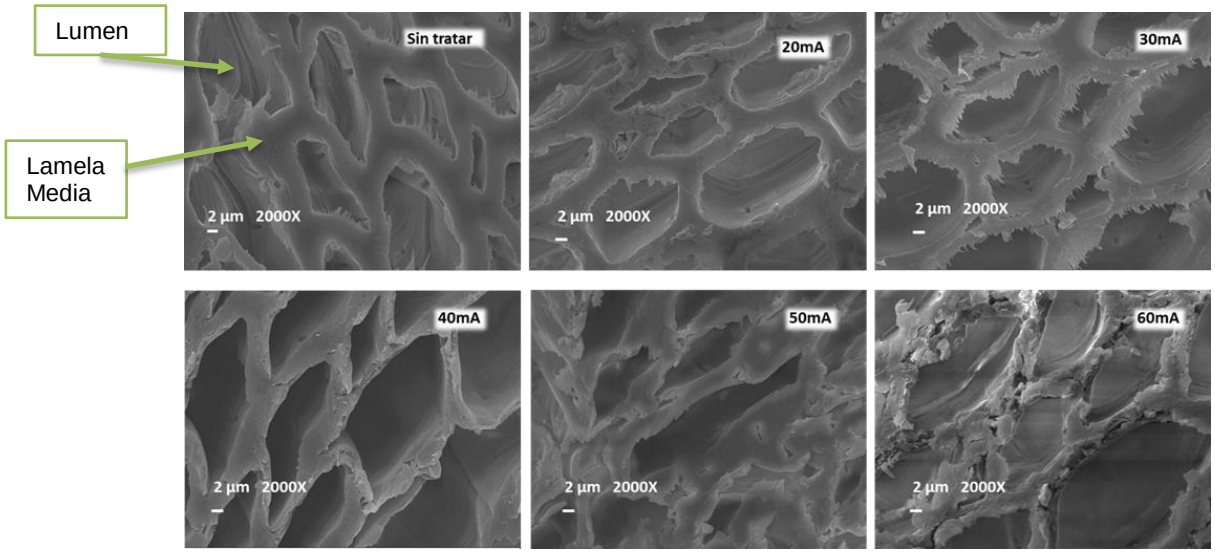


Figura 30. Imágenes SEM de las secciones transversales de la fibra de plátano para los diferentes tratamientos de plasma. Fuente: Elaboración del autor.

Para el caso de las fibrillas de plátano se observan las paredes internas de las microfibrillas, donde se aprecia que la región hueca de la microfibra toma una forma más ovalada y está más expandida o abierta, es decir, se observa el lumen y pueden detallarse dentro de la pared secundaria S3 como “surcos” de forma totalmente definida. De igual forma que lo observado en la parte superficial de la fibra, al incrementar la corriente, el efecto del plasma sobre la fibra incide en cambios morfológicos, como se observa en la Figura 30, donde, para cada uno de los tratamientos se observa un cambio progresivo en la forma de la fibra, viéndose mucho más lisa, tanto en la pared primaria como en la secundaria, además de una disminución en la lamela media de la fibra la cual está conformada principalmente por lignina que es el material reforzante o cementante de las fibras en conjunto con la hemicelulosa, que es el compuesto que por decirlo de alguna manera es el que “amarra” la estructura.

El tratamiento a 60 mA, la fibra de plátano se torna amorfa, irregular y con una especie de desprendimiento en cada uno de los bordes, comparado con la morfología correspondiente a la fibra tratada con corrientes más bajas, donde la fibra conserva una forma más regular casi ovalada. Dado que las fibras provienen de fuentes naturales y no se sometieron a un proceso previo o impactante con algún agente químico, se espera una variación morfológica marcada de fibra a fibra [107]. Sin embargo, las imágenes SEM anteriores, ratifican lo observado en las fibras de piña, que el tratamiento por plasma en atmósfera de argón promueve la remoción de contaminantes y probablemente contenido de celulosa, lignina y hemicelulosa presentes

en la superficie de la fibra de plátano como se muestra más claramente en la siguiente figura de las imágenes SEM a 5000 X (

Figura 31), donde se aprecian ciertas zonas de forma muy regular, poco tamaño y profundidad que podrían asociarse con espacios que podrían incrementar el área superficial de la fibra tratada respecto a la no tratada y mejorar el anclaje con la matriz polimérica [108].

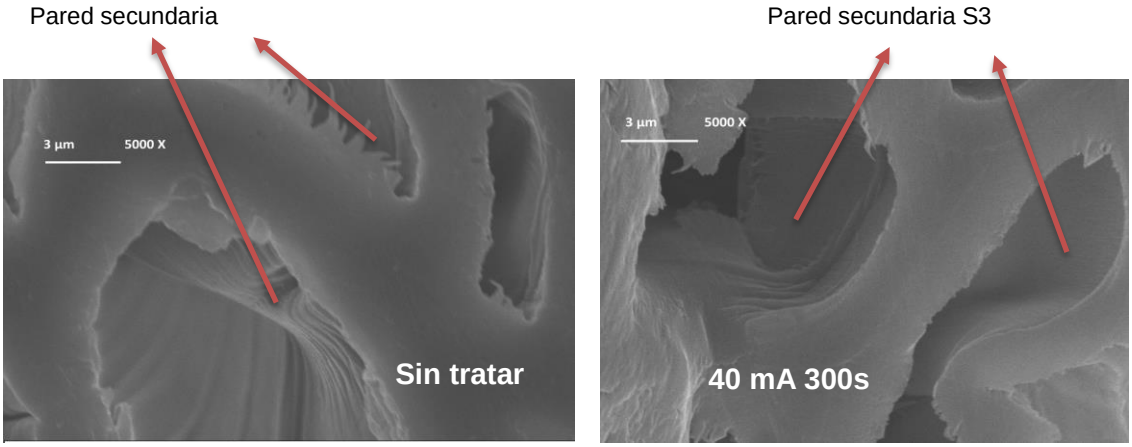


Figura 31. Imágenes SEM de corte transversal de fibra de plátano a 5000 X. Fuente: Elaboración propia.

El análisis de la composición química elemental (EDS) se realizó en las superficies de las fibras sin tratamiento y a las fibras con los diferentes tratamientos de plasma para todo el rango de corrientes empleadas, 20 mA a 60 mA, en un tiempo de 300 s con el fin de identificar cambios en la composición química de la fibra tratada con plasma en atmosfera de argón. Los resultados para la composición elemental se presentan en la tabla y grafico siguientes (Tabla 7 y Figura 32), que enseñan un comportamiento similar en ambas fibras en la relación del % atómico de carbono y oxígeno presente en las fibras luego de ser tratadas con plasma en argón. Este comportamiento indica claramente la conexión que existe entre la corriente y el cambio composicional de la fibra, que pueden deberse a las reacciones intermoleculares de la fibra con el gas (argón), y a la reorientación electrónica de la fibra, además de la generación de nuevos grupos funcionales, además de confirmar el aumento de oxígeno disponible en la superficie, que da lugar a los cambios observaos en la hidrofobicidad [65],[66],[67],[68]. En la tabla se muestra la relación carbono/oxígeno para cada tratamiento de la fibra. Las muestras con mayor corriente en el tratamiento muestran un incremento en el % de oxígeno mientras que, en el caso del carbono, este % disminuye, teniendo un mejor el

tratamiento de 40 mA. En la corriente de 60 mA el carbono tiene un ligero aumento, sin alcanzar el % inicial. Lo anterior tiene coherencia con los resultados obtenidos en las medidas del ángulo de contacto indicando el nuevo comportamiento de hidrofóbico de la fibra, que se debe a oxígenos disponibles en la superficie que dan lugar a nuevos enlaces en las moléculas, dando nuevas configuraciones químicas en la fibra, cambiando a su vez la superficie de ésta, dadas las reacciones de interacción del gas ionizante sobre la fibra. La pérdida de carbono podría estar relacionada con la disminución de los compuestos cementantes (celulosa, lignina y hemicelulosa) luego del tratamiento con plasma [98][72].

Tabla 7. Composición elemental (% atómico) obtenida por EDS

Relación C/O		
Corriente de tratamiento a 300 s	**Fibra de Piña**	**Fibra de Plátano**
0 mA	3,87	2,5
20 mA	1,67	1,71
40 mA	**1,14**	**1,29**
60 mA	1,74	1,71

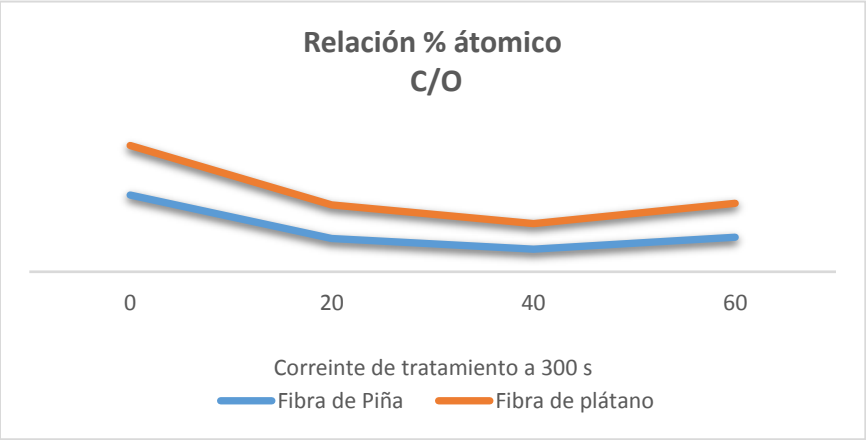


Figura 32. Comportamiento de la relación del porcentaje atómico de carbono/oxígeno de las fibras

3.3.2 Caracterización por FT-IR de fibras

La caracterización por espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier FT-IR, permite detectar o identificar los grupos funcionales existentes en las fibras vegetales utilizadas, fibras de piña y plátano.

Los principales grupos funcionales detectados por esta técnica se presentan en la Figura 33 y

Figura 35 para la fibra sin tratamiento, y en las Figura 34 y Figura 36 se presentan las comparaciones de las fibras sin tratar y los diferentes tratamientos por plasma. La Figura 35 muestra eel espectro infrarrojo de la fibra de piña sin tratar, mientras la Tabla 8 muestra los grupos funcionales a los cuales se asocian las bandas observadas. La banda obtenidas a 3337 cm^{-1} corresponden al estiramiento O-H de la celulosa, mientras la banda observada a 2920 cm^{-1} podría asignarse a la vibración de estiramiento del enlace C - H en el componente de celulosa. La banda de absorción a 1738 cm^{-1} puede corresponder a la vibración de estiramiento del grupo carbonilo (C=O) presente en la hemicelulosa y pectina. La banda de absorción fuerte a 1030 cm^{-1} puede endosarse a una vibración de estiramiento del enlace C-O de lignina, por último, el pico de 1241 cm^{-1} puede atribuirse al enlace C-O-C en la cadena de celulosa [109] [110] [111].

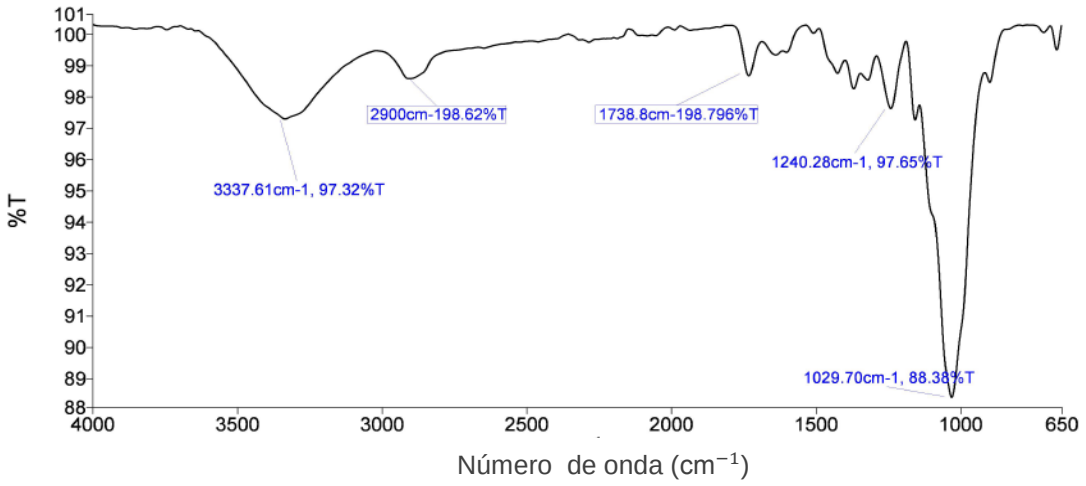


Figura 33. Espectro FT-IR para fibra de piña sin tratamiento. Fuente: Elaboración propia

En la Figura 34 se muestra la comparación de los espectros de la fibra de piña sin tratar con los diferentes tratamientos a 20 mA, 40 mA y 60 mA de la fibra de piña en atmosfera de argón a 300 s. En los espectros de FT - IR puede evidenciarse que las intensidades de los picos cambian y esto puede ser debido a la eliminación o cambios en la superficie de las fibras. La intensidad de la señal del % de transmitancia (%T) disminuyó principalmente para las fibras expuestas al tratamiento de plasma, lo que indicaría la esterificación parcial de los grupos hidroxilo en la superficie de la fibra o eliminación de una serie de hemicelulosas en la superficie. La banda entre 3500-3200 cm^{-1}, asociada al grupo OH de la celulosa y responsable del carácter hidrofílico de la fibra, muestra una tendencia decreciente, como se aprecia en la figura, donde la mayor disminución la corresponde a la fibra tratada a 40 mA 300 s de plasma en argón [112]. Los cambios observados en los FT-IR puede ser relacionados con la reducción o eliminación de los compuestos presentes en la capa primaria de la fibra y de posibles restos vegetales que puedan existir sobre la superficie de la fibra, más que con una modificación composicional que altera la relación entre ellos, ya que se observan las mismas bandas luego del plasma, pero con diferentes intensidades [108].

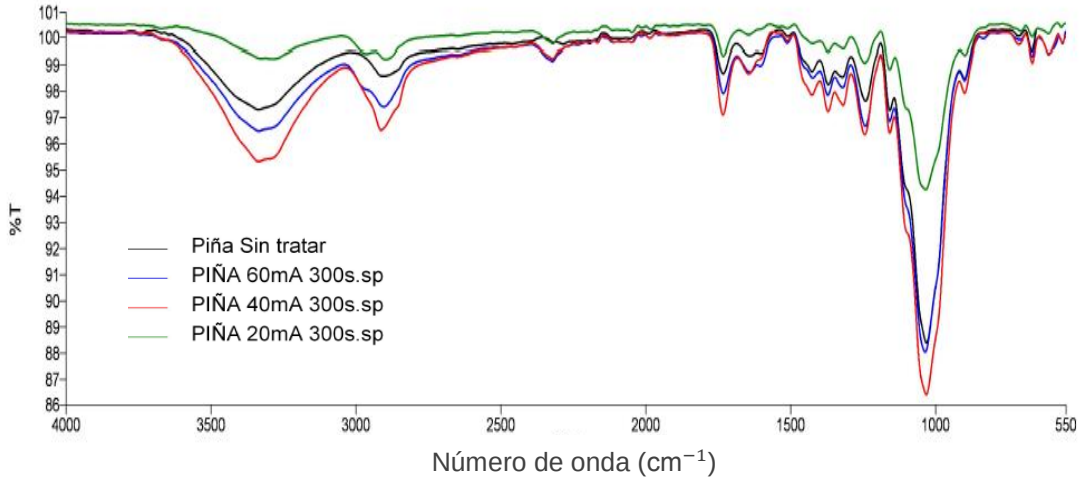


Figura 34. Espectros FT-IR de las fibras de piña con y sin tratamiento. Fuente: Elaboración propia

Tabla 8. Relación de grupos funcionales de la fibra de piña.

Pico (cm^{-1})	Grupo funcional	Compuesto químico asociado
3337	Estiramiento OH	Celulosa
2900	Estiramiento de CH	Celulosa
1738	Estiramiento de C=O	Hemiceluosas y pectinas
1240	Enlace -C-O-C	Celulosa
1029	Estiramiento de C-OH	Lignina

En la

Figura 35 se presenta el espectro realizado a la fibra de plátano sin tratamiento, donde se evidencian bandas similares a las observadas en los espectros de la fibra de piña. Una banda entre 3000 a 3500 cm^{-1} es asociada al grupo OH de la celulosa, la banda de absorción en 1626 cm^{-1} y la banda de mayor intensidad en 1030 cm^{-1} están asociados al enlace C-O por la vibración de la lignina [109]. Las bandas entre 1420 y 1300 cm^{-1} correspondientes a la celulosa, se atribuyen al movimiento de plegado del fragmento metileno CH_2. Las bandas que aparecen alrededor de 1380 cm^{-1} representan la vibración del enlace C-H de la estructura de celulosa y las hemicelulosas [113]. De igual forma que en la fibra de piña, el pico de 1241 cm^{-1} corresponde al enlace -C-O-C en la cadena de celulosa [114] [115].

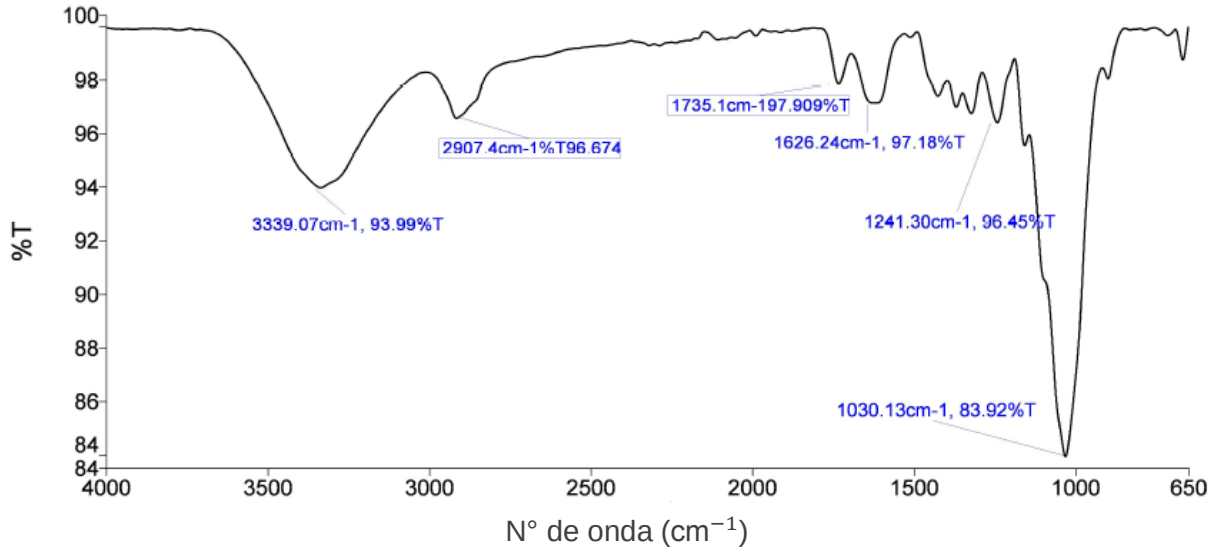


Figura 35. Espectro FT-IR para fibra de plátano sin tratamiento. Fuente: Elaboración propia del autor

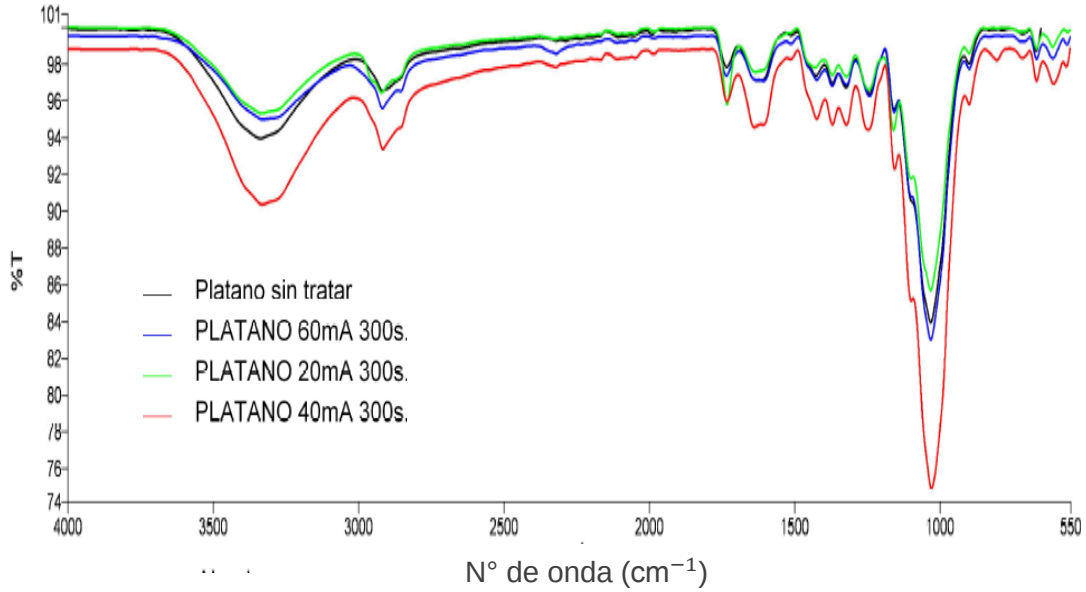


Figura 36. Espectro FT-IR de la fibra de plátano con y sin tratamiento en atmosfera de argón. Fuente: Elaboración propia del autor

De igual forma que en la fibra de piña, la Figura 36 muestra la comparación de los espectros de los diferentes tratamientos realizados a las fibras de plátano, mostrando pocos cambios entre los espectros, sin embargo, puede observarse una disminución en la señal de la

transmitancia a medida que se va aumentando la corriente en el tratamiento. Al igual que en las fibras de piña, esto sugiere la esterificación parcial de los grupos hidroxilo en la superficie de la fibra o la eliminación de una serie de hemicelulosas en la superficie [112].

Tabla 9. Relación de grupos funcionales de la fibra de plátano

Pico (cm^{-1})	Grupo funcional	Compuesto químico asociado
3339	Estiramiento OH	Celulosa
2907	Estiramiento de CH	Celulosa
1626	Estiramiento de C=O	Lignina
1241	Enlace -C-O-C	Celulosa
1030	Estiramiento de C-OH	Lignina

3.3.3 Micro-Raman confocal

La Figura 37 y Figura 38 muestran los espectros Raman y la detección de banda de diferentes regiones morfológicas de la pared celular de las fibras de hoja de piña y fibra de pseudotallo de plátano, respectivamente. Las bandas de Raman se atribuyen en particular a los principales componentes de la pared celular de las fibras vegetales, que incluyen celulosa, hemicelulosa y lignina dado que ambos espectros son muy parecidos. Entre mayor es la intensidad de la banda, mayor es la concentración de los componentes en la pared de celular de la fibra [29].

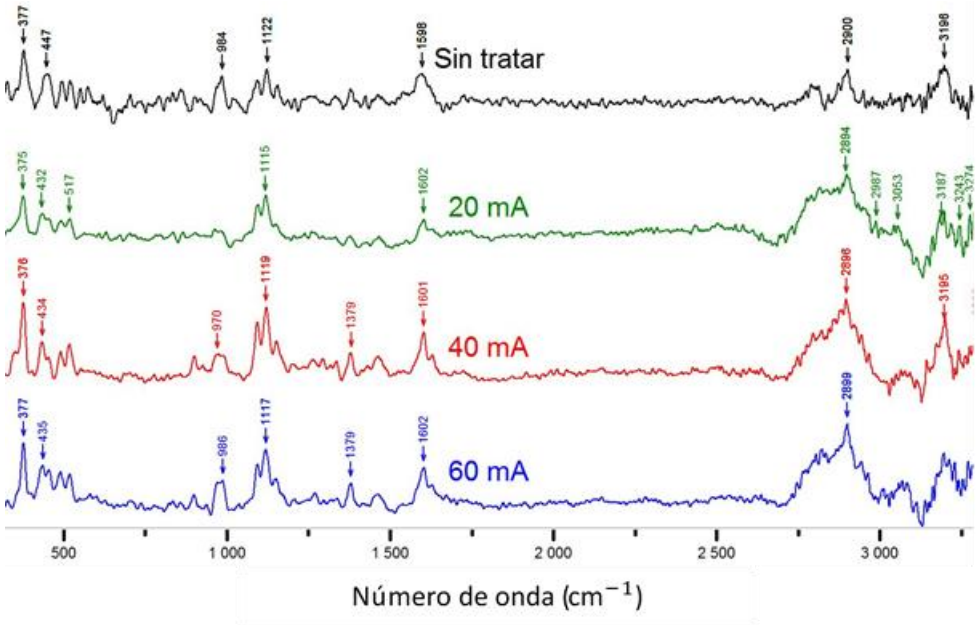


Figura 37. Espectro Raman para la fibra de piña

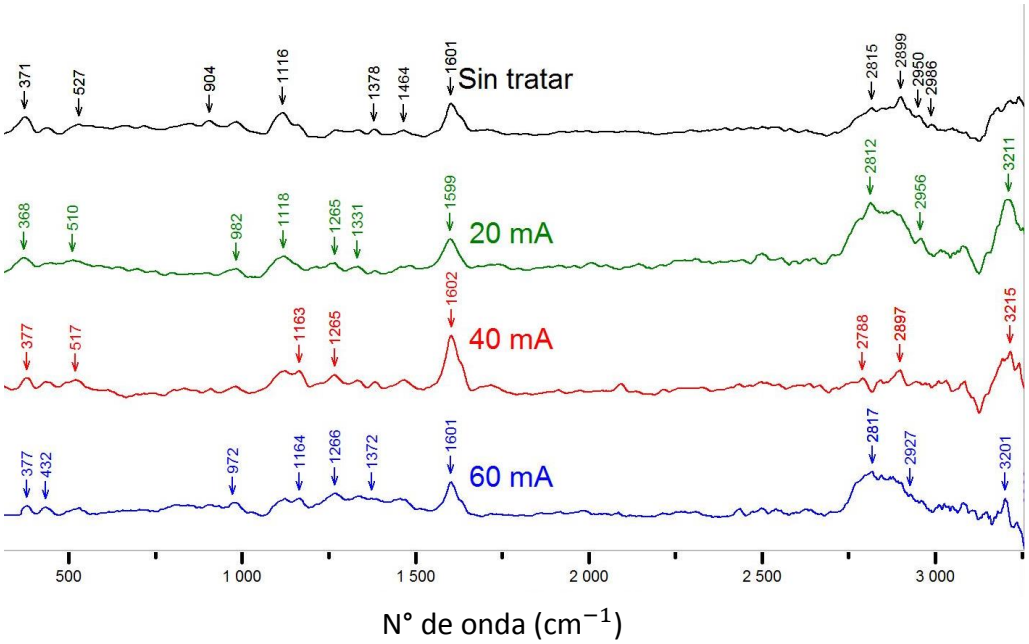


Figura 38. Espectro Raman para la fibra de plátano

La banda alrededor de 1600 cm^{-1} se atribuye al estiramiento simétrico de los anillos aromáticos de la lignina correspondiente a los modos vibratorios de C = C, mientras que la

banda cercana a 2930 cm^{-1} es adscrita a la celulosa, carbohidratos y fase acuosa, cuyos bandas disminuyen en intensidad con el incremento de la corriente de plasma [29]. Las bandas entre 377 a 380 cm^{-1} están asociados a celulosa amorfa, reportada para diferentes tipos de fibras lignocelulósicas en diferentes estudios en los rangos de 200 a 750 cm^{-1} [106],[116],[117].

Para el caso de la fibra de piña se observa un pico en 1376 y 1378 cm^{-1} que puede deberse a nuevos enlaces carbono-hidrógeno después del tratamiento de plasma. Los picos en 989 cm^{-1} representan el estiramiento por vibración del enlace C-O-C de la celulosa en el caso de la fibra de piña y para la fibra de plátano los picos se registran en la región de 900-1000 cm^{-1}, los cuales van desapareciendo a medida que se aumenta la corriente del tratamiento con plasma y a la vez aparecen nuevos picos en la región entre 1200 y 1380 cm^{-1} que pueden ser nuevos enlaces carbono - hidrógeno. Para el tratamiento de 40 mA la desaparición de la celulosa es más evidente que en los demás tratamientos [29],[51],[118].

3.3.4 Caracterización por AFM de las fibras

Por medio del modo PinPoint™ se obtuvieron simultáneamente los mapas de topografía y rigidez en tiempo real de las fibras de piña y plátano sin tratar y en las fibras con los tratamientos de plasma en argón a 300 s para las corrientes: 20 mA, 40 mA y 60 mA. La rigidez se determinó a partir de curvas de fuerza-distancia que el microscopio realiza en alta velocidad en cada píxel. En las Figura 39 a la Figura 45 se enseñan las imágenes topográficas obtenidas para la fibra de piña y de plátano. Es de aclarar, que a las fibras tratadas en corrientes de 30 mA y 50 mA no se les realizaron análisis por medio del AFM, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en las medidas de ángulo de contacto y la caracterización SEM, en donde se observó que los efectos del tratamiento a estas corrientes no eran significativos en términos de mojabilidad que es el objetivo principal de esta tesis.

- **Rugosidad**

Los ensayos realizados por medio de AFM sobre las fibras para los tratamientos mencionados, presentaron disminución en la rugosidad a medida que aumentaba la corriente como se observa en la Tabla 10, exceptuando la muestra tratada a 60 mA que presenta un valor de rugosidad muy similar a la fibra de piña sin tratar, esto se correlaciona con los

cambios morfológicos observados en el SEM para las fibras tratadas a esta corriente, la no homogeneidad y fractura de las paredes celulares puede llevar al aumento de la rugosidad; que puede deberse a los efectos del tratamiento y a sus elevados niveles de energía en zonas puntuales, caso que logra presentarse en el tratamiento de plasma a baja presión [59].

Tabla 10. Parámetros de rugosidad de las fibras obtenidos en AFM

	Fibra de Piña (nm)		Fibra de Plátano (nm)	
Parámetro	**Ra**	**Rz**	**Ra**	**Rz**
Sin tratar	36,66	333,26	16,61	153,86
20 mA	31,18	220,0	14,56	122,05
40 mA	22,35	199,01	12,51	130,32
60 mA	37,37	230,89	16,59	126,53

Fuente: Elaboración del autor

En las siguientes imágenes se presenta la topografía correspondiente a la fibra de piña no tratada y a la tratada en las corrientes antes mencionadas (medida: 3,0 µm ×3,0 µm). En estas imágenes se observa la variación topográfica en cada una de las fibras, las fibras sin tratamiento muestran una topográfica con ciertas crestas o picos que enseñan el alto grado de rugosidad que tienen las fibras sin ningún tipo de tratamiento previo, y de acuerdo a lo visto en el primer capítulo de este trabajo, esto puede ser atribuido a la red de celulosa amorfa presente en la pared primaria, además de las suciedades y ceras que pueden adherirse a esta pared [15], [39]. El efecto del plasma sobre las fibras tratadas, puede verse por medio del AFM a una escala nanométrica, donde el aumento progresivo de la corriente genera una disminución de los picos o crestas para formar valles más grandes y profundos, corroborando las medidas mostradas en la Tabla 10 y lo observado en las micrografías SEM; así mismo se puede apreciar la disminución en el grosor del material al disminuir la altura como se muestra en las siguientes figuras, siendo más notorio para las fibras tratadas a 40 mA y 60 mA [105]. Las regiones con coloración blanca en la micrografía indican que hay mayor conductividad entre la zona y la punta del equipo con respecto a las demás regiones de la muestra [119].

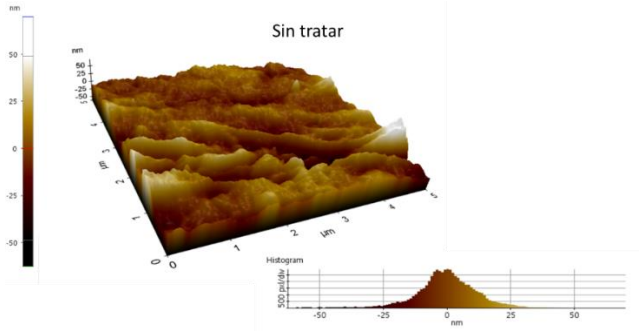


Figura 39. Topografía por AFM para la fibra de piña sin tratar. Fuente: Elaboración propia

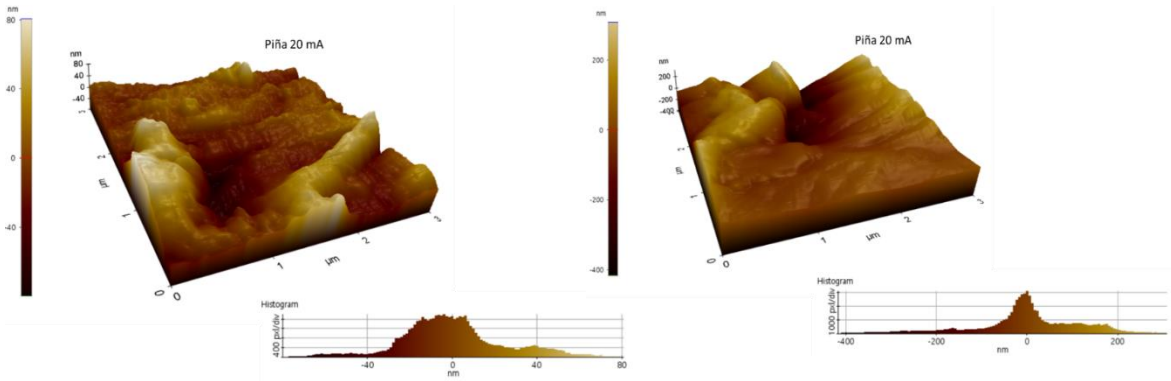


Figura 40. Topografía por AFM para la fibra de piña a 20 mA 300 s. Fuente: Elaboración propia

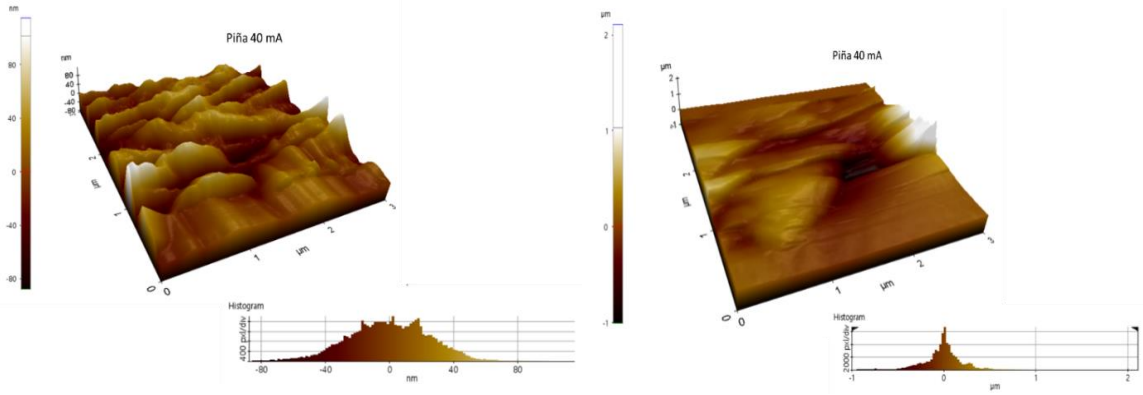


Figura 41. Topografía por AFM para la fibra de piña a 40 mA 300 s.
Fuente: Elaboración propia

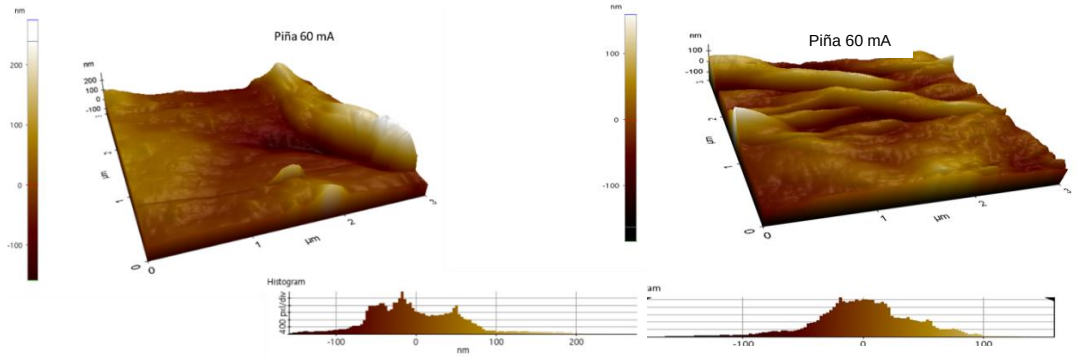


Figura 42. Topografía por AFM para la fibra de piña a 60 mA 300 s. Fuente: Elaboración propia

Por otro lado, en las Figura 43 a Figura 45 se exponen las imágenes correspondientes a topografía de la fibra de plátano tratada y sin tratar, donde al igual que las imágenes de la fibra de piña, se observa cómo un efecto importante del plasma sobre la rugosidad de las fibras, mostrando una topografía más irregular (picos seguidos uno del otro) en la fibra sin tratar y un efecto de suavizado y disminución de la altura o grosor de la fibra en el caso de las fibras tratadas, de igual forma que la piña, siendo más pronunciado este efecto en la corriente de 40 mA. y 60 mA. Así la rugosidad para el caso de la fibra tratada a 60 mA sea mayor (Tabla 10) las topografía por AFM muestra una notoria disminución en la altura de la pared celular primaria, indicando menor material celulósico cristalino como fue observado en microscopio RAMAN [51].

Para las fibras con un valor menor de Ra significa que la fibra tiene menos impurezas y lignina [120], según Kim et al (2006), esto se debe a que el plasma expone los grupos CH_2 y CH_3, lo que conduce a una mayor hidrofobicidad al depositar una capa de hidrocarburo muy suave [121].

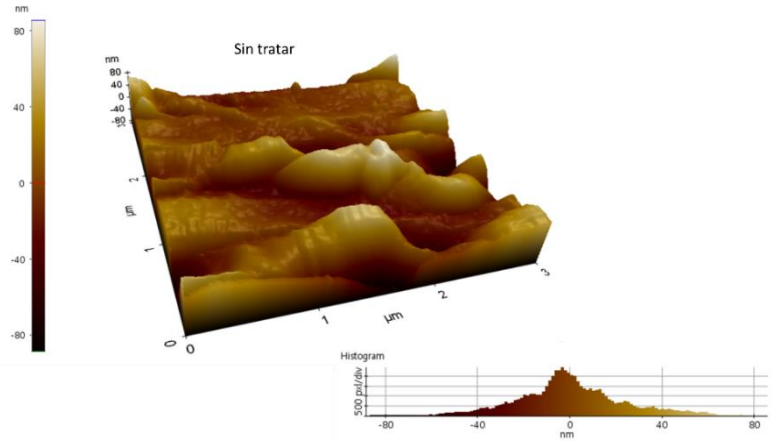


Figura 43. Topografía por AFM obtenidos para la fibra de plátano sin tratar.

Fuente: Elaboración del autor.

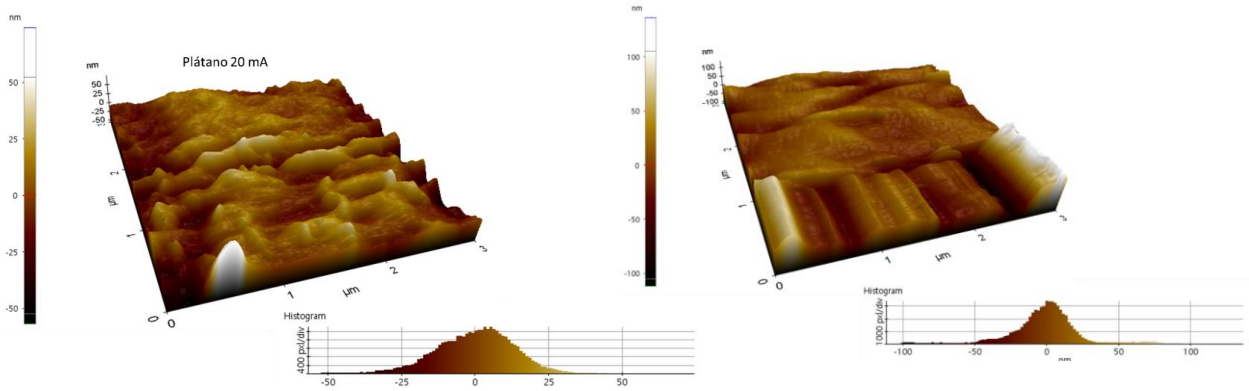


Figura 44. Topografía por AFM obtenidos para la fibra de plátano a 20 mA 300s. Fuente: Elaboración del autor.

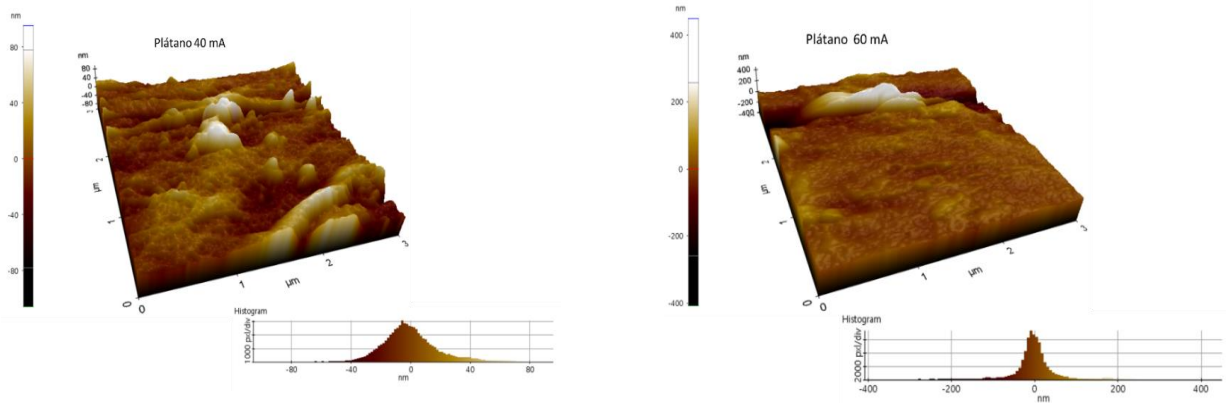


Figura 45. Topografía por AFM obtenidos para la fibra de plátano a 40 y 60 mA 300s.

Fuente: Elaboración del autor

❖ Rigidez

La rigidez en ambas fibras se midió al mismo tiempo que se midió la rugosidad, es decir, mientras el equipo realizaba el barrido para medir la rugosidad, la punta o "cantielever" realizaba contacto con la fibra, logrando una deformación elástica sobre la fibra a una profundidad variable de acuerdo a la morfología de cada una de las fibras. La fuerza que experimenta la punta al entrar en contacto con la muestra es una función de la separación de la punta con la muestra y las propiedades de la fibra. En la Figura 46 se representa gráficamente cómo la punta oscila a la superficie de la muestra, generando unas curvas de fuerza vs distancia llamadas aproximación y retracción (trazo y retraso) [122][123].

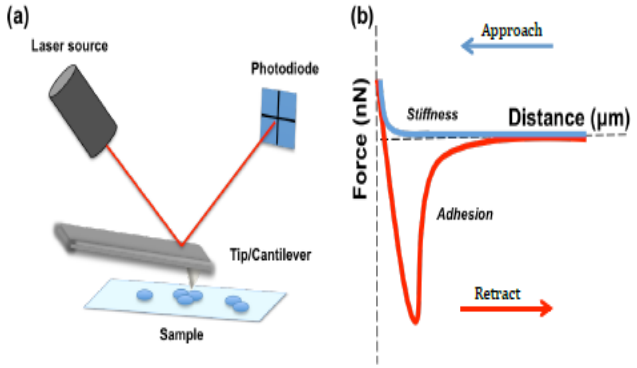


Figura 46. Representación gráfica de deflexión de la punta y la fuerza vs distancia generada. Fuente: Imágenes tomada de [123].

A contiuación, se muestran las Figura 47 y Figura 48 que representan las curvas fuerza–distancia obtenidas para las fibras de piña y plátano, con y sin tratamiento, respectivamente. Estas curvas dan información de propiedades mecánicas como la rígidez relacionada directamente con el módulo de Young que se evidencia con el cambio de la pendiente en la curva, es decir, a mayor pendiente mayor rigidez [119].

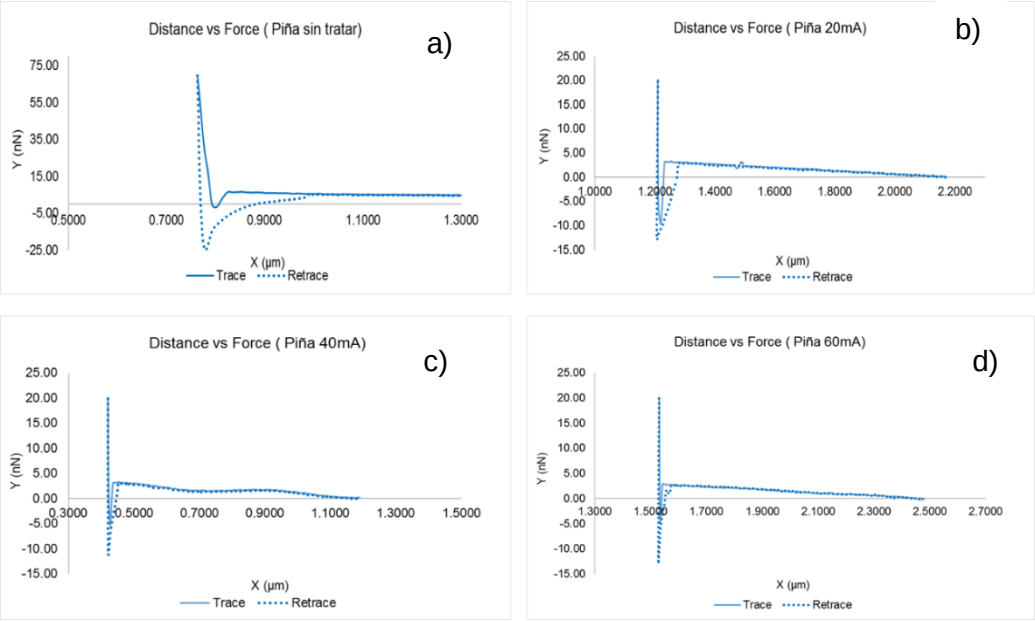


Figura 47. Gráficas Fuerza vs. Distancia obtenidos en AFM de los diferentes tratamientos de la fibra de piña a 300 s. a) Fibra sin tratar, b) Fibra a 20 mA, c) Fibra a 40 mA, d) Fibra a 60 mA.

En la Figura 47, se observa que las curvas de las muestras tratadas difieren un poco de las curvas de la fibra de piña sin tratar, ya que en la fibra sin tratar hay mayor deflexión en ambas curvas (aproximación y retracción), donde las curvas de los tratamientos de plasma a 40 mA y 60 mA muestran una pendiente mayor, de lo cual puede inferirse que la muestra pierde propiedades elásticas al ser tratadas, aumentando su rigidez, que se puede correlacionar con el análisis topográfico anterior, en donde la rugosidad de la fibra disminuye con el aumento progresivo de la corriente, además de perder la primera capa primaria que puede estar representado en la profundidad de penetración de la punta en la fibra como reporta Sgriccia et., que al caracterizar las superficies de fibras naturales de kenaf, cáñamo y henequén, encontraron que las capas de la pared celular dentro de una fibra disminuye la rigidez al pasar de la capa más interna S2 a la externa S1 y capa primaria, esto quiere decir que al pasar de una capa externa como la capa primaria a capas internas (S1 y S2) aumenta la rigidez, así,

el tratamiento a 40 mA muestra los mejores resultados en los análisis por AFM realizados a las fibras de piña y plátano, con y sin tratamiento (

Tabla 11 y Tabla 12) [15] [119],[124].

Tabla 11. Parámetros medidos por AFM en la Fibra de Piña

Rigidez por AFM de la Fibra de Piña			
Muestra	**Rigidez (nN/nm)**	**Mod Young (kPa)**	**Energía de Adhesión (J)**
Sin tratar	0,84	67,92	894,84E-18
20 mA-300 s	1,27	151,96	456,02E-18
40 mA-300 s	**1,42**	**174,4**	**123,40E-18**
60 mA-300 s	1,23	108,89	168,05E-18

En la Figura 48 se observa que las curvas de las muestras tratadas son muy similares a las curvas de la fibra sin tratar, sin embargo un leve cambio en la pendiente se refleja en un cambio en la rigidez de las fibras del plátano mayor al 40 % que es similar al cambio de esta propiedad en las fibras de piña, esto también se verifica con el Módulo de Young [119].

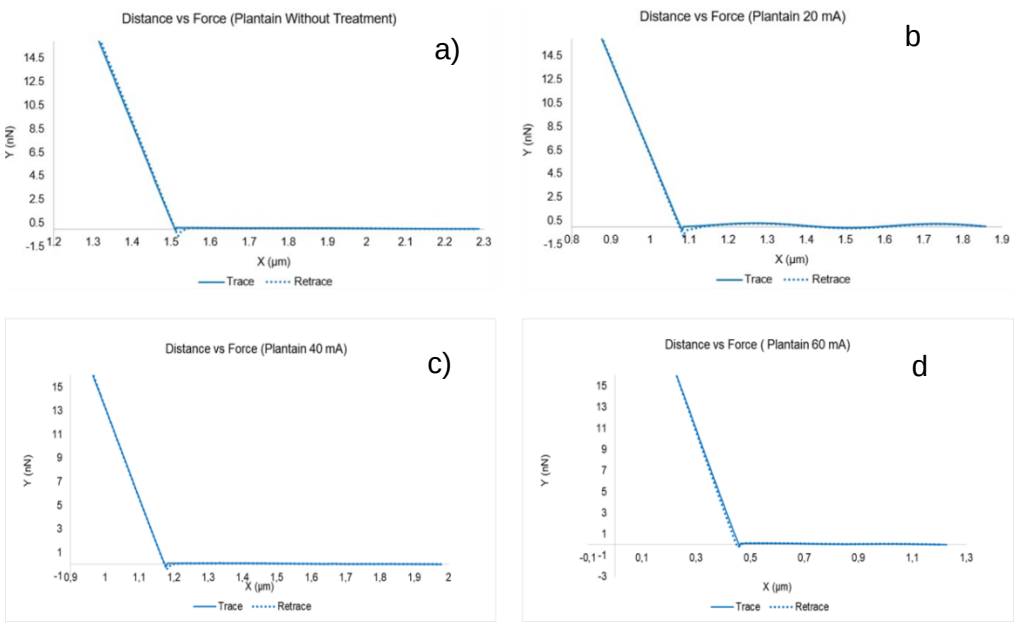


Figura 48. Gráficas Fuerza vs. Distancia obtenidos en AFM de la fibra de plátano a 300 s. a) Fibra sin tratar, b) Fibra a 20mA, c) Fibra a 40 mA, d) Fibra a 60 mA b)

Tabla 12. Parámetros medidos por AFM en la Fibra de plátano

Parámetros medidos por AFM en la Fibra de Plátano			
Muestra	**Rigidez**	**Mod Young (kPa)**	**Energía de Adhesión**
Sin tratar	0,023	5,23	22,11E-18
20 mA-300 s	0,069	4,44	10,46E-18
40 mA-300 s	**0,085**	**6,60**	**2,25E-18**
60 mA-300 s	0,078	4,71	4,61E-18

Considerando los parámetros obtenidos en los resultados de AFM, es posible asociar las propiedades nanomecánicas (fuerza y rigidez) y las de rugosidad con los resultados de mojabilidad, en donde se puede observar para las fibras de piña una mayor variación de la rugosidad y de la rigidez que en las fibras de plátano, lo cual concuerda con la tendencia observada en los datos de ángulo de contacto.

3.3.5 Análisis Bromatológico de las fibras

Mediante el análisis químico bromatológico se buscó identificar el porcentaje de lignina, celulosa, hemicelulosa y humedad presente en las fibras de piña y plátano tratadas a 40 mA y 300 s, y las fibras sin tratar. Los resultados de estos análisis se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13. Análisis bromatológico para las fibras plátano y piña, con y sin tratamiento de plasma

	Fibras sin tratar		**Fibras tratadas 40 mA**	
Análisis	Fibra de Piña (%)	Fibra de Plátano (%)	Fibra de Piña (%)	Fibra de Plátano (%)
Lignina	5,0	12	4,60	10,8
Celulosa	67,1	64,6	60,6	63,8
Hemicelulosa	17,4	15,1	17,3	10,8

* Valores calculados usando las ecuaciones 6 y 7

Se observa que la lignina, celulosa y hemicelulosa presentes en cada una de las fibras disminuye, indicando que el tratamiento de plasma luminiscente en atmosfera de argón elimina parte de estos compuestos presentes en las fibras, compuestos que realizan la función de matriz de cementación entre las microfibrillas. La disminución de estos compuestos, según indica A. K. Mohanty et al. (2005), es importante para realizar el compuesto polimérico, mejorando la adhesión de fibra–polímero [126].

La fibra de piña tiene mayor porcentaje de celulosa que la fibra de plátano, y según los resultados obtenidos la disminución de este compuesto es mayor para la fibra de piña que en la fibra de plátano. Lo anterior podría deberse a que el tratamiento por plasma es superficial, y al parecer, el contenido de celulosa en la pared primaria de la fibra de piña es mayor, es decir, la celulosa presente en la fibra de plátano se encuentra en mayor proporción en las paredes secundarias o internas (S2 y S3), y en la pared primaria o externa (S1) se encuentran la lignina y la hemicelulosa en mayor proporción o más expuestas. Es entonces como el plasma interactúa más con estas estructuras (hemicelulosa y lignina) que contienen moléculas como azucares y alcoholes, que al ser expuestas al argón ionizado se oxidan y rompen dobles enlaces de grupos funcionales como carbonilos (C=O), para dar lugar a carboxilos que al estabilizarse por resonancia reestructura la fibra dando lugar a la hidrofobicidad.

3.4 Elaboración y Caracterización Del Material Compuesto

3.4.1 Preparación de material PEGDMA y fibras tratadas y sin tratar

En las siguientes imágenes, se enseñan el material compuesto a partir de la matriz PEGDMA y fibra tratada y sin tratar.

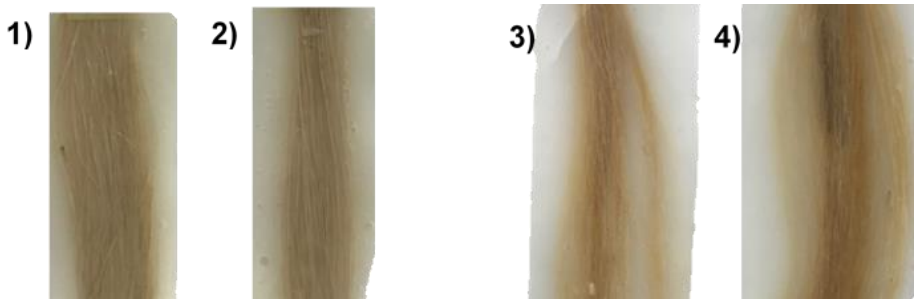


Figura 49. Material compuesto PEGDMA y fibra: 1) Fibra plátano tratada, 2) Fibra Plátano sin tratar, 3) Fibra piña tratada, 4) Fibra piña sin tratar

3.4.2 Medición de ángulo de contacto

Se realizaron medidas de ángulos de contacto a los compuestos de PEGDMA y fibra tratada y sin tratar, y PEGDMA sin fibra como blanco. Para el caso puntal de la matriz polimérica sin refuerzo de fibra, la gota de agua se dispersó en la superficie tan rápidamente que el Goniómetro no alcanzó a capturar la imagen y hacer la medición del ángulo de contacto. En el material compuesto de fibra de piña sin tratamiento-PEGMDA el software del equipo no reconoció la gota para la medición, dado que el agua no formó suficiente ángulo para ser medidos. Por lo anterior la medida de los ángulos no medibles es de 0° como se alcanza a observar en la imagen **a)** de la Figura 50 [127]. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 14.

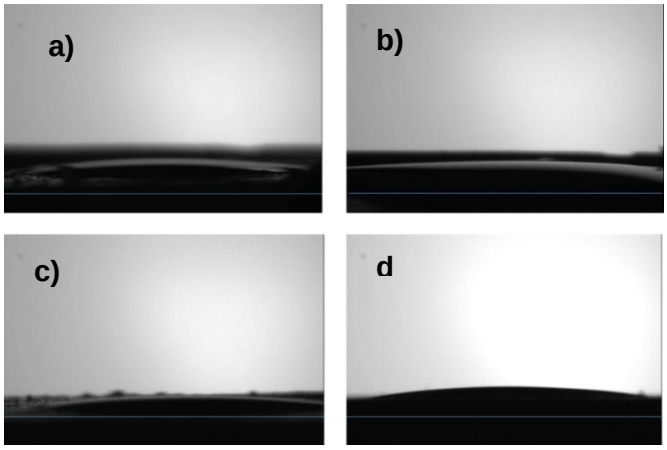


Figura 50. Imágenes ángulo de contacto matriz fibra. **a)** Matriz polietilenglicol piña sin tratar, **b)** Matriz polietilenglicol piña tratada, **c)** Matriz polietilenglicol plátano sin tratar, **d)** Matriz polietilenglicol plátano tratado

Tabla 14. Resultados ángulo de contacto matriz polietilenglicol-fibra vegetal

Muestra	Ángulo (°)
PEGDMA	0°
PEGDMA+ piña sin tratar	0°
PEGDMA+ piña tratada	25,9 ± 0,75
PEGDMA+ plátano sin tratar	12,7 ± 0,24
PEGDMA+ plátano tratado	37,26 ± 0,42

* Tratamiento escogido para material: 40 mA – 300 s

De acuerdo a los resultados obtenidos para las matrices poliméricas de fibra y polietilenglicol se puede inferir que la hidrofobicidad obtenida por las fibras luego del tratamiento con plasma, es transferida a la matriz, aunque no se tienen ángulos de contacto mayores a 90°, si se puede evidenciar el aumento de la hidrofobicidad en las matrices con fibra tratada, al aumentar los ángulos de 0° y 12.7° a 25.9° y 37.26 ° en las matrices de piña y plátano respectivamente.

3.4.3 Caracterización por SEM de material compuesto

Se realizó un corte transversal en cada una de las matrices desarrolladas, seguidamente se embaquelaron en una resina epóxica para su posterior pulido y recubrimiento con oro con el fin de caracterizar el material por medio de microscopía SEM.

A continuación, se presentan las imágenes obtenidas por SEM para el PEGDMA y las matrices PEGDMA-Fibra (Figura 51 a la Figura 57).

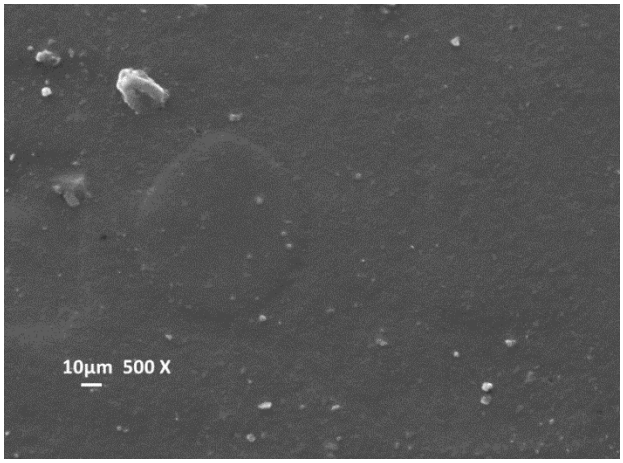


Figura 51. Imagen SEM de la superficie de la matriz PEGDMA

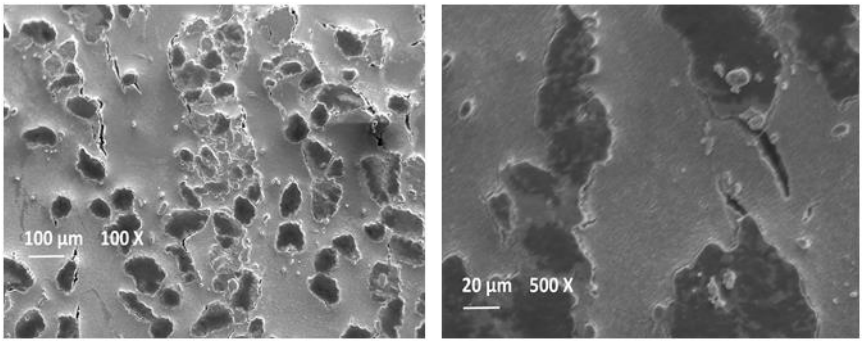


Figura 52. Imágenes SEM corte transversal PEGDMA-Fibra de piña sin tratamiento

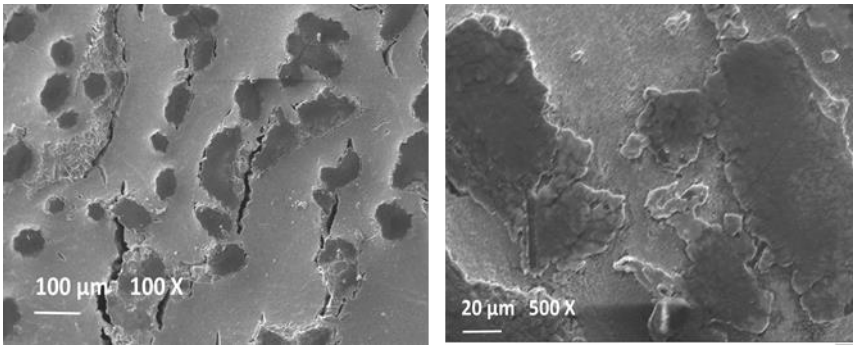


Figura 53. Imágenes SEM corte transversal PEGDMA-Fibra de piña tratada a 40 mA

En las imágenes anteriores se logra evidenciar el cambio en la morfología de la matriz polimérica reforzada con fibras de piña tratadas y sin tratar. La matriz tiene una interfaz con las fibras sin tratamiento de tipo mecánico; caso contrario a lo observado en la fibra tratada, en donde se puede ver que la fibra y la matriz tienen una mejor interacción (sin espacio o “gap” entre PEGDMA -fibra [128].

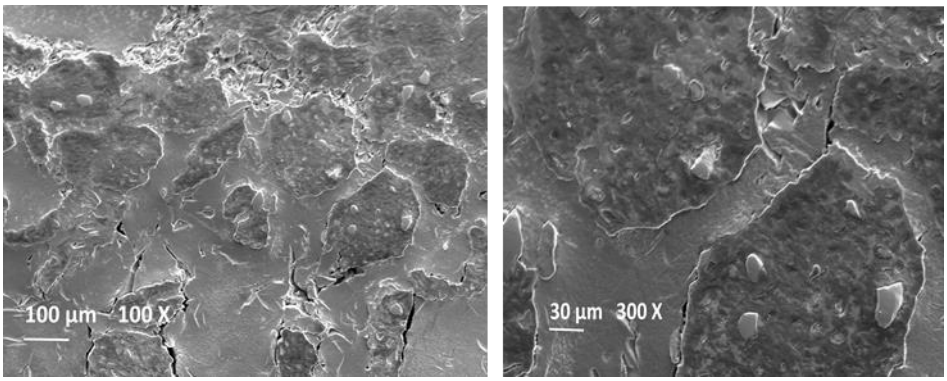


Figura 54. Imágenes SEM del corte transversal PEGDMA-Fibra de plátano sin tratamiento

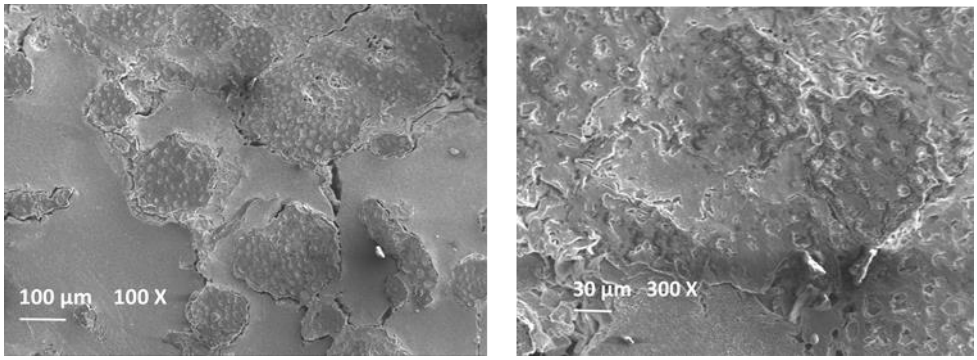


Figura 55. Imágenes SEM del corte transversal PEGDMA-Fibra de plátano tratada a 40 mA

En el caso de la matriz conformada por PEGDMA-fibras de plátano tratadas y no tratadas, se observa algo similar a lo observado con las matrices de piña, en donde posiblemente la interacción de la fibra con el polímero cambia de ser una interacción mecánica entre la fibra no tratada a una interacción química de la fibra tratada con el PEG.

H. Pulido y col., Exponen que "*Debido a las características hidrofóbicas de la matriz polimérica que contrastan con las hidrofílicas de la fibra. La falta de compatibilidad química y de adhesión en el material compuesto puede generar una interfase débil que incida en una separación de la fibra y la matriz polimérica"* [128]. No obstante, por el objetivo de este trabajo se preparó un hidrogel biodegradable como lo es el PEGDMA, que al mezclarse con el agente reticulante aumenta la hidrofobicidad de la matriz, y por ende tendría una mejor adhesión con la fibra tratada [8], por lo cual la interacción entre la fibra sin tratamiento previo y el PEGDMA es menor [128].

Para observar más detalladamente la interacción entre fibra y matriz, se presentan las siguientes imágenes SEM a mayores aumentos 500 X para el caso de la fibra de plátano y 1000 X en la fibra de piña (Figura 56 y Figura 57).

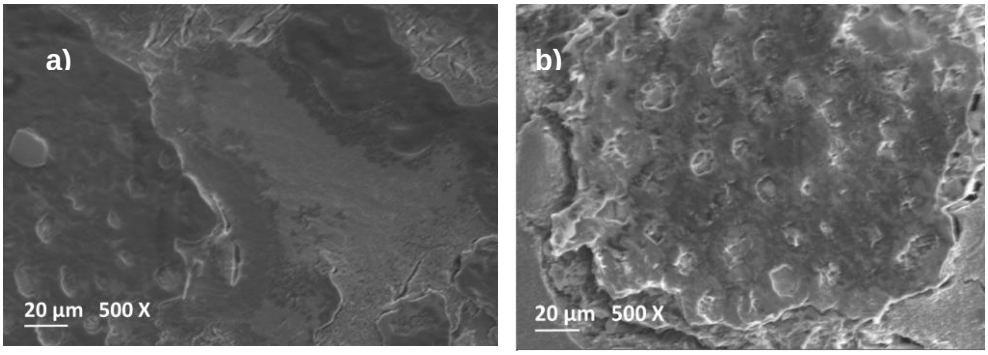


Figura 56. Imágenes SEM del corte transversal PEGDMA- Fibra de plátano: a) Fibra tratada 40 mA, b) Fibra sin tratar.

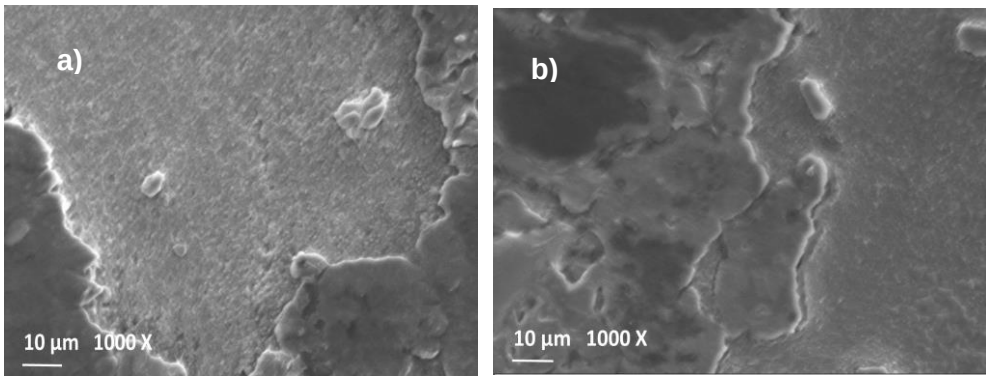


Figura 57. Imágenes SEM del corte transversal PEGDMA- Fibra de piña: a) Fibra tratada a 40 mA, b) Fibra sin tratar

De esas imágenes SEM, puede inferirse que la interacción entre la matriz de PEGDMA - fibras tratadas se debe a un anclaje fisicoquímico o también conocido como interfase, y para el caso de la matriz PEGDMA - fibra sin tratamiento se produce una interfaz de tipo mecánico dada la morfología irregular de las fibras sin plasma [8], [128]–[130].

3.4.4 Caracterización por AFM de material compuesto

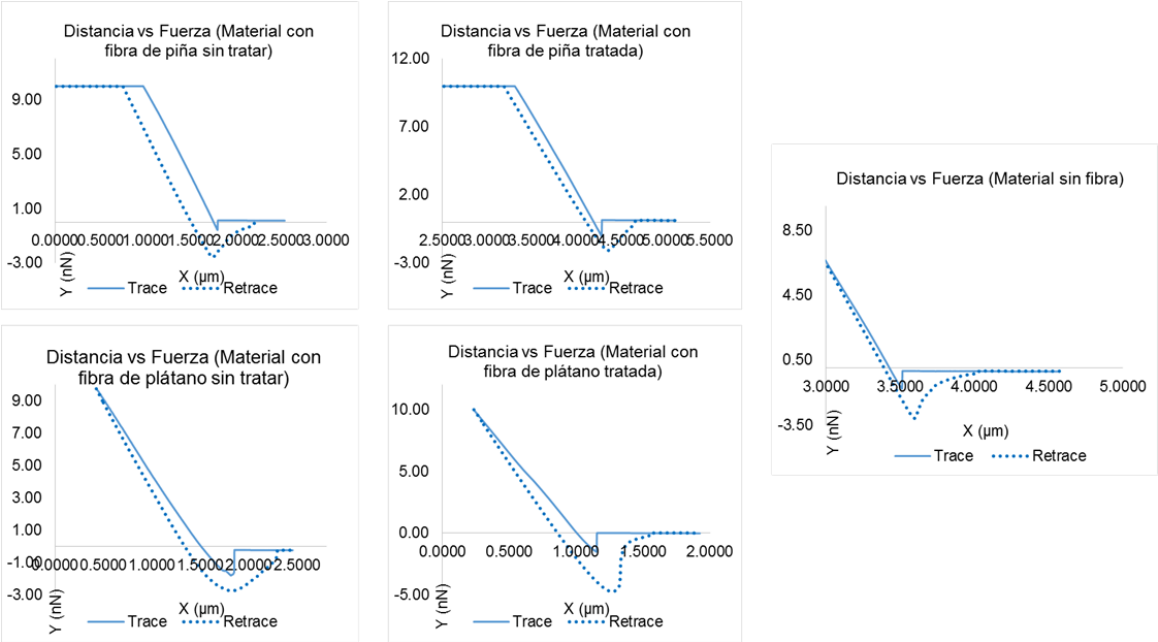


Figura 58. Curvas Fuerza vs. Distancia obtenidos en AFM para el material compuesto

En la Figura 58 se muestran las gráficas de fuerza vs distancia de la matriz PEGDMA sin fibra y PEGDMA con fibra tratada a 40 mA y PEGDMA- fibra sin tratar. De igual forma que para las curvas obtenidas para la fibra sola, éstas curvas fueron obtenidas en modo contacto de la punta con el material. Los resultados de la rigidez se representan en el efecto elástico o Modulo de Young. De la curva correspondiente a la matriz PEGDMA-piña se puede inferir que el material compuesto de fibra de piña sin tratar tiene menor rigidez con respecto PEGDMA y a la fibra tratada. Adicionalmente, se deduce que la punta del cantiléver hace menor fuerza a la superficie del material de fibra tratada, lo cual indica que las fibras transfieren propiedades de rigidez adquirida luego del tratamiento a la matriz compuesta. En los resultados de rigidez expresada en Modulo de Young, la energía de adhesión y la profundidad del momento del contacto de la punta en el material obtenidos para las diferentes matrices, se observa que el material que con el plátano tratado muestra mayor rigidez que incluso la piña tratada [131]. Estos resultados son mostrados en la Tabla 15.

Tabla 15. Propiedades mecánicas del material compuesto

PEGDMA		
Muestra	**Módulo de Young (kPa)**	**Energía de adhesión (J)**
PEGDMA	68,26±1,65	4,59E-13 ± 6,52E-14
PEGDMA-piña sin tratar	451,19± 3,71	8,90E-13±6,855E-15
PEGDMA-piña tratada 40 mA	783,93 ± 10,82	7,14E-13±5,64E-15
PEGDMA-plátano sin tratar	321,56±5,86	7,19E-13±4,06E-15
PEGDMA-plátano tratada 40 mA	977,31±8,21	1,34E-10 ± 1,01238E-11

Autores como S. Pascual A. (2016), reportan valores de Módulo de Young para matrices PEGDMA compuestos con fibras vegetales entre 310±171 y 531±195 kPa [127]. Estos valores son cercanos a los encontrados en este trabajo para el caso de las matrices PEGDMA-fibra sin tratar, probando el aumento de la rigidez en las matrices compuestas por fibras tratadas por plasma frio. En la siguiente figura (Figura 59) se muestran los resultados topográficos obtenidos por AFM en modo PintPoint® en un área de 25 µm x 25 µm para el material PEGDMA, y las matrices PEGDMA-fibras tratadas y sin tratar.

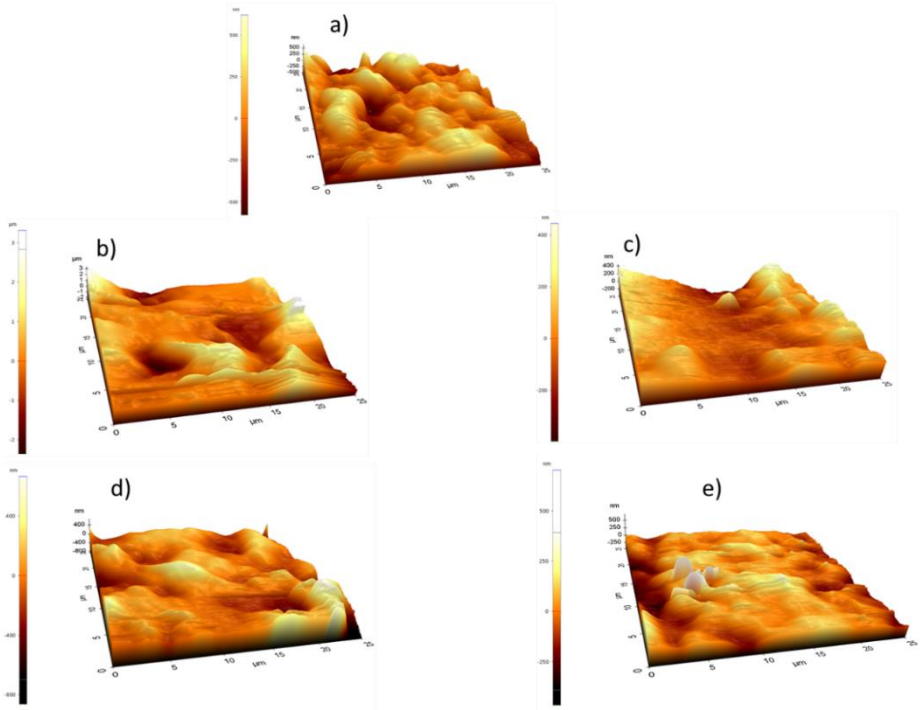


Figura 59. Topografía de AFM para material compuesto. **a)** PEGDMA sin fibra, **b)** PEGDMA-fibra de piña sin tratar **c)** PEGDMA- fibra de piña tratada**, d)** PEGDMA- fibra de plátano sin tratar **e)** PEGDMA- fibra de plátano tratado.

En estas imágenes puede observarse que la topografía de los compuestos varía; por lo cual podría decirse que las ondas o crestas en la superficie disminuyen del material sin fibra a material compuesto con fibra. En la Tabla 16, se evidencia esta variación topográfica de acuerdo a la rugosidad del material, mostrando una mayor rugosidad en el material compuesto de fibra sin tratamiento que para los materiales con fibra tratada: Sin embargo, y como era de esperarse, el material sin fibra presenta una menor rugosidad, ya que por sí solo es liso como se observa en la caracterización realizada en SEM.

Tabla 16. Medidas de rugosidad obtenidas por AFM para el material compuesto

MUESTRA	Ra (nm)	Rz (nm)
Material sin fibra	157,1 ± 42,2	1185,2 ± 4,2
Matriz de piña sin tratar	241,0 ± 59,5	2381,0 ± 7,3
Matriz de piña tratada	132,0 ± 27,05	919,6 ± 3,8
Matriz de plátano sin tratar	223,5 ± 42,4	1488,9 ± 4,24
Matriz de plátano tratado	66,5 ± 14,84	1231,0 ± 5,5

Los datos de rugosidad obtenidos mediante AFM presentan una alta desviación estándar debido a que el área de muestreo es muy pequeña (625 µm), y en los puntos medios de zona a zona, donde se tomaron los datos, puede variar significativamente la cantidad de fibra, teniendo en cuenta las características del material observadas en el SEM. Por lo anterior, el comportamiento de la rugosidad en el material fue corroborado en un rugosímetro en el cual caracterizar los materiales con mayor área, que en este caso fue de 1.13 mm. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

Tabla 17. Medidas de rugosidad para el material compuesto en un rugosímetro

MUESTRA	RUGOSIDAD Ra (nm)
Material sin fibra	557 ± 17,3
Matriz de piña sin tratar	949 ± 33,4
Matriz de piña tratada	697,3 ± 4,5
Matriz de plátano sin tratar	1759 ± 19,7
Matriz de plátano tratado	800 ± 13,8

Los resultados obtenidos en el Rugosímetro corroboran la tendencia en el cambio de rugosidad después de los tratamientos con plasma sobre las fibras utilizadas. Estos resultados mostraron una preferencia del material, como es de esperarse, a aumentar la rugosidad con la fibra sin tratar, aunque el material reforzado con fibras tratadas por plasma tiene una disminución en la rugosidad, más evidente en la fibra de plátano. Así mismo, la rigidez aumenta respecto a la rigidez observada para el PEGDMA sin refuerzo y fibras sin tratar. Con esto es posible decir que las propiedades adquiridas por las fibras luego de ser tratadas por el método de plasma frío, aumentan significativamente las propiedades mecánicas del material [132][133].

3.4.5 Dureza Shore del Material compuesto

Se realizaron cinco mediciones de Dureza Shore A sobre cada muestra de material compuesto de fibra y material PEGDMA de 3 cm x 1 cm, mostrando los siguientes resultados promedio.

Tabla 18. Resultados de Dureza Shore para material compuesto

MUESTRA	Dureza Shore (HA)
Material sin fibra	18,91± 1,42
Matriz de piña sin tratar	21 ± 1,70
Matriz de piña tratada	27 ± 1,51
Matriz de plátano sin tratar	21,83 ± 1,16
Matriz de plátano tratado	26,08 ± 1,3

De acuerdo con los resultados obtenidos, la dureza del material compuesto de PEGDMA aumenta al adicionar las fibras, y este aumento es considerablemente mayor para las matrices compuestas de fibras tratadas, evidenciando mejores propiedades mecánicas en el material elaborado con fibras tratadas con plasma.

De acuerdo a los resultados de mojabilidad existen varios factores relacionados con la naturaleza, composición o distribución morfológica de las fibras sin tratar, los efectos del tratamiento y la misma manipulación mecánica de las fibras (obtención, cepillado, cortes, etc).

Es importante resaltar el efecto que tiene el plasma de gas ionizante en atmosfera de argón sobre las fibras vegetales utilizadas, ya que aumenta significativamente las propiedades de mojabilidad, rigidez y rugosidad; propiedades que son transferidas al material compuesto (PEGDMA-Fibra a 40 mA). En las imágenes obtenidas por medio de microscopía SEM se evidenció que, en todas las matrices poliméricas desarrolladas, hubo anclajes de fibra-matriz de tipo mecánico y otras de tipo fisicoquímico, sin embargo, fue notorio en el caso de las matrices con fibra tratada, que el anclaje mecánico disminuyó en gran medida, mostrando una interfase entre la fibra y el PEGDMA.

La transferencia de las propiedades físicas de la fibra tratada al material compuesto, se debe al efecto que el plasma tiene sobre la limpieza, y reorganización estructural de la celulosa amorfa presente en las fibras. Aunque el material no evidenció un ángulo de contacto mayor a 90°, puede decirse que para un material que es hidrófilo por naturaleza (hidrogel de polietilenglicol), un aumento alrededor del 30% en sus propiedades de hidrofobicidad s considerar que el material es potencialmente hidrofóbico [8][15].

4. Discusión General de Resultados

El tratamiento con plasma frío en atmosfera de argón sobre las fibras vegetales utilizadas en este trabajo de investigación, induce en cambios microestructurales, morfológicos y composicionales, siendo los primeros cambios evidenciados en los análisis FTIR, dando lugar a mayores intensidades en las bandas pertenecientes a los grupos funcionales de la celulosa, hemicelulosa y lignina para el tratamiento de 40 mA y 300 segundos; de igual forma en análisis RAMAN, se evidencio una cristalización de la celulosa, hemicelulosa y lignina que corroboran los cambios en la superficie o pared primaria de la fibra luego del tratamiento con plasma.

El efecto del plasma sobre las fibras se debe principalmente a los fenómenos ocurridos cuando el gas es ionizado y la fibra actúa como cátodo en la interacción eléctrica dada en el reactor. Los aldehídos de los monosacáridos presentes en la celulosa y hemicelulosa, se oxidan con la reducción del gas (Ar^+) en presencia del plasma, dando lugar a grupos carboxilos los cuales no tienen electrones disponibles para hacer puentes de hidrogeno con el agua, y por ende el aumento de la hidrofobicidad en la fibra. Por esta razón en el EDS se ve el aumento en la relación de oxígeno de las fibras luego de ser tratadas, teniendo como un punto límite el tratamiento de 40 mA, en donde la tendencia en la relación C/O cambia nuevamente al aumentar la corriente.

Los cambios morfológicos como la reducción de la lamela media de la fibra y el suavizado en la superficie, se debe al efecto que tiene el plasma sobre la estructura de la primera región amorfa de la fibra que está compuesta principalmente de lignina + hemicelulosa y celulosa sub-cristalina, exponiendo entonces regiones más cristalinas de la fibra. Se ve claramente esta reducción en el análisis SEM de la fibra de plátano y lo corrobora el análisis bromatológico, en el cual la fibra de plátano en particular, muestra una mayor disminución de lignina y hemicelulosa, mientras que en la fibra de piña la disminución es mayor en el contenido de celulosa, componente más disponible en esta fibra.

En los análisis de mojabilidad, en donde las fibras sin tratar tenían un comportamiento totalmente hidrofílico, fueron modificadas por plasma obteniendo fibras altamente hidrofóbicas con ángulos mayores a 90° y en el caso de las fibras tratadas a 40 mA-300 segundos, se obtuvieron resultados con ángulos mayores a 120°. Estos resultados de hidrofobicidad, podrían atribuirse a una restructuración que realiza el gas ionizado (Ar+) sobre la superficie de la fibra, interactuando con grupos funcionales C=O de las moléculas de azucares de la hemicelulosa, como la xilosa, y con los grupos fenólicos -OH de la lignina, efectuando una nueva configuración química de la fibra al romper enlaces y exponer oxígenos. Esto da lugar a nuevas configuraciones con átomos más electropositivos en la macromolécula, impidiendo la formación de puentes de hidrogeno con el agua, y por ende, se tiene una superficie más hidrofóbica.

Desde el punto de vista nanomecánico y topográfico, la amorfización y disminución de la altura de las fibras generó cambios hacia estructuras más rígidas (con el aumento de la corriente del proceso hasta 40 mA) que se evidencia con el aumento de la rigidez y disminución de la rugosidad que puede corroborarse con el Módulo de Young obtenidos mediante AFM. Estos efectos con el tratamiento de plasma concuerdan con los observados, tanto en la medida de ángulo de contacto, como en lo observado en el corte transversal en SEM y la relación C/O en donde para la corriente de 40 mA se obtienen mejores resultados que incluso a 60 mA.
Es posible inferir estados energéticos superficiales más bajos, lo cual representa un nivel de polarización más bajo en las estructuras de menor rugosidad y mayor rigidez. Los cambios energéticos superficiales en las fibras corresponden con los valores de ángulo de contacto obtenidos en las fibras tratadas y sin tratar [105] [121] [125].

El plasma de gas ionizante en atmosfera de argón mostró un efecto importante sobre las fibras vegetales utilizadas, ya que aumenta significativamente las propiedades rigidez y disminuye rugosidad y su mojabilidad, aumentando la hidrofobicidad. Estos cambios en las propiedades físicas luego de ser tratadas con plasma, y ser embebidas en la matriz polimérica PED-DMA, son transferidas al material compuesto (PEGDMA-Fibra a 40 mA), el cual para ambos casos obtiene los mismos comportamientos que la fibra en menor proporción, que pudiese aumentarse en el caso de la hidrofobicidad con un mayor porcentaje de fibras como refuerzo de la matriz.

Aunque el material compuesto no evidenció un ángulo de contacto mayor a 90°, su naturaleza hidrofílica fue modificada hasta aumentar casi en un 30% sus propiedades de mojabilidad, formulando un material potencialmente hidrofóbico. En las imágenes obtenidas por medio de microscopía SEM para el material compuesto se evidenció que, en todas las matrices poliméricas desarrolladas, hubo interacción fibra-matriz de tipo mecánico y otras de tipo fisicoquímico, sin embargo, fue notorio en el caso de las matrices con fibra tratada, que el anclaje mecánico disminuyó en gran medida [8],[15].

Tabla 19. Paralelo resultados de caracterización en las fibras

Análisis	**Fibra de Piña**	**Fibra de plátano**
FT-IR	• Bandas correspondientes a los grupos funcionales de la celulosa, hemicelulosa y lignina. • Mayor %T a 40 mA	• Bandas correspondientes a los grupos funcionales de la celulosa, hemicelulosa y lignina. • Mayor %T a 40 mA
Raman	Se observan bandas correspondientes de la celulosa, hemicelulosa y lignina con bandas más pronunciadas en 40 mA indicando cristalización y disminución de estos componentes.	Se observan bandas correspondientes de la celulosa, hemicelulosa y lignina con bandas más pronunciadas en 40 mA indicando cristalización y disminución de estos componentes.
SEM	• Suavizado de la superficies externas e internas a mayor corriente. • En el corte transversal se observa a medida que aumenta la corriente la microfibrilla se abre.	• Suavizado de la superficies externas e internas a mayor corriente. • En el corte transversal para 40 mA se observa en una disminución de la lamela media y para 60 mA se observa la superficie fracturada.
AFM	Aumento de rigidez y disminución de la rugosidad, con mejores resultados a 40 mA con un cambio de sin tratar a tratada a esta corriente de: Rugosidad: 40%, Rigidez: 40.8%, Energía de Adhesión: 86%	Aumento de rigidez y disminución de la rugosidad, con mejores resultados a 40 mA con un cambio de sin tratar a tratada a esta corriente de: Rugosidad: 24%, Rigidez: 72.9%, Energía de Adhesión: 89.8%

Análisis	Fibra de Piña	Fibra de plátano
EDS	Cambio en relación C/O. La fibra sin tratar a tratada tuvo una disminución del 70.5%	Cambio en relación C/O. La fibra sin tratar a tratada tuvo una disminución del 48.5%
Bromatológico	• Mayor cambio en % celulosa • % de disminución → celulosa: 9,7%, Lignina: 8 % y Hemicelulosa: 0,6%	• Mayor cambio en % hemicelulosa • % de disminución → celulosa: 1,24%, Lignina: 10 % y Hemicelulosa: 28,5 %
Hidrofobicidad	• Aumento del ángulo a mayor corriente, con mejor resultado a 40 mA: 125.48 ± 0,19 • Disminución en la energía superficial 11,70 ± 0,38	• Aumento del ángulo a mayor corriente, con mejor resultado a 40 mA: 134,42 ± 0,19 • Disminución en la energía superficial 9,03 ± 0,08

Finalmente, los análisis realizados a todas las fibras indica que el tratamiento con plasma que mostró un mejor resultado para potencializar las propiedades que ayudan a la adhesión fibra-matriz se da utilizando una corriente de 40 mA y durante 300 segundos.

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

Mediante el uso del plasma de descarga luminiscente en atmosfera de argón sobre las fibras de piña y plátano fue posible modificar las propiedades morfológicas, mecánicas, composicionales y topográficas al variar las condiciones iniciales del tratamiento físico. Este tratamiento tiene como ventajas que no destruye o fractura las fibras, además de ser tecnología “limpia”, más amigable con el medio ambiente que otros métodos.

La atmosfera de argón utilizada en el tratamiento por plasma provocó una reestructuración superficial de las fibras vegetales utilizadas, cambiando el comportamiento de sus propiedades físicas y superficiales. Este cambio se refleja en la disminución de la energía superficial de las fibras, que genera a su vez una disminución en la polaridad y por ende en su mojabilidad, pasando de tener una superficie hidrofílica a altamente hidrofóbica (ángulos de contacto con agua de hasta 134 °). Aún más relevante para este trabajo, esta modificación química de las fibras de piña y plátano aumentó la interacción entre este tipo de fibras y la matriz PEGDMA.

Los análisis químicos composicionales (bromatológico, espectroscopía FTIR-RAMAN y EDS) evidenciaron que el tratamiento por plasma genera una disminución del contenido de celulosa, hemicelulosa y liginina de la fibras, posiblemente por la ruptura de los enlaces glucósidos de la celulosa, y a los azúcares presentes en la estructura de la hemicelulosa, además del rompimiento de enlaces carboxilos e hidroxilos de la celulosa, creando una restructuración molecular de los enlaces covalentes del carbono de las fibras y generando la introducción de iones oxígeno en la superficie que mejoran su hidrofobicidad.

El cambio morfológico y topográfico evidenciado en el cambio de la rugosidad en las fibras luego del tratamiento de plasma, se debe al suavizado que realiza el plasma sobre su superficie, debido a que el plasma realiza una ruptura de las estructuras amorfas de hemicelulosa y lignina presentes en la capa primaria de las microfibrillas, exponiendo la capa secundaria S1 en donde la estructura de los compuestos principales de la fibra (celulosa, hemicelulosa y lignina) se encuentran de forma más cristalina. La disminución en la rugosidad

de las fibras aumenta la interacción química de las fibras con la matriz (interfase matriz/fibra) al eliminar ese material cementante y amorfo que da lugar a anclajes mecánicos.

Finalmente, y aún más importante para este trabajo, la funcionalización de las fibras de piña y plátano por medio de plasma en atmosfera de argón (40 mA y 300 s) demuestra que estas fibras pueden ser utilizadas como material de refuerzo en matrices de PEGDMA, y es una opción viable para aprovechar los residuos agroindustriales de este tipo de fibras y realizar biopolímeros fácilmente degradables con múltiples aplicaciones tecnológicas y científicas y aún más en aplicaciones biomédicas por el tipo de polímero utilizado.

5.2 Recomendaciones

Para emprender investigaciones similares o fortalecer esta investigación se recomienda:

- Evaluar los diferentes mecanismos químicos de las reacciones que se dan por el efecto del plasma sobre la superficie de las fibras.
- Realizar combinaciones de las fibras de piña y plátano, y evaluar si es posible, la realización de la matriz con otro polímero biodegradable.
- Estudiar el ciclo de vida del material ya incorporado a una aplicación y realizar diferentes pruebas de biodegradabilidad del mismo.
- Evaluar la cantidad de la fibra en la matriz polimérica con el fin de estudiar si el volumen de fibra es un factor significativo en la hidrofobicidad en el material.

A. Anexo 1: Resultados del diseño de experimentos preliminar

Para un nivel de confianza del 90%, se realizan los gráficos de análisis estadístico empleados para un diseño factorial completo. En la Figura A-1 se presentan las gráficas de: probabilidad normal, residuos vs ajustes, histograma y residuos vs orden, con el fin de corroborar el cumplimiento de los supuestos de normalidad, varianza e independencia de los resultados del análisis de varianza (ANOVA).

La gráfica de residuos vs ajustes indica que la varianza es constante con unos valores atípicos que podrían ser el resultado de un error cometido en la etapa de experimentación o de la morfología variable de las fibras. En la gráfica de orden vs residuos se puede verificar que los datos no siguen ninguna tendencia, por lo que se puede concluir que el experimento cumple con los criterios de normalidad, varianza constante y respuesta independiente por lo cual el experimento tiene validez y es pertinente realizar conclusiones dentro de los niveles de los factores propuestos [134].

Figura A- 1: Análisis ANOVA de ángulo de contacto

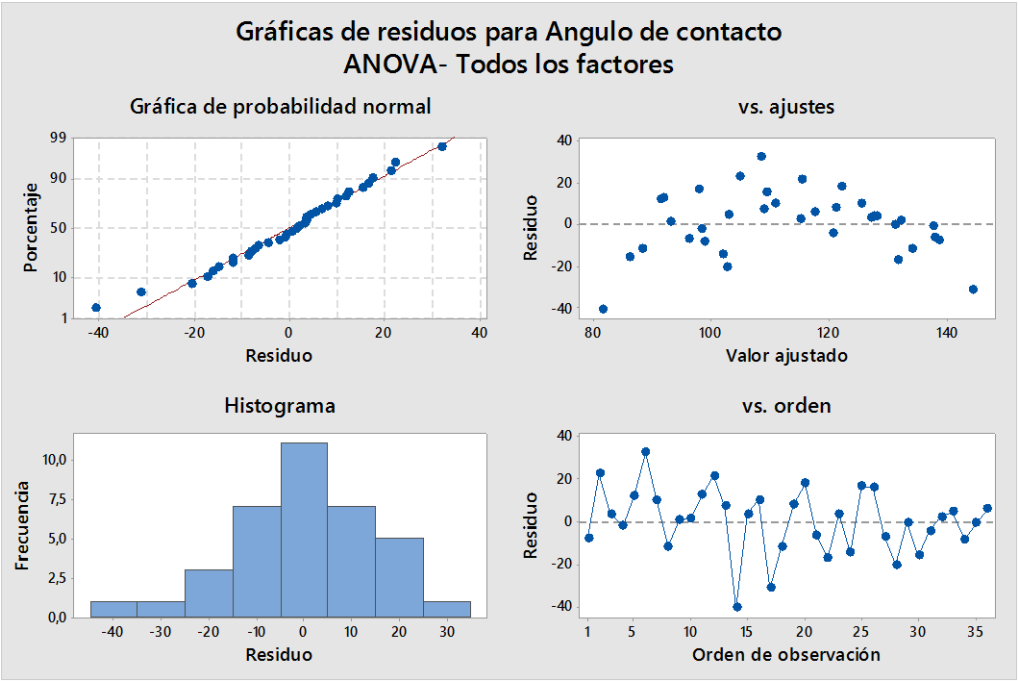
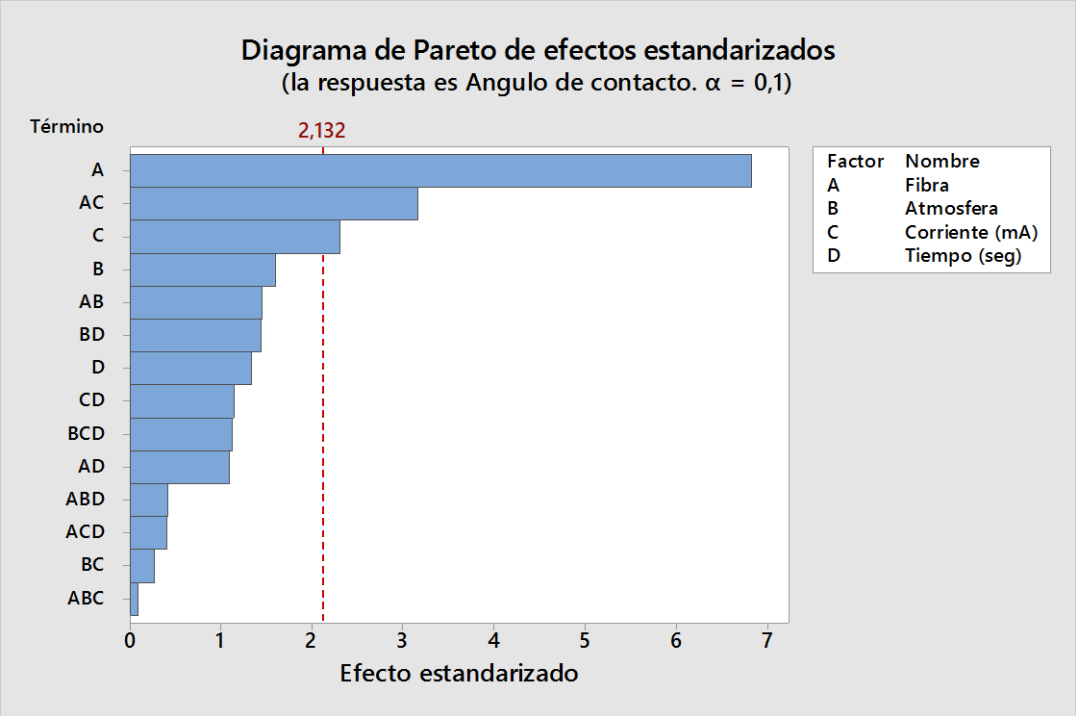
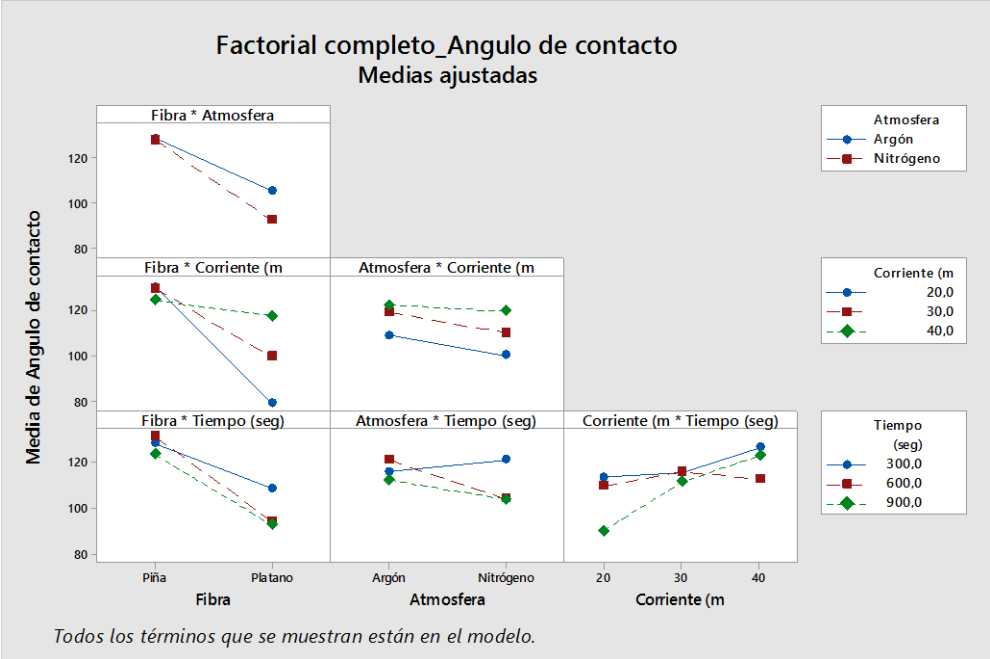


Figura A- 2: Diagrama de Pareto- Efectos significativos de los factores en el ángulo de contacto



En la figura (Figura A-2), se enseña el diagrama de Pareto, también conocido como distribución ABC, en el que se presentan los efectos con una relación significativa en el ángulo de contacto con relación a los otros factores, indicando el efecto significativo de la fibra y la corriente sobre el ángulo de contacto sobre la fibra. Se observa que la fibra y la corriente tienen un efecto significativo sobre el ángulo de contacto, mientras que la atmosfera y el tiempo no poseen un efecto importante en este estudio en particular.

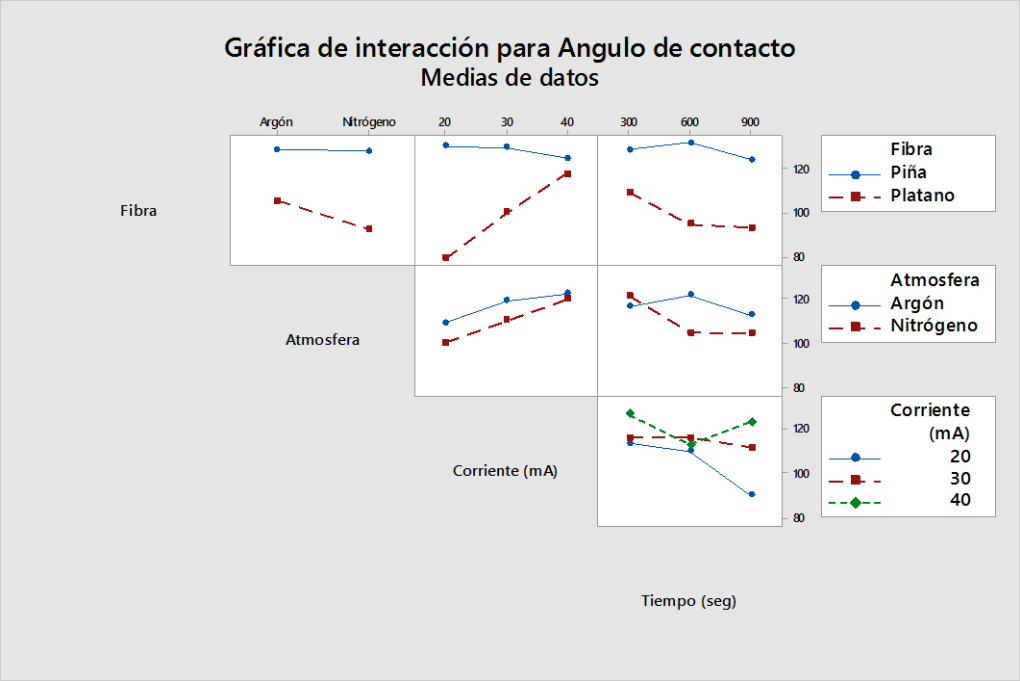
Figura A- 3: Interacción de los factores respecto a las medidas de ángulo de contacto



En la anterior figura (Figura A-4) se muestran las interacciones entre los factores utilizados en el diseño de experimentos, demostrando que independiente de la atmosfera utilizada en el tratamiento de plasma sobe las fibras (Fibra*Atmosfera), ambas fibras tienen el mismo comportamiento respecto al ángulo de contacto, al igual que para el tiempo (Fibra*Tiempo). Sirviendo como soporte para determinar las variables a fijar en los experimentos posteriores, ayudando así a optimizar tiempo y recursos.

Finalmente, como soporte del análisis factorial se presentan las medias de los valores de ángulo y las interacciones de la fibra vs corriente realizadas mediante un análisis de medias-ANOVA disponible en Minitab17© [135].

Figura A- 4: Interacción de valores medios de los factores – ANOVA



Bibliografía

[1] J. Smith, William F; Hashemi, “Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales,” *McGraw-Hill*, vol. 4, p. 16, 2006.

[2] S. M. Sapuan, F. Pua, and F. M. Al-oqla, “Mechanical properties of soil buried kenaf fibre reinforced thermoplastic polyurethane composites,” vol. 50, pp. 467–470, 2013.

[3] K. Oksman, M. Skrifvars, and J. F. Selin, “Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, no. 9, pp. 1317–1324, 2003.

[4] K. Quesada Solís, P. Alvarado Aguilar, and J. Vega Baudit, “Utilización de las Fibras del Rastrojo de Piña (Ananas comusus, variedad champaka) como material de refuerzo en resinas de poliéster,” *Rev. Iberoam. Polímeros*, vol. 6, no. 2, pp. 157–179, 2005.

[5] L. J. Rodriguez Sepulveda and O. E. Suarez Moreno, “Formular Alternativas Basadas En Tecnología De Acumulación Para El Uso Eficiente De La Cadena De Valor Del Plátano,” p. 6, 2010.

[6] N. Mokaloba, “The effects of mercerization and acetylation treatments on the properties of sisal fiber and its interfacial adhesion characteristics on polypropylene,” no. June 2014, 2016.

[7] N. C.R, A. M.f, and A. O. Castañeda, “Efectos de la Modificación Superficial por Plasma en Fibras Lignocelulósicas y su Aplicación,” *Rev. Científica la Univ. Autonóma Coahuila*, no. 18, pp. 21–26, 2017.

[8] A. M. Hawkins, “Biodegradable Hydrogels and Nanocomposite Polymers : Synthesis and Characterization for Biomedical Applications,” University of Kentucky, 2012.

[9] A. K. Mohanty, L. T. Drzal, and F. Group, *Natual Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*. 2005.

[10] K. S. Prado and M. A. S. Spinacé, “Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from pineapple crown waste and their potential uses,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 122, pp. 410–416, 2019.

[11] Universidad Nacional Autonoma de Mexico, “Estructura química de la celulosa,” *Representación de la celulosa*. [Online]. Available: https://portalacademico.cch.unam.mx/alumno/quimica2/unidad2/carbohidratos/polisacaridos.

[12] L. D. Benazco Ángel, “Preparación y Caracterización de Fibras Naturales,” Universidad de la Laguna, Tenerife, España, 2015.

[13] N. Jaramillo Quiceno, “Efecto del proceso de mercerización en el comportamiento de la fibra de hoja de piña (FHP) como refuerzo en una matriz de polipropileno,” 2016.

[14] F. M. Al-oqla, S. M. Sapuan, T. Anwer, M. Jawaid, and M. E. Hoque, “Natural fiber reinforced conductive polymer composites as functional materials : A review,” vol. 206, pp. 42–54, 2015.

[15] S. Thomas, S. A. Paul, L. A. Pothan, and B. Deepa, *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites*. 2011.

[16] G. Vidal and S. Hormazabal, “Las fibras naturales y sus aplicaciones. Innovación en su generación a partir de la depuración de agua.,” *Univ. Concepción.*, p. 100, 2016.

[17] DANE, “El cutlivo del plátano (Musa paradisiaca), un importante alimento para el mundo,” *Boletín Mens. INSUMOS Y FACTORES Asoc. A LA Prod. Agropecu.*, no. 22, p. 52, 2014.

[18] M. M. Edgardo and H. Palma Moscoso, “Manual de Buenas Practicas de Cosecha y Poscosecha de Plátano y Banano,” *Alianza Cacao Perú, USAID*, 2018. .

[19] F. Arteaga, “Origen y evolución del banano,” *Univ. Nac. Colomb.*, vol. 1, p. 11, 2015.

[20] Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura [FAO], “Situación del mercado del banano. Resultados preliminares relativos 2017,” p. 8, 2018.

[21] M. de Agricultura, “Indicadores e instrumentos cadena Plátano,” *Lect. Econ.*, vol. 52, no. 52, pp. 165–194, 2018.

[22] M. A. Alarcón, “Cáscara de plátano (Musa AAB) como un nuevo recurso de fibra dietaria: Aplicacion a un producto cárnico,” *Univ. Nac. Colomb.*, pp. 1–68, 2013.

[23] S. R. Lady Joana, “Elaboración de un material biocompuesto a partir de la fibra de plátano,” p. 93, 2013.

[24] H. B. Barragán, T. A. Y. Díaz, and T. A. Laguna, “Utilización de residuos agroindustriales,” *Rev. Sist. Ambient.*, vol. 2, no. 1, pp. 44–50, 2008.

[25] D. M. De Oliveira, M. O. Hilário Cioffi, K. C. C. De Carvalho Benini, and H. J. Cornelis Voorwald, “Effects of plasma treatment on the sorption properties of coconut fibers,” *Procedia Eng.*, vol. 200, pp. 357–364, 2017.

[26] H. Bargel, W. Barthlott, K. Koch, L. Schreiber, and C. Neinhuis, “The Evolution of

Plant Physiology," *Evol. Plant Physiol.*, pp. 171–III, 2004.

[27] S. Altendorf, "Perspectivas Mundiales De Las Principales Frutas Tropicales," 2017.

[28] Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura [FAO], "Frutas y Hortalizas," *Información sobre operaciones poscosecha*, 2005. [Online]. Available: http://www.fao.org/in-action/inpho/crop-compendium/fruits-vegetables/es/.

[29] M. Siti Alwani, A. Khalil, M. N. Islam, W. O. Wan Nadirah, and R. Dungani, "Fundamental approaches for the application of pineapple leaf fiber in high performance reinforced composites," *Polimery/Polymers*, vol. 59, no. 11–12, pp. 798–804, 2014.

[30] "La Piña Tropical," *Taxonomía, Botánica y Fisiología de la Piña Tropical*. .

[31] R. J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, and J. Youngblood, *Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites*, vol. 40, no. 7. 2011.

[32] M. J. John and S. Thomas, "Biofibres and biocomposites," vol. 71, pp. 343–364, 2008.

[33] K. S. Prado and M. A. S. Spinacé, "International Journal of Biological Macromolecules Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from pineapple crown waste and their potential uses," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 122, pp. 410–416, 2019.

[34] I. Muhamad *et al.*, "Characteristics of cellulose extracted from Josapine pineapple leaf fibre after alkali treatment followed by extensive bleaching," *Cellulose*, 2018.

[35] ZAQzaq81, "Piña y sus partes," *Parte de una planta de piña aislada sobre fondo blanco*, 2018. [Online]. Available: https://sp.depositphotos.com/197514142/stock-illustration-part-pineapple-plant-isolated-white.html.

[36] A. I. Ebel, L. I. Giménez, A. M. González, and P. A. Luaces, "Evaluación morfoanatómica de hojas 'D' de piña (Ananas comosus (L.) Merr. var. comosus) en respuesta a la implantación de dos sistemas de cultivo en Corrientes, Argentina," *Acta Agron.*, vol. 65, no. 4, 2016.

[37] A. Alvarado Castiblanco, "Obtención Y Caracterización Mecánica De Material Compuesto Resina Poliéster - Fibra De Piña," Universidad Libre, Bogotá.

[38] E. Rojo Recio, "Formulación y caracterización de materiales compuestos de matriz fenólica reforzados con fibras celulósicas modificadas tipo viscosa," UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID, 2011.

[39] F. Xu, *Structure, ultrastructure, and chemical composition*, 1st ed. Elsevier, 2010.

[40] "Estructura de hemicelulosa," 2019. [Online]. Available:

https://profedebioantoniaherrera.wordpress.com/2016/10/28/imagenes-de-glucidos/hemicelulosa/.

[41] V. Taneli, O. Das, and L. Tomppo, “A review on new bio-based constituents for natural fi ber-polymer composites,” vol. 149, pp. 582–596, 2017.

[42] A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, “Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: An overview,” *Compos. Interfaces*, vol. 8, no. 5, pp. 313–343, 2001.

[43] Universidad Nacional Autonoma de Mexico, “La Gaceta Digital UNAM,” *Biobutanol, opción energética de segunda generación.*, 2017. [Online]. Available: http://www.gaceta.unam.mx/20170330/biobutanol-opcion-energetica-de-segunda-generacion/.

[44] S. K. Ramamoorthy, M. Skrifvars, and A. Persson, “A review of natural fibers used in biocomposites: Plant, animal and regenerated cellulose fibers,” *Polym. Rev.*, vol. 55, no. 1, pp. 107–162, 2015.

[45] K. G. Satyanarayana, K. Sukumaran, P. S. Mukherjee, C. Pavithran, and S. G. K. Pillai, “Natural fibre-polymer composites,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 12, no. 2, pp. 117–136, 1990.

[46] S. C. Saha, B. K. Das, P. K. Ray, and S. N. Pandey, “SEM Studies of the Surface and Fracture of Pineapple Leaf Fibers Morphology,” pp. 726–731, 1990.

[47] S. S. Todkar and S. A. Patil, “Review on mechanical properties evaluation of pineapple leaf fibre (PALF) reinforced polymer composites,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 174, no. May, p. 106927, 2019.

[48] S. K. Bhaduri and S. Subodh K., “Structural studies of an acidic polysaccharide isolated from the leaf fibre of pineapple (Ananas comosus MERR.),” vol. 121, 1983.

[49] K. G. Satyanarayana, J. L. Guimara, and F. Wypych, “Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications K.G.,” vol. 38, pp. 1694–1709, 2007.

[50] J. L. Guimarães, E. Frollini, C. G. da Silva, F. Wypych, and K. G. Satyanarayana, “Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 30, no. 3, pp. 407–415, 2009.

[51] U. P. Agarwal, R. R. Reiner, S. A. Ralph, A. Forest, O. Gi, and P. Drive, “Estimation of Cellulose Crystallinity of Lignocelluloses Using Near-IR,” 2013.

[52] P. Manimaran, M. R. Sanjay, P. Senthamaraikannan, M. Jawaid, S. S. Saravanakumar, and R. George, “Synthesis and characterization of cellulosic fiber from red banana peduncle as reinforcement for potential applications,” *J. Nat. Fibers*, vol. 00, no. 00, pp. 1–13, 2018.

[53] L. D. B. Ángel, “Preparación Y Caracterización De Fibras Naturales,” p. 128, 2015.

[54] S. M. Velásquez R., G. J. Pelaéz A., and D. H. Giraldo V., “Uso de fibras vegetales en materiales compuestos de matriz polimérica : una revisión con miras a su aplicación en el diseño de nuevos productos Use of vegetable fibers in polymer matrix composites : a review,” *SENA Cent. Nac. Asist. Técnica a la Ind.*, pp. 77–86, 2016.

[55] F. F. Chen, *Plasma Applications*. Springer Netherlands, 2016.

[56] J. Mondragón Aguilar, “Fibras textiles: Propiedades,” 2002.

[57] Annemie, Bogaerts, E. Neyts, R. Gijbels, and J. Van der Mullen, “Gas Discharge Plasmas and Their Applications,” *Spectrochim. Acta Part B 57*, vol. 57, pp. 609–658, 2002.

[58] L. A. Can Herrera, “Modificación Superficial de andamios eletrohilado de policaprolactona mediante plasma de aire para su uso potencial en ingeniería de tejidos,” Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C, 2017.

[59] E. Fuster Solis, “Aplicación de Plasma Atmosférico en tratamiento superficial de metales para utilización de adhesivos estructurales,” Universidad Politécnica de Valencia, 2016.

[60] Thierry Corporation, “Plasma Knowledge: Surface Technology,” *Thierry Alemania*, 2019. [Online]. Available: https://www.thierry-corp.com/mx/tecnologia-de-superficies/.

[61] A. Raffaele-addamo *et al.*, “Cold plasma-induced modification of the dyeing properties of poly (ethylene terephthalate) fibers,” vol. 252, pp. 2265–2275, 2006.

[62] Quorum Technologies, “Q150R S / E / ES Sample Preparation System Instruction Manual,” no. 1, pp. 1–67.

[63] G. Jiménez-Aviles, R. Valdivia-Barrientos, A. Colín-Cruz, M. Pacheco-Pacheco, and J. Pacheco-Sotelo, “Control de un Sistema de Descargas de Barrera Dieléctrica basado en el Diseño Gráfico de Sistemas,” *Ing. Investig. y Tecnol.*, vol. 18, no. 1, pp. 17–29, 2018.

[64] A. Baltazar-y-Jimenez, M. Bistritz, E. Schulz, and A. Bismarck, “Atmospheric air pressure plasma treatment of lignocellulosic fibres: Impact on mechanical properties and adhesion to cellulose acetate butyrate,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, no. 1, pp.

215–227, 2008.

[65] M. J. Shenton, M. C. Lovell-Hoare, and G. C. Stevens, “Adhesion enhancement of polymer surfaces by atmospheric plasma treatment,” *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 34, pp. 2754–2760, 2001.

[66] X. Yuan, K. Jayaraman, and D. Bhattacharyya, “Effects of plasma treatment in enhancing the performance of woodfibre-polypropylene composites,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 35, no. 12, pp. 1363–1374, 2004.

[67] M. J. Shenton, M. C. Lovell-Hoare, and G. C. Stevens, “Surface modification of polymer surfaces: atmospheric plasma versus vacuum plasma treatments Adhesion enhancement of polymer surfaces,” *J. Phys. D Appl. Phys*, vol. 34, 2001.

[68] Z. Fang, Y. Qiu, and Y. Luo, “Surface modification of polytetrafluoroethylene film using the atmospheric pressure glow discharge in air,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 23, pp. 2980–2985, 2003.

[69] R. C. Cordeiro, “Plasma Treatment of Natural Fibers to Improve Fiber-Matrix Compatibility,” no. March, 2016.

[70] S. Shahidi and J. Wiener, “Surface Modification Methods for Improving the Dyeability of Textile Fabrics,” in *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*, 2013.

[71] María Blanes Company, “Tecnologías Limpias en el Sector Textil – Tratamientos de plasma para mejora de propriedades en substratos de poliméricos,” 2009.

[72] A. K. Bledzki, S. Reihmane, and J. Gassan, “Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 59, no. 8, pp. 1329–1336, 2004.

[73] A. Aguilar Ríos, “Efecto de la modificación superficial por plasma de etileno a presión atmosférica sobre las propiedades mecánicas de fibras de Henequen y en su resistencia interfacial al cortante con polietileno de alta densidad,” Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., 2014.

[74] B. Barra, C. A. Junior, H. S. Junior, and K. Ghavami, “Effects of Methane Cold Plasma in Sisal Fibers,” vol. 517, pp. 458–468, 2012.

[75] N. J. Shirtcliffe, G. Mchale, S. Atherton, and M. I. Newton, “An introduction to superhydrophobicity,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 161, no. 1–2, pp. 124–138, 2010.

[76] D. Santos and N. C. Sabrina, “Maderas Tratadas Térmicamente: Ángulo De Contacto

y Energía Libre Superficial Variations In Wettability On Heat-Treated Wood Surfaces : Contact Angles And Surface Free," 2016.

[77] F. D. E. C. Químicas, *Formulación y caracterización de materiales compuestos de matriz fenólica reforzados con fibras celulósicas modificadas tipo viscosa*. 2011.

[78] D. E. B. Densidad *et al.*, "Diseño y Desarrollo de un fluido de control base agua de mar de baja densidad con capacidad para inhibir arcillas altamente reactivas y gases ácidos divalentes," 2013.

[79] C. González Barrear, "Mojabilidad : medición del ángulo de contacto por el método de la gota cautiva .," pp. 39–64, 2014.

[80] H. K. Webb, R. J. Crawford, and E. P. Ivanova, "Wettability of natural superhydrophobic surfaces," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 210, pp. 58–64, 2014.

[81] E. Polit, "Estudio del ángulo de contacto y de la mojabilidad a alta temperatura de fases líquidas en la sinterización de metales.," 2010.

[82] A. Cruz, "Diseño y Desarrollo de un fluido de control base agua de mar de baja densidad con capacidad para inhibir arcillas altamente reactivas y gases ácidos divalentes," 2013.

[83] E. Kissa, "Wetting Wicking," vol. 16, no. 4, pp. 215–222, 1988.

[84] A. P. Espinosa, "Fenómenos Interfaciales."

[85] E. Sinha and S. Panigrahi, "Effect of plasma treatment on structure, wettability of jute fiber and flexural strength of its composite," *J. Compos. Mater.*, vol. 43, no. 17, pp. 1791–1802, 2009.

[86] M. H. Ishizaki, L. L. Y. Visconte, C. R. G. Furtado, M. G. De Oliveira, and J. L. Leblanc, "Characterization of green coconut fiber composites," *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, vol. 13, no. 5, pp. 319–330, 2008.

[87] M. Zuleta, "Superficies Patronadas Inspiradas en la Estructura Ósea Obtenidas Mediante Nanolitográfia AFM Sobre Óxidos Bioactivos Crecidos sobre Aleaciones ASTM F136 Y ASTM F138," 2017.

[88] 2Vs Quiímicos, "PARA QUÉ FUNCIONA EL PEG EN LOS COSMÉTICOS," 2016. .

[89] L. Shijiazhuang City Horizon Chemical Industry Co., "Diversos tipos y usos del polietilenglicol," 2013. .

[90] G. C. Celestecielo, "HIstoria de las fibras textiles y orígenes de la moda," 2012. [Online]. Available: https://elrincondecelestecielo.blogspot.com/2015/04/historia-de-las-fibras-textiles-y-los.html.

[91] B. H. Kraus, “Anatomy of the vegetative organs of the pineapple, Ananas comosus (L.) Merr. (Continued) II. The leaf,” *Bot. Gaz*, vol. 110, no. 3, 1949.

[92] M. Kumar S., “A Review of Processing Technology for The Utilisation of Agro-Waste Fibres,” vol. 4, 1982.

[93] H. S. Sabharwal, F. Denes, L. Nielsen, and R. A. Young, “Free-Radical Formation in Jute from Argon Plasma Treatment,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 41, no. 11, pp. 2202–2207, 1993.

[94] G. Chen, S. Chen, W. Chen, and S. Yang, “Biofilm deposited by the atmospheric plasma liquid sputtering,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 19, pp. 4741–4745, 2008.

[95] G. LUNA, H. VILLADA, and R. VELASCO, “Almidón Termoplástico De Yuca Reforzado Con Fibra De Fique: Preliminares,” *Dyna*, vol. 76, no. 159, pp. 145–151, 2010.

[96] N. Encinas, M. Lavat-gil, R. G. Dillingham, J. Abenojar, and M. A. Martínez, “Cold plasma effect on short glasss fibre reinforced composites adhesion propierties,” *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 48, pp. 85–91, 2013.

[97] H. M. Espitia Sibaja, “Aislamiento de nanofibrillas de celulosa a partir de residuos agroindustriales de fique y caña de azucar, con potencial aplicación en reforzamiento de polimeros termoplásticos,” p. 58, 2010.

[98] C. Orrego, L. J. Rodríguez, and R. Fangueiro, “Effect of chemical and plasma DBD treatments on pseudostem plantain fiber properties,” vol. 35, no. 2, pp. 295–304, 2015.

[99] M. R. Sanjay, S. Siengchin, J. Parameswaranpillai, M. Jawaid, C. I. Pruncu, and A. Khan, “A comprehensive review of techniques for natural fibers as reinforcement in composites: Preparation, processing and characterization,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 207, no. October 2018, pp. 108–121, 2019.

[100] B. S. Kim, M. H. Nguyen, B. S. Hwang, and S. Lee, “Effect of plasma treatment on the mechanical properties of natural fiber/PP composites,” *High Perform. Struct. Mater. IV*, vol. I, pp. 159–166, 2008.

[101] P. Dimitrakellis and E. Gogolides, “Hydrophobic and superhydrophobic surfaces fabricated using atmospheric pressure cold plasma technology: A review,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, no. 2017, 2018.

[102] R. Oraji, “The effect of plasma treatment on flax fibres,” *Thin Solid Films*, vol. 332, no. 1–2, 2008.

[103] MINER, “Dureza Shore,” *Comparación Dureza Shore A hasta Shore D*, 2019. .

[104] A. E. . Delgado, W. Aperador, and O. Palacio, “Tratamiento superficial de la fibra de Retamo Liso: Mercerización,” pp. 95–100, 2014.

[105] B. N. Barra, S. F. Santos, P. V. A. Bergo, C. Alves, K. Ghavami, and H. Savastano, “Residual sisal fibers treated by methane cold plasma discharge for potential application in cement based material,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 77, pp. 691–702, 2015.

[106] A. R. Sena Neto, M. A. M. Araujo, F. V.D. Souza, L. H. C. Mattoso, and J. M. Marconcini, “Characterization and comparative evaluation of thermal, structural, chemical, mechanical and morphological properties of six pineapple leaf fiber varieties for use in composites,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 43, no. 1, pp. 529–537, 2013.

[107] K. Panyasart, N. Chaiyut, and T. Amornsakchai, “Effect of surface treatment on the properties of pineapple leaf fibers reinforced polyamide 6 composites,” *Energy Procedia*, vol. 56, pp. 406–413, 2014.

[108] I. Gutiérrez, R. Zuluaga, J. Cruz, and P. Gañán, “Influencia del Tratamiento con Vapor Sobre la Estructura y Comportamiento Físico-Mecánico de Fibras de Plátano,” *Inf. tecnológica*, vol. 16, no. 2, pp. 15–21, 2005.

[109] P. Manimaran, S. P. Saravanan, M. R. Sanjay, S. Siengchin, M. Jawaid, and A. Khan, “Characterization of new cellulosic fiber: Dracaena reflexa as a reinforcement for polymer composite structures,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 8, no. 2, pp. 1952–1963, 2019.

[110] V. Di, N. Sinelli, S. Limbo, L. Torri, L. Franzetti, and E. Casiraghi, “Postharvest Biology and Technology Evaluation of shelf-life of fresh-cut pineapple using FT-NIR and FT-IR spectroscopy,” vol. 54, pp. 87–92, 2009.

[111] J. George, S. S. Bhagawan, and S. Thomas, “Improved interactions in chemically modified pineapple leaf fiber reinforced polyethylene composites,” no. November 2014, pp. 37–41, 2012.

[112] I. Angulo Suarez, “Estudio, Caracterización y Validación de la fibra de la platanera para su uso como refuerzo en la conformación de piezas obtenidas a partir de procesos de transformación de plásticos,” 2013.

[113] D. C. Parada Quinayá, “Fabricação e Caracterização de Materiais Compósitos Resina Epóxi / Fibras de Bucha (Luffa cylindrica),” 2017.

[114] J. George, S. S. Bhagawan, and S. Thomas, “Improved interactions in chemically modified pineapple leaf fiber reinforced polyethylene composites,” no. November 2014, pp. 37–41, 2012.

[115] P. Senthamaraikannan and M. Kathiresan, “Characterization of raw and alkali treated new natural cellulosic fiber from Coccinia grandis.L,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 186, no. October 2017, pp. 332–343, 2018.

[116] S. A. Ralph, U. P. Agarwal, and R. S. Reiner, “Cellulose I crystallinity determination using FT – Raman spectroscopy : univariate and multivariate methods,” *Cellulose*, pp. 721–733, 2010.

[117] C. Parida, S. K. Dash, and C. Pradhan, “FTIR and Raman Studies of Cellulose Fibers of Luffa cylindrica,” no. January, pp. 5–10, 2015.

[118] H. P. S. Abdul Khalil and N. L. Suraya, “Anhydride modification of cultivated kenaf bast fibers: Morphological, spectroscopic, and thermal studies,” *BioResources*, vol. 6, no. 2, pp. 1122–1135, 2011.

[119] M. de los A. Giraldo and L. M. Robledo Velez, “Estudio Por Microscopía De Fuerza Atómica (AFM) Del Soporte De TiO2 Sobre Vidrio Para La Degradación De Contaminantes Por Fotocatálisis Heterogénea.,” 2015.

[120] P. Manimaran, S. P. Saravanan, M. R. Sanjay, S. Siengchin, M. Jawaid, and A. Khan, “Characterization of new cellulosic fiber: Dracaena reflexa as a reinforcement for polymer composite structures,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 8, no. 2, pp. 1952–1963, 2019.

[121] J. H. Kim, G. Liu, and S. H. Kim, “Deposition of stable hydrophobic coatings with in-line CH4 atmospheric rf plasma,” *J. Mater. Chem.*, vol. 16, no. 10, pp. 977–981, 2006.

[122] U. Maver, T. Velnar, and M. Gaberšc, “Recent progressive use of atomic force microscopy in biomedical applications,” *Trends Anal. Chem.*, vol. 80, pp. 96–111, 2016.

[123] S. Aguayo and L. Bozec, “Mechanics of Bacterial Cells and Initial Surface Colonisation,” no. Mayo, pp. 129–156, 2016.

[124] A. A. Petrova *et al.*, “AFM analysis reveals polymorphism of purified flax rhamnogalacturonans I of distinct functional types,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 216, no. January, pp. 238–246, 2019.

[125] S. Ramasundaram *et al.*, “Increasing hydrophobicity of poly(propylene) fibers by

coating reduced graphene oxide and their application as depth filter media," *Carbon N. Y.*, vol. 70, pp. 179–189, 2014.

[126] A. K. Mohanty, L. T. Drzal, and F. Group, *NATURAL FIBERS , BIOPOLYMERS , AND BIOCOMPOSITES Edited by*. 2005.

[127] S. P. Aranzana, "Modulación mecánica en hidrogeles de polietilenglicol," 2016.

[128] H. Pulido González, E. Hernandez, M. Rabelero Velasco, R. J. Sanjuan Raygoza, and C. F. Jasso Gastine, "Valoracion mecanotermica de una resina biodegradable como agente de acoplamiento de materiales compuestos celulosicos/polimero hidrofobico," *Maderas Cienc. y Tecnol.*, vol. 16, no. 4, pp. 463–486, 2014.

[129] M. Jacob John, B. Francis, K. T. Varughese, and S. Thomas, "Effect of chemical modification on properties of hybrid fiber biocomposites," vol. 39, pp. 352–363, 2008.

[130] K. G. Satyanarayana and T. H. Deme, "Studies on lignocellulosic fibers of Brazil : Part III – Morphology ´ fibers and properties of Brazilian curaua," vol. 38, pp. 2227–2236, 2007.

[131] C. Miao and W. Y. Hamad, "Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites : a critical review," pp. 2221–2262, 2013.

[132] D. C. Castrillón Martínez, C. L. Zuluaga, A. Restrepo-Osorio, and C. Álvarez-López, "Characterization of sericin obtained from cocoons and silk yarns," *Procedia Eng.*, vol. 200, pp. 377–383, 2017.

[133] J. P. F. Cristancho, "Elaboração e caracterização de blendas biodegradáveis a base de milho com polihidroxibutirato (PHB)," p. 67, 2017.

[134] H. Gutierrez Pulido and R. De La Vara Salazar, *Análisis y diseño de experimentos*, vol. 70, no. 15. 2019.

[135] Minitab 18, "Soporte técnico de Minitab 18." [Online]. Available: https://support.minitab.com/es-mx/minitab/18/.