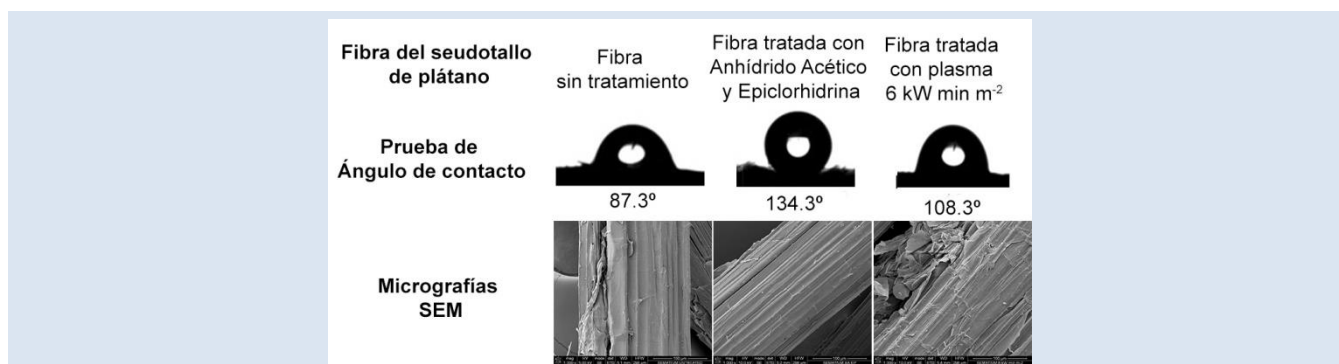


EFECTO DE TRATAMIENTOS QUÍMICOS Y DE PLASMA DBD EN LAS PROPIEDADES DE FIBRAS DEL SEUDOTALLO DE PLÁTANO

Lady Rodríguez¹, Raul Fangueiro², Carlos Orrego^{1*}

1: Instituto de Biotecnología y Agroindustria, Departamento de Física y Química, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Campus la Nubia Km 4 Vía al Magdalena, AA 127 Manizales, Colombia. 2: Grupo de Investigación de Materiales Fibrosos, Escuela de Ingeniería, Universidad de Minho, Guimaraes 4800 058, Portugal

*e-mail: ceorrego@unal.edu.co



RESUMEN

Las fibras delseudotallo de plátano (FSP) fueron modificadas mediante epiclorhidrina (EP), anhídrido acético (AA), y su combinación (AA_EP), y con plasma a tres descargas de barrera dieléctrica (DBD) 1, 3 y 6 kW min m⁻². Las FSP tratadas y sin tratar fueron caracterizadas mediante espectroscopia infrarroja por la transformada de Fourier (FT-IR), termogravimetría (TGA), microscopía electrónica de barrido (SEM) y pruebas mecánicas de tensión y de humectabilidad. Los espectros FT-IR, las micrografías SEM, y el análisis TGA indicaron pérdidas de lignina, hemicelulosa, impurezas y ceras. Estos efectos en conjunto con las reacciones de grupos OH y -C-C-, con los tratamientos químicos y de plasma respectivamente, incrementaron la hidrofobicidad de las FSP tratadas. Los tratamientos químicos produjeron reacciones de esterificación, eterificación y entrecruzamiento de los grupos OH libres en las FSP, lo que hizo que mostraran mayor rigidez que las expuestas al plasma. Las micrografías SEM mostraron que las FSP expuestas al plasma quedaron con superficie más irregular y rugosa que la de las FSP tratadas químicamente. La humectabilidad de las fibras, medida mediante pruebas de ángulo de contacto, se redujo como consecuencia de ambos tratamientos, característica importante para un relleno en los materiales compuestos.

Palabras Claves: Anhídrido Acético, Epiclorhidrina, Plasma DBD, Fibras de plátano

EFFECT OF CHEMICAL AND PLASMA DBD TREATMENTS ON PSEUDOSTEM PLANTAIN FIBER PROPERTIES

ABSTRACT

Banana-plantain pseudo-stem fibers (BPF) were modified using epichlorohydrin (EP), acetic anhydride (AA), and a combination of the two (AA_EP), and three dielectric barrier discharge (DBD), plasma treatments, at 1, 3, and 6 kW min⁻¹ m⁻². Untreated and treated BPF samples were characterized via Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), mechanical tensile and wettability tests. The FT-IR spectrum, the SEM images, and the TGA suggest a loss of lignin, hemicellulose, impurities, and waxes. These effects together with the modification of the OH and C-C groups, respectively by the chemical and plasma treatments, increased the hydrophobicity of the treated BPF. The chemical treatments promoted the esterification and crosslinking of the free OH groups in BPF, leading the BPF treated chemically to be more rigid than plasma-treated BPF. SEM images show that plasma-treated BPF have a rougher, more irregular surface than chemical treated BPF. The fiber wettability, measured by the contact angle assay, decreased after both treatments, which is an important characteristic for a filler material in composites.

Keywords: Acetic Anhydride, Epichlorohydrin, DBD plasma, Plantain fiber

1. INTRODUCCIÓN

La creciente conciencia ambiental de los consumidores está demandando el uso de materias primas naturales, como las fibras de origen vegetal. El proceso de obtención de las fibras naturales requiere bajo consumo de energía y genera pocas emisiones de CO₂. Las fibras naturales son reciclables, biodegradables, no abrasivas, de bajo costo, de alta disponibilidad [1]. En los últimos años se ha incrementado su uso en interiores de automóviles, fabricación de muebles, geotextiles y construcción, entre otros. Las más utilizadas para estos fines son, el lino, el cáñamo, el yute, el sisal, el kenaf, el coco, la ceiba, el fique, el banano, el plátano y el henequén [2, 3].

El plátano (*Musa paradisiaca*) y el banano (*Musa sapientum*), son alimentos de gran importancia para millones de personas, especialmente en países subdesarrollados. Dichos productos se cultivan en más de 150 países alrededor del mundo con una producción anual estimada entre 105-120 millones de toneladas, valorada en \$ 7,9 billones (2009) [4]. Esto los ubica en la cuarta posición dentro de los alimentos de origen vegetal que se consumen globalmente, después del maíz, el arroz y el trigo. El mercado internacional del plátano y el banano está dominado por países de Latinoamérica, con una participación en el mercado del 78% (2012) [5].

La fibra extraída de su seudotallo, que constituye aproximadamente el 60% del peso húmedo de la planta, generalmente se corta y se deja en el terreno en el momento de la cosecha [6]. Con base en la producción anual de plátano mencionada, se estima que en el seudotallo producido mundialmente hay un potencial aproximado de alrededor de 30 millones de toneladas por año de fibra seca. Sus fibras son hidrofílicas, debido principalmente al alto contenido de grupos hidroxilos presentes en su contenido de celulosa y hemicelulosa. Esta característica proporciona una baja adhesión con las matrices poliméricas (de tipo hidrofóbico), aumenta su propensión a la absorción de humedad lo cual propicia envejecimiento prematuro por degradación, bajas estabilidad térmica, resistencia a la humedad y resistencia mecánica [7, 8].

A pesar de estos inconvenientes técnicos, las fibras naturales pueden ser tratadas para mejorar propiedades como la tensión y la absorción de humedad, entre otras, para mejorar su adhesión con

las matrices poliméricas usadas en la fabricación de materiales compuestos [9]. Con ese fin, una alternativa es su modificación superficial para activar los grupos OH o reemplazarlos parcialmente para introducir nuevos grupos funcionales. Esta modificación puede ser de tipo químico como en los tratamientos alcalinos, con silano, de acetilación y de benzoilación [10, 11], o de tipo físico, como es el caso de la exposición al plasma [12, 13].

El proceso de acetilación es conocido como un método de esterificación para plastificar fibras. Los grupos acetilo reaccionan con los grupos hidroxilo de la fibra. Como resultado su naturaleza hidrofílica disminuye y también se mejora su estabilidad dimensional, debido a la remoción del contenido de lignina y hemicelulosa [14, 15]. La acetilación ha sido usada en la modificación superficial de fibras del seudotallo de plátano y de banano [16]. Sin embargo el uso de la epiclorhidrina y su combinación con anhídrido acético en el tratamiento de estas fibras aún no ha sido reportado.

El objetivo de este trabajo fue incrementar la hidrofobicidad de las fibras del seudotallo de plátano. Con ello generalmente se mejora su adhesión con las matrices poliméricas y se aumenta su viabilidad para usarlas como relleno en materiales compuestos. En este estudio se caracterizaron y contrastaron las propiedades de las FSP (*Musa paradisiaca*, extraídas de un cultivo Colombiano), modificadas mediante métodos físicos y químicos. Las fibras fueron tratadas con plasma DBD a tres diferentes niveles de exposición, y expuestas a tres tipos de reactivos químicos (anhídrido acético, epiclorhidrina y una mezcla 1:1 de ambos). Las FSP tratadas y sin tratar fueron evaluadas con espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, microscopía electrónica de barrido, humectabilidad medida por ángulo de contacto, y pruebas de densidad lineal y tenacidad.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Fibras

Las fibras crudas fueron obtenidas del seudotallo de plátano (*Musa paradisiaca*) de un cultivo ubicado en el municipio de Caicedonia (Colombia). La fibra fue obtenida a partir del seudotallo inmediatamente después de haber recolectado la fruta, en el tiempo de madurez de cosecha (14-16 meses después de la siembra). Después fueron peinadas para remover residuos y secadas naturalmente hasta alcanzar una

humedad de $13\pm 2\%$ para luego ser almacenadas a una temperatura de 20°C y una humedad relativa de $62\pm 2\%$, hasta su uso.

2.2 Tratamientos químicos

La epíclorhidrina (98%) (EP) y el anhídrido acético (98%) (AA), fueron comprados en PANREAC (España). Los demás reactivos utilizados fueron de grado analítico. Se prepararon tres soluciones en acetona en relaciones de peso/peso 1:10 (reactivo:acetona) para el caso del AA y la EP, y para la solución formada por AA_EP y acetona la relación en volumen fue 1:1:20. Las fibras sin tratar (proporción de fibra cruda: reactivo químico 1:20) fueron sumergidas en la disolución del reactivo en acetona durante 24 h a 20°C . Después fueron lavadas varias veces en suficiente acetona y agua destilada para asegurar la remoción de residuos de los reactivos. Finalmente, las fibras tratadas fueron secadas en un horno a 105°C durante 24 h.

2.3 Tratamiento con plasma DBD

Fue realizado en una máquina prototipo semi-industrial (Softal Eletronics GmbH/Universidad de Minho, Portugal), en condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica, usando un sistema de electrodos cerámico (50cm de ancho, brecha 3mm, descarga de voltaje de 1 kV, 40 kHz, 20°C , 101,3 kPa). El potencial de descarga suministrado por los electrodos fue de 1 kW, velocidad 4 m/min a dosificaciones (dosage) de 1, 3 y 6 kW min m^{-2} .

2.4 Análisis FT-IR

La espectroscopia infrarroja de las fibras sin tratar y tratadas fue medida en un espectrómetro JASCO FT-IR-4100 (JASCO International, Tokyo, Japan) con un accesorio ATR (Golden MKII GateTM, Single Reflection Specac, UK). Cada uno con una célula de seleniuro de zinc con punta de diamante a 45° . A cada muestra le fueron tomados 64 barridos en un rango de absorbancia de 4000 a 500 cm^{-1} , con una resolución de 8 cm^{-1} .

2.5 Análisis termo-gravimétrico

Los análisis termo-gravimétricos de las fibras sin tratar y tratadas fueron realizados en el equipo TA Q500 (TA Instruments, New Castle, DE, USA). El peso de las muestras fue entre 5,0 y 8,0 mg. Cada muestra fue analizada desde temperatura ambiente hasta 500°C a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, en una atmosfera de nitrógeno (grado

5,0) con un flujo de 50mL/min. Las pruebas se hicieron por duplicado.

2.6 Pruebas mecánicas

Las pruebas de tensión se hicieron en fibras individuales, en una máquina universal de tracción (H100 KS, Hounsfield, UK). El método utilizado es una adaptación de las normas NP EN ISO 2060 y ASTM D3822-14. El rango de carga aplicado fue de $10\text{ N} \pm 0,01\text{N}$, velocidad de 500 mm/min, con una longitud de fibra constante de 100 mm. La densidad lineal de las fibras fue calculada con la medida Tex (g/1000 m). Debido a la alta variabilidad de las fibras, 50 fibras fueron medidas. Se obtuvieron la curva de fuerza-deformación, la fuerza y elongación de ruptura, y la tenacidad.

2.7 Medida del ángulo de contacto

Como medida del grado de hidrofiliidad (humectabilidad) o hidrofobicidad de las FSP, se midió el promedio ($n=10$) del ángulo de contacto que forma una gota de agua destilada de $5\mu\text{l}$ (25°C) sobre fibras individuales, usando el equipo Dataphysics, con software OCA20 (Filderstadt, Alemania), con sistema de video para capturar imágenes estáticas y dinámicas.

2.8 Análisis SEM

El análisis morfológico de las fibras de plátano fue realizado en un equipo de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FEI-SEM), NOVA 200 nano SEM (FEI Company, Eindhoven, Netherlands). Las muestras fueron cubiertas con una película de 40 nm de Oro-Paladio (80-20% en peso), en una resolución alta, 208HR Cressington Company y junto a un Controlador de espesor Cressington-20 MTM. Simultáneamente se realizaron análisis de espectroscopia por energía dispersiva usando un detector EDAX Si(Li) y una aceleración de voltaje de 15 kV. Cada muestra fue evaluada 5 veces con un tiempo de adquisición de 80 s.

2.9 Análisis estadístico

El análisis estadístico se realizó mediante el análisis de la varianza en una sola vía (ANOVA), a un nivel de significancia $p < 0,05$, para comparar los resultados obtenidos en las pruebas mecánicas y medida de ángulo de contacto.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Espectroscopia infrarroja

Los materiales lignocelulósicos son de carácter hidrofílico pero pueden ser modificados químicamente mediante reacciones que cambien los grupos hidroxilos libres de la celulosa y las regiones intercelulares por grupos hidrofóbicos. La reacción con el anhídrido acético produce una acetilación

generando grupos éster, y la reacción con la epiclorhidrina una alquilación que da lugar a la formación de un éter. En la Figura 1 se propone como los grupos acetil y epóxido del AA y la EP respectivamente, pueden reemplazar parte de estos grupos hidroxilos libres de las paredes celulares de la fibra para eventualmente crear zonas menos hidrofílicas y/o entrecruzamientos intra o inter-microfibras.

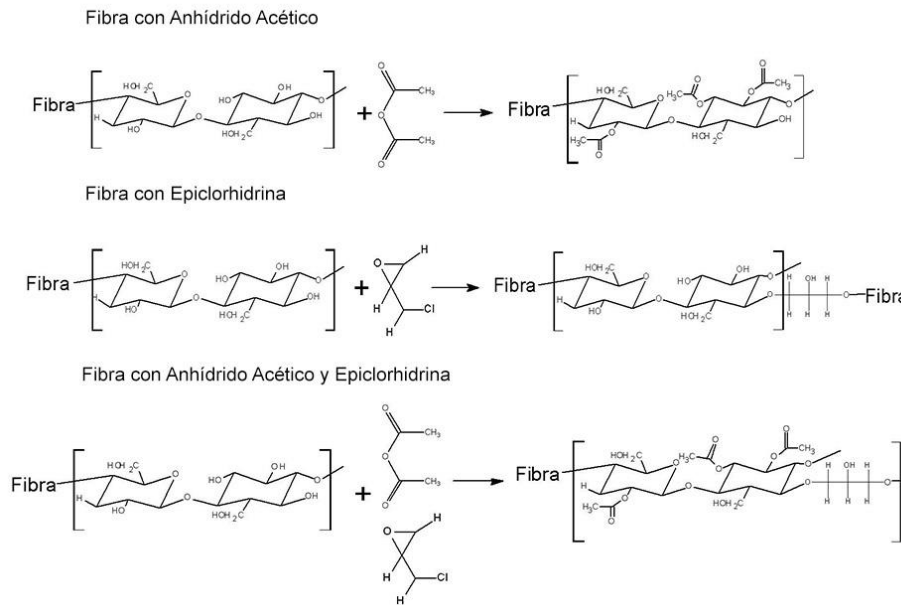


Figura 1. Cambios asociados a las reacciones químicas de la celulosa de las fibras delseudotallo de plátano.

De acuerdo con los resultados obtenidos de los espectros FT-IR, en la Tabla 1 se relacionan las vibraciones principales de las FSP tratadas y sin tratar, de acuerdo a su longitud de onda y grupo funcional.

Tabla 1. Vibraciones de FT-IR observadas en las fibras de plátano.

Longitud de onda cm^{-1}	Grupo Funcional	Ref.
3850-3700	C-H, O-H y N-H	[17]
3422-3345	O-H	[18]
2900	C-H	[19]
2850	C-H2	[19]
1734	C=O	[18]
1025	C-O-C	[20]
896	C-O-C	[19]

La Figura 2 muestra los espectros de FT-IR de las FSP tratadas químicamente. Entre la región de 3850 a 3700 cm^{-1} se encontraron aumentos significativos de todas las FSP tratadas. Respecto de las FSP tratadas con AA y AA_EP, este incremento corresponde a las vibraciones de alargamiento de los enlaces C-H, del grupo $-CH_3$, y se interpretan como los enlaces del grupo acetilo que pudo ser añadido a la fibra, en el tratamiento con AA. Respecto de los tratamientos con EP, este incremento corresponde a las vibraciones de alargamiento del O-H libre (sin hidrógeno enlazado), debidas a los grupos O-H presentes en los grupos éster obtenidos de la alquilación con la epiclorhidrina.

La disminución de la intensidad del pico entre 3600-3300 cm^{-1} , que corresponde al grupo O-H, fue observada en las FSP tratadas con EP. Esto puede derivarse de una variación de las cantidades de los

grupos O-H, por su entrecruzamiento en la cadena de celulosa. Las bandas de 2900 cm^{-1} y 2850 cm^{-1} aumentaron en el mismo tratamiento, estas vibraciones de alargamiento de los enlaces C-H, corresponden a los grupos $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}$ de la alquilación realizada mediante el tratamiento químico.

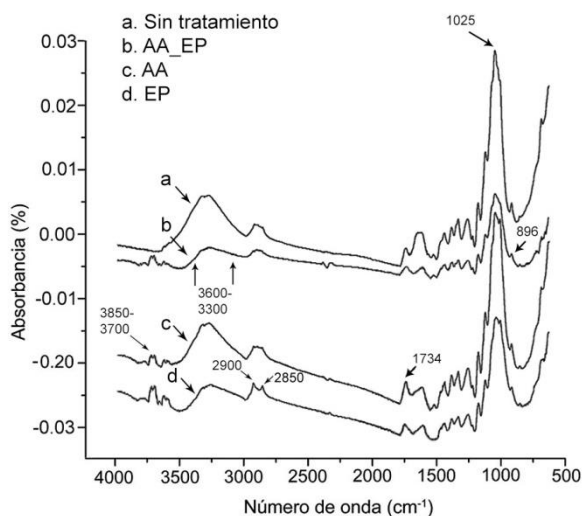


Figura 2. Espectros FT-IR de las FSP sin tratar y tratadas químicamente.

Adicionalmente en el tratamiento con AA se observa un aumento de la banda presente en 1734 cm^{-1} , perteneciente a la vibración del enlace C=O, la cual hace parte del grupo acetilo que ha sido añadido a la fibra, mientras que los tratamientos con EP la misma señal pudo haber descendido por la remoción parcial de lignina y hemicelulosa. La disminución en la banda ubicada alrededor de 1025 cm^{-1} , característica de la vibración del enlace C-O-C típica del anillo de glucosa, indica una gran remoción de hemicelulosa de todas las fibras tratadas con EP. Por último se observa una reducción de la banda en 896 cm^{-1} , en todos los tratamientos, lo que puede atribuirse a una degradación parcial de los anillos de glucosa de la celulosa tipo II de la fibra.

La Figura 3 muestra los espectros de FT-IR de las FSP tratadas y sin tratar con plasma. En contraste de lo observado en los tratamientos químicos, en los espectros se encontraron pocas diferencias. La aparición de las bandas en (2850 y 2900 cm^{-1}) después de realizar los tratamientos, se puede atribuir a los enlaces $\gamma(\text{CH})$ and $\gamma(\text{CH}_2)$, asociados a

la descomposición parcial de ceras causadas por el tratamiento atmosférico de plasma, que a su vez se relaciona con los efectos de erosión y limpieza de la superficie de las fibras tratadas con esa técnica [13].

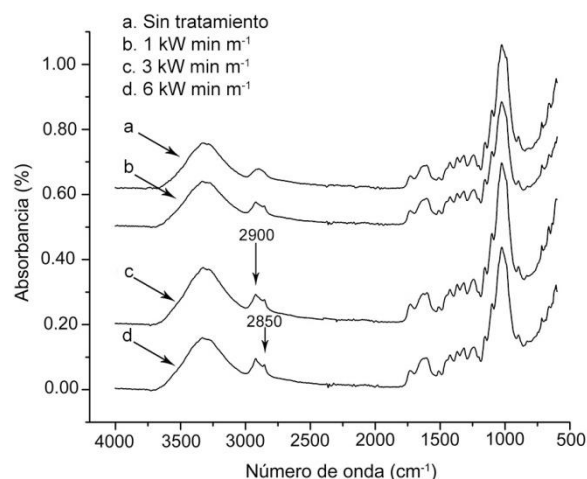


Figura 3. Espectros FT-IR de las FSP crudas y tratadas con plasma DBD.

Los tratamientos con plasma de fibras, también activan la superficie por la transformación de C-C grupos en nuevos grupos polares (tales como $-\text{CO}$, $-\text{COO}$, OH). Este cambio se incrementa de manera directa de acuerdo al tiempo de exposición del tratamiento [21]. Aunque en los espectros FT-IR no se observan evidencias de estas modificaciones, el análisis de dispersión de energía espectroscópica realizado, mostró un aumento de la proporción relativa de carbono en las fibras tratadas con 1 y 3 kW min^{-2} (ver Figura 4. (b) y (c)). Los datos expuestos para los tratamientos químicos (Figura 4. (e), (f) y (g)), no generan diferencias significativas en el porcentaje de átomos de carbono.

3.2 Pruebas mecánicas

En estas pruebas la tensión de deformación fue aplicada a través del eje de la fibra para obtener información sobre la fuerza de ruptura, la elongación y la tenacidad (relación entre la tensión máxima soportada por las fibras y su densidad lineal). En la Tabla 2 se observan los resultados obtenidos de los ensayos de tracción ($n=50$ fibras) de las FSP tratadas y sin tratar. Los datos corresponden a los valores promedios de las mediciones. Se observa una dispersión relativamente alta debida a la heterogeneidad característica de las fibras naturales. Los resultados

del análisis ANOVA mostraron diferencias estadísticamente significativas en las propiedades mecánicas de las fibras después de aplicar los diferentes tratamientos.

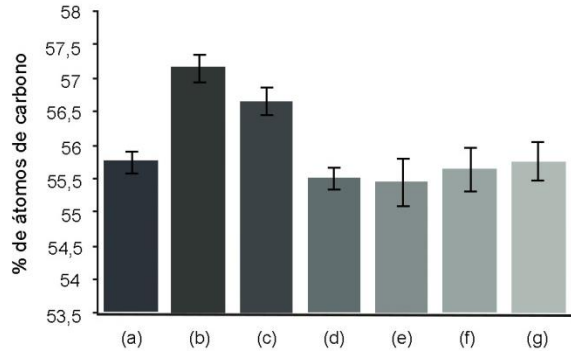


Figura 4. Análisis de dispersión de energía espectroscópica de las fibras de plátano para el porcentaje de carbono (a) Sin tratamiento, (b) 1 kW min m⁻², (c) 3 kW min m⁻², (d) 6 kW min m⁻², (e) AA, (f) AA_EP y (g) EP.

La densidad lineal de las FSP se redujo después de la exposición al plasma DBD, alcanzando su más bajo nivel en el tratamiento de 3 kW min m⁻². Oliveira et al. (2012) encontraron resultados similares para el tratamiento con plasma DBD en fibras de banano, en donde, para la menor irradiación (0,5 kW min m⁻²) se obtuvo la densidad lineal más baja. A diferencia de lo que se reporta en la tabla 1, en dicho trabajo la densidad lineal mostro un incremento con el aumento de la irradiación [12]. Los tratamientos químicos con AA y EP incrementaron la densidad lineal, respecto de las FSP sin tratar. El aumento de la densidad lineal se atribuye a una re-organización espacial de las microfibrillas promovida por la sustitución de algunos de los grupos hidroxilo superficiales por grupos éster y eter de mayor tamaño luego de los tratamientos químicos, como pudo observarse en los resultados FT-IR.

Tabla 2. Propiedades mecánicas de las fibras tratadas y sin tratar (ASTM D3822-14)

	Fuerza de ruptura(N)	Elongación (%)	Tenacidad (N/Tex)	Densidad Lineal (Tex)
Sin tratamiento	4,77±1,11	2,34±0,19	0,30±0,07	15,67±2,79
AA	4,70±1,36	1,28±0,11	0,25±0,06	18,86±5,18
EP	3,67±1,75	1,29±0,12	0,21±0,11	17,78±4,51
AA_EP	2,21±0,62	1,10±0,08	0,16±0,09	13,54±5,88
1 kW min m⁻²	2,43±0,59	2,43±0,39	0,20±0,09	12,04±5,69
3 kW min m⁻²	2,78±0,97	2,34±0,17	0,26±0,12	10,56±2,97
6 kW min m⁻²	3,93±1,18	2,65±0,11	0,27±0,08	14,64±4,42

Valores medios ± s.d. para 50 fibras. *p* < 0,05

En la Figura 5 se muestran las gráficas de fuerza contra deformación de las pruebas de tensión de las FSP tratadas y sin tratar. Con la excepción de las FSP expuestas al AA, todos los demás tratamientos químicos y físicos redujeron la fuerza de ruptura de las fibras. Como ya se mencionó los tratamientos químicos ocasionan la pérdida parcial de material cementicio (por lixiviación de fracciones de lignina, ceras, y hemicelulosa) y también causan reacciones de esterificación, eterificación y entrecruzamiento de los grupos -OH libres promoviendo la rigidez de la estructura química de la fibra. Además, es posible que los tratamientos con plasma hayan reducido el

contenido superficial de carbono en las fibras si que por ello se altere su estructura cristalina [12].

Respecto al porcentaje de elongación de las fibras tratadas (Tabla 2 y Figura 5), se presentaron efectos opuestos entre los tratamientos de plasma y químicos. En el caso de estos últimos las fibras expuestas a los químicos resultaron ser más rígidas que las fibras tratadas con plasma. Las fibras sin tratar mostraron valores intermedio de elasticidad/rigidez.

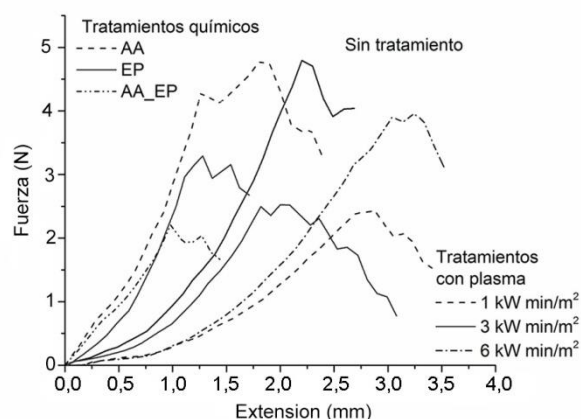


Figura 5. Gráficas fuerza-deformación de las fibras tratadas y sin tratar.

La celulosa en las fibras naturales presenta zonas cristalinas y amorfas. Las primeras están orientadas y las segundas esta enrolladas. Durante la prueba de tensión, la región amorfa de la fibra se reorienta en la dirección a la fuerza que la deforma y realiza la respuesta inicial a la carga. En la Figura 5 esta primera etapa corresponde a la zona en donde la fuerza crece en forma aproximadamente lineal con

la deformación de la fibra, hasta su primer valor máximo. En la segunda etapa de la gráfica, cuando la tensión aumenta, la región amorfa puede ceder y la parte cristalina de la fibra empieza a realizar parte de la reacción a la carga [22, 23]. Este comportamiento es asociado al caso de las FSP tratadas químicamente, en las cuales la reducción de lignina y hemicelulosa aumentó la proporción de celulosa, por eso presentan mayor rigidez. Por otro lado, si hay mayor cantidad de parte amorfa en el fibra, en la segunda etapa del esfuerzo, las cadenas dispuestas aleatoriamente pueden continuar extendiéndose aumentando el tiempo de elongación, tal es el caso de las FSP tratadas con plasma. Por esto presentan mayor elongación antes de romperse.

3.3 Análisis termo gravimétrico

La Tabla 3 muestra los resultados de análisis termo gravimétrico (TGA) de las FSP tratadas y sin tratar. El pico de temperatura de descomposición (PTD) fue determinado a partir de la derivada de la curva termo gravimétrica y corresponde a la temperatura a la cual se detectó la máxima tasa de descomposición.

Tabla 3. Resultados de análisis TGA: % de humedad, temperatura de descomposición y % de degradación de las fibras tratadas y sin tratar.

	% Humedad	Temperatura de descomposición (°C)	% de degradación a los 400°C
FSP crudas	8,12±1,59	336,30±2,53	64,07±2,57
AA	6,73±0,46	359,26±0,58	74,58±0,92
AA_EP	5,67±0,72	328,60±1,73	65,94±1,86
EP	7,97±0,27	329,51±2,32	60,07±0,79
1 kW min m⁻²	2,19±0,07	337,09±0,84	69,74±2,47
3 kW min m⁻²	6,96±0,51	342,08±3,11	66,67±1,99
6 kW min m⁻²	2,63±0,13	339,09±2,94	73,97±2,23

Valores medios ± s.d. para n=2 fibras. *p* < 0,05

Aparentemente todos los tratamientos redujeron el contenido de humedad inicial de las fibras. Esto es más evidente en los tratamientos con plasma (a excepción del tratamiento con descarga de 3 kW min m⁻²). Al observar el PTD de las fibras modificadas químicamente hay un cambio importante en las fibras tratadas con anhídrido acético (AA) respecto del mismo parámetro para las

fibras crudas (336,30 a 359,26°C) lo que se interpreta como una ganancia en la proporción celulosa:hemicelulosa en las FSP tratadas con AA consecuencia de la lixiviación de parte de la hemicelulosa de dichas fibras durante este tratamiento. Este hecho, y la disminución de la lignina también detectada en el análisis de infrarrojo para las FSP_AA, puede explicar el aumento

observado en el porcentaje de degradación para este material (74,68%), ya que mientras una muestra de fibra tenga mayor cantidad de hidrocarburos más pesados (tales como la lignina que está en baja cantidad en esta muestra) es mayor el residuo que queda a la temperatura de 400°C. En general el tratamiento con plasma no muestra cambios en el PTD y porcentaje de degradación respecto de las fibras crudas.

3.4 Ángulo de contacto

La Tabla 4 muestra el valor medio y la desviación estándar (n=10), de las medidas de ángulo de contacto entre gotas de agua y las FSP tratadas y sin tratar. En la Figura 6 se muestran fotografías de algunos de dichos ensayos. Como en todos los casos el ángulo de contacto fue superior a 90° se concluye que todas las FSP observadas fueron de carácter hidrofóbico [24, 25]. Las FSP sin tratamiento presentaron un ángulo contacto medio (92,2°) similar al de otras fibras naturales como el lino, el cáñamo y la banana (92,3°, 92,4° y 94,4° respectivamente) [12, 26] y superior al de las fibras de bambú (87,7°) [27].

Tabla 4. Ángulo de contacto inicial para las BPF tratadas y sin tratar.

Fibras de plátano		Ángulo (°)
Sin tratamiento		92,21 ±4,14
Tratamientos con plasma (kW min m ⁻²)	1	103,30±2,27
	3	97,49 ±3,51
	6	106,84±4,22
	AA	116,33±3,29
Tratamientos químicos	EP	123,98±3,19
	AA_EP	133,14±2,91

Valores medios ± s.d. para n=10 fibras. *p* < 0,05

Después de realizar los procedimientos de modificación superficial, se observaron diferencias estadísticamente significativas (*p* < 0,05) entre los valores de ángulo de contacto observados para las FSP sin tratamiento y las tratadas, excepto para las que fueron expuestas a plasma con nivel de irradiación 3 kW min m⁻². Se evidencia que los tratamientos químicos le dieron un carácter hidrofóbico superior a las FSP, respecto de las fibras irradiadas con el plasma DBD. Como se mencionó en la sección análisis FTIR el tratamiento con

plasma propicia la aparición de nuevos grupos polares (-CO, -COO, OH) por transformación de grupos C-C, mientras que los tratamientos químicos generan preferentemente grupos éster (tratamiento con AA) y éter (tratamiento con EP) siendo estos últimos más apolares, lo que explica su menor afinidad por el agua. De hecho, la combinación de los tratamientos químicos (AA_EP), que propicia la aparición simultánea de grupos éster y éter, formó el tipo de fibra con el mayor ángulo de contacto promedio (133,1°).

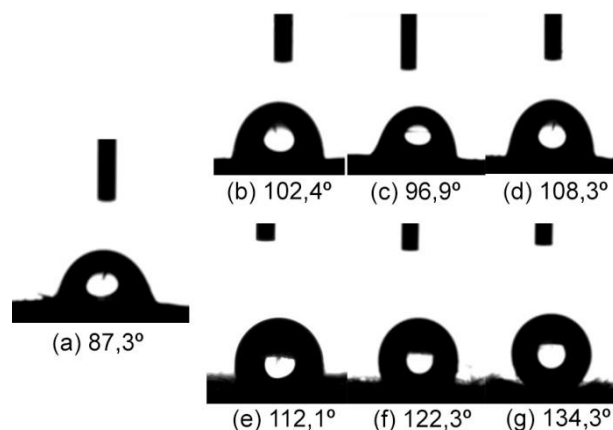


Figura 6. Fotografías de algunos ensayos de ángulos de contacto de las FSP. (a) Crudas (b) Plasma, 1 k W min m⁻² (c) Plasma , 3 k W min m⁻² (d) Plasma, 6 k W min m⁻² (e) AA (f) EP (g) AA_EP.

3.5 Análisis SEM

Las Figuras 7 y 8 muestran las micrográficas SEM de la superficie y la sección transversal de las fibras tratadas y sin tratar después de que fueran sometidas a la prueba de tracción.

La superficie de las fibras es mas lisa y limpia en las FSP tratadas químicamente debido especialmente a que estos tratamientos remueven casi todas las impurezas y lixivian ceras presentes en la fibra cruda o sin tratar [7]. Respecto de las fibras tratadas con plasma se observa que si bien persisten impurezas y material cementíceo, estos materiales están presentes en menor grado respecto de los que se observan en las FSP sin tratar. Para el caso de las FSP irradiadas con el tratamiento de DBD de 6 kW min m⁻², se detecta una desintegración parcial de la superficie (Figura 7 d) y un aplastamiento de la sección transversal (Figura 8 d). Este efecto de producción de micro-fisuras, pequeñas ranuras y deterioro debido a alta exposición al plasma fue reportado previamente [13].

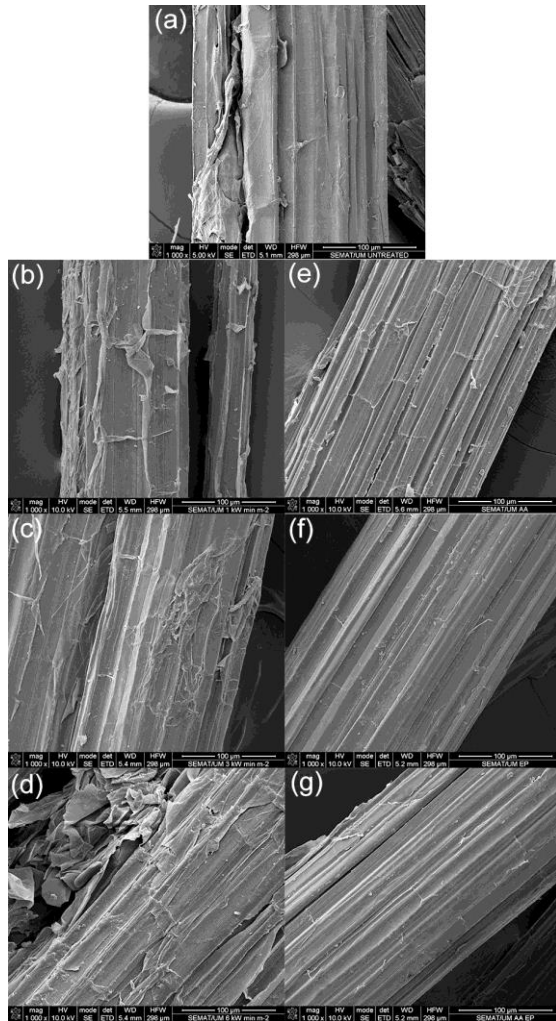


Figura 7. Micrografías (1000×) de la superficie de las FSP.(a) Crudas (b) Plasma, 1 k W min m⁻² (c) Plasma , 3 k W min m⁻² (d) Plasma, 6 k W min m⁻² (e) AA (f) EP (g) AA_EP.

En la Figura 8 todas las micrografías exhiben una estructura de haces de hebras huecas o microfibrillas, característica de las fibras naturales. Tales microfibrillas están unidas por un material o cemento intercelular como la lignina y la hemicelulosa [28]. Las microfibrillas de las fibras sin tratar muestran un corte relativamente uniforme en contraste con el de las fibras tratadas en las que se ven algunas de ellas desplazadas de su posición después de la prueba de tensión, fenómeno más acentuado en el caso de FSP tratadas químicamente. Esto puede explicarse en parte por la ya señalada remoción del material cementíceo asociada a los tratamientos químicos y a su destrucción parcial en el caso de la exposición al plasma DBD.

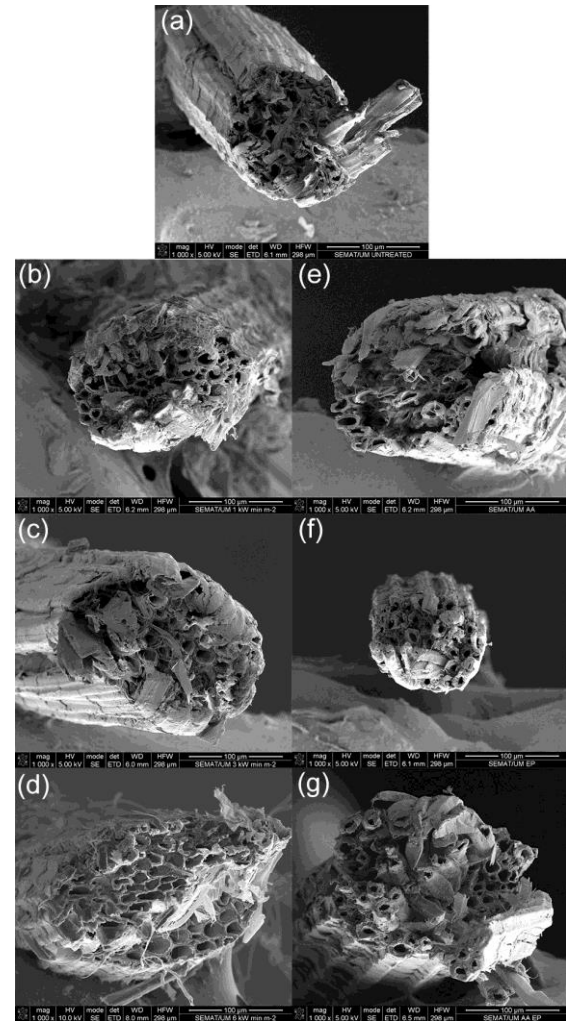


Figura 8. Micrografías (1000×) de la sección transversal de las FSP.(a) Crudas (b) Plasma, 1 k W min m⁻² (c) Plasma , 3 k W min m⁻² (d) Plasma, 6 k W min m⁻² (e) AA (f) EP (g) AA_EP.

4. CONCLUSIONES

Los tratamientos químicos con anhídrido acético, epíclorhidrina y la mezcla de ambos químicos y con plasma DBD a 3 diferentes dosificaciones (1, 3 y 6 kW min m⁻²), modificaron de diferente forma las fibras del pseudotallo de plátano. De acuerdo a los resultados de FT-IR, los tratamientos químicos alquilaron y acetilaron las fibras, lo cual redujo la cantidad de grupos OH libres de las fibras y así su afinidad por el agua. Además de las evidencias del análisis espectroscópico, los resultados de las pruebas de TGA proporcionaron información para afirmar que, en comparación con las fibras tratadas con plasma, las fibras tratadas químicamente redujeron en un mayor porcentaje su material cementicio (lignina y hemicelulosa). La remoción de

estos materiales amorfos aumentó la proporción de celulosa en las fibras tratadas químicamente, lo que incrementó su tenacidad. En contraste, la presencia de una mayor cantidad de materiales amorfos o cementíceos explica el que las fibras modificadas con plasma sufrieran mayor estiramiento cuando se sometieron a tensión.

El que los tratamientos químicos lixiviaran más materiales amorfos y reemplazaran OH libres por grupos más hidrofóbicos en las fibras, justifica que ellas mostraran mayores ángulos de contacto respecto al observado para las fibras sin tratar, siendo superiores los de las fibras tratadas con anhídrido acético y epíclorhidrina. Finalmente, la hidrofobicidad generada por los tratamientos, así como los cambios en la textura de las fibras tratadas (como se observa en las micrografías SEM), presumiblemente mejorará su amarre mecánico y la compatibilidad con una gran diversidad de matrices poliméricas.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al “Programa jóvenes investigadores en innovadores 2013, convenio interadministrativo especial de cooperación No. 0737-2013 entre Colciencias y la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales”.

6. REFERENCIAS

- [1]. Mohanty AK, Misra M, Drzal LT. *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*: Taylor & Francis; 2005.
- [2]. Müssig J, Mussig J, Stevens C. *Industrial Applications of Natural Fibres: Structure, Properties and Technical Applications*: John Wiley & Sons; 2010.
- [3]. Hidalgo Salazar MA, Muñoz Velez MF, Quintana Cuellar KJ. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 2012; 32 (1): 89-95.
- [4]. Infocomm Commodity Profile Banana. In: *Development UNCoTa*, editor. 2009.
- [5]. FAO. *Banana market review and banana statistics 2012-2013*. Rome 2014.
- [6]. Rodríguez L, Suárez O, Pareja A. *Cadena de valor en el sector primario: El caso del plátano*. Universidad Nacional de Colombia: Sede Manizales 2011.
- [7]. Bessadok A, Marais S, Roudesli S, Lixon C, Métayer M. *Composites Part A* 2008; 39 (1): 29-45.
- [8]. Ashori A. *Bioresource Technology* 2008; 99 (11): 4661-4667.
- [9]. Ibrahim MM, Dufresne A, El-Zawawy WK, Agblevor FA. *Carbohydr. Polym.* 2010; 81 (4): 811-819.
- [10]. Kalia S, Kaith BS, Kaur I. *Polym. Eng. Sci.* 2009; 49 (7): 1253-1272.
- [11]. Li X, Tabil L, Panigrahi S. *J. Polym. Environ.* 2007; 15 (1): 25-33.
- [12]. Oliveira F, Erkens L, Fangueiro R, Souto A. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2012; 32 (2): 259-273.
- [13]. Karahan HA, Özdoğan E. *Fibers Polym.* 2008; 9 (1): 21-26.
- [14]. Kabir MM, Wang H, Lau K-T. *Composites Part B: Engineering* 2012; 47 (7): 2883-2892.
- [15]. Rowell RM, Young RA, J. R. *Paper and composites from agro-based resources* 1996.
- [16]. Guimarães JL, Frollini E, da Silva CG, Wypych F, Satyanarayana KG. *Ind. Crop. Prod.* 2009; 30 (3): 407-415.
- [17]. Gañán P, Cruz J, Garbizu S, Arbelaz A, Mondragon I. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004; 94 (4): 1489-1495.
- [18]. Jandura P, Kokta BV, Riedl B. *J. Appl. Polym. Sci.* 2000; 78 (7): 1354-1365.
- [19]. Garside P, Wyeth P. *Studies in Conservation* 2003; 48 (4): 269-275.
- [20]. Chu L-Q, Masyuko R, Sweedler JV, Bohn PW. *Bioresou. Technol.* 2010; 101 (13): 4919-4925.
- [21]. Pandiyaraj KN, Selvarajan V, Deshmukh RR, Bousmina M. *Surf. Coat. Technol.* 2008; 202 (17): 4218-4226.
- [22]. Rajkhowa R, Gupta VB, Kothari VK. *J. Appl. Polym. Sci.* 2000; 77 (11): 2418-2429.
- [23]. Wei J, Meyer C. *J. Mater. Sci.* 2014; 49 (21): 7604-7619.
- [24]. Gustafsson E, Larsson PA, Wågberg L. *Colloids Surf. A* 2012; 414 (0): 415-421.
- [25]. Bhushan B, Nosonovsky M, Jung YC. *Lotus Effect: Roughness-Induced Superhydrophobic Surfaces. Nanotribology and Nanomechanics*: Springer Berlin Heidelberg; 2008. p. 995-1072.
- [26]. Tavisto M, Kuisma R, Pasila A, Hautala M. *Ind. Crop. Prod.* 2003; 18 (1): 25-35.
- [27]. Fuentes CA, Tran LQN, Dupont-Gillain C, Vanderlinden W, De Feyter S, Van Vuure AW, et al. *Colloids Surf. A* 2011; 380 (1-3): 89-99.
- [28]. Vilay V, Mariatti M, Mat Taib R, Todo M. *Compos. Sci. Technol.* 2008; 68 (3-4): 631-638.