



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



“POR MI PATRIA Y POR MI BIEN”

TESIS

**MODIFICACIÓN QUÍMICA DE CÁSCARAS DE PISTACHE PARA APLICACIONES CON
MATRICES POLIMÉRICAS PARA OBTENER UN MATERIAL COMPUESTO**

Para obtener el grado de

Maestra en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta

Ing. Marisa Alejandra Olivares Ubaldo

G21073004

No. CVU: 1106192

Director de Tesis

Dr. José Luis Rivera Armenta

No. CVU: 121513

Codirectora de Tesis

Dra. Beatriz Adriana Salazar Cruz

Cd. Madero, Tamaulipas

Abril 2024

Ciudad Madero, Tamaulipas, 06/febrero/2024

OFICIO No.: U.013/2024

ASUNTO: Autorización de impresión de tesis

C. MARISA ALEJANDRA OLIVARES UBALDO
No. DE CONTROL G21073004
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

MODIFICACIÓN QUÍMICA DE CÁSCARAS DE PISTACHE PARA APLICACIONES CON MATRICES POLIMÉRICAS PARA OBTENER UN MATERIAL COMPUESTO

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
SECRETARÍA:	DRA. BEATRIZ ADRIANA SALAZAR CRUZ
VOCAL:	DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
SUPLENTE:	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
DIRECTOR DE TESIS:	DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
CO-DIRECTOR:	DRA. BEATRIZ ADRIANA SALAZAR CRUZ

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica.

"Por mi patria y por mi bien"



MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA DE CIUDAD MADERO
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo

MACG/NPDZ



Av. 1^o de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.
Tel. 01 (833) 357 48 20, ext. 3110. e-mail: depi_cdadero@tecnm.mx
tecnm.mx | cdadero.tecnm.mx



Dedicatorias

A mis padres, Marco y Marisa, por creer en mí y siempre apoyarme en los mejores y peores momentos, por saber decir las palabras correctas para motivarme y que siga adelante para cumplir mis metas. A mis hermanos, Marco y Mariana por echarme porras, por no dejar que me rindiera, por ser mi motor para continuar haciendo lo que hago y por creer en mí.

A Aracely por aconsejarme hacer la maestría y por sus palabras de motivación para poder terminarla. La calidad de persona y su amistad siempre me servirán de inspiración para poder lograr lo que me proponga.

A mis amigos Vladimir, Jair, Betsabé, Marlon, Anahí, Enrique, Karen y Anais, por preguntarme cada cierto tiempo como iba, como estaba, por escuchar mis momentos más frustrantes, los quiero.

A Dios por un día más de vida siempre, por guiarme y darme la fortaleza para seguir adelante.

Por último, pero no menos importante, dedico esta tesis a mí misma. Por esas veces que estuve a punto de rendirme, por perseverar y al final lograrlo.

Agradecimientos

Primeramente, agradezco a los maestros que me acompañaron durante todo este proceso:

A mi asesor de Tesis, el Dr. José Luis Rivera Armenta, por ser un gran maestro y saber impartir su conocimiento, por guiarme durante la experimentación y redacción de mi proyecto. Sin su paciencia y constancia este trabajo no lo hubiese logrado. Muchas gracias por las palabras de aliento, cuando más las necesite, sus consejos fueron útiles durante todo este proceso.

A mi coasesora de Tesis, la Dra. Beatriz Adriana Salazar Cruz, por ser una gran maestra, por tener una energía tan positiva y también, por los consejos y estar en la disposición de resolver alguna duda.

A la Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala, por siempre estar disponible para ayudar sobre cualquier tema del programa o personal. Gracias por ser una excelente coordinadora de la maestría, por estar atenta a cualquier inquietud y por brindar buenos consejos.

Al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero por crear un entorno propicio para el aprendizaje y la investigación.

A la empresa Indelpro planta Altamira por la donación del material utilizado para la preparación de los materiales compuestos para la realización de este proyecto y por realizar distintas pruebas experimentales.

Agradezco a la Mtra. Ana Cecilia Espíndola Flores del Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, unidad Altamira; por su apoyo para realizar las caracterizaciones de DRX de las muestras enviadas. De igual manera, agradezco a la Dra. Mariana Vega González, del Centro de Geociencias de la UNAM en Juriquilla, Querétaro; por su apoyo para realizar las caracterizaciones de SEM de las muestras enviadas.

Por último, quiero agradecer al CONACyT por su compromiso con el fomento de la ciencia y la tecnología en nuestro país que ha sido una fuente de motivación. Gracias al programa de financiamiento por medio de becas para la investigación se contribuye para que crezca la comunidad científica en México y crezca el impacto de generar nuevo conocimiento y contribuir para apoyar a aquellos que buscan respuestas a las preguntas más desafiantes.

Índice

Índice.....	iii
Índice de figuras	v
Índice de tablas.....	viii
Resumen.....	ix
Abstract.....	xii
Introducción	1
Capítulo 1. Marco Teórico.....	4
1.1 Generalidades de los polímeros.....	4
1.2 Generalidades de materiales compuestos	6
1.3 Generalidades de un material lignocelulósico	9
1.4 Generalidades del Pistache	14
1.5 Generalidades del PP	19
Capítulo 2. Metodología	22
2.1 Materiales	22
2.2 Descripción del Polipropileno Profax 6231N.....	22
2.3 Descripción de las cáscaras de pistache	23
2.4 Descripción del tratamiento de partículas	24
2.5 Preparación de las mezclas de PP y cáscara de pistache modificadas.....	26
2.6 Caracterización de los compositos	28
Capítulo 3. Discusión de Resultados	36
3.1 Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).....	36
3.2 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	41
3.3 Análisis Mecánico Dinámico (DMA).....	49
3.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	56

3.5	Pruebas de impacto.....	60
3.6	Difracción de Rayos X (DRX)	62
3.7	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	65
Capítulo 4. Conclusiones		75
Referencias Bibliográficas		78

Índice de figuras

Figura 1.1 Composición de un material lignocelulósico (Mosier y col., 2004).....	10
Figura 1.2 Composición del pistache.....	16
Figura 1.3 Análisis Infrarrojo de la cáscara de pistache.	19
Figura 1.4 Estructura del Polipropileno.	20
Figura 2.1 Polipropileno Profax 6231N en forma de pellet.....	22
Figura 2.2 Cáscara de pistache molida.	24
Figura 2.3 Tratamiento químico a las partículas.....	24
Figura 2.4 Filtrado al vacío del tratamiento ácido.	25
Figura 2.5 Filtrado al vacío del tratamiento alcalino.	25
Figura 2.6 Reómetro de torque (Intelli-Torque Plasti-Corder).	27
Figura 2.7 Obtención de mezcla del PP y cáscara de pistache.	27
Figura 2.8 Prensa hidráulica – Moldeo por compresión.	28
Figura 2.9 Probetas de las mezclas de PP con partículas de cáscara de pistache	28
Figura 2.10 Espectrofotómetro Spectrum One de Perkin Elmer.	29
Figura 2.11 Analizador térmico simultáneo (SDT), modelo Q600, marca TA Instruments.	30
Figura 2.12 Analizador Dinámico Mecánico (DMA), modelo Q800, marca TA Instruments.	31
Figura 2.13 Calorímetro Diferencial de Barrido modelo DSC800, marca Perkin Elmer.	32
Figura 2.14 Péndulo de impacto Tinius Olsen IT503.	33
Figura 2.15 Difractómetro de Rayos X, modelo D8 Advance, marca Bruker.....	34
Figura 2.16 Equipo de Microscopía Electrónica de Barrido Hitachi TM-1000 Tabletop Microscope.....	35
Figura 3.1 Espectro FTIR de PT.....	36
Figura 3.2 Espectro FTIR de PT, PTxA y PTxB.	37
Figura 3.3 Espectro FTIR de PP.	38

Figura 3.4 Espectro FTIR de mezclas PP-PT (2-10 phr).	39
Figura 3.5 Espectro FTIR de mezclas PP-PTxA (2-10 phr).	40
Figura 3.6 Espectro FTIR de mezclas PP-PTxB (2-10 phr).	40
Figura 3.7 TG y DTG de la cáscara de pistache (PT).	41
Figura 3.8 TG y DTG de la cáscara de pistache modificada con tratamiento químico; PTxA (H ₂ SO ₄ 5M) y PTxB (NaOH 5M).	42
Figura 3.9 Termograma del PP y mezclas poliméricas (PP-PT).	44
Figura 3.10 Derivada Termogravimétrica del PP y mezclas poliméricas (PP-PT).	44
Figura 3.11 Termograma del PP y mezclas poliméricas con tratamiento ácido (PP-PTxA).	45
Figura 3.12 Derivada Termogravimétrica del PP y mezclas poliméricas con tratamiento ácido (PP-PTxA).	45
Figura 3.13 Termograma del PP y mezclas poliméricas con tratamiento alcalino (PP-PTxB). ...	46
Figura 3.14 Derivada Termogravimétrica del PP y mezclas poliméricas con tratamiento alcalino (PP-PTxB).	46
Figura 3.15 Termograma DMA para PP y compositos PP-PT.	50
Figura 3.16 Termograma DMA para PP y compositos PP-PTxA.	51
Figura 3.17 Termograma DMA para PP y compositos PP-PTxB.	51
Figura 3.18 Termograma de Tan δ para PP y compositos PP-PT.	54
Figura 3.19 Termograma de Tan δ para PP y compositos PP-PTxA.	54
Figura 3.20 Termograma de Tan δ para PP y compositos PP-PTxB.	55
Figura 3.21 Termograma DSC del PP.	57
Figura 3.22 Termograma de DSC del PP y compuestos (2do. Calentamiento).	58
Figura 3.23 Termograma de DSC del PP y compuestos (Enfriamiento).	59
Figura 3.24 Resistencia al impacto para los compositos a distintas concentraciones.	61
Figura 3.25 Difractograma de Rayos X del PP puro y los compuestos con partículas sin tratamiento.	63

Figura 3.26 Difractograma de Rayos X del PP puro y los compuestos con partículas con tratamiento ácido (H ₂ SO ₄).	63
Figura 3.27 Difractograma de Rayos X del PP puro y los compuestos con partículas con tratamiento alcalino (NaOH).	64
Figura 3.28 Imagen SEM del PP puro.	66
Figura 3.29 Imagen SEM del compuesto PP-PT2	67
Figura 3.30 Imagen SEM del compuesto PP-PT10	68
Figura 3.31 Imagen SEM del compuesto PP-PTxA2	69
Figura 3.32 Imagen SEM del compuesto PP-PTxA10	70
Figura 3.33 Imagen SEM del compuesto PP-PTxB2.....	71
Figura 3.34 Imagen SEM del compuesto PP-PTxB10.....	72

Índice de tablas

Tabla 2.1 Propiedades físicas PROFAX 6231N (Hoja técnica)	23
Tabla 2.2 Diseño de experimentos.....	26
Tabla 3.1 Propiedades térmicas de TGA y DTG de los compuestos de PP y PT.....	47
Tabla 3.2 Propiedades térmicas de TGA y DTG de los compuestos de PP y PTxA.....	47
Tabla 3.3 Propiedades térmicas de TGA y DTG de los compuestos de PP y PTxB.....	47
Tabla 3.4 Tg, Tan δ , Módulos de almacenamiento en regiones rígidas y viscosas y Coeficiente de efectividad del relleno.....	52
Tabla 3.5 Datos obtenidos de Temperatura de cristalización (Tc), Temperatura de Fusión (Tm), Entalpía de Cristalización ΔH_c , Entalpía de Fusión ΔH_m y Cristalinidad (%Xc).....	58
Tabla 3.6 Cálculo del grado de cristalinidad del PP y los compuestos.....	64

Resumen

Las poliolefinas son un tipo de termoplásticos; siendo el Polipropileno (PP) uno de los materiales más relevantes por estas 3 razones. Primero, tiene muy buenas propiedades como alta temperatura de fusión y una inercia química con la fabricación de bajo costo el cual llega a ser óptimo para aplicaciones de larga duración. Segundo, el PP es un material muy versátil en sus diseños estructurales y sus propiedades mecánicas son alcanzables. Tercero, al utilizar rellenos o agentes de refuerzo y mezclarlos con el Polipropileno se obtienen diferentes estructuras morfológicas las cuales dan mejores características.

Los refuerzos se clasifican en dos grupos: partículas y fibras. Las partículas se llaman rellenos o refuerzos si presentan una buena adhesión interfacial. Se agregan a los polímeros para reducir los costos y para aplicaciones específicas. Estas pueden lograr aumentar la tenacidad, mejorar la resistencia química, la resistencia en compresión y la estabilidad dimensional de la matriz. Además, llegan a mejorar las propiedades térmicas en algunos casos y añaden resistencia mecánica. El comportamiento del material compuesto no solo depende de las propiedades individuales de los dos componentes, sino también del tamaño, forma y del grado de adhesión entre el relleno y la matriz. Por definición, un material compuesto consiste en dos o más componentes con fases físicamente separables; los cuales tienen propiedades físicas y químicas diferentes que cada uno conservan individualmente y al combinarse producen mejoras que serían incapaces de producir de manera individual.

Para la obtención de materiales compuestos de partículas naturales, se utilizan polímeros específicos como matriz, mientras que las partículas de diferentes tamaños de lignocelulosa obtenidos de partes de plantas, semillas, cáscaras, entre otros; sirven como relleno. Recientemente algunos polímeros orgánicos como la celulosa, lignina y hemicelulosa se han obtenido de la biomasa mediante tratamientos ácidos y alcalinos con el objetivo de deslignificar e hidrolizar la hemicelulosa de los materiales lignocelulósicos para facilitar el acceso de las enzimas celulasas sobre la celulosa.

Los materiales compuestos llegan a tener una ventaja sobre los materiales convencionales debido al relleno lignocelulósico llegando a mostrar cambios significativos en propiedades mecánicas de tensión, impacto, flexión y propiedades térmicas de degradación, estabilidad, entre otras. Además,

el uso de este material lo hace más respetuoso con el medio ambiente en comparación a cualquier otro y su procesamiento más económico.

En el presente trabajo se propone estudiar las propiedades térmicas modificando la matriz polimérica de PP obtenido de la empresa Indelpro y utilizando cáscara de pistache como relleno para la obtención de un material compuesto. Se prepararon mezclas modificadas químicamente con diferente contenido de partículas (2-10 phr) utilizando el método de mezcla de fusión en una cámara de mezclado. Las partículas tratadas químicamente (PTx) se realizaron por separado con soluciones de H_2SO_4 y NaOH. De acuerdo a la Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y al Análisis Termogravimétrico (TGA) realizado, las partículas de cáscara de pistache tratadas químicamente mostraron la remoción de lignina y hemicelulosa. El Análisis Termogravimétrico indicó que la temperatura más alta de degradación fue para el PP y se disminuyó con el aumento en el porcentaje de carga de cascara de pistache (2-10 phr) con ambos tratamientos mostrando que los compuestos se descomponen antes indicando que no hay una mejora en la estabilidad ya que disminuye su estabilidad térmica; correspondería que el material tardará menos en degradarse.

El Análisis Dinámico Mecánico (DMA) mostró que la adición de las partículas con y sin tratamiento aumentó la rigidez de los compuestos y desplazó el módulo de almacenamiento a valores más altos en todo el rango de temperatura medida; los mejores resultados con NaOH se encontraron con una PTx de 10 phr, para H_2SO_4 con una PTx de 8 phr. Se observó en el Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) que las temperaturas de fusión (T_m) y de cristalización (T_c) no tuvieron cambios significativos con la adición de partículas con y sin tratamiento. Los datos de entalpía de fusión y cristalización disminuyeron con las partículas sin tratamiento y con tratamiento alcalino. Para los compuestos con tratamiento ácido, se mostró un aumento en las entalpías, en el compuesto PP-PTxA6, lo que indicaría un efecto en la cristalinidad de los compuestos. En las pruebas de impacto realizadas mostraron una tendencia que indicó que los compuestos no mejoraron al ir aumentando la carga de partículas; se fue requiriendo menos energía lo que indicaría que para los compuestos, las cargas disminuyeron la resistencia en comparación del PP puro.

Mediante las imágenes que se obtuvieron en la técnica SEM se confirma una mejor interacción entre la matriz polimérica de PP y el componente celulósico de las partículas en los compuestos a

los que se les realizaron tratamientos químicos; mostrando superficies más lisas en comparación con los compuestos formados por el PP puro y las partículas sin algún tratamiento químico. A través de DRX los compuestos PP-PTxA10 y PP-PTxB10, a los que se les realizó un tratamiento ácido y alcalino; respectivamente, fueron los que mostraron la menor intensidad en los picos de los difractogramas. Los resultados de DSC y DRX tuvieron la misma tendencia al obtener valores más altos de cristalinidad para las cargas pequeñas y valores más pequeños para las cargas más grandes. El tratamiento ácido fue el que tuvo valores más altos en comparación con los otros compuestos, siendo el compuesto PP-PTxA6 el que obtuvo un valor más alto que el PP puro.

Abstract

Polypropylene becomes the most important material among polyolefins due to 3 important reasons. First, it has very good properties such as high melting temperature and a chemical inertia with low-cost manufacturing which becomes optimal for long-lasting applications. Second, Polypropylene is a very versatile material in its structural designs and its mechanical properties are achievable. Third, by using fillers or reinforcement agents and mixing with Polypropylene different morphological structures are obtained which give better characteristics.

Reinforcements are classified into two groups: particles and fibers. Particles are called fillers or reinforcements if they have a good interfacial adhesion. They are added to polymers to reduce costs and for specific applications. They can increase toughness, improve chemical resistance, compressive strength and dimensional stability of the matrix. In addition, they can improve thermal properties in some cases and add mechanical strength. The behavior of the composite material depends not only on the individual properties of the two components, but also on the size, shape and degree of adhesion between the filler and the matrix.

In the manufacture of materials composed of natural particles, specific polymers are used as a matrix, while particles of different sizes of ligno-cellulose obtained from parts of plants, seeds, shells, among others, serve as fillers. Recently some organic polymers like cellulose, hemicellulose, and lignin have been obtained from biomass by acid and alkaline pretreatments with the aim of de-lignifying the hemicellulose of lignocellulosic materials to facilitate access of cellulose enzymes on cellulose. Composite materials come to have an advantage over conventional materials due to the lignocellulosic filler, showing significant changes in mechanical properties of tension, impact, bending and thermal properties of degradation, stability, among others. In addition, the use of this material makes it more environmentally friendly compared to any other and its processing more economical.

In this investigation we propose to study the thermal properties modifying the polymer matrix of Polypropylene (PP) obtained from the company Indelpro and using pistachio shell as a filler to obtain a composite material. Chemically modified mixtures with different particle content (2-10 phr) were prepared using the fusion mixing method in a mixing chamber. The chemically treated particles (PTx) were performed separately with H₂SO₄ and NaOH solutions. According to Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Thermogravimetric Analysis (TGA) performed,

chemically treated pistachio shell particles showed the removal of lignin and hemicellulose. Thermogravimetric Analysis indicated that the highest degradation temperature was for PP and decreased with the increase in the percentage of pistachio shell load (2-10 phr) with both treatments showing that the compounds decompose earlier indicating that there is no improvement in stability as it decreases their thermal stability; it would correspond to the material taking less time to degrade.

Dynamic Mechanical Analysis (DMA) showed that the addition of particles with and without treatment increased the stiffness of compounds and moved the storage module to higher values over the entire measured temperature range; the best results with NaOH were found with a 10 phr PTx, for H₂SO₄ with an 8 phr PTx. Differential Scanning Calorimetry Analysis (DSC) showed that the melting temperature (T_m) and crystallization temperature (T_c) did not change significantly with the addition of treated and untreated particles. The enthalpy of fusion and crystallization data decreased with untreated and alkaline treated particles. For the acid treated composites, an increase in the enthalpies was shown in the PP-PTxA6 composite, which would indicate an effect on the crystallinity of the composites. The impact tests carried out showed a trend that indicated that the composites did not improve as the particle load increased; less energy was required, which would indicate that for the composites, the loads decreased the resistance compared to pure PP.

The SEM images obtained confirmed a better interaction between the PP polymeric matrix and the cellulosic component of the particles in the chemically treated composites, showing smoother surfaces compared to the composites formed by the pure PP and the particles without any chemical treatment. Through XRD the PP-PTxA10 and PP-PTxB10 compounds, which underwent acid and alkaline treatment, respectively, showed the lowest intensity in the peaks of the diffractograms. The DSC and XRD results had the same trend in obtaining higher crystallinity values for the smaller fillers and smaller values for the larger fillers. The acid treatment had the highest values compared to the other composites, with the PP-PTxA6 composite obtaining a higher value than pure PP.

Introducción

El gran número de aplicaciones del PP ha demostrado que es la elección ideal entre todos los demás polímeros para producir plásticos flexibles, de larga duración, baratos y ligeros para numerosos usos industriales, comerciales, médicos y personales.

Existen razones por las cuales el PP es el material más importante entre las poliolefinas. Primero, sus propiedades como baja densidad, alta temperatura de fusión e inercia química con bajo costo hacen que el PP sea óptimo para aplicaciones de larga duración. En segundo lugar, el Polipropileno es un material muy versátil; se procesa mediante muchos métodos de conversión como inyección por moldeo y extrusión lo cual significa que la diversidad en los diseños estructurales y las propiedades mecánicas son alcanzables. Por último, con el uso de rellenos o agentes de refuerzo se obtienen diferentes estructuras morfológicas de PP que logran tener características y propiedades superiores (Maddah y col., 2016).

Recientemente se ha mostrado un interés en la sustitución de fibras sintéticas por fibras o partículas de origen natural como refuerzos en los materiales compuestos. Estas partículas naturales provenientes de residuos agro industriales han llamado la atención al mejorar las propiedades de los compuestos que refuerzan a pesar de llegar a presentar menor resistencia mecánica y módulo de elasticidad poseen mayores ventajas como lo son: menor costo, biodegradables, mucho menos abrasivas para las máquinas que las procesan. Se han estudiado los efectos del incremento de las propiedades mecánicas que tienen los materiales lignocelulósicos como rellenos en compuestos poliméricos; así como también, la modificación para mejorar el material mediante métodos mecánicos y químicos con el fin de minimizar los efectos negativos sobre el medio ambiente de ciertas estructuras plásticas, promoviendo tecnologías limpias y productos reciclados. (Rodríguez y col., 2015).

Una característica de los materiales compuestos es que, en cada uno de ellos, se distinguen dos componentes: la matriz y el refuerzo. Se dice que es un material compuesto cuando dos o más componentes tienen propiedades físicas notablemente diferentes (Koodalingam y col., 2020). Estos materiales llegan a tener una ventaja sobre los materiales convencionales mostrando una mejora en las propiedades mecánicas; mayor resistencia específica, rigidez, característica de fatiga, entre otras (Sareena C. y col., 2012). El refuerzo se encarga principalmente de aumentar

la resistencia y las propiedades relacionadas, como la resistencia a la abrasión, la dureza y el módulo, ayudando a soportar la carga estructural; la matriz mantiene la posición y orientación del refuerzo.

Se han utilizado diferentes tipos de materiales como rellenos en materiales compuestos tales como: plantas, cascaras de nueces, semillas de frutas, aserrín, cortezas, entre otros. Unos de los principales componentes que tienen en común estos materiales, también conocidos como materiales lignocelulósicos son la lignina, celulosa y hemicelulosa. La celulosa ha demostrado ser útil y funcional como polímero de producción sintética en la fabricación de materiales avanzados. (Cortes, 2011). El uso de rellenos a base de plantas en forma de fibras o partículas para rellenar o reforzar la matriz polimérica se justifica por razones económicas y ecológicas (Salasinska y col., 2014). Existen estudios sobre el uso de fibras o partículas naturales que han estado llamando la atención en la industria en los últimos años. Las ventajas de estas fibras o partículas naturales sobre los refuerzos convencionales, tales como fibras de vidrio o de carbón, son el bajo costo, la baja densidad y la biodegradabilidad, así como mejores propiedades específicas.

Se ha tenido que emplear el uso de tratamientos físicos, químicos o ambos para la obtención de los polímeros de celulosa y hemicelulosa en los materiales lignocelulósicos debido al elevado contenido de lignina. Para la transformación de la biomasa celulósica se realiza primeramente un pretratamiento del material para eliminar las fracciones hemicelulósicas y de lignina. Mediante un tratamiento ácido diluido se hidroliza la hemicelulosa para su remoción.

Resulta difícil la obtención de los polímeros de celulosa y hemicelulosa en los materiales lignocelulósicos debido al elevado contenido de lignina por lo cual es necesario emplear tratamientos físicos, químicos o la combinación de estos para obtener la separación de los polímeros. Para la transformación de la biomasa celulósica, primero se debe realizar un pretratamiento del material con el fin de eliminar las fracciones hemicelulósica y lignina. La remoción de la fracción hemicelulósica, se realiza mediante un tratamiento ácido diluido que hidroliza la hemicelulosa. La remoción de la lignina se facilita por un tratamiento alcalino que permite la solubilización. Las condiciones alcalinas cambian la estructura cristalina de la celulosa e induce su hinchamiento facilitando la hidrólisis posterior de la celulosa. El pretratamiento tiene como objetivo deslignificar e hidrolizar la hemicelulosa de los materiales

lignocelulósicos facilitando el acceso de las enzimas celulosas sobre la celulosa (Torres y col., 2017).

Las cáscaras de nueces son materiales lignocelulósicos renovables que se adquieren a un costo relativamente bajo y se obtienen de subproductos agrícolas. En la fabricación de un compuesto polimérico con un material lignocelulósico se combinan utilizando tecnologías comúnmente empleadas en el procesamiento del plástico; ejemplos: prensado, extrusión y más recientemente, moldeo por inyección. Estas tecnologías son inexorables y fácilmente disponibles, y lo más importante, se obtiene fácilmente la producción de un producto con el color y la forma requeridos. La ventaja de este tipo de rellenos es su disponibilidad y renovación. Un número significativo de condiciones ecológicas se tienen que considerar, y un recurso de este tipo es más amigable con el medio ambiente que cualquier otro relleno al ser obtenido, procesado, utilizado y neutralizado.

Alsaadi y col. (2017) mencionaron en su investigación sobre la utilización de materiales de origen natural (cáscara de pistache) como rellenos en compuestos de matrices de polímeros (matriz de poliéster), los cuales mostraron una buena compatibilidad con el polímero; así también, mejoras y deterioros en las propiedades mecánicas.

Para el presente proyecto de investigación se obtuvieron mezclas de PP modificado con cáscaras de pistache tratadas con un tratamiento ácido y uno alcalino para evaluar una mejora o cambio significativo en las propiedades del material compuesto teniendo diferentes mezclas con sus respectivos tratamientos químicos; así también, si se observa una buena compatibilidad entre el material de origen natural y el polímero.

Capítulo 1. Marco Teórico

1.1 Generalidades de los polímeros

Los polímeros sintéticos son materiales vitales utilizados en la vida cotidiana moderna, desde el embalaje, la electrónica, los dispositivos médicos, la ropa, los vehículos, los edificios, etc., debido a su facilidad de procesamiento y peso ligero. El primer polímero sintético, una resina de fenol formaldehído, fue inventado a principios de 1900 por Leo Baekeland. Las propiedades físicas de los polímeros están determinadas principalmente por sus estructuras químicas. Las estructuras químicas de los polímeros afectan su flujo y morfología que da lugar a diferentes propiedades físicas. El procesamiento de los polímeros se controla por sus características de flujo en forma ordenada o en solución que afecta por su peso molecular. Los polímeros se construyen uniendo un gran número de monómeros. Los monómeros son moléculas pequeñas con grupos funcionales (compuestos orgánicos) y reaccionan entre sí para formar una molécula grande (Su y col., 2013).

La mayoría de los materiales poliméricos constan de largas cadenas o redes moleculares que frecuentemente se basan en compuestos orgánicos (precursores que contienen carbono). Desde un punto de vista estructural, la mayoría de los materiales poliméricos no son cristalinos, pero algunos constan de mezclas de regiones cristalinas y no cristalinas. La resistencia y ductilidad de los materiales poliméricos varía considerablemente (Smith y col., 2006).

1.1.1 Clasificación de los polímeros

Los polímeros se clasifican: según la manera en que las moléculas son sintetizadas, en función de su estructura molecular y por su familia química. También se les clasifica según su comportamiento frente a temperaturas elevadas. Sin embargo, el método más usado para describir los polímeros es en función de su comportamiento mecánico y térmico; estas se clasifican en 3: termoplásticos, termoestables y elastómeros.

Los termoplásticos consisten en largas cadenas formadas por la unión de moléculas pequeñas o la unión de monómeros, y suelen exhibir propiedades plásticas y maleables. Cuando se calientan a temperaturas elevadas, estos polímeros se vuelven flexibles y moldeables debido a su flujo viscoso. Al enfriarse, el material recupera su estado sólido, manteniendo su dureza y resistencia originales, lo que indica un proceso reversible. Entre sus ventajas se incluyen su alta resistencia

a impactos, facilidad de reparación, baja absorción de humedad, posibilidad de procesamiento sin reacciones químicas y facilidad de reciclaje. Sin embargo, como desventaja principal se destaca la necesidad de someterlos a altas temperaturas y presiones para que fluyan, debido a su alta viscosidad.

A diferencia de los termoplásticos, los polímeros termoestables se descomponen al ser calentados y no pueden fundirse ni disolverse. Están constituidos por largas cadenas de moléculas con enlaces cruzados fuertes entre ellas, formando estructuras de redes tridimensionales. Se les llama termoestables porque durante la polimerización, la red tridimensional se completa y la forma de la pieza se mantiene de manera permanente. Estos polímeros no tienen un punto de fusión definido, lo que dificulta su procesamiento una vez que los enlaces cruzados se han formado (Navas y col., 2019).

Los elastómeros, que incluyen cauchos o hules, presentan una estructura intermedia donde se permite una ligera formación de enlaces cruzados entre las cadenas. Estos polímeros son amorfos y poseen una temperatura de transición vítrea baja. Su característica principal es su capacidad para deformarse elásticamente en gran medida sin cambiar permanentemente su forma; es decir, se estiran pero luego vuelven a su forma original una vez retirada la carga. Aunque pueden entrelazarse, una vez que lo hacen ya no pueden ser procesados. Otra propiedad distintiva es su pérdida de elasticidad por histéresis al estirarse o comprimirse. Los elastómeros son blandos y tienen un módulo elástico bajo.

Las tres clases de polímeros han sido empleados como matrices de materiales compuestos. La polimerización de estos tres tipos de polímeros normalmente se inicia con la producción de largas cadenas, en las cuales los átomos se unen fuertemente con enlaces covalentes. El número y la resistencia de los enlaces cruzados le dan a cada tipo sus propiedades especiales. Sin embargo, se debe hacer notar que la diferencia entre estos tres tipos a menudo es muy sutil (Askeland y col., 1999).

Se han estudiado varios polímeros termoestables y termoplásticos como materiales de unión en compuestos poliméricos reforzados con fibras naturales. Entre los materiales termoendurecibles más estudiados figuran las resinas epoxídicas y poliésteres insaturados, y entre los

termoplásticos, las poliolefinas, como el polietileno de alta y baja densidad y el polipropileno, son los más estudiados (Begum y col., 2013).

1.2 Generalidades de materiales compuestos

1.2.1 Materiales compuestos

Los materiales compuestos se forman al combinar dos o más materiales para lograr una mezcla de propiedades que no se encuentran en los materiales originales por sí solos. Estos compuestos se eligen específicamente para obtener combinaciones inusuales de rigidez, resistencia, peso, rendimiento a altas temperaturas, resistencia a la corrosión, dureza o conductividad. Se pueden clasificar en tres categorías: partículas, fibras y láminas, según la forma de los materiales (Askeland y col., 1999).

Son uniones macroscópicas de dos o más materiales diferentes que presentan una interfaz claramente definida y distinguible. Esto los hace heterogéneos, con propiedades variables a lo largo de su volumen. Aunque algunos materiales compuestos son naturales, como la madera o el hueso, la mayoría de los utilizados en la actualidad son creados y diseñados por el ser humano.

Estos materiales surgen de la necesidad de obtener propiedades que rara vez se encuentran juntas en cerámicos, plásticos o metales. Por ejemplo, en la industria del transporte, se requieren materiales que sean ligeros, rígidos, resistentes al impacto, a la corrosión y al desgaste. Estas propiedades no suelen encontrarse en un solo material, por lo que se diseñan materiales compuestos específicamente para satisfacer las demandas de aplicaciones particulares.

Las ventajas de este tipo de materiales son, entre otras:

- Una alta relación entre resistencia y peso.
- Exhiben una rigidez elevada.
- Poseen una alta resistencia a la fatiga.
- Mantienen una alta resistencia a la corrosión.
- Presentan una resistencia dieléctrica significativa.
- Son flexibles en gran medida.

- Destacan por sus excelentes propiedades mecánicas.
- Se fabrican con facilidad y ofrecen una amplia gama de acabados.

No obstante, algunas de las dificultades que se llegan a encontrar en el uso de estos materiales son las siguientes:

- Durante la etapa de diseño de piezas de materiales compuestos, las herramientas de cálculo disponibles pueden no ser tan conocidas ni tan ampliamente utilizadas como las utilizadas en el diseño de piezas metálicas.
- El costo de la materia prima de algunos de estos materiales tiende a ser elevado.
- En muchas ocasiones, falta información sobre el comportamiento mecánico final de las piezas fabricadas con materiales compuestos.

Una característica común en todos los materiales compuestos es la distinción de dos componentes principales: la matriz y el refuerzo o fase discontinua.

1.2.2 Matriz en un material compuesto

La matriz, siendo la fase continua que envuelve al refuerzo, desempeña un papel fundamental. Puede ser compuesta por materiales metálicos, cerámicos o resinas orgánicas, aunque, en general, no es tan rígida ni resistente como el material de refuerzo, excepto en el caso de los cerámicos. Las funciones principales de la matriz incluyen definir las propiedades físicas y químicas, transmitir las cargas al refuerzo, protegerlo y proporcionar cohesión

Además, la matriz influye en características clave del material compuesto, como su conformabilidad y acabado superficial. Es decir, las propiedades de la matriz determinan la capacidad del material para ser moldeado con geometrías complejas en procesos que no requieren etapas posteriores de acabado. Cuando el material compuesto se somete a diferentes cargas mecánicas, la matriz desempeña roles específicos

- Bajo cargas compresivas, la matriz absorbe el esfuerzo al ser la fase continua.
- En tracción, la matriz transfiere la carga a las fibras o partículas, que son las responsables de soportar el esfuerzo. Esto requiere una excelente adhesión entre la matriz y el refuerzo.

En muchos casos, la matriz determina la resistencia al impacto y juega un papel crucial en detener la propagación de fisuras (Navas y col., 2019).

Los materiales compuestos se clasifican según la naturaleza de su matriz:

- **Compuestos de matriz polimérica:** Son los más comunes, también conocidos como polímeros reforzados con fibras. La matriz está compuesta por un polímero, mientras que diversas fibras como las de vidrio, carbono o aramídicas se utilizan como refuerzo.
- **Compuestos de matriz metálica:** Cada vez más presentes en la industria automotriz, estos materiales están compuestos por metales "ligeros" como el aluminio como matriz, con fibras de refuerzo como el carburo de silicio.
- **Compuestos de matriz cerámica:** Utilizados en aplicaciones de alta temperatura, estos materiales consisten en una matriz cerámica y refuerzos de fibras cortas, carburo de silicio o nitruro de boro.

1.2.3 Refuerzo en un material compuesto

El material de refuerzo es la fase discontinua (o dispersa) que se agrega a la matriz para conferir al compuesto alguna propiedad que la matriz no posee. En general, el refuerzo se utiliza para incrementar la resistencia y rigidez mecánicas, pero, también, se emplean refuerzos para mejorar el comportamiento a altas temperaturas o la resistencia a la abrasión.

Refuerzo con partículas:

Existen dos categorías de materiales compuestos según el tamaño de las partículas de refuerzo y el método de consolidación: aquellos reforzados con partículas grandes y los consolidados por dispersión. Los compuestos consolidados por dispersión son aquellos en los que las partículas tienen un diámetro de 10 a 250 nm. Partículas dispersas, generalmente óxidos metálicos, se introducen en la matriz mediante métodos distintos a las transformaciones de fases utilizadas en el desarrollo de aleaciones. A temperatura ambiente, los compuestos endurecidos por dispersión son menos resistentes que las aleaciones tradicionales. Sin embargo, la resistencia de estos materiales compuestos decrece en menor medida al incrementarse la temperatura, dado que no ocurren los fenómenos típicos que reducen la resistencia mecánica de las aleaciones.

En los compuestos con partículas grandes, el término "grande" se refiere a las interacciones entre la matriz y las partículas a nivel macroscópico. Estos materiales se diseñan para producir combinaciones de propiedades poco usuales, no para mejorar la resistencia mecánica. El ejemplo más común de material compuesto reforzado con partículas grandes es el hormigón, donde la arena o la grava se incorporan en una matriz cerámica compuesta por silicatos y aluminatos hidratados. Algunos materiales poliméricos con aditivos de relleno también se comportan como compuestos reforzados con partículas grandes. Las partículas pueden tener diversas geometrías, pero suelen ser equiaxiales, es decir, tener aproximadamente las mismas dimensiones en todas las direcciones, a diferencia de las fibras. El refuerzo es más efectivo cuanto menor tamaño tengan las partículas y más uniformemente se distribuyen en la matriz. Las propiedades mecánicas mejoran con el contenido de partículas, es decir, con el aumento de la relación partículas/matriz. Todos los materiales (metales, polímeros y cerámicas) se utilizan para fabricar este tipo de materiales compuestos (Stupenengo y col., 2011).

Refuerzo con fibras:

Las fibras naturales utilizadas como refuerzo son capaces de fortalecer los materiales compuestos a base de matrices poliméricas, impartiendo sus propiedades a la matriz. Algunas de estas propiedades son la alta resistencia, rigidez específica, ligereza, baja peligrosidad, son renovables y biodegradables, además son poco abrasivas y capaces de reducir el desgaste en los equipos de procesamiento. Son los refuerzos más conocidos por ser los que mejores propiedades mecánicas presentan, propiedades que mejoran cuanto menor sea el diámetro de las fibras, aunque, a menor diámetro, aparte de ser más caras, resultan nocivas para la salud si en el proceso de mecanizado se liberan en forma de partículas en suspensión. Las fibras más comunes suelen ser de vidrio, carbono y de polímeros (Begum y col., 2013).

1.3 Generalidades de un material lignocelulósico

El material lignocelulósico se compone de tres tipos distintos de polímeros: celulosa, hemicelulosa y lignina. La celulosa, formada por unidades de D-glucosa unidas por enlaces glucosídicos β 1-4, presenta una estructura cristalina en las plantas, donde se agrupan en brillas o paquetes unidos débilmente por enlaces de hidrógeno (Pettersen, 1984).

La hemicelulosa, una estructura compleja de carbohidratos, incluye polímeros de diversas azúcares como xilosa, arabinosa, manosa, glucosa y galactosa, siendo el xilano el componente predominante en madera y plantas. Con un peso molecular menor que la celulosa, la hemicelulosa cuenta con cadenas laterales cortas que son fácilmente hidrolizables. Actúa como puente entre la lignina y las fibras de celulosa, proporcionando rigidez al conjunto.

La lignina, uno de los polímeros más abundantes en la naturaleza, otorga soporte estructural, impermeabilidad y resistencia contra microorganismos y estrés oxidativo a la planta. Aunque insoluble en agua y ópticamente inactiva, su degradación es difícil debido a estas características (Fengel y col., 1989). En la figura 1.1 se observa la composición típica de un material lignocelulósico.

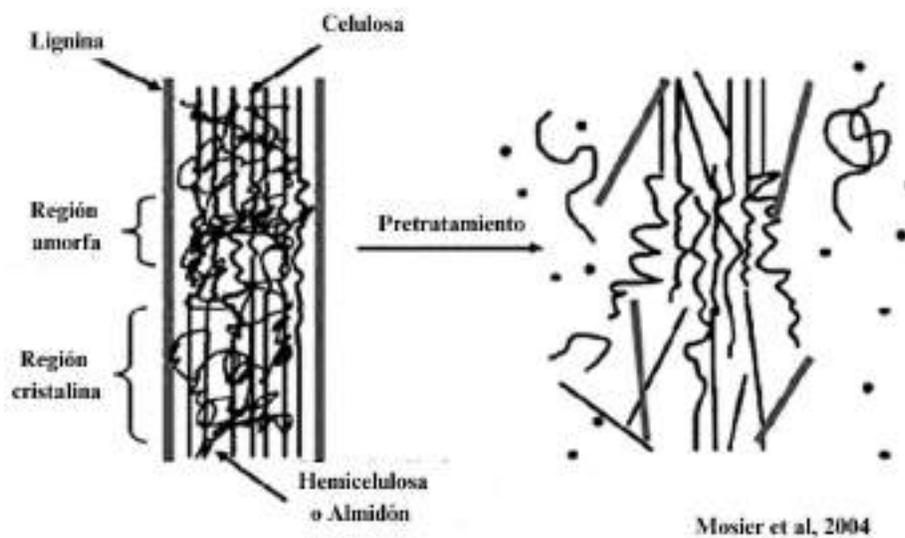


Figura 1.1 Composición de un material lignocelulósico (Mosier y col., 2004).

1.3.1 Tipos de tratamientos en materiales lignocelulósicos

La hidrólisis enzimática de esta biomasa está limitada por varios factores, no solo la cristalinidad de la celulosa. Otros factores incluyen el grado de polimerización, contenido de humedad, superficie de contacto disponible y contenido de lignina (Cortes y col., 2011). La literatura ofrece diversas metodologías de pretratamiento para la utilización de materiales lignocelulósicos en la preparación de materiales compuestos. Para disminuir la hidrofilia de las fibras de celulosa y mejorar su adhesión a la matriz, es esencial realizar modificaciones estructurales en su superficie (Belgacem y Gandini, 2005).

Los pretratamientos para la hidrólisis de la biomasa lignocelulósica se clasifican principalmente en físicos, como los mecánicos y térmicos, y químicos, que involucran ácidos o bases, o combinaciones de estos (Cortes y col., 2011).

Los pretratamientos ácidos, utilizando ácido sulfúrico, clorhídrico o nítrico, aunque estos dos últimos se usan en menor proporción. Por otro lado, para pretratamientos alcalinos, se emplean hidróxido de sodio, de calcio o de amonio para eliminar lignina y parte de la hemicelulosa, lo que suele resultar en una mejor sacarificación de la celulosa posteriormente (Torres col., 2017).

En un estudio realizado por Torres y col. (2016), se examinó el efecto de distintos pretratamientos químicos en la composición química y cristalinidad de materiales lignocelulósicos como aserrín de madera, bagazo de caña y cascarilla de arroz. Los pretratamientos evaluados incluyeron la aplicación de ácido sulfúrico, hidróxido de sodio o una combinación de ambos sobre el material.

Los tres materiales estudiados, cascarilla de arroz, bagazo de caña y aserrín de madera, exhiben niveles similares de celulosa, alrededor del 32-36%. La cascarilla de arroz se caracteriza por altos contenidos de cenizas, debido a su contenido de sílice. El pretratamiento con ácido diluido muestra una remoción insuficiente de lignina y hemicelulosa en todos los materiales, aunque tiende a ser selectivo hacia la hemicelulosa.

El pretratamiento combinado, ácido diluido seguido de álcali, resulta bastante riguroso. Aunque conduce a una alta remoción de lignina y hemicelulosa, también provoca una pérdida significativa de celulosa en bagazo y cascarilla. Para el aserrín, este tratamiento combinado se revela como el más adecuado. El bagazo de caña experimenta una pérdida del 80% de la lignina y aproximadamente el 75% de la hemicelulosa en el tratamiento alcalino, con una baja remoción de celulosa, lo que lo hace apto para su pretratamiento. En los tres materiales, se observan cambios en el contenido de fase cristalina debido a la pérdida de la fase amorfa por la remoción de la lignina. Este estudio destaca la cascarilla de arroz como un material prometedor para la producción de biocombustibles, dada su alta remoción de lignina y la mínima pérdida de celulosa durante el tratamiento.

Tratamiento ácido:

El pretratamiento de la biomasa lignocelulósica con ácidos a temperatura ambiente se realiza para mejorar la digestibilidad anaerobia, solubilizar la hemicelulosa, y lograr con esto mejor acceso a la celulosa. El pretratamiento se hace con ácidos diluidos o con ácidos fuertes; la principal reacción que se produce durante el pretratamiento ácido es la hidrólisis de la hemicelulosa, especialmente de xilano que es relativamente estable en ácido. La hemicelulosa solubilizada en medio ácido llega a ser objeto de las reacciones hidrolíticas y producir furfural, hidroximetilfurfural (HMF) y otros productos.

Tratamiento alcalino:

Durante el pretratamiento alcalino, las primeras reacciones que tienen lugar incluyen la solvatación y la saponificación. Estos procesos resultan en la expansión de la biomasa, lo que la hace más accesible a las enzimas y bacterias. En concentraciones alcalinas elevadas, se produce una hidrólisis alcalina que conlleva a la degradación y descomposición de polisacáridos. Como resultado, se observa que la biodegradabilidad de la biomasa lignocelulósica está condicionada por varios factores, como la cristalinidad de la celulosa, el área superficial y el contenido de lignina. Los pretratamientos pueden influir en uno o varios de estos aspectos, y algunos pueden considerarse más beneficiosos que otros (Cortes y col., 2011).

1.3.2 Usos como refuerzos en materiales compuestos

Recientemente, hay una gran atención en los polímeros biodegradables como la lignina, celulosa, almidón, quitina y sus derivados para reemplazar con los polímeros sintéticos a base de petróleo debido a la conciencia ambiental. Además, existe un creciente interés en el uso de productos biológicos y no tóxicos que puedan reducir la dependencia de los combustibles fósiles y trasladarlos a una base de materiales sostenible para la nueva generación de materiales compuestos bio-basados y/o biodegradables. El rápido aumento en el costo del caucho y los ingredientes compuestos también impulsan a la mayoría de los fabricantes de caucho a trabajar en reducir el costo de las materias primas para una mayor competitividad. Cáscara de maní, cáscara de arroz, fibra de kenaf, fibra de coco y cáscara de pistache son productos de base biológica que se utilizan como ingredientes compuestos en formulaciones de materiales compuestos para diferentes propósitos.

Los polímeros y rellenos de base biológica han atraído un interés significativo. Karaağaç y col., (2013) utilizaron cáscara de pistache molida como relleno alternativo en un compuesto de banda transportadora a base de caucho natural/estireno-butadieno. Se estudiaron las características de curado, mecánicas, térmicas, morfológicas y de abrasión de la cáscara de pistache que contiene vulcanizadas. El aumento de la carga de la cáscara de pistache causa menor grado de curación y menor resistencia a la tracción. Sin embargo, la resistencia a la abrasión se mejora significativamente mediante la incorporación de cáscara de pistache. Los beneficios de usar cáscara de pistache como relleno incluye: la producción de bajo precio, es respetuoso con el medio ambiente y alta resistencia a la abrasión vulcaniza cuando algunas pérdidas en las propiedades de tracción se toleran.

Hasta ahora, la utilización de desechos sólidos producidos a partir de residuos industriales y agrícolas ha sido limitada debido a la falta de un relleno rentable en las fabricaciones de compuestos poliméricos. Además, los materiales naturales son ecológicos, abundantes y renovables. Cáscara de cacahuete, palma y coco, yute, cáscara de arroz, fibra de kenaf, cáscaras de nuez y bagazo se han utilizado generalmente como rellenos endurecidos en compuestos de matrices de polímeros con el fin de mejorar las propiedades físicas y mecánicas, así como reducir el costo de producción. Alsaadi y col., (2018) investigaron el efecto del contenido a micro escala de partículas de cáscara de pistache sobre las propiedades mecánicas de los compuestos de matriz de poliéster. El polvo de cáscara de pistache de micro escala se incorpora en compuestos de matriz de poliéster. Las pruebas de tracción, flexión e impacto se llevaron a cabo en muestras de compuestos de PS/Poliéster moldeadas de acuerdo a la norma ISO 179/92 con el fin de evaluar el comportamiento mecánico de los compuestos de polímeros de partículas. Se observó buena dispersión de partículas de cáscara de pistache en matriz polimérica mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). La resistencia a la tracción más alta, la resistencia a la flexión y la resistencia al impacto se obtuvieron con un contenido de partículas de cáscara de pistache de 10, 5 y 25% peso, respectivamente.

Una de las principales aplicaciones de los materiales de desecho agroindustriales es como absorbentes de metales contaminantes como el cromo; su capacidad de absorción de los materiales de desecho ha mejorado al tratarlos con soluciones ácidas acuosas. Además, también se han estudiado las propiedades de absorción de las conchas de nogal, encontrando una

capacidad de absorción mejorada debido a la presencia de grupos funcionales en las conchas después del proceso de modificación. Salazar Cruz y col., (2021) prepararon una matriz de PP compuesta con partículas de pistache tratadas químicamente (PTx), y evaluar su efecto en las propiedades térmicas de los compuestos. Los compuestos PP-PTx fueron formulados en diferentes contenidos de PTx (de 2 a 10 phr) en una cámara de mezclado, utilizando el proceso de mezcla de fusión. El pistache fue tratado químicamente con una solución de NaOH y Espectroscopia Infrarroja (FTIR). Según el análisis Termogravimétrico (TGA), el tratamiento de las partículas de la cáscara de pistache dio lugar a la retracción de la lignina y la hemicelulosa. La estabilidad térmica se evaluó mediante TGA, donde la presencia de PTx en compuestos mostró un efecto positivo. Las propiedades térmicas tales como Temperatura de cristalización (T_c), Entalpía de cristalización (ΔH_c), Temperatura de fusión (T_m) y Cristalinidad se determinaron por medio de Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC); estos resultados sugieren que las PTx tuvieron un efecto de nucleación en la matriz de PP, aumentando su cristalinidad. El Análisis Mecánico Dinámico (DMA) mostró que la rigidez de los compuestos aumenta en comparación con la prístina de PP, así como el módulo de almacenamiento, y los mejores resultados se encontraron en una concentración de PTx de 4 phr. En concentraciones más altas, el efecto positivo disminuyó; sin embargo, fueron mejores que el PP de referencia.

1.4 Generalidades del Pistache

1.4.1 Origen y Distribución

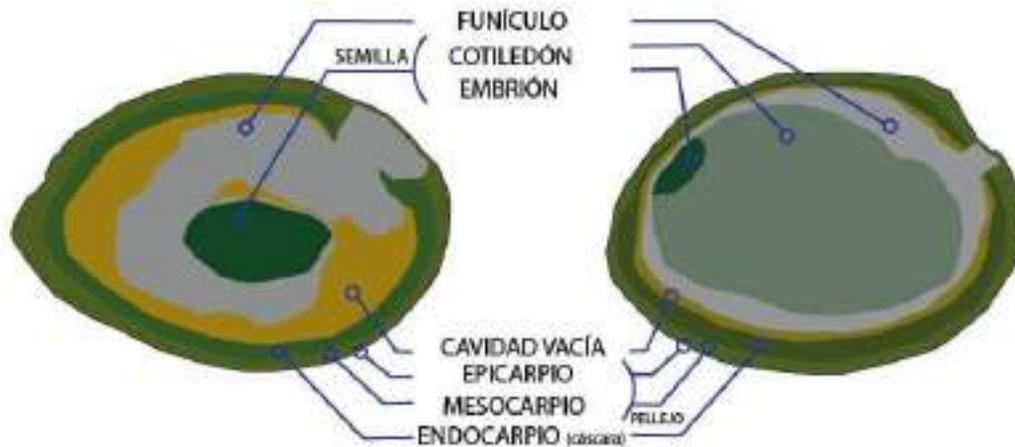
La *Pistacia vera* es un árbol pequeño del género Pistacia; crece en las regiones cálidas y secas del Medio Oriente y el Mediterráneo, el cual produce un fruto seco conocido como pistacho o pistache. Esta especie vegetal, adaptada a entornos desérticos, exhibe una notable resistencia a la salinidad del suelo. Demuestra una resistencia notable bajo condiciones adecuadas, soportando temperaturas que oscilan entre -10°C en invierno y 40°C en verano. Es necesaria su exposición al sol directa y el uso de sustratos con buen drenaje para su prosperidad (Growing Pistachios In New Mexico | New Mexico State University - BE BOLD. Shape The Future., s. f.). El origen, comercialización y aprovechamiento de este cultivo proviene de distintos países como lo son Irán, Israel, Turquía, Siria y Afganistán (Karacan & Ceylan, 2020).

Según la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO), el cultivo del pistache ha exhibido un crecimiento constante en las últimas décadas, presentando una tasa media de crecimiento anual del 8.5%, entre los años 2000 y 2013. En 2014, 638,000 toneladas de pistache se produjeron en el mundo, lo que representa un crecimiento del 37% en comparación con 2013. Esta tasa de crecimiento anual de la producción va acompañada de un aumento de la generación de residuos de la cáscara del pistache que representa de media entre el 35 y el 45% del total del peso. Este hecho motiva el estudio para su aprovechamiento, especialmente cuando se habla de fuente de energía renovable (Da Silva y col., 2017). En el año 2018, de acuerdo a un estudio realizado por Alsaadi y col., la producción de pistache a nivel mundial fue de aproximadamente 900 mil toneladas al año

En 2022, Estados Unidos, Irán y Turquía ocupaban los tres primeros puestos en producción de pistaches. En total, estos tres países produjeron el 90% del total mundial. El 10% restante procedía de Siria, Afganistán, España y otros (Pistachio production by country 2023, s. f.). México no se encuentra dentro de los 10 principales productores de pistache, sin embargo, en nuestro país existen especies nativas de pistache en los estados de Tamaulipas y Chihuahua, Coahuila y Veracruz; de acuerdo al Servicio Nacional de Sanidad, Inocuidad y Calidad Agroalimentaria, en el año 2019, los pistaches, junto con las almendras y las nueces, son las semillas que más exporta México, ya que produce anualmente 37 mil toneladas de este fruto seco.

1.4.2 Composición y Reproducción

El fruto se presenta como una drupa que alberga una semilla alargada, constituyendo la parte comestible. Su superficie está envuelta por una fina capa carnosa, conocida como mesocarpio, de tono verde, tal como se aprecia en la Figura 1.2. Al romper la cáscara externa, que es dura y blanquecina, se revela una semilla de color verde pálido, protegida por una delicada piel de tonalidad malva, y con un sabor distintivo (Gray, 2013).



Grupo IberoPistacho (Sánchez-Gil, 2022b)

Figura 1.2 Composición del pistache

El grano de pistache está cubierto por una capa dura, llamada cáscara. La composición química de la cáscara del pistache está determinada por casi 42% de celulosa, 13,5% de lignina, 0,18% extraíble, 1,26% de ceniza y 3,11% de lignina de celulosa. Por otro lado, la composición química de las conchas varía dependiendo del sitio geográfico y la temporada de cultivo (Karaağac y col., 2013).

1.4.3 Pistache en un material compuesto

Recientemente, hay una gran atención en los polímeros biodegradables como la lignina, celulosa, almidón, quitina y sus derivados para reemplazar con los polímeros sintéticos a base de petróleo debido a la conciencia ambiental. Además, existe un creciente interés en el uso de productos biológicos y no tóxicos que puedan reducir la dependencia de los combustibles fósiles y trasladarlos a una base de materiales sostenible para la nueva generación de materiales compuestos biodegradables y/o biodegradables. El rápido aumento en el costo del caucho y los ingredientes compuestos también impulsan a la mayoría de los fabricantes de caucho a reducir el costo de las materias primas para una mayor competitividad.

Gairola y col. (2019) investigaron dos diferentes compuestos, uno formado con fibras de aguja de pino y una matriz de resina epoxi; el segundo compuesto, formado por partículas de cáscara de pistache de un tamaño de 300-500 μm y una matriz de resina epoxi. De acuerdo a las pruebas

de impacto que les realizaron a las muestras reforzadas con cáscara de pistache, se observó que añadiendo un 10% de relleno de partículas de cáscara de pistache, la resistencia al impacto aumentó un 36.5% en comparación con la resina epoxi pura, la adición de relleno de cáscara de pistache más las fibras de aguja de pino dio lugar a un aumento de la resistencia al impacto en un 40.5% en comparación con la resina epoxi pura. Se concluyó que el refuerzo añade las propiedades específicas requeridas a la resina epoxi, aumentando su resistencia a la fractura.

En otra investigación se utilizó cáscara de pistache en forma de harina (PSF) para formar un material compuesto con poli-succinato de butileno (PBS) el cual fue sintetizado e injertado con anhídrido maleico (MAH) mediante un proceso reactivo de mezcla fundida inducido con peróxido de dicumilo (DCP) como iniciador radical y basado en la formación de macro radicales derivados de la abstracción de hidrógeno de la columna vertebral del biopolímero. De acuerdo al análisis infrarrojo por transformada de Fourier, el material compuesto actuó como puente entre las dos fases compuestas, ya que era fácilmente soluble en PBS y podía formar con éxito nuevos ésteres por reacción de sus múltiples grupos MAH con los grupos hidroxilo (-OH) presentes en la celulosa o la lignina de la PSF.

El presente estudio (Rojas-Lema y col., 2021) demostró el alto potencial de las cáscaras de pistache, un residuo de las industrias agrícola y alimentaria, para ser fabricado en forma de harina para servir como relleno de refuerzo en combinación con polímeros biodegradables para producir composites biodegradables. La incorporación de PBS mediante mezcla fundida de contenido bajo y moderado de PSF, por debajo del 20% en peso, y el posterior conformado mediante moldeo por inyección condujo con éxito al desarrollo de piezas de material con aspecto de madera, mayor rigidez y dureza, cristalinidad mejorada y alta estabilidad térmica. Como resultado del proceso de fusión e injerto, se mejoró la adhesión interfacial entre el relleno y la matriz, y se mejoraron las propiedades de los compuestos biodegradables y/o se cargan mayores contenidos de relleno.

1.4.4 Análisis FTIR de la cáscara de pistache

El espectro FTIR de la cáscara cruda de pistache; un material lignocelulósico se muestra en la Figura 1.3. La banda a unos 3435 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones ν (O-H) en los grupos hidroxilo. La ubicación de los grupos OH enlazados con hidrógeno está generalmente en el

rango de 3200-3650 cm^{-1} para alcoholes y fenoles. La banda situada alrededor de 2924 cm^{-1} corresponde a las vibraciones ν (C-H) en los grupos metilo y metileno. Esta banda es contraria a las bandas vibratorias δ (C-H) para $-\text{CH}_3$ -y $-\text{CH}_2=$, que se localizan alrededor de 1380 y 1465 cm^{-1} , y es muy útil para identificar los grupos metilo y metileno en un compuesto dado. La banda a 2132 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones ν (C C) en los grupos de alquino. La banda que aparece a 1736 cm^{-1} se atribuye a los grupos carbonilo (C=O). Las absorciones olefínicas ν (C=C) causan la banda a aproximadamente 1643 cm^{-1} , mientras que las vibraciones esqueléticas C=C en los anillos aromáticos causan otras dos bandas a aproximadamente 1505 y 1428 cm^{-1} . La banda a 1332 cm^{-1} podría atribuirse a las vibraciones ν (C-O) en los grupos de carboxilato. La aparición de bandas entre 1300 y 900 cm^{-1} podría asignarse a las vibraciones de estiramiento C-O. Las bandas a 1252 cm^{-1} y el posterior pequeño aumento a 1164 cm^{-1} podrían atribuirse a ésteres (por ejemplo, R-CO-O-R), éteres (por ejemplo, R-O-R), o los grupos fenoles. Un pequeño hombro a 1113 cm^{-1} y una banda relativamente intensa a unos 1046 cm^{-1} podrían ser asignados a los grupos de alcohol (R-OH). La flexión fuera de plano de C-H en las vibraciones derivadas del benceno hace que la banda a 897 cm^{-1} . Finalmente, la banda γ (O-H) se encuentra a 660 cm^{-1} . A partir de los análisis anteriores, los principales grupos de oxígeno presentes en la cáscara de pistache son los grupos carbonilo, éteres, ésteres, alcohol y los grupos fenoles (Lua y col., 2005).

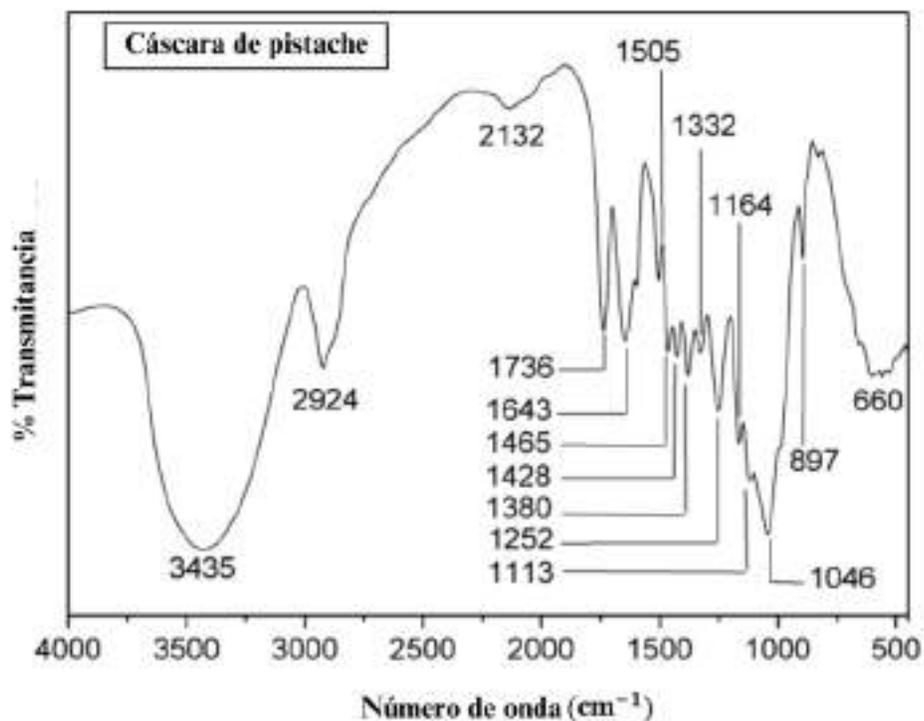


Figura 1.3 Análisis Infrarrojo de la cáscara de pistache.

1.5 Generalidades del PP

Los plásticos se clasifican en cuatro grupos principales: termoplásticos, elastómeros, termoestables y compuestos poliméricos. Las estructuras macromoleculares distinguen la clase de cualquier material plástico, así como sus propiedades físicas.

Los elastómeros y los termoestables tienen elasticidad blanda y dura, respectivamente, y sus resinas no se moldean para fines de reciclaje. Sin embargo, los termoplásticos son amorfos o semi cristalinos. Las resinas amorfas son macromoléculas orientadas estadísticas desordenadas mientras que las macromoléculas de resinas semi cristalinas están casi ordenadas ya que están incrustadas con fases cristalinas. Las resinas amorfas típicas son el policarbonato (PC), el poli estireno (PS) y el cloruro de polivinilo (PVC), donde las resinas semi cristalinas típicas incluyen la poliamida (PA) y el polipropileno (PP).

Descubierto en 1954, el polipropileno (PP) obtuvo rápidamente una amplia popularidad gracias a su densidad excepcionalmente baja en comparación con otros plásticos primarios. Destaca por su resistencia química sobresaliente y es versátil en su procesamiento, siendo apto para técnicas

como el moldeo por inyección y la extrusión. Producido catalíticamente a partir del propileno, el polipropileno ofrece una notable ventaja en términos de resistencia a temperaturas específicas, haciéndolo idóneo para una variedad de productos como bandejas, embudos, cubos, botellas y más. Además, este material, incoloro por naturaleza, exhibe propiedades mecánicas de alta calidad.

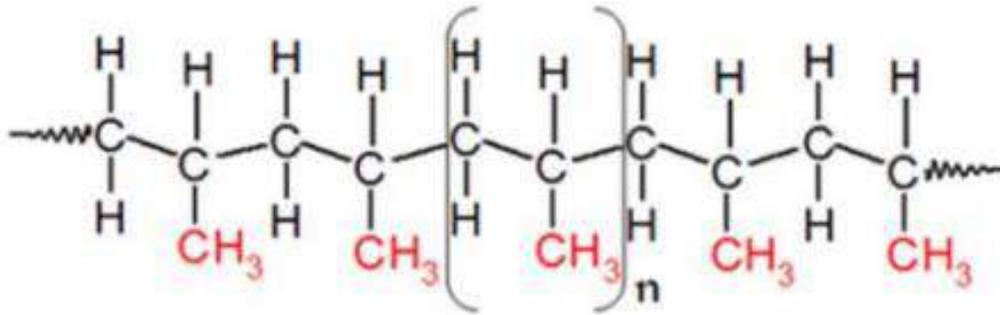


Figura 1.4 Estructura del Polipropileno.

El polipropileno (PP) es un polímero derivado de la industria petroquímica, producido mediante el proceso de polimerización por adición. Durante este proceso, se aplica calor, radiación de alta energía y un iniciador o catalizador para unir los monómeros, transformando las moléculas de propileno en cadenas largas de polímero. Existen varias rutas para la polimerización, incluyendo la polimerización en solución, suspensión, masa y fase gaseosa. Las propiedades del PP pueden variar significativamente según el método de producción, los componentes del copolímero, el peso molecular y su distribución. En la estructura del polipropileno, cada átomo de carbono está unido a un grupo metilo, como se observa en la Figura 1.4. (Maddah y col., 2016).

La variedad de características de los plásticos (mecánicas, ópticas, eléctricas, de transporte y químicas) se deriva no sólo de la estructura química de las moléculas, sino también de la microestructura y la morfología. Por ejemplo, la cristalinidad tiene un efecto pronunciado en las propiedades mecánicas del material a granel porque los cristales suelen ser más rígidos que el material amorfo, y además la orientación induce anisotropía y otros cambios en las propiedades mecánicas. La orientación molecular, o simplemente orientación, surge en el

moldeo por inyección y llega a tener consecuencias deseables o indeseables. Se refiere a la alineación preferente de macromoléculas en el producto. La resistencia a la tracción en la dirección de orientación es básicamente la de los enlaces carbono-carbono (u otros enlaces covalentes) en la columna vertebral del polímero. En la dirección transversal, la resistencia la proporcionan los enlaces intramoleculares secundarios. Por lo tanto, los materiales orientados uniaxialmente serán mucho más fuertes y rígidos en una dirección que en otra (Pantani y col., 2019). La producción de piezas poliméricas de alta calidad, que es un sector en gran expansión, requiere la capacidad de poder predecir y controlar estas características morfológicas.

El PP tiene una estructura cristalina con un alto nivel de rigidez y un punto de fusión elevado en comparación con otros termoplásticos comerciales. La dureza se debe a los grupos metilo de su estructura de cadena molecular. El PP es un polímero ligero con una densidad de $0,90 \text{ g/cm}^3$ que lo hace adecuado en muchas aplicaciones industriales. Aun así, el PP no es adecuado para utilizarse a temperaturas inferiores a 0°C . Los experimentos han demostrado que el PP tiene unas propiedades físicas, mecánicas y térmicas excelentes y deseables cuando se utiliza en aplicaciones a temperatura ambiente. Es relativamente rígido y tiene un punto de fusión alto, baja densidad y una resistencia relativamente buena a los impactos. La cristalinidad típica del PP se sitúa entre el 40-60%. El PP es un polímero termoplástico de bajo coste con excelentes propiedades como resistencia a la llama, transparencia, alta temperatura de distorsión térmica, estabilidad dimensional y reciclabilidad, lo que lo hace ideal para una amplia gama de aplicaciones (Shubhra y col., 2013).

El PP es el material más importante entre las poliolefinas por tres razones principales. En primer lugar, las excelentes propiedades del PP, como su baja densidad, alta temperatura de fusión e inercia química, junto con su bajo coste, lo convierten en un material óptimo para aplicaciones de larga duración. En segundo lugar, el PP es un material muy versátil, lo que significa que se consiguen diversos diseños estructurales y propiedades mecánicas. En tercer lugar, las diferentes estructuras morfológicas del PP son posibles mediante el uso de cargas o agentes de refuerzo y la mezcla de PP con otros polímeros, lo que permite obtener características superiores. Entre los tipos de PP especiales y reforzados se encuentran el PP modificado con elastómeros, el PP relleno modificado con elastómeros, el PP reforzado con fibra de vidrio, el PP relleno, el PP relleno estético, el PP ignífugo y los elastómeros termoplásticos.

Capítulo 2. Metodología

2.1 Materiales

- Polipropileno Profax 6231N, donado por Indelpro, Altamira, México.
- Cáscara de pistache obtenida por colecta doméstica.
- Ácido sulfúrico.
- Hidróxido de sodio (perlas).
- Agua destilada desionizada.

2.2 Descripción del Polipropileno Profax 6231N

Para llevar a cabo el proyecto de investigación, se empleó el Profax 6231N (ver Figura 2.1), un polipropileno homopolímero de alta fluidez, con un índice de fluidez de 25g/10min y una distribución de peso molecular estrecha. Este material está especialmente diseñado para aplicaciones en líneas de spunbond (material no tejido) y en la producción de filamentos continuos de bajo denier (unidad de medida). Además, se destaca por su uso en procesos de inyección de ciclos rápidos y para la fabricación de piezas con paredes finas. La resina se suministra en forma de pellets y cumple con todos los requisitos establecidos por la FDA (Food and Drug Administration), según lo especificado en el código 21 CFR 177.1520.



Figura 2.1 Polipropileno Profax 6231N en forma de pellet.

2.2.1 Características del PP

- Distribución de peso molecular angosta
- Alta fluidez para ciclos rápidos de inyección
- Excelente estabilidad dimensional
- Excelente estabilidad en rápida producción de fibra
- Resistencia al amarillamiento

2.2.2 Propiedades físicas del PP Profax 6231N

Tabla 2.1 Propiedades físicas PROFAX 6231N (Hoja técnica)

Propiedades físicas típicas	Valor típico	Método ASTM
Índice de fluidez (MFR), g/10 min	25	D1238
Resistencia a la tensión en el punto de cedencia, MPa (psi)	35 (5,075)	D638
Alargamiento en el punto de cedencia, %	9	D256A
Resistencia al impacto Izod con muesca a 23°C, J/m (ft-lb/in)	26.7 (0.5)	D638
Módulo de flexión, MPa (psi)	1,400 (203,000)	D790A
Densidad, g/cm ³	0.9	D792A
Temperatura de deflexión a 0.46 Mpa (66 psi), °C (°F)	108 (226)	D648

2.3 Descripción de las cáscaras de pistache

Las cáscaras de pistache empleadas fueron recolectadas de manera doméstica. Estas fueron limpiadas con agua para remover desechos no deseados, posteriormente fueron secadas a una temperatura constante de 50°C. Una vez secadas se trituraron utilizando un molino IKA A11 Basic para después ser tamizadas utilizando una malla #80 y obtener un tamaño de partículas inferior a 177µm. El resultado se muestra en la figura 2.2.



Figura 2.2 Cáscara de pistache molida.

2.4 Descripción del tratamiento de partículas

El tratamiento para las cáscaras de pistache fue con una solución ácida y una solución alcalina (Figura 2.3); estos tratamientos se llevaron a cabo por separado obteniendo partículas de cáscara de pistache sin tratamiento, con tratamiento ácido y tratamiento alcalino.

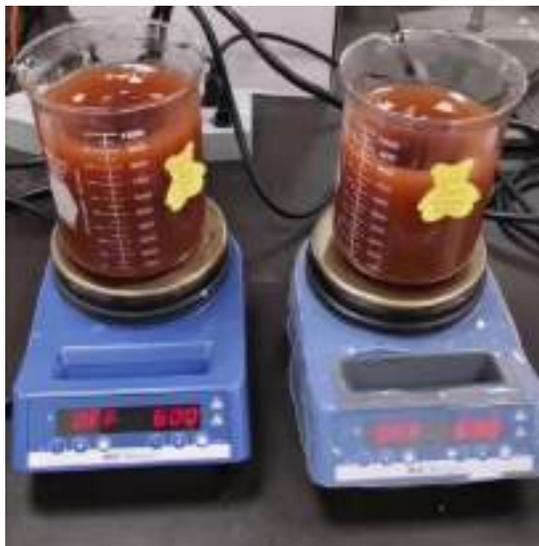


Figura 2.3 Tratamiento químico a las partículas.

2.4.1 Tratamiento ácido

Las partículas fueron tratadas químicamente con una solución ácida de H_2SO_4 5M por una hora utilizando agitación magnética a temperatura ambiente; siendo la proporción de 100 mL de H_2SO_4 por cada 2 gr de cáscara de pistache. Posterior al tiempo de mezclado, se realizó el filtrado al vacío y se realizaron 3 lavados con agua destilada hasta que el líquido quedara más claro que al inicio (Figura 2.4).



Figura 2.4 Filtrado al vacío del tratamiento ácido.

2.4.2 Tratamiento alcalino

Las partículas fueron tratadas químicamente con una solución básica de NaOH 5 M por una hora bajo las mismas condiciones del tratamiento químico anteriormente mencionado.



Figura 2.5 Filtrado al vacío del tratamiento alcalino.

Después de la filtración y los lavados (Figura 2.5), se secaron a una temperatura constante de 50°C durante 24-48 horas; posteriormente se trituraron y tamizaron. Estas partículas están identificadas como PTxA y PTxB respectivamente.

2.5 Preparación de las mezclas de PP y cáscara de pistache modificadas

Se prepararon un total de 16 mezclas añadiendo diferentes concentraciones de PHR (Salazar Cruz y col., 2021), las cuales se observan en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Diseño de experimentos

Concentración partículas de cáscara de pistache	Partículas sin tratamiento (PT)	Partículas con tratamiento ácido (PTxA)	Partículas con tratamiento alcalino (PTxB)
0 PHR	PP		
2 PHR	PT2	PTxA2	PTxB2
4 PHR	PT4	PTxA4	PTxB4
6 PHR	PT6	PTxA6	PTxB6
8 PHR	PT8	PTxA8	PTxB8
10 PHR	PT10	PTxA10	PTxB10

Se optó por emplear un reómetro de torque (Intelli-Torque Plasti-Corder) para la preparación de las mezclas de Polipropileno, véase figura 2.6, el cual se trabajó con condiciones de 180°C, 80 rpm y a un tiempo de 15 min. Se tomó una temperatura mayor a la temperatura de fusión del PP. Para la elección de la velocidad de mezclado, se tomaron en cuenta pruebas que se realizaron previamente para determinar la velocidad más óptima al trabajar con el material (Salazar Cruz y col., 2021). Al obtener la mezcla, véase figura 2.7, se colocó en un molde y se llevó a la prensa con una temperatura de 420°C y con presiones a 0, 5 y 10 MPa cada 5 minutos, véase figura 2.8. Al finalizar el tiempo se obtuvieron probetas de cada mezcla realizada, véase figura 2.9.



Figura 2.6 Reómetro de torque (Intelli-Torque Plasti-Corder).

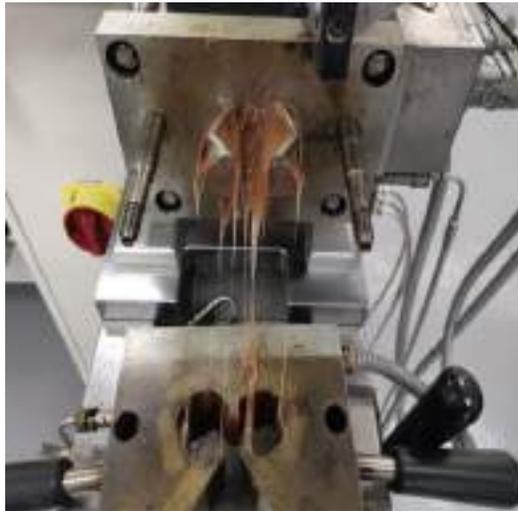


Figura 2.7 Obtención de mezcla del PP y cáscara de pistache.



Figura 2.8 Prensa hidráulica – Moldeo por compresión.

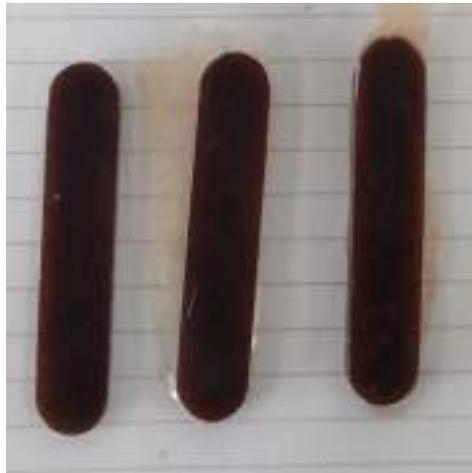


Figura 2.9 Probetas de las mezclas de PP con partículas de cáscara de pistache

2.6 Caracterización de los compositos

Las diferentes técnicas de caracterización de mezclas poliméricas permiten analizar las propiedades espectroscópicas, físicas, térmicas, mecánicas y fisicoquímicas. Estas técnicas buscan explicar el comportamiento del material, es decir, las propiedades obtenidas de las pruebas realizadas a los materiales. En la gran variedad de polímeros que existen, cada uno tiene diferentes propiedades que dependerán de la composición química del mismo; por lo tanto, las

mezclas poliméricas analizadas con estas técnicas ayudará a determinar si hay una mejora en las propiedades térmicas, mecánicas, etc.

Las caracterizaciones que se llevaron a cabo en el presente proyecto fueron realizadas después del mezclado Polipropileno-Pistache con y sin tratamiento. Para los análisis de DMA y Prueba de impacto se utilizaron las probetas, en los análisis de TGA y DSC se partió la probeta para obtener una cantidad pequeña y poder utilizarla en el instrumento. Por último, para los análisis de FTIR, DRX y SEM se utilizó la prensa hidráulica para obtener películas de las probetas; se tomó un pedazo pequeño para realizar la prueba.

2.6.1 FTIR (Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier)

El análisis de espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés) obtiene un espectro que representa la huella dactilar molecular de una muestra que permite identificar los grupos funcionales de sustancias o materiales inorgánicos y orgánicos, con lo que será posible identificar el material.



Figura 2.10 Espectrofotómetro Spectrum One de Perkin Elmer.

Para la obtención del espectro se utilizó un espectrofotómetro Spectrum One Perkin Elmer, véase figura 2.10, con un accesorio MIRacle ATR (Reflectancia Total Atenuada) el cual es una herramienta de muestreo FTIR para muestras sólidas o líquidas. Se realizó el escaneo con un rango de 4000 a 600 cm^{-1} , 12 escaneos y una resolución de 4 cm^{-1} . Este equipo usa energía del infrarrojo media modulada para analizar una muestra. La luz infrarroja es absorbida a frecuencias específicas, directamente relacionadas con las energías de los enlaces vibracionales

interatómicos de la molécula. Cuando la energía del enlace vibracional coincide con la de la luz infrarroja medida, el enlace absorbe esta energía. Dado que los diferentes enlaces de una molécula vibran con energías distintas, absorben diferentes longitudes de onda de la radiación infrarroja. La posición e intensidad de estas bandas de absorción contribuyen al espectro final, lo que permite la identificación de la molécula.

Para cada análisis se utilizó una probeta la cual se volvió a pasar por la prensa hidráulica a una temperatura de 420°C aproximadamente para obtener una película delgada y realizar un mejor análisis con el equipo.

2.6.2 TGA (Análisis Termogravimétrico)

El Análisis Termo gravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) se emplea principalmente para caracterizar las propiedades físicas y químicas de los materiales en términos de su composición. Durante esta medición, se registra la masa de una muestra mientras se calienta o se enfría en una atmósfera controlada.



Figura 2.11 Analizador térmico simultáneo (SDT), modelo Q600, marca TA Instruments.

Para llevar a cabo el análisis, se empleó un Analizador Térmico Simultáneo (SDT, por sus siglas en inglés) modelo Q600 (ver Figura 2.11). Cada muestra analizada tenía un peso de 10 ± 2 mg y fue calentada en una atmósfera de N_2 con una velocidad de $10^\circ C/min$, con un flujo de 100 ml/min en un rango de temperatura que abarcaba desde la temperatura ambiente hasta los $700^\circ C$. Durante el incremento lineal de la temperatura, se produce una reacción térmica en la

muestra analizada y se controla la masa de la muestra para detectar los cambios que se producen. Con base en la temperatura o el tiempo, se registran los cambios en el peso de la muestra. Este análisis se llevó a cabo con el fin de evaluar los cambios en el comportamiento térmico de las partículas

2.6.3 DMA (Análisis Dinámico Mecánico)

El Análisis Dinámico Mecánico (DMA) es una herramienta fundamental para evaluar las propiedades viscoelásticas de los materiales. Este instrumento aplica una fuerza oscilante a un material y registra su respuesta, lo que permite calcular tanto su viscosidad (su tendencia al flujo) como su rigidez. Estas propiedades viscoelásticas están influenciadas por factores como la temperatura, el tiempo y la frecuencia. Además de proporcionar datos sobre las propiedades viscoelásticas, el DMA también ofrece información crucial sobre las transiciones de fase de los materiales. Puede determinar la temperatura de transición vítrea de los polímeros y evaluar cómo un material responde ante la aplicación y eliminación de una carga.

Una de las ventajas más significativas del DMA es su capacidad para simular las condiciones operativas del material, lo que permite prever su comportamiento en diferentes situaciones. Esto lo convierte en una herramienta invaluable para caracterizar las propiedades de rendimiento de los materiales y para optimizar su diseño y uso en diversas aplicaciones.



Figura 2.12 Analizador Dinámico Mecánico (DMA), modelo Q800, marca TA Instruments.

Para observar las propiedades mecánicas dinámicas de los compuestos se determinó mediante un instrumento para un Análisis Dinámico Mecánico (DMA por sus siglas en inglés) modelo Q800 (Figura 2.12); el tamaño de la muestra será de $20 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$, con una mordaza dual cantilever, utilizando un rango de temperatura bajo ambiente hasta llegar a una temperatura de 150°C , con una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ y una frecuencia de 1 HZ.

2.6.4 DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido)

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) es una técnica analítica crucial utilizada para cuantificar la cantidad de calor que se libera o absorbe por una muestra durante su calentamiento o enfriamiento dentro de un rango de temperatura específico. Este método no solo permite caracterizar las propiedades térmicas de un material, sino que también facilita la determinación de las temperaturas asociadas con transiciones de fase particulares, como la temperatura de transición vítrea, eventos de fusión y cristalización.

Para llevar a cabo esta técnica, es necesario contar con un instrumento capaz de proporcionar el rango de temperatura deseado para realizar las pruebas, así como monitorear con precisión los cambios de temperatura y flujo de calor (ver Figura 2.13). Los dispositivos de DSC cuentan con un horno donde se colocan tanto la muestra como un material de referencia. Las muestras suelen estar encapsuladas en bandejas metálicas, típicamente de aluminio, mientras que el material de referencia puede ser una bandeja vacía. El horno se calienta o enfría para observar cómo cambian las propiedades del flujo de calor en función de la temperatura. La información cuantitativa sobre el flujo de calor se obtiene mediante la diferencia de temperatura medida entre la muestra y la referencia.



Figura 2.13 Calorímetro Diferencial de Barrido modelo DSC800, marca Perkin Elmer.

La cantidad de muestra para las capsulas fue de 10.3 g, la cual se analizará bajo una atmosfera de nitrógeno mediante un proceso de calentamiento inicial de -20 a 250 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min; la temperatura se mantendrá constante durante 3 minutos para eliminar el historial térmico. Esta caracterización se llevó acabo fuera de la institución y se estudió la cristalización y el comportamiento de fusión de los compuestos.

2.6.5 Prueba de impacto

La prueba de impacto es útil para conocer el comportamiento del material indicando su resistencia a la fractura cuando se le aplique una fuerza sobre él. Para realizarla se utilizó un péndulo de impacto Tinius Olsen IT503 (Figura 2.14). Las muestras se prepararon realizándoles un pequeño corte por la mitad para facilitar la ruptura. Se tomaron 4 probetas de cada uno de los compositos: sin tratamiento, con tratamiento ácido y alcalino. De acuerdo a la norma ASTM D256, la prueba consiste en golpear una probeta del material con un martillo sostenido en un sistema pendular. La diferencia angular o de altura del martillo, antes y después del golpe, nos dio la información de cuánta energía fue absorbida por el material antes de llegar a su fractura.

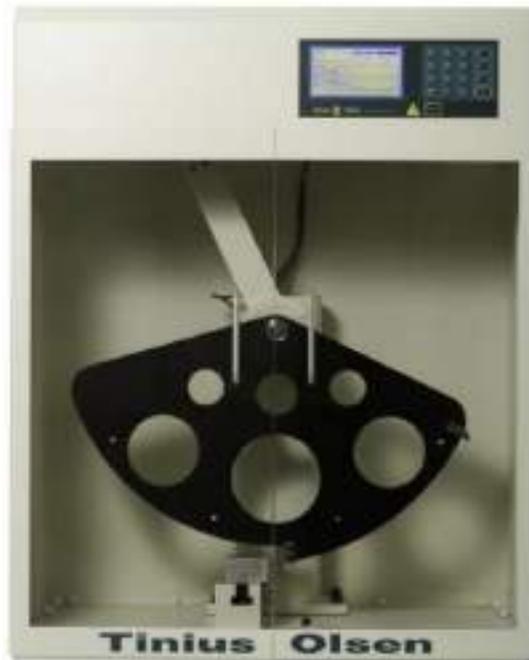


Figura 2.14 Péndulo de impacto Tinius Olsen IT503.

2.6.6 DRX (Difracción de Rayos X)

La Difracción de Rayos X es una técnica de laboratorio fundamental que proporciona valiosa información estructural, incluyendo la composición química, la estructura cristalina, el tamaño de los cristales, la deformación, la orientación preferida y el espesor de las capas. Se emplea para la caracterización de una amplia gama de materiales cristalinos, que abarcan desde metales, cerámicos y polímeros, hasta compuestos intermetálicos, minerales y diversos compuestos orgánicos e inorgánicos. La orientación estructural de un polímero es un parámetro importante para la producción de materiales poli cristalinos y amorfos con propiedades físicas específicas. La caracterización de la distribución de la orientación micro estructural de los materiales poliméricos es importante para la predicción de las propiedades de los materiales orientados y la mejor comprensión de la influencia de diferentes parámetros en el proceso de fabricación.



Figura 2.15 Difractómetro de Rayos X, modelo D8 Advance, marca Bruker.

Este fenómeno físico ocurre cuando un haz de rayos X, con una longitud de onda específica, interactúa con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte del material, lo que mantiene la longitud de onda de la radiación, así como en la interferencia constructiva de las ondas dispersadas que se encuentran en fase y que se dispersan en direcciones específicas del espacio.

Se estudió la geometría tridimensional de los materiales cristalinos de los compuestos para determinar la estructura interna del cristal mediante la Difracción de Rayos X (XRD) utilizando

un Difractómetro de Rayos X (Figura 2.15). Esta caracterización se llevó a cabo en el Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICTA), Altamira. Las condiciones del análisis fueron entre 5 y 40°, en la escala 2 θ con una fuente de radiación de CuK α 146 ($\lambda = 0.15405$ nm), operando con 40 kV y 40 mA en una velocidad de 0.02 s⁻¹.

2.6.7 SEM (Microscopía Electrónica de Barrido)

La Microscopía Electrónica de Barrido es una técnica avanzada que utiliza un haz de electrones en lugar de luz para generar imágenes detalladas de muestras. Este proceso implica el uso de un dispositivo, conocido como filamento, que genera el haz de electrones para iluminar la muestra. Luego, los electrones generados por la interacción con la superficie de la muestra son recogidos por diferentes detectores para crear una imagen que revela las características superficiales, como formas, texturas y composición química de los constituyentes de la muestra (ver Figura 2.16). Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, desencadena una serie de efectos que son captados y visualizados según las especificaciones del equipo utilizado.

Los compuestos fueron analizados para observar la caracterización superficial de materiales orgánicos e inorgánicos, obteniendo su información morfológica y la composición química mediante un microscopio electrónico de barrido. Estos análisis se llevaron a cabo en el Centro de Geociencias de la UNAM, en Querétaro, Qro.



Figura 2.16 Equipo de Microscopía Electrónica de Barrido Hitachi TM-1000 Tabletop
Microscope.

Capítulo 3. Discusión de Resultados

3.1 Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Se realizó la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés) a la cáscara de pistache sin tratamiento, con tratamiento ácido y tratamiento alcalino; al PP solo y a las 15 muestras preparadas. En la figura 3.1 se observa el espectro IR de la cáscara de pistache (PT) que muestra un pico a 3400 cm^{-1} el cual se atribuye a las vibraciones de los grupos hidroxilos (-OH) presentes en la lignocelulosa, el cual se asocia con el agua, grupos ácidos y grupos de alcoholes; suele estar en el rango de $3200\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$. Un segundo pico surgió alrededor de 2920 cm^{-1} correspondiendo a las vibraciones en metilo (-CH₃) y metileno (-CH₂); grupos de celulosa y lignina. Este pico es contrario a las bandas vibratorias (C-H) para los grupos (-CH₃) y (-CH₂) debido a las vibraciones esqueléticas de C-C en los anillos aromáticos las cuales se encuentran en el rango de $1370\text{ y }1450\text{ cm}^{-1}$ en las cáscaras de pistache y es útil para identificar los grupos metilo y metileno en un determinado compuesto (Rojas-Lema y col., 2021).

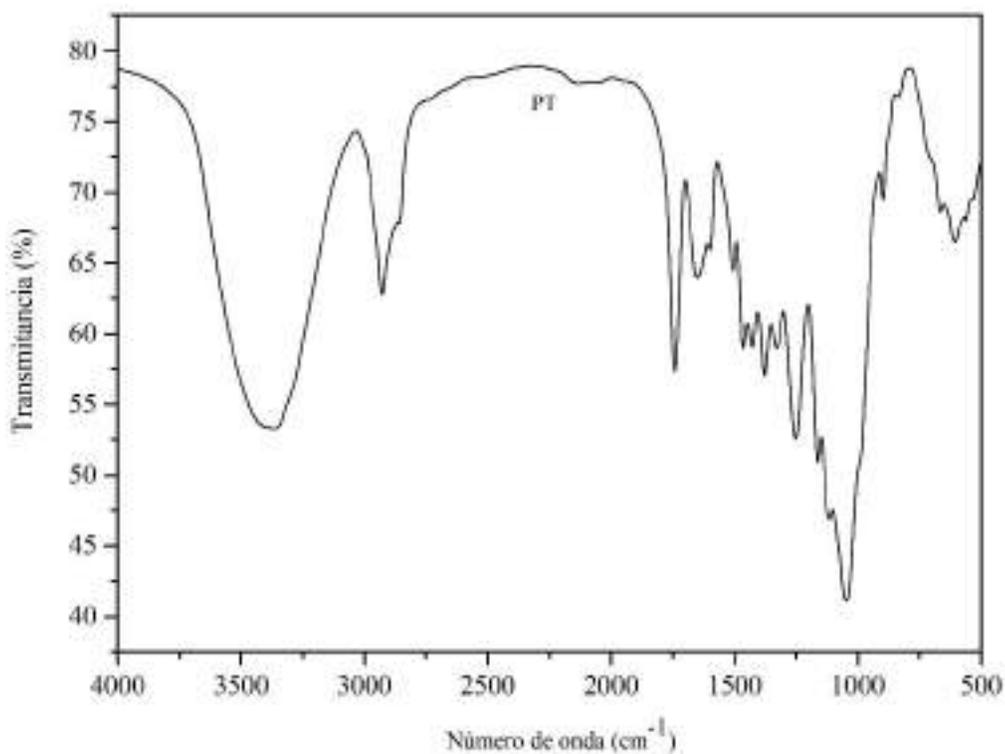


Figura 3.1 Espectro FTIR de PT.

A 1745 cm^{-1} se observa un pico debido al estiramiento del grupo carbonilo (C=O), el cual está asociado principalmente con la hemicelulosa. Otro pico se observó a 1650 cm^{-1} debido a las vibraciones de C=C en anillos aromáticos y las absorciones olefínicas presentes en la lignina, mientras que las vibraciones esqueléticas en los anillos aromáticos causan otros picos en aproximadamente 1505 cm^{-1} y 1598 cm^{-1} de igual manera, presentes en la lignina. Los picos a 1164 cm^{-1} y 1045 cm^{-1} se correlacionan con las vibraciones de estiramiento de C-O en alcoholes y fenoles de lignocelulosa. De igual manera, algunos picos pequeños que se observan entre 1300 y 900 cm^{-1} se asocian a las vibraciones de estiramiento de C-O, uno en específico que se observa a 1250 cm^{-1} se relaciona con los grupos ácidos carboxílicos en la lignina. Un pico a 897 cm^{-1} característico de la celulosa, es causado por la flexión C-H fuera del plano en las vibraciones derivadas del benceno. Por último, se observa un pico a 607 cm^{-1} el cual se relaciona con la flexión =C-H en alquinos (Lua y col., 2005, Da Silva y col., 2017).

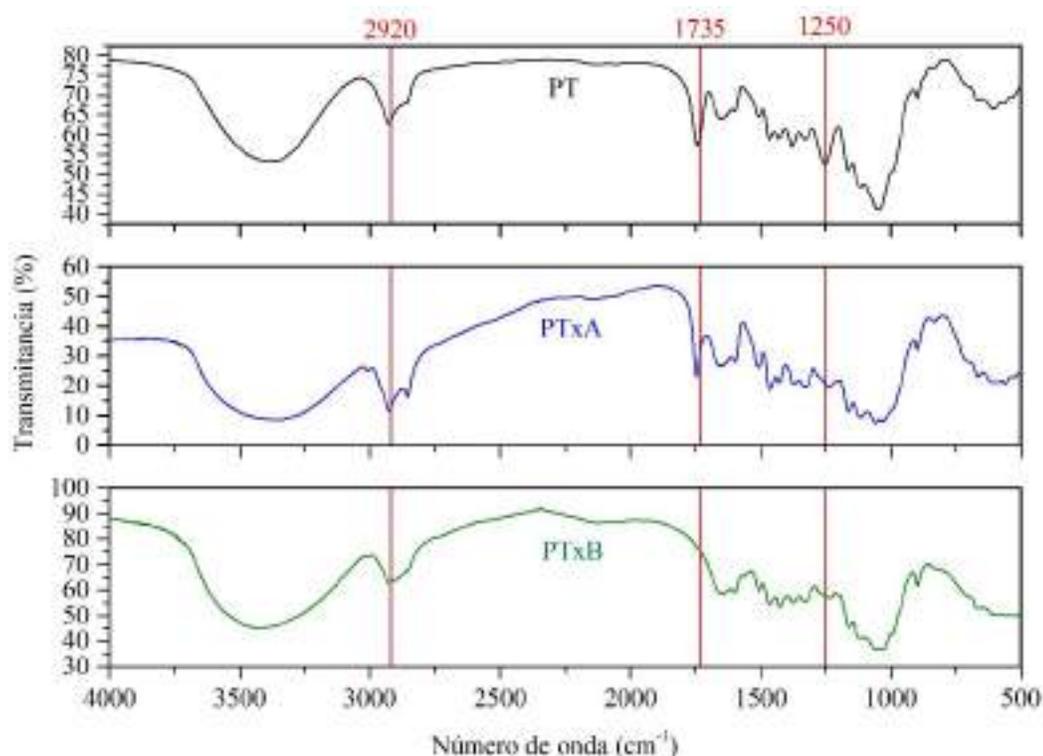


Figura 3.2 Espectro FTIR de PT, PTxA y PTxB.

La figura 3.2 muestra los espectros infrarrojos de transformada de Fourier (FTIR) del pistache (PT) y las partículas tratadas químicamente (PTx) con H_2SO_4 5M (PTxA) y NaOH 5M (PTxB).

Se observa un cambio en los espectros con las PTx; los picos que se observan a 1735 cm^{-1} y a 1250 cm^{-1} pertenecientes a los grupos carboxilos, indican la remoción y reducción de hemicelulosa y lignina respectivamente. Otro pico pequeño a 1664 cm^{-1} nos indica la presencia de lignina y se observa en el espectro con el tratamiento NaOH 5M una disminución en la señal, la cual confirma la disminución de la lignina. Esto nos indica que los tratamientos ácido y alcalino resultaron en la remoción de hemicelulosa y lignina en las partículas de cáscara de pistache (PT). También se observa que en ambos tratamientos aún se muestra un pico con una señal de 897 cm^{-1} que nos indica aún la presencia de celulosa en las partículas modificadas; el tratamiento no llega a afectar tanto al componente principal que nos interesa. Otro pico que sigue mostrando la presencia de celulosa se encuentra a una señal de 2920 cm^{-1} aproximadamente; aunque se atribuye a los grupos de lignocelulosa, muestra una gran intensidad en la celulosa.

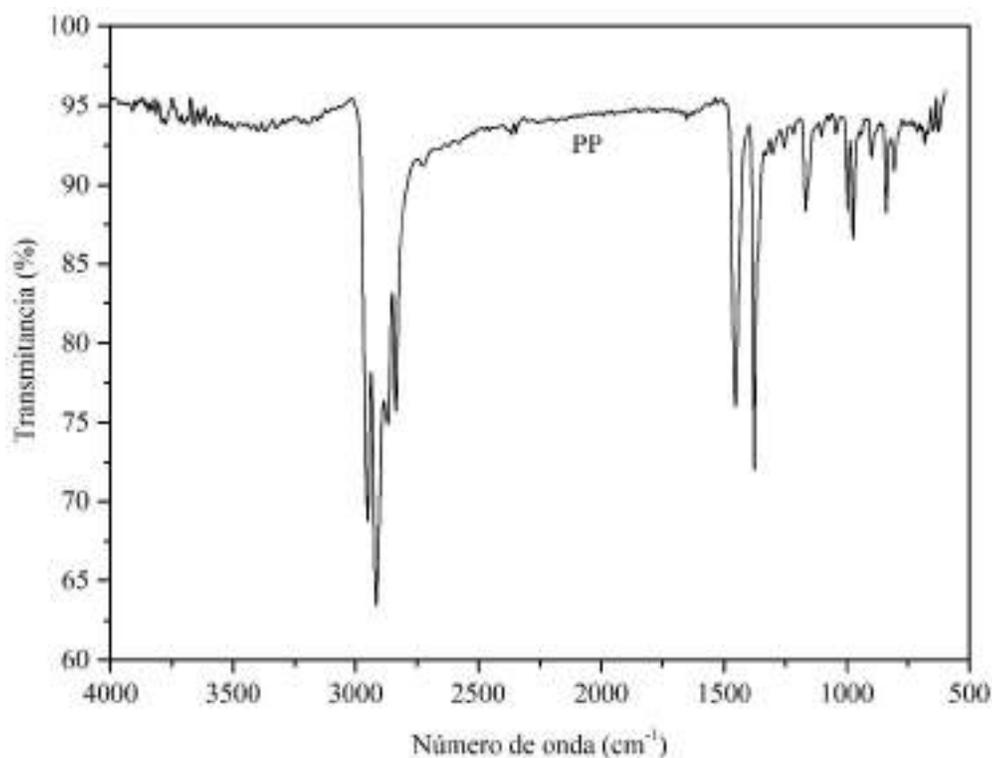


Figura 3.3 Espectro FTIR de PP.

En la figura 3.3 se observa el espectro FTIR del Polipropileno el cual llega a mostrar los picos más prominentes de este material. A 2950 cm^{-1} y 2865 cm^{-1} se correlacionan los picos con el estiramiento asimétrico de CH_3 . El pico a 2920 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de estiramiento de CH_2 ; estas 4 señales que se observan en el rango entre 3000 y 2850 cm^{-1} indican la presencia de los grupos metil ($-\text{CH}_3$) y metileno ($-\text{CH}_2$) característicos del Polipropileno (Fang et al., 2012). Los picos a 1454 cm^{-1} y 1375 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de flexión simétrica del CH_3 .

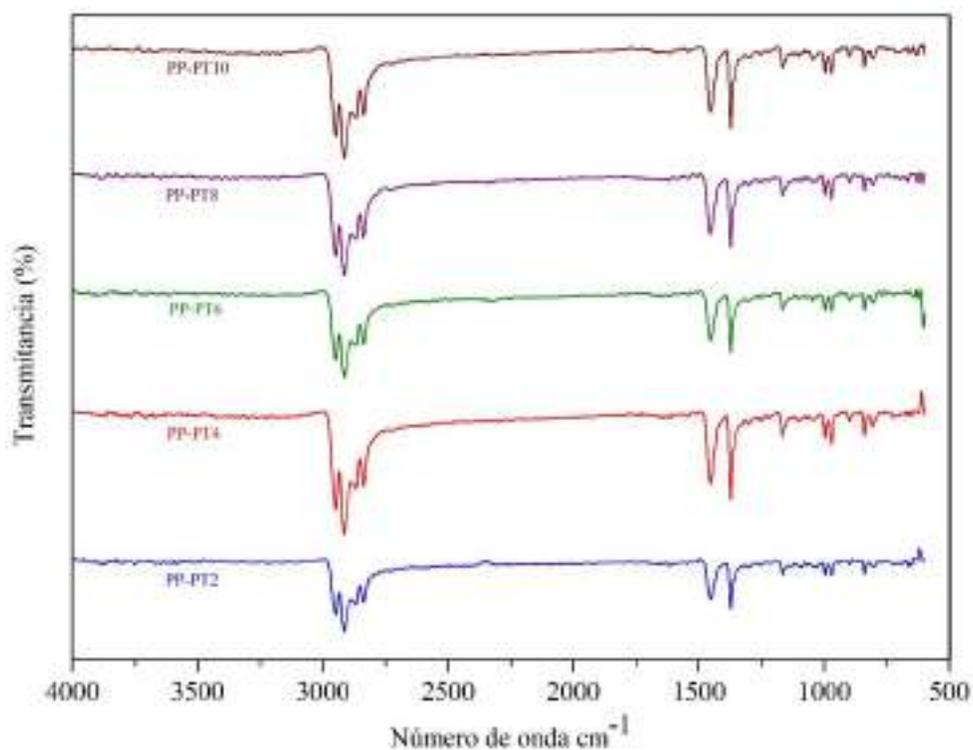


Figura 3.4 Espectro FTIR de mezclas PP-PT (2-10 phr).

En las figuras 3.4, 3.5 y 3.6 se observan los espectros de cada una de las mezclas: sin tratamiento, con tratamiento ácido y tratamiento alcalino respectivamente; se muestra cada una de las mezclas en las cuales todas muestran un comportamiento similar y muestran los picos característicos del PP. Esto sugeriría que la adición de cáscara de pistache al PP no ocasionó un cambio significativo sobre la estructura química del PP.

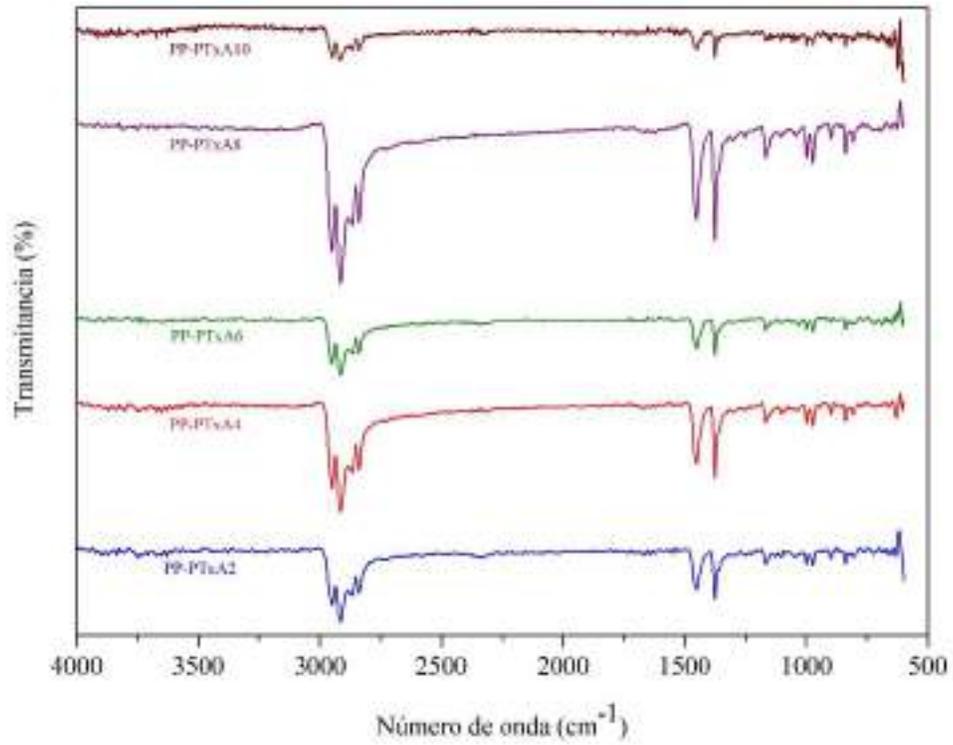


Figura 3.5 Espectro FTIR de mezclas PP-PTxA (2-10 phr).

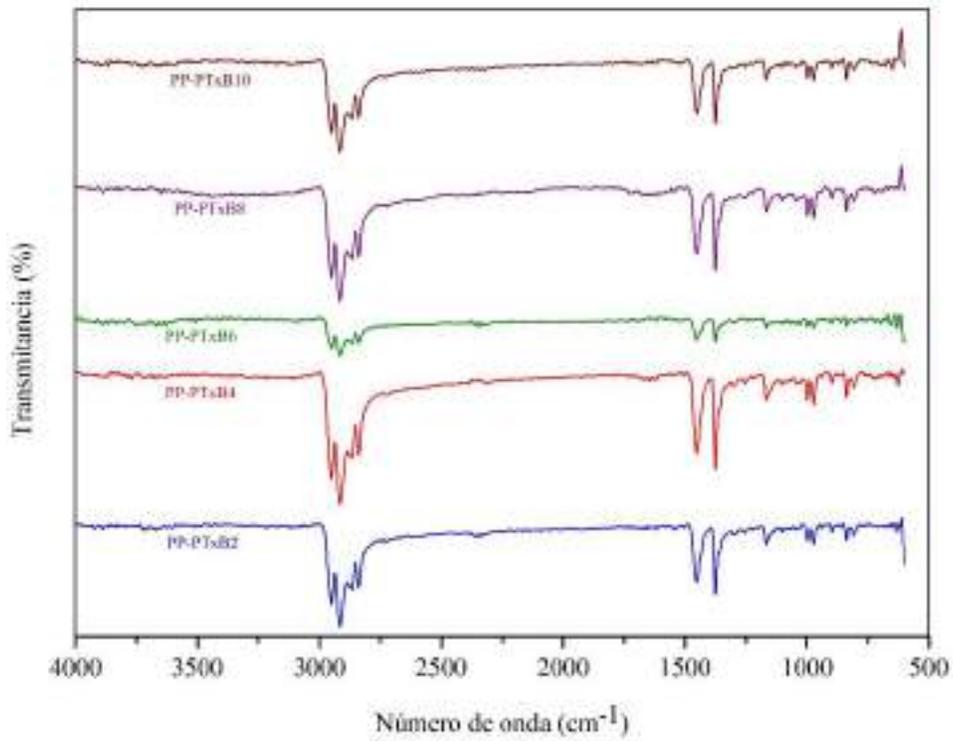


Figura 3.6 Espectro FTIR de mezclas PP-PTxB (2-10 phr).

3.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Mediante el Análisis Termogravimétrico (TGA) y la Derivada Termogravimétrica (DTG) se analizó la estabilidad térmica de los compuestos de PP rellenos de cáscara de pistache para evaluar el efecto del contenido de las partículas en la matriz de PP.

En la figura 3.7 se observa el Termograma y la curva DTG de la cáscara de pistache como relleno lignocelulósico; el cual presentó una degradación térmica en un proceso de dos etapas, alrededor de los 275 °C y los 350 °C. En diferentes investigaciones se ha reportado que las cargas lignocelulósicas muestran una caída de la curva entre 250 °C y 300 °C, mostrando la degradación de la hemicelulosa. La celulosa y la lignina inician el proceso de degradación entre 250°C a 600°C y en 350°C a 400° respectivamente. La estructura química de la hemicelulosa, que se hidroliza fácilmente y se caracteriza por su forma amorfa heterogénea, posiblemente es la responsable del descenso de la curva de pérdida de masa. (Nuñez-Decap et al., 2021).

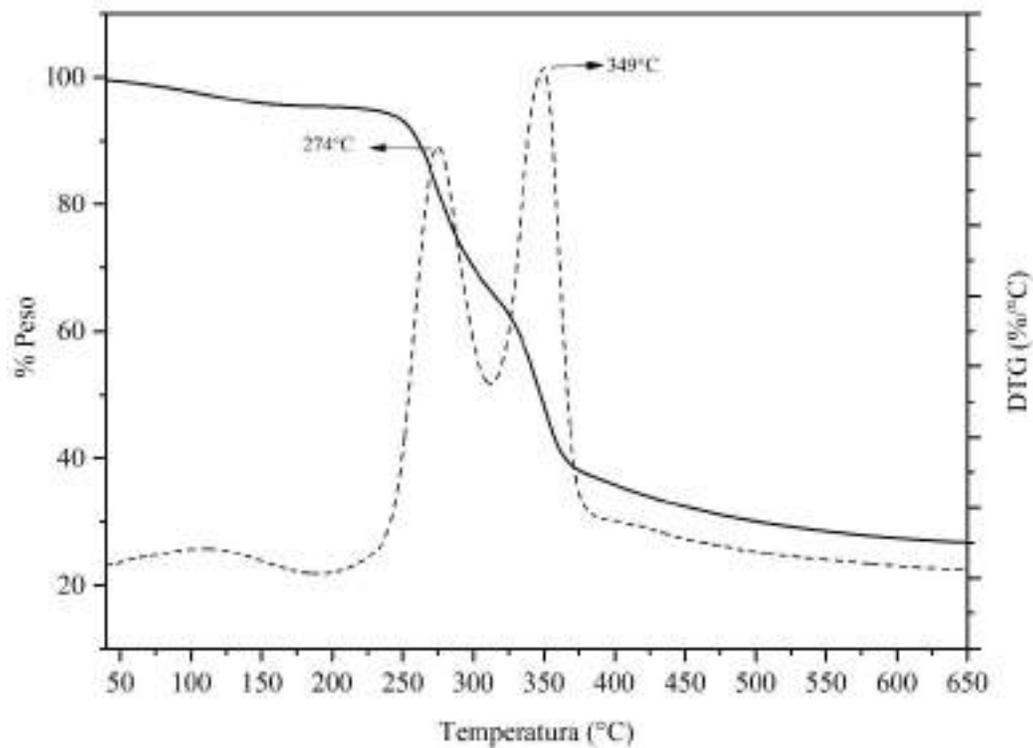


Figura 3.7 TG y DTG de la cáscara de pistache (PT).

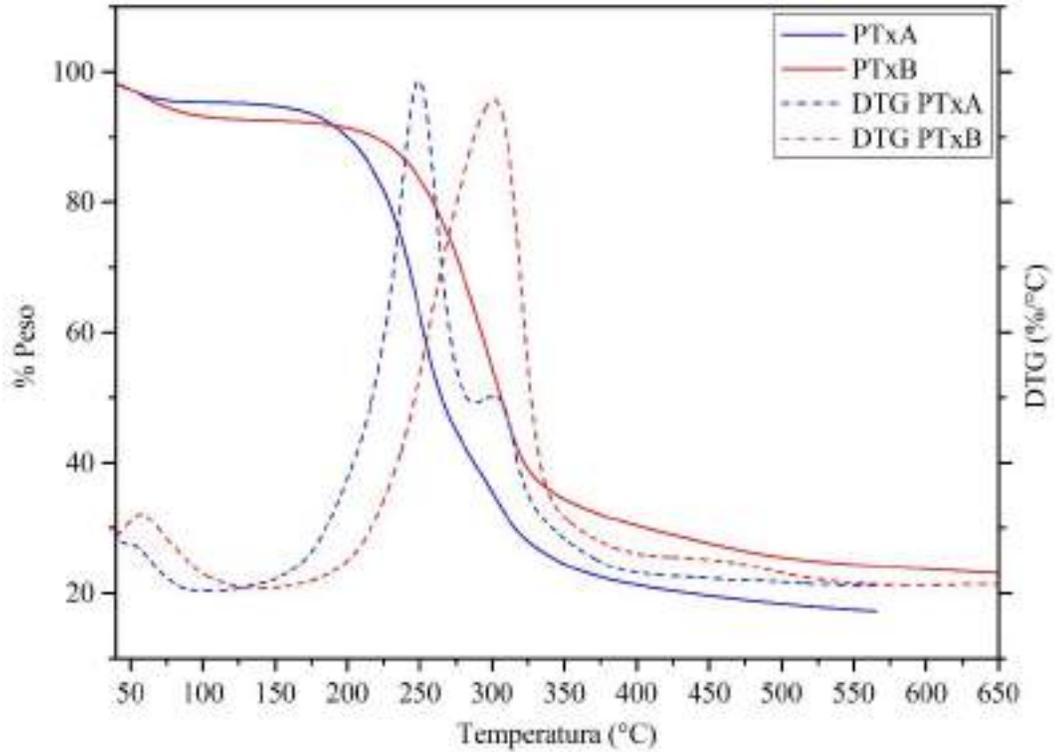


Figura 3.8 TG y DTG de la cáscara de pistache modificada con tratamiento químico; PTxA (H_2SO_4 5M) y PTxB (NaOH 5M).

Las curvas TG y DTG muestran tres zonas distintas que se atribuyen principalmente a la remoción de agua, la descomposición de hemicelulosa más celulosa y la descomposición de lignina, respectivamente. Madhu y col. En 2018 investigaron el efecto de varios tratamientos químicos en fibras de *Prosopis juliflora* (mezquite) para utilizarlas como refuerzo de un material compuesto. Al utilizar tratamientos ácidos y alcalinos observaron que la mayor degradación se produjo en el rango de temperaturas de 220 – 380 °C y representó la eliminación de la hemicelulosa y parte de la lignina de las fibras puras y modificadas.

La estabilidad térmica de los compuestos de PP rellenos con cascara de pistache con y sin tratamiento fueron analizados por TGA para evaluar el efecto del contenido de cáscara de pistache en la matriz de Polipropileno. Las curvas de estabilidad térmica de los compuestos se presentan en las figuras 3.9, 3.11 y 3.13. El PP puro y los compuestos de PP con la cáscara de pistache presentaron una degradación en un proceso de una etapa, el cual empezó aproximadamente a los 300 °C y terminó cerca de los 500 °C. Los resultados observados en las

gráficas muestran que la temperatura más alta de degradación fue para el PP y la temperatura de degradación disminuyó ligeramente con el aumento del porcentaje de carga de la cáscara de pistache en 2, 4, 6, 8 y 10% para las partículas sin tratamiento y con tratamiento químico.

En las curvas de DTG con respecto a la temperatura que se presentan en las figuras 3.10, 3.12 y 3.14 se observa el efecto de adicionar las diferentes cargas de cáscara de pistache con y sin tratamiento a la matriz polimérica de Polipropileno, las cuales mostraron que el PP tiene una temperatura de degradación cerca de los 440°C; un valor que anteriormente ha sido reportado (Mofokeng y col., 2011).

En la figura 3.8 se observa la curva DTG de las partículas tratadas con un tratamiento ácido y alcalino mostrando en el caso del tratamiento ácido el proceso de degradación muestra 2 picos, uno entre los 200 °C y 310°C de mayor intensidad y un segundo pico en el rango de 310 °C y 400 °C. El proceso de degradación a baja temperatura está asociado a la degradación de la hemicelulosa, mientras que el proceso a alta temperatura corresponde a la degradación de la celulosa.

Ray y col. (2004) observaron que la temperatura de degradación de la parte de resina de los compuestos se redujo para los compuestos con fibras tratadas con una solución alcalina, y esto era indicativo de la reducción en la estabilidad térmica de la resina en combinación con las fibras de yute tratadas. De acuerdo a los resultados obtenidos, los compuestos rellenos con diferentes cargas de relleno de cáscara de pistache con y sin tratamiento indican que no hay un cambio significativo en su temperatura máxima de degradación pero si se distingue en los termogramas obtenidos en las figuras 3.9, 3.11 y 3.13 que, los compuestos le otorgan una degradación a temperaturas más bajas lo que indica una mejora en la estabilidad térmica siendo los compuestos con más carga los que muestran un cambio mayor.

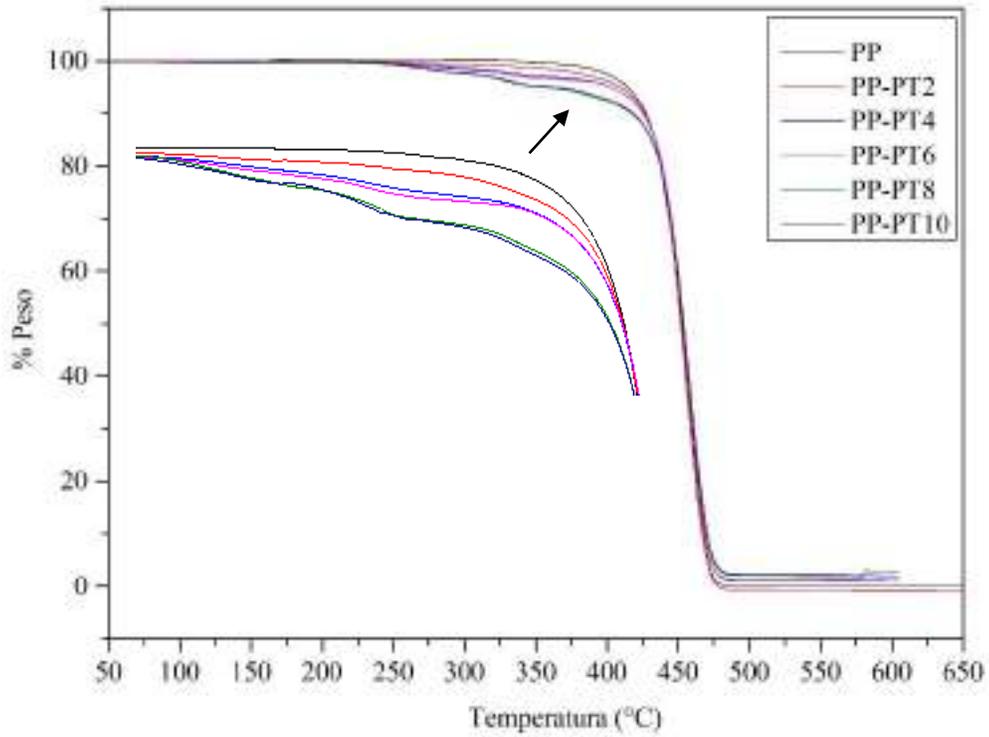


Figura 3.9 Termograma del PP y mezclas poliméricas (PP-PT).

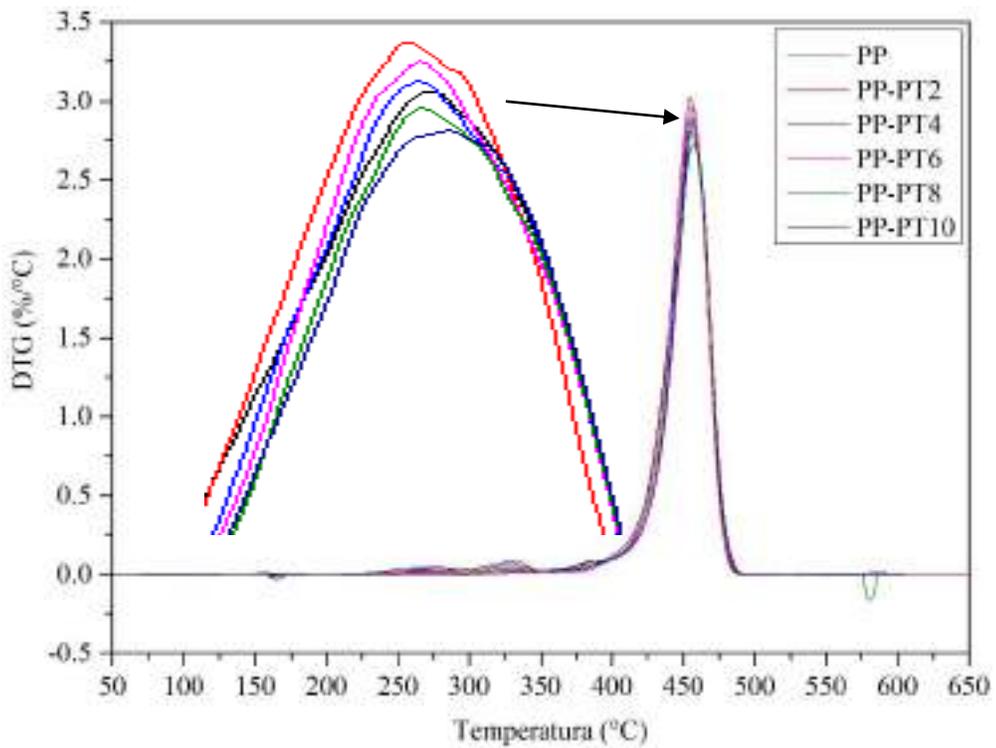


Figura 3.10 Derivada Termogravimétrica del PP y mezclas poliméricas (PP-PT).

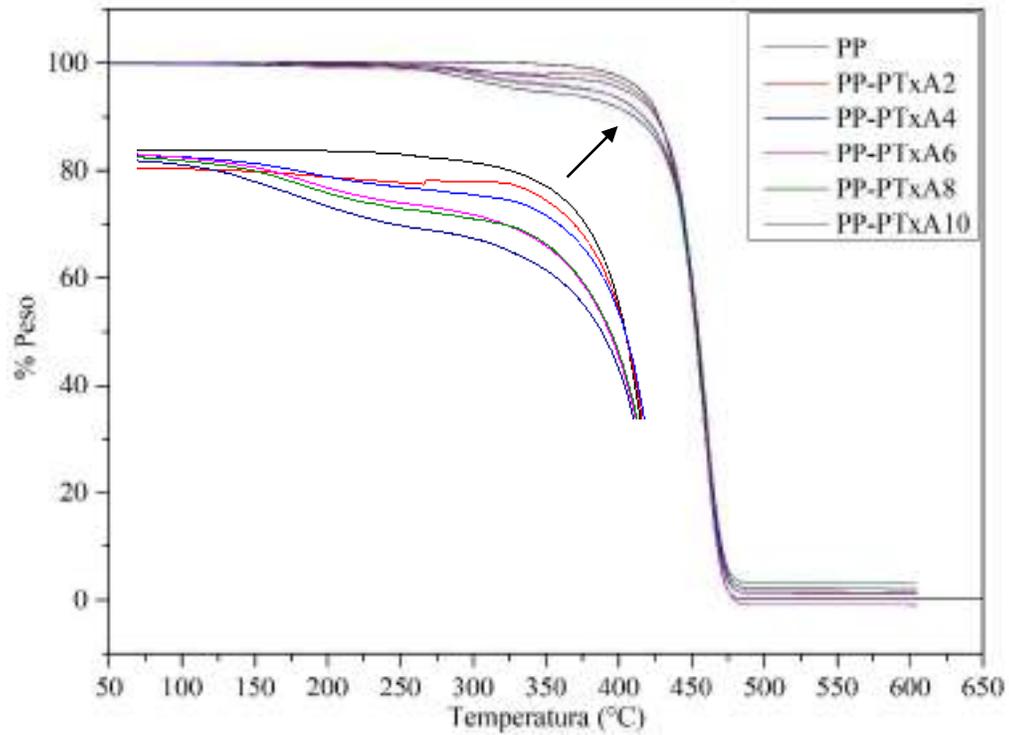


Figura 3.11 Termograma del PP y mezclas poliméricas con tratamiento ácido (PP-PTxA).

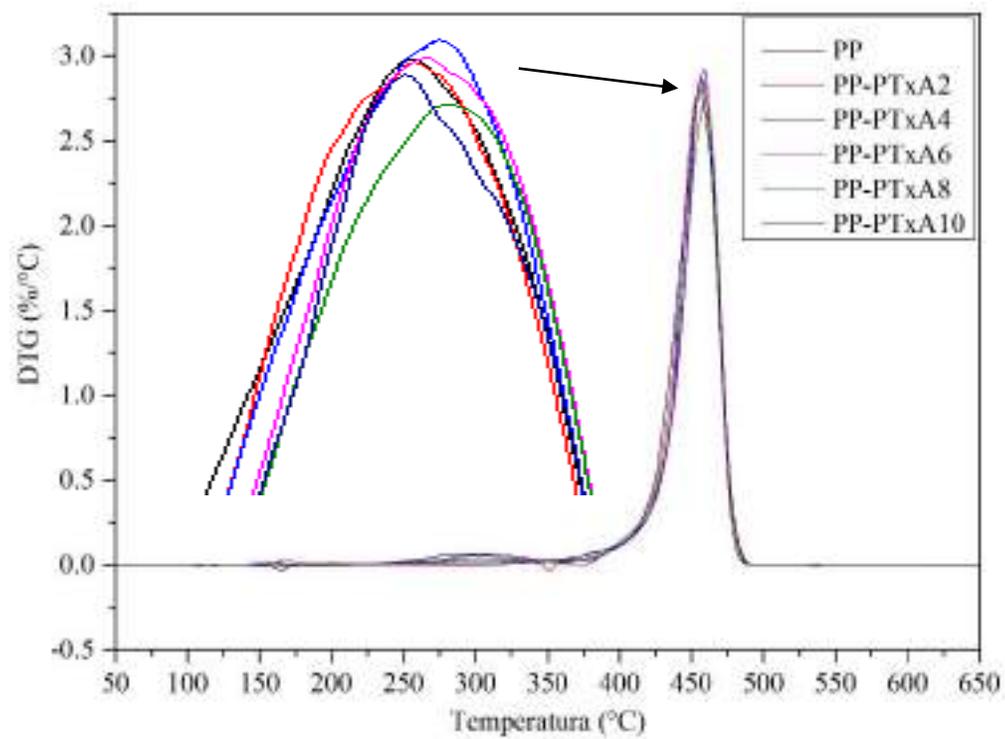


Figura 3.12 Derivada Termogravimétrica del PP y mezclas poliméricas con tratamiento ácido (PP-PTxA).

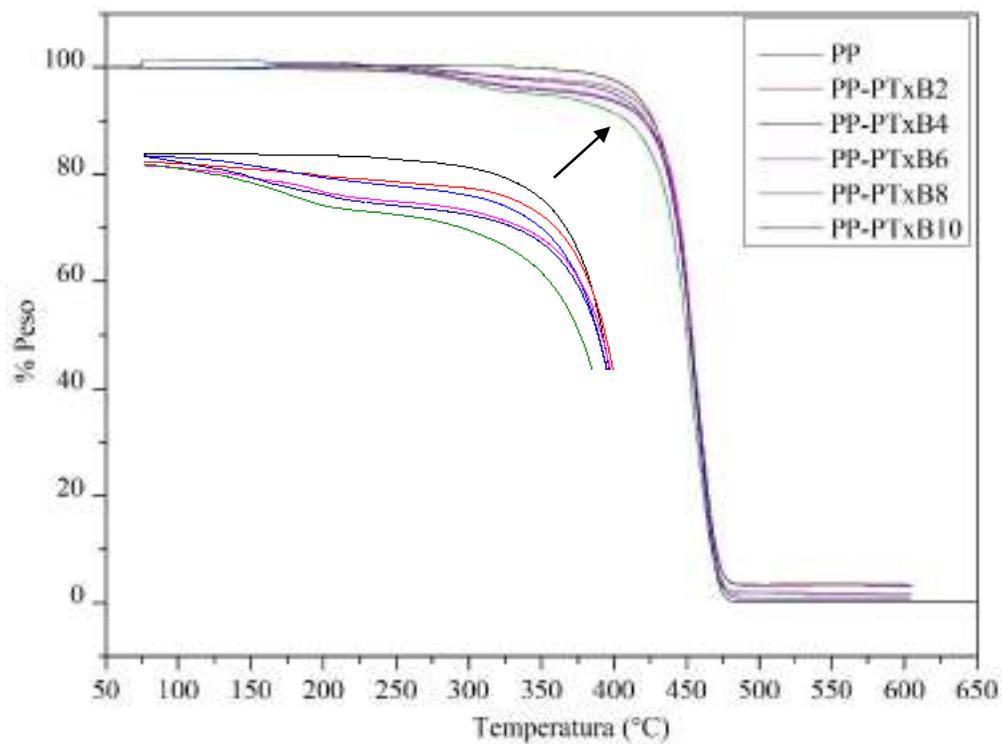


Figura 3.13 Termograma del PP y mezclas poliméricas con tratamiento alcalino (PP-PTxB).

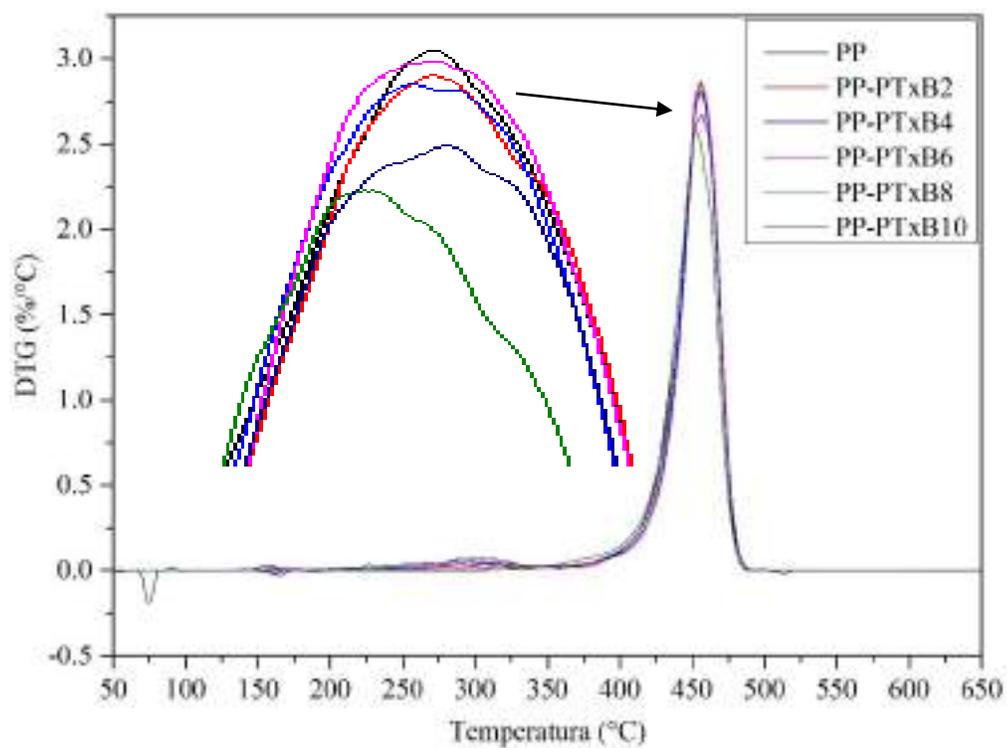


Figura 3.14 Derivada Termogravimétrica del PP y mezclas poliméricas con tratamiento alcalino (PP-PTxB).

En las Tablas 3.1, 3.2 y 3.3 se presentan los parámetros térmicos obtenidos de las curvas termogravimétricas, es decir, la temperatura de degradación con una pérdida del 10 y 50%, la temperatura de degradación máxima correspondiente al índice máximo de degradación e identificado en las curvas DTG correspondientes y el % de residuo a 500 °C.

Tabla 3.1 Propiedades térmicas de TGA y DTG de los compuestos de PP y PT.

Muestra	T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{max} (°C)	% Residuo a 500°C
PP	427	453	456	0.153
PP-PT2	426	452	456	0
PP-PT4	425	453	455	1.345
PP-PT6	426	453	456	1.148
PP-PT8	419	453	453	2.115
PP-PT10	418	454	457	2.329

Tabla 3.2 Propiedades térmicas de TGA y DTG de los compuestos de PP y PTxA.

Muestra	T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{max} (°C)	% Residuo a 500°C
PP	427	453	456	0.153
PP-PTxA2	426	453	456	1.448
PP-PTxA4	425	454	458	1.325
PP-PTxA6	417	453	457	0
PP-PTxA8	417	454	459	3.274
PP-PTxA10	411	453	456	2.27

Tabla 3.3 Propiedades térmicas de TGA y DTG de los compuestos de PP y PTxB.

Muestra	T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{max} (°C)	% Residuo a 500°C
PP	427	453	456	0.153
PP-PTxB2	427	454	456	3.419
PP-PTxB4	423	452	455	0.822
PP-PTxB6	423	453	456	1.517
PP-PTxB8	409	450	453	2.02
PP-PTxB10	420	453	457	3.509

A 500°C hubo una pequeña cantidad de residuo del PP puro mientras que los compuestos, a esa misma temperatura mostraron un residuo ligeramente mayor con el incremento de carga de relleno de cáscara de pistache. El % en peso de residuo que aumenta nos indica una buena incorporación entre la matriz de PP y las partículas de pistache como relleno. En las gráficas 3.10, 3.12 y 3.14 se observa el efecto de la adición de partículas con y sin tratamiento. Se

muestra la velocidad de descomposición del PP alrededor de los 440°C, valor previamente mencionado. Cuando se agregaron las partículas no hubo cambios significativos en su temperatura promedio de descomposición, pero si hay un cambio ligeramente significativo en la altura del pico; aumenta ligeramente con las partículas sin tratamiento químico de menor contenido de partículas y disminuye con el incremento de contenido de partículas. En el caso de los compuestos tratados no se observa un cambio significativo en la altura de los picos lo que podría indicarnos que los compuestos serían menos susceptibles a la descomposición.

La degradación de la pérdida de peso del 10% sucede a una temperatura entre 428 °C a 410 °C y la degradación de pérdida de peso del 50% sucede a una temperatura entre 454 °C a 450 °C. Las muestras con cargas de relleno bajas sin tratamiento que se observan en la Tabla 3.1, es decir, PP-PT2, PP-PT4 y PP-PT6 muestran valores de degradación ligeramente significativos por debajo del Polipropileno puro (426 °C, 425 °C y 425 °C, respectivamente) mientras que las muestras con mayor carga de relleno, es decir, PP-PT8 y PP-PT10 muestran valores más bajos de degradación (418 °C y 417 °C). De igual manera, los compuestos con cargas de relleno con el tratamiento ácido y alcalino que se observan en las Tablas 3.2 y 3.3 muestran que los valores de temperatura de degradación se encuentran por debajo del Polipropileno puro y que la mayor temperatura de degradación se mostró con las cargas más grandes para cada tratamiento lo que nos indica que los compuestos con mayor carga de relleno tienen una temperatura de degradación más baja, es decir, su proceso de degradación ocurriría antes en comparación con el Polipropileno puro.

Salazar-Cruz y col., (2022) utilizaron PP con un índice bajo de fluidez y cáscara de pistache modificada químicamente con una solución NaOH 1M. Las partículas sin tratamiento mostraron una temperatura de degradación por encima de la del Polipropileno puro. La estabilidad térmica que mostró el estudio en la cual utilizaron una solución química tuvo un efecto positivo, al cual se le atribuyó el tratamiento químico. Karaagac y col., (2014) reportaron que la estabilidad térmica de los materiales compuestos preparados con partículas de pistache sin ningún tratamiento químico se veía afectada negativamente cuando se utilizaron concentraciones superiores a 10 phr. Por el contrario, en este estudio las mezclas con las partículas sin tratamiento mostraron una temperatura de degradación por debajo del PP puro lo que podría

indicar que el PP con un índice alto de fluidez utilizado sería el causante de este comportamiento; resultando esto en una mejor estabilidad térmica.

3.3 Análisis Mecánico Dinámico (DMA)

Mediante el Análisis Dinámico Mecánico se analiza el módulo de almacenamiento y el valor de $\tan \delta$ para la medición de las propiedades mecánicas dinámicas de los polímeros compuestos, es decir, la amplitud de la deformación, el grado de dispersión de relleno (interacción relleno-polímero), el grado de interacciones interfaciales en la región interfásica y en particular observar la transición vítrea del polímero y los compuestos.

En las figuras 3.15, 3.16 y 3.17 se muestran los termogramas DMA del módulo de almacenamiento con respecto a la temperatura del PP y los compuestos de PP con las partículas de cáscara de pistache con y sin tratamientos (PT, PTxA y PTxB). En 2022 Salazar-Cruz y col. utilizaron cáscara de pistache y se le realizó un tratamiento químico con NaOH 1M obteniendo resultados en los cuales el módulo de almacenamiento a bajas concentraciones tuvo valores más altos en comparación con el PP puro. El resultado que se obtuvo en esta investigación implica que el material es capaz de soportar energía que es almacenada durante un periodo de carga; el módulo de almacenamiento a mayores concentraciones disminuyó mas no lo suficiente para alcanzar el valor del PP puro; por lo tanto, el agregar las cargas de partículas con y sin tratamiento generaron un efecto de reforzamiento positivo en el compuesto especialmente a bajas concentraciones.

Se observa que la adición con diferentes cargas de PT, PTxA y PTxB desplaza el módulo de almacenamiento a valores más altos en todo el rango de temperatura medido; en las muestras PP-PT6, PP-PTxA8, PP-PTxB10 se observa ese comportamiento en comparación con el PP puro debido a una mayor adherencia interfacial y resistencia a la unión ente la matriz polimérica y el relleno (Aziz y col., 2004).

El aumento de la rigidez pudo ser causado debido a la adición de un relleno rígido a una matriz semirrígida En todas las muestras es posible verificar que la rigidez cae cuando la temperatura aumenta, esto es causado por la movilidad de las cadenas segmentarias del PP, generadas por el calor. (Nuñez-Decap y col., 2021). Se observa que la muestra PP-PTxA4 está ligeramente por

debajo del PP puro; la disminución del módulo de almacenamiento del compuesto llega a atribuirse a problemas de aglomeración debido a la carga utilizada (Núñez y col., 2002).

Conforme la temperatura va aumentando, el módulo de almacenamiento disminuye y se observa que en la región de transición vítrea ocurre un descenso del valor del módulo. Este comportamiento se atribuye al aumento de la movilidad molecular de las cadenas poliméricas por encima de la Tg. Hameed y col. (2007) observaron el comportamiento del módulo de almacenamiento de una resina epoxi reforzado con fibras de vidrio. La caída del módulo en la región de transición vítrea fue menor en los compuestos reforzados que en la resina epoxi pura concluyendo que la diferencia entre los módulos del estado rígido y del estado viscoso al ser menor en los materiales compuestos que en la resina pura fue claro el efecto de refuerzo de las fibras de vidrio.

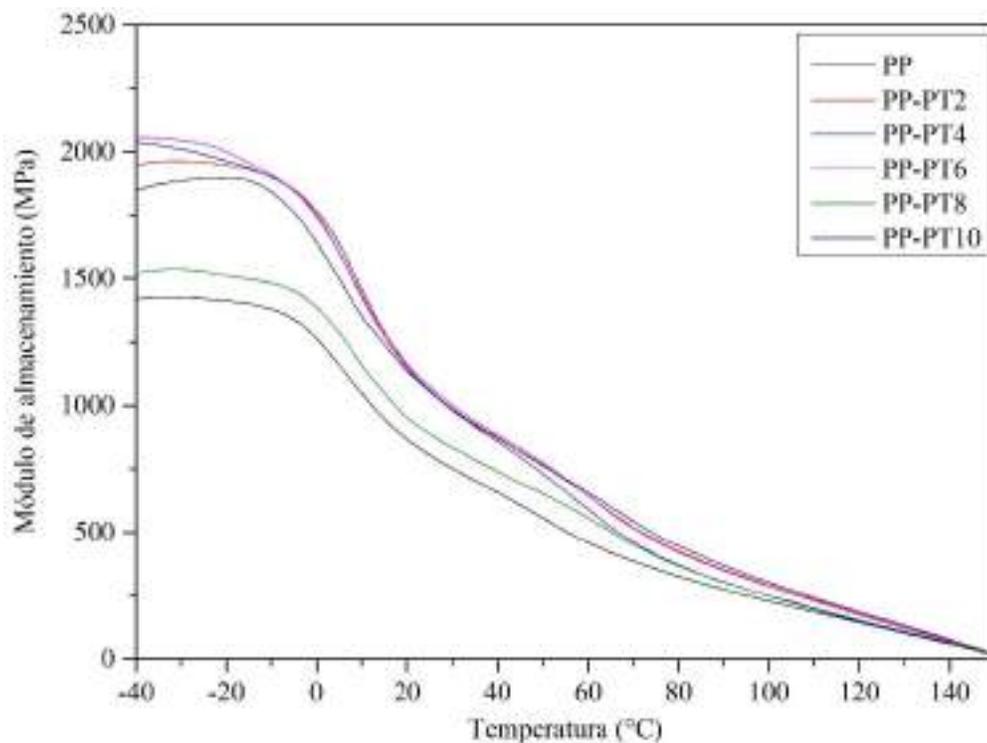


Figura 3.15 Termograma DMA para PP y composites PP-PT.

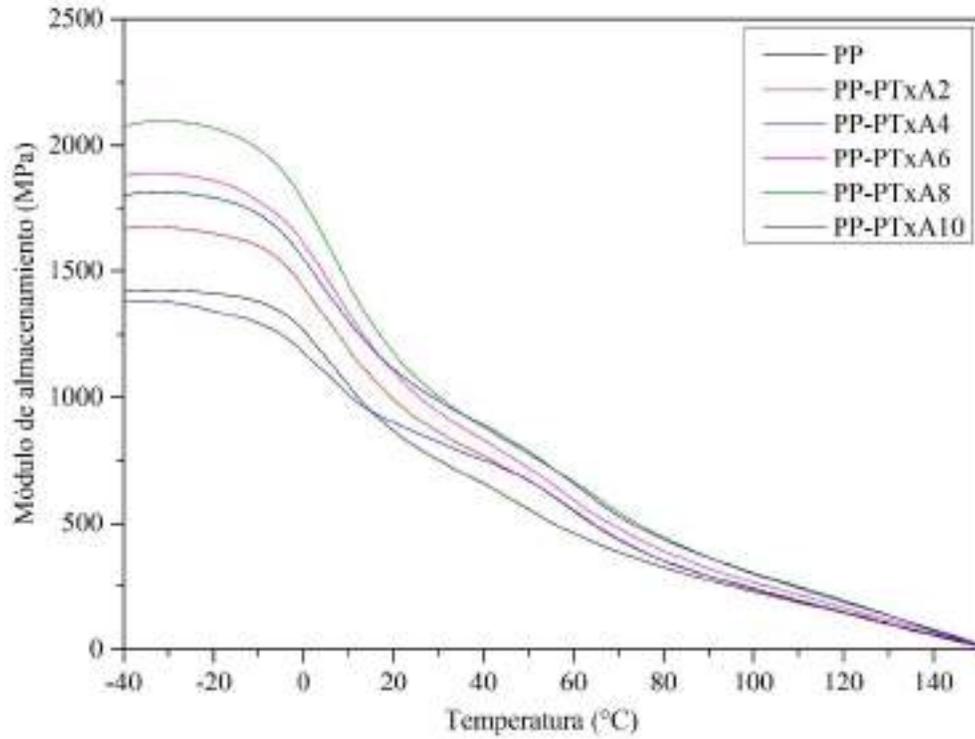


Figura 3.16 Termograma DMA para PP y compositos PP-PTxA.

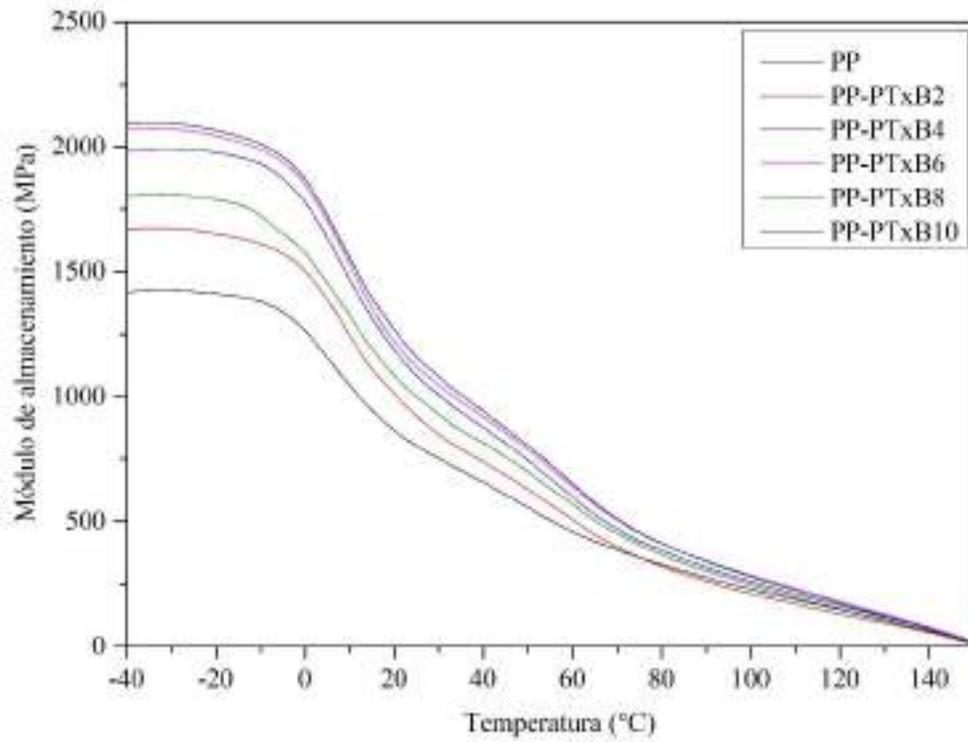


Figura 3.17 Termograma DMA para PP y compositos PP-PTxB.

Tabla 3.4 Tg, Tan δ , Módulos de almacenamiento en regiones rígidas y viscosas y Coeficiente de efectividad del relleno.

Compuesto	Tg (°C)	Tan(δ)	E' rígido (MPa)	E' viscoso (MPa)	Coeficiente
PP	10	0.123	1413	658.9	1
PP-PT2	10	0.095	1948	869	0.96
PP-PT4	11	0.086	1965	858	0.94
PP-PT6	12	0.089	2003	884	0.95
PP-PT8	10	0.092	1513	739.9	1.05
PP-PT10	9	0.106	1896	872.7	0.99
PP-PTxA2	10	0.078	1650	765.5	0.99
PP-PTxA4	8	0.081	1342	752.1	1.20
PP-PTxA6	10	0.083	1859	830.3	0.96
PP-PTxA8	10	0.089	2067	879.6	0.91
PP-PTxA10	7	0.087	1793	889.4	1.06
PP-PTxB2	11	0.083	1653	739.3	0.96
PP-PTxB4	10	0.092	1978	875.8	0.95
PP-PTxB6	10	0.082	2044	915.5	0.96
PP-PTxB8	11	0.084	1789	814.3	0.98
PP-PTxB10	10	0.089	2066	942.3	0.98

La temperatura de transición vítrea (Tg) de un compuesto polimérico es un cambio inducido por la temperatura en la matriz del material del estado cristalino al estado elástico durante el calentamiento o el enfriamiento. De acuerdo a la tabla 3.4 se observa que los valores de Tg para los compuestos no sufren un cambio significativo, lo que estaría indicando que, la adición de partículas de cáscara de pistache con o sin tratamiento no tuvo algún efecto en la Tg. Se han reportado estudios que mencionan que el aumento de la Tg es indicativo de una mejora en la interacción partícula/matriz. Hameed y col. (2007) reportaron que al aumentar la concentración de fibras de vidrio de un 10% a un 60% el valor de Tg cambió de 200 a 210°C; mostrando la efectividad de la fibra de vidrio como un agente de refuerzo. Rajan y col. (2018) reportaron una disminución de 7°C de la Tg en un compuesto de resina epoxi modificado con 1 %/peso de APTES (3-aminopropil trietoxisilano) con respecto al compuesto sin modificación; indica que hay una reducción en la densidad de entrecruzamiento. Los compuestos con 3 y 5% aumentaron

su T_g 16°C en comparación con el compuesto sin modificación. Concluyeron que entre mayor sea el valor de T_g , más fuerte es la adhesión entre la matriz y las fibras o partículas.

La efectividad del relleno en los módulos del material compuesto se expresa mediante un coeficiente C dado por la siguiente ecuación (Kimoto., 1990):

$$C = \frac{(E'_g/E'_r)_{\text{compuesto}}}{(E'_g/E'_r)_{\text{resina}}} \quad (\text{Ec. 1})$$

En donde E'_g y E'_r son los valores del módulo de almacenamiento en la región rígida y viscosa, respectivamente. Para la medición de los módulos de almacenamiento que se obtuvieron para el coeficiente se utilizaron los valores de las temperaturas de -20 y 40°C , temperaturas identificadas antes y después en el pico de la señal de la $\tan \delta$. Cuanto mayor sea este valor, menor será la efectividad del relleno.

Se observa a primera vista en las figuras 3.18, 3.19 y 3.20 que los valores de $\tan \delta$ de todos los compuestos resultan ser menores que el valor del PP puro en la región de transición y se confirma con el valor del cociente de la $\tan \delta$ que se muestra en la tabla 3.4 en la cual todos los valores se muestran menores al del PP puro. La adhesión de las partículas impide el movimiento de las cadenas poliméricas, la reducción de los picos de $\tan \delta$ son indicativos de una mejor adhesión de las partículas con la matriz.

Al obtener los coeficientes de la tabla 3.4 se confirma la efectividad del relleno utilizado a distintas concentraciones y con tratamiento químico; con lo observado en el aumento del módulo de almacenamiento de los compuestos, las partículas de cáscara de pistache logran una mejor adhesión a la matriz y mejora la rigidez, exceptuando los compuestos PP-PT8, PP-PTxA4 y PP-PTxA10.

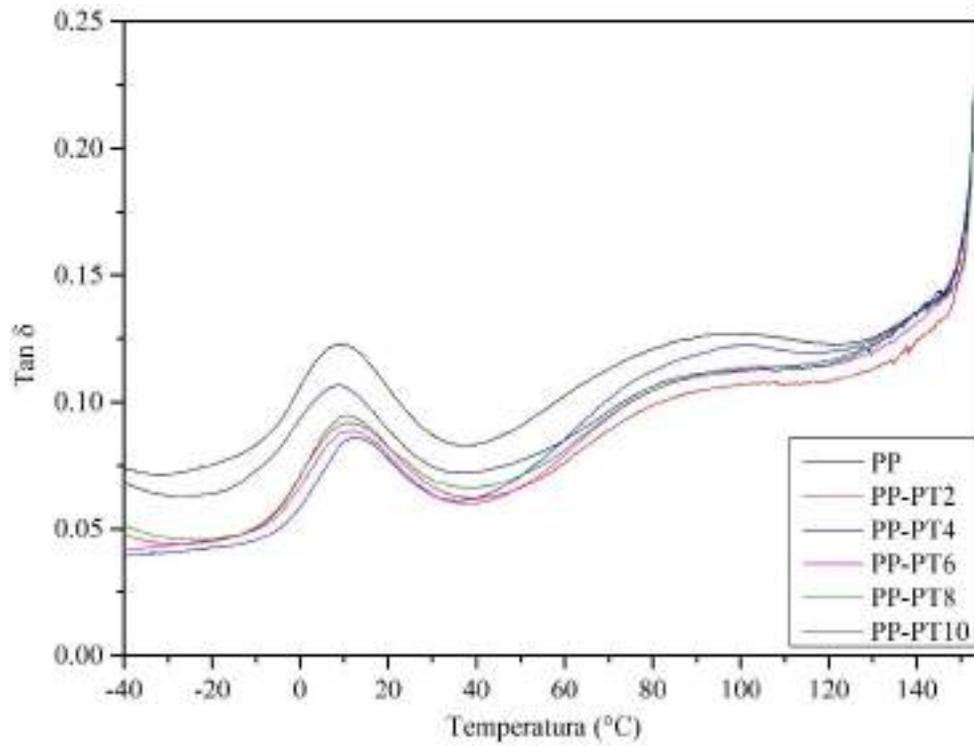


Figura 3.18 Termograma de $\text{Tan } \delta$ para PP y compositos PP-PT.

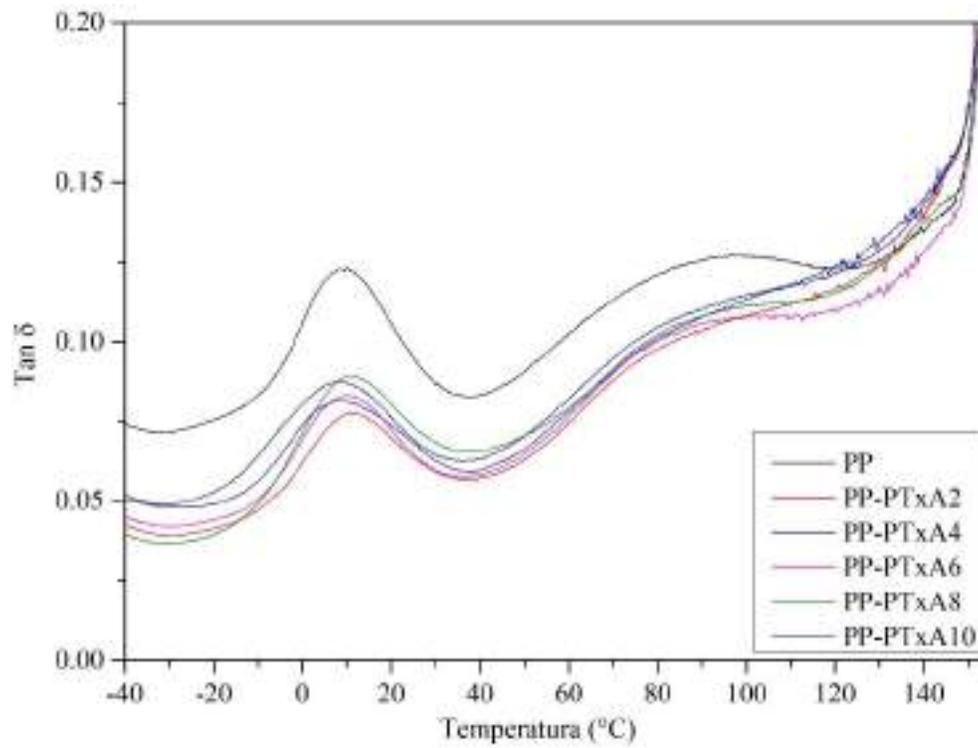


Figura 3.19 Termograma de $\text{Tan } \delta$ para PP y compositos PP-PTxA.

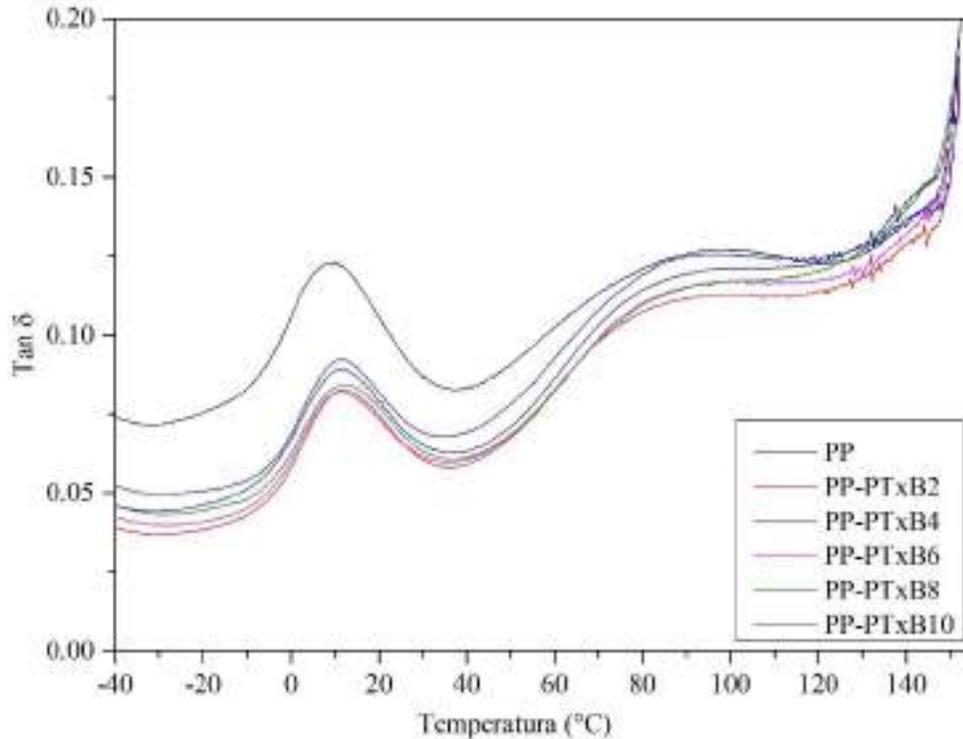


Figura 3.20 Termograma de Tan δ para PP y composites PP-PTxB.

En las figuras 3.18, 3.19 y 3.20 se observan las curvas de tan δ de los compuestos de PP-PT, PP-PTxA y PP-PTxB, respectivamente. Diez-Gutierrez y col. (1999) obtuvieron resultados en los que los compuestos de PP y talco el valor de la Tg ocurrió a bajas temperaturas. Se realizaron algunos experimentos a otras velocidades de calentamiento para saber si este resultado podía ser consecuencia de un retraso térmico debido a la menor conductividad térmica de los compuestos. No obstante, se observó la misma tendencia. El efecto nucleante del talco condujo a una rápida cristalización del polímero, el cual resultó en una fase amorfa con una mayor movilidad obteniendo un valor bajo para la Tg.

El parámetro de amortiguación o factor de pérdida (tan δ) se mide mediante la relación entre el módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento. Las propiedades de amortiguación del material dan el equilibrio entre la fase elástica y la fase viscosa en una estructura polimérica. En los materiales compuestos, el valor de tan δ se ve influenciado por la incorporación de fibras o partículas.

Se observa que los valores de tan δ son bajos a temperaturas menores que la Tg porque, en esa región, los segmentos de cadena están en estado de congelación; un estado rígido de las cadenas

moleculares. Conforme aumenta la temperatura estos valores aumentan en la región de transición para después disminuir en la región elástica formando un máximo y después volver a aumentar (Hameed y col., 2007). Por lo tanto, cuanto mayor sean los valores del pico de $\tan \delta$, mayor será el grado de movilidad molecular. Con la incorporación de cáscaras de pistache con y sin tratamiento, el valor del pico de $\tan \delta$ se redujo. Se ha reportado en trabajos anteriores que el refuerzo en el polímero actúa como barrera y restringe la movilidad de la cadena del polímero, llevando a que se reduzca la flexibilidad y el grado de movimiento molecular y por tanto, las características de amortiguación (Jawaid y col., 2012, Jacob y col., 2006).

Los compuestos tienen un valor menor de $\tan \delta$ en la región de transición en comparación con la resina pura, esto ocurre porque las partículas soportan una mayor tensión y solo permiten que una pequeña parte de ella deforme la interfaz. En esta región, se produce el valor de $\tan \delta$ máximo debido a que es en donde la mayoría de los segmentos de las cadenas moleculares y su relajación de la tensión participan debido al movimiento micro Browniano. En la región de transición, cada vez que un segmento congelado se mueve libremente, su exceso de energía se disipa (Hameed y col., 2007). Esta disipación de energía ocurre en la matriz polimérica en la interfaz y una buena fuerte interfaz está caracterizada por una menor disipación de energía. Es por ello que podemos concluir en base a lo observado en las figuras que existe una buena adhesión interfacial entre las partículas y la matriz polimérica obteniendo valores relativamente pequeños con los compuestos sin tratamiento y valores más notorios con los compuestos que recibieron el tratamiento químico.

3.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Se realizaron las pruebas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) con el objetivo de estudiar el efecto de la adición de las partículas con y sin tratamiento a la matriz polimérica de PP en la temperatura de fusión (T_m), temperatura de cristalización (T_c) y % de cristalización. Para la estimación del % de cristalinidad se utilizó la ecuación 2:

$$\%X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^*} \times 100 \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde ΔH_m es la Entalpía de fusión del compuesto y ΔH_m^* es la Entalpía de fusión del PP 100% cristalizado. Se tomó como 207 J/g la ΔH_m^* del PP completamente cristalizado de acuerdo a cálculos realizados en otras investigaciones (Arroyo y col., 1997).

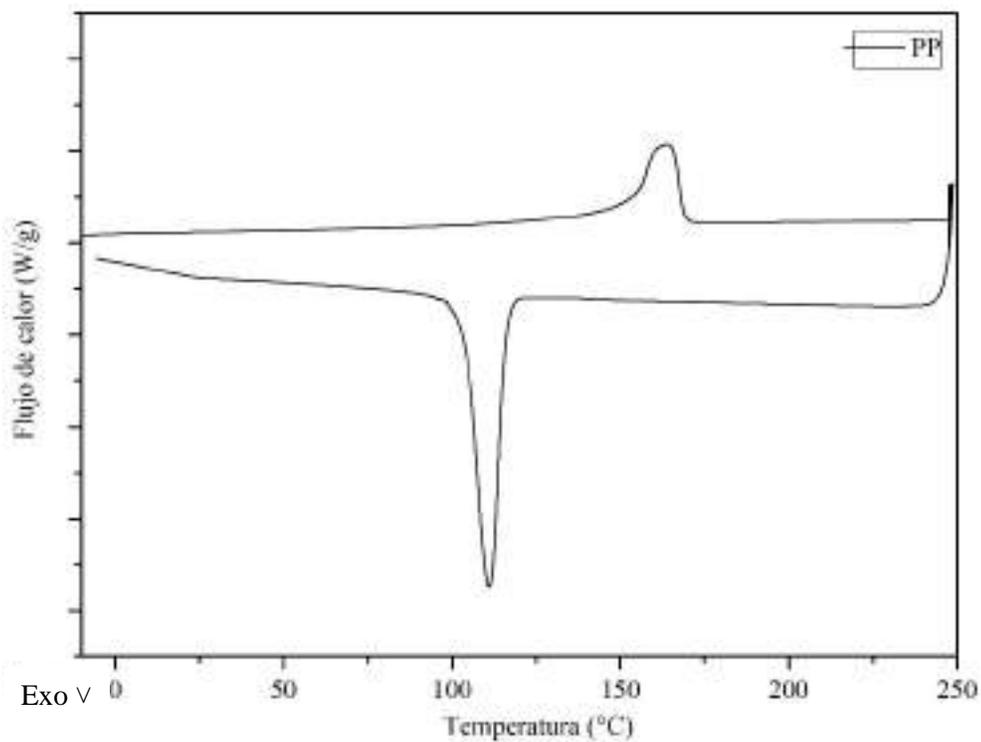


Figura 3.21 Termograma DSC del PP.

La figura 3.21 muestra el Termograma de DSC del PP, los resultados del efecto de la modificación con las partículas con y sin tratamiento se muestran en la tabla 3.5.

Tabla 3.5 Datos obtenidos de Temperatura de cristalización (T_c), Temperatura de Fusión (T_m), Entalpía de Cristalización ΔH_c , Entalpía de Fusión ΔH_m y Cristalinidad ($\%X_c$).

Muestra	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	$\%X_c$
PP	111	81.11	164	64.93	31.37
PT2	112	79.29	163	61.84	29.87
PT6	111	78.94	164	60.65	29.30
PT10	114	75.75	161	56.31	27.20
PTxA2	113	82.91	163	60.07	29.02
PTxA6	112	97.86	164	75.86	36.65
PTxA10	113	80.14	164	57.50	27.78
PTxB2	111	73.87	165	55.47	26.80
PTxB6	112	75.25	164	55.45	26.79
PTxB10	112	72.94	163	53.11	25.65

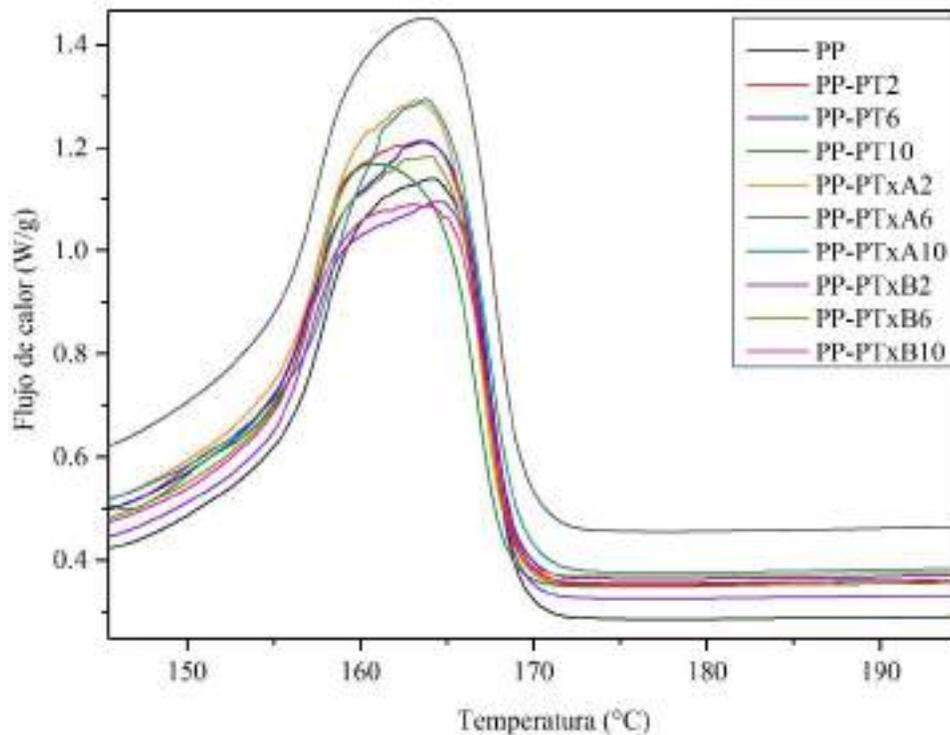


Figura 3.22 Termograma de DSC del PP y compuestos (2do. Calentamiento).

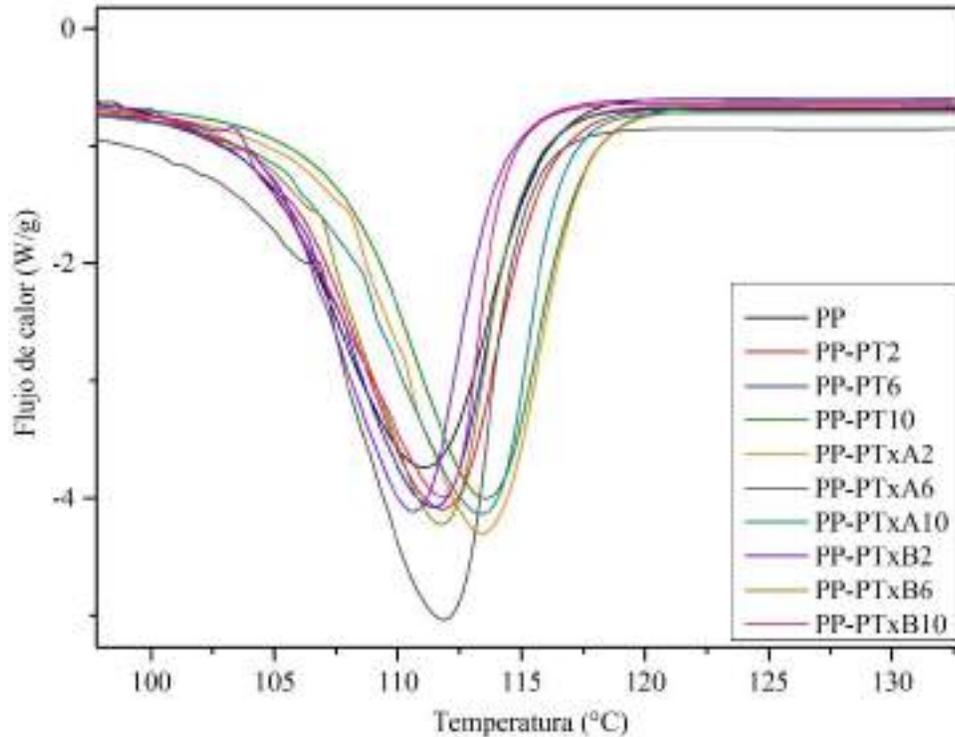


Figura 3.23 Termograma de DSC del PP y compuestos (Enfriamiento).

De acuerdo a bibliografía, se han tomado valores del PP puro para T_m y T_c siendo estos 166°C y 116°C , respectivamente (Núñez y col., 2002). En la figura 3.21 el Termograma del PP y en la tabla 3.4 se muestran los valores de T_m y T_c del mismo, siendo 164°C y 111°C respectivamente. Para ambas temperaturas se observa que tanto para los compuestos sin tratamiento y con tratamiento no hay cambios significativos. Se corrobora lo descrito anteriormente en las figuras 3.22 y 3.23, las cuales muestran los termogramas de DSC del PP y los compuestos y se observa que el comportamiento del pico de cada compuesto se encuentra en un rango de temperatura similar al de PP.

El porcentaje de cristalización se calculó mediante la ecuación mostrada; de acuerdo a los valores mostrados en la 3.4 se observa que la cristalinidad disminuyó muy poco para los compuestos a los que no se les aplicó un tratamiento. De igual manera, para los compuestos a los que se les aplicó un tratamiento químico, el valor de la cristalinidad fue bajo en comparación con el PP, excepto para el compuesto PTxA6.

Joseph y col. (2003) observaron que la Temperatura de cristalización (T_c) y la Entalpía de cristalización (ΔH_c) del PP aumentó con la adición de fibras de agave, indicando que las fibras aceleraron el proceso de cristalización. La T_c y la ΔH_c aumentó aún más con la adición de fibras tratadas químicamente, lo que favoreció aún más el proceso de cristalización. En el caso de nuestros resultados se observaron cambios en ambas entalpías (ΔH_c y ΔH_m); no fueron significativos pero en el compuesto PTxAa6 se vio un aumento notorio el cual nos podría indicar que el tratamiento con ácido y la carga utilizada causó el mayor efecto en las propiedades de cristalización.

3.5 Pruebas de impacto

En la resistencia al impacto de un material compuesto influyen muchos factores, como las propiedades de tenacidad del refuerzo, la naturaleza de la región interfacial y el trabajo de fricción que se produce al arrancar la fibra de una matriz. La naturaleza de la región interfacial es de extrema importancia y está directamente relacionada con la tenacidad del compuesto (Bledzki y col., 2010). En los materiales compuestos con mayor proporción de relleno, especialmente los de fibra natural con cáscara de pistache, se observan aglomerados individuales. La presencia de aglomerados en los compuestos de fibra natural afecta negativamente a las propiedades mecánicas de los materiales, es decir, la resistencia a la tracción y la resistencia al impacto (Salasinska y col., 2014).

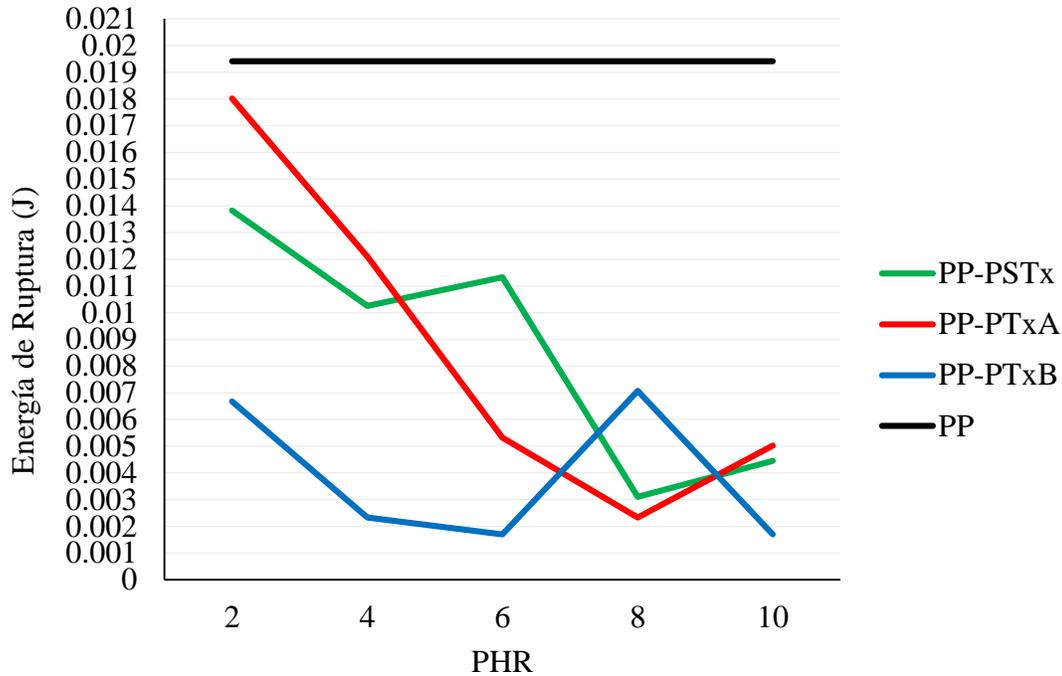


Figura 3.24 Resistencia al impacto para los composites a distintas concentraciones.

En la figura 3 se observa la energía de ruptura necesaria para que las probetas se quiebren. Se reportaron los resultados de los promedios de 4 mediciones para cada composite con su respectivo tratamiento y el PP solo. Para algunas de las muestras se volvió a realizar la prueba; utilizando 8 probetas para PP-PT2, PP-PTxA6, PP-PTxB2 y PP-PTxB10 ya que los resultados que mostraban fueron incongruentes con la tendencia que se obtuvo. De acuerdo a lo observado en la figura 3.24 la energía necesaria va disminuyendo conforme aumenta la concentración de las probetas hechas con las mezclas, esto quiere decir que son más frágiles y se requirió menos energía para que la probeta se quebrara.

Bledzki y col. (2010) estudiaron el potencial de subproductos de cereales como la cáscara de cebada, la cáscara de coco como refuerzos para termoplásticos como alternativa o junto con fibras de madera. Se observó que la resistencia al impacto Charpy de los materiales compuestos de cáscara de cebada y cáscara de coco resultaron ser 35% y 20% mejor que la de los compuestos de madera, respectivamente. El tamaño de las partículas, la forma y las propiedades de la superficie de las fibras influyeron en ello. La resistencia al impacto se mantuvo sin cambios o se redujo un poco debido a la adición de un agente de acoplamiento. Cuando los materiales

compuestos no tienen agente de acoplamiento, una parte de la energía de impacto se degrada en la interfaz fibra-matriz; el daño es menos pronunciado. Esto significa que una adhesión deficiente entre la matriz y las fibras conduciría a una mayor absorción de energía y una adhesión relativamente fuerte conduciría a una menor absorción de energía.

Salasinska y col. en su investigación para obtener compuestos de fibra naturales con Polietileno de alta densidad y utilizando cáscaras de semilla de girasol o cáscaras de pistache observaron mejores resultados con la cáscara de pistache; una disminución significativa en la resistencia al impacto junto con el aumento de la cantidad de relleno. Además de estos resultados y otras investigaciones por parte de Salasinska y Ryszkowska en los años 2012 y 2013 estudiando cáscara de avellana y cacahuete, afirmaron que los resultados obtenidos se atribuyen a la composición química del relleno. Esto sugiere que la resistencia al impacto disminuye con el aumento de contenido de lignina del relleno, lo cual está respaldado por observaciones biológicas. La lignina aumenta la rigidez de las paredes celulares, al tiempo que contribuye a la fragilidad de las plantas.

3.6 Difracción de Rayos X (DRX)

Se registraron los espectros de difracción de rayos X de los compuestos seleccionados. El PP puro es conocido por presentar varias formas cristalinas (α , β , γ). La estructura de la forma α es la estructura cristalina más ampliamente estudiada y se caracteriza por cinco picos cristalinos distintos en 14.1° , 16.9° , 18.5° , 21.3° y 21.8° . La estructura de la forma β se observa ocasionalmente durante la cristalización y aparece como un constituyente menor del PP. La formación de la forma β del PP depende de las condiciones de cristalización o de la adición de agentes nucleantes específicos; se caracteriza por un pico en 16° (Tjong et al., 2005).

En las figuras 3.25 a 3.27 se observa al ir aumentando la carga de partículas de los compuestos, la intensidad de los picos disminuye. Los compuestos PP-PTxA10 y PP-PTxB10, a los que se les realizó un tratamiento ácido y alcalino; respectivamente, fueron los que mostraron la menor intensidad en los picos de los difractogramas. Los resultados en DSC y DRX tuvieron valores similares de cristalinidad; las cargas menores tuvieron una cristalinidad más alta y cercana al valor del PP puro.

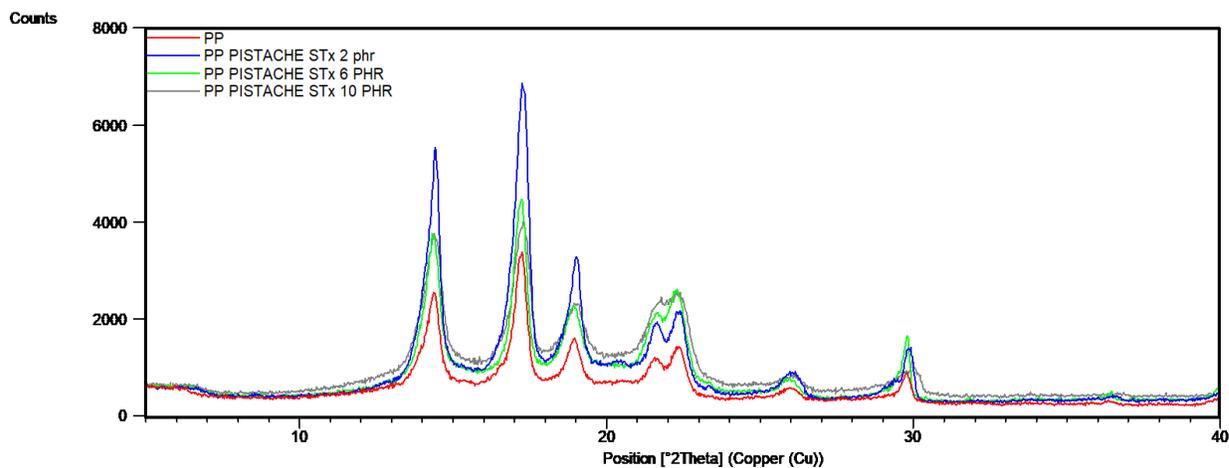


Figura 3.25 Difractograma de Rayos X del PP puro y los compuestos con partículas sin tratamiento.

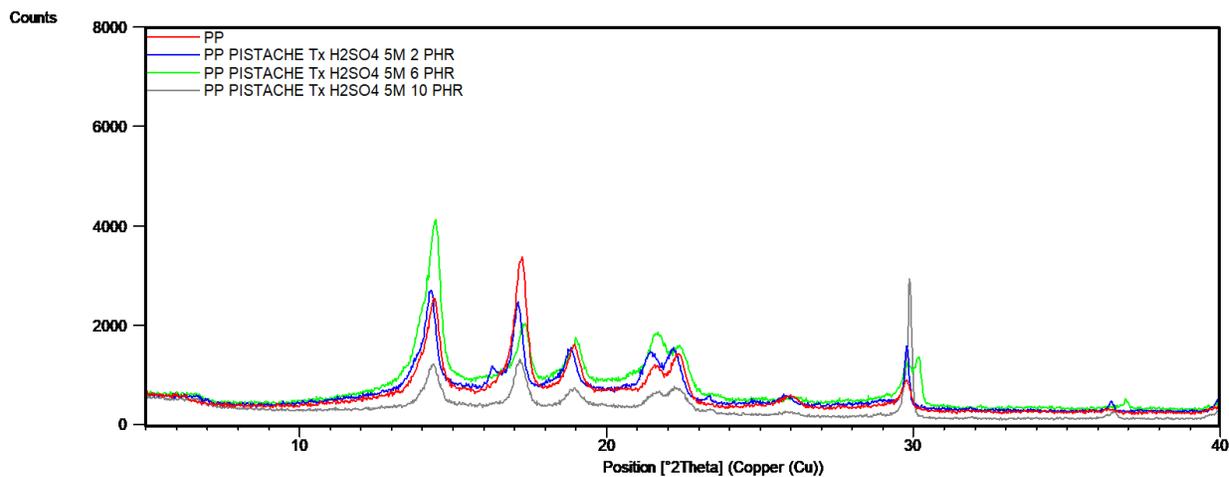


Figura 3.26 Difractograma de Rayos X del PP puro y los compuestos con partículas con tratamiento ácido (H₂SO₄).

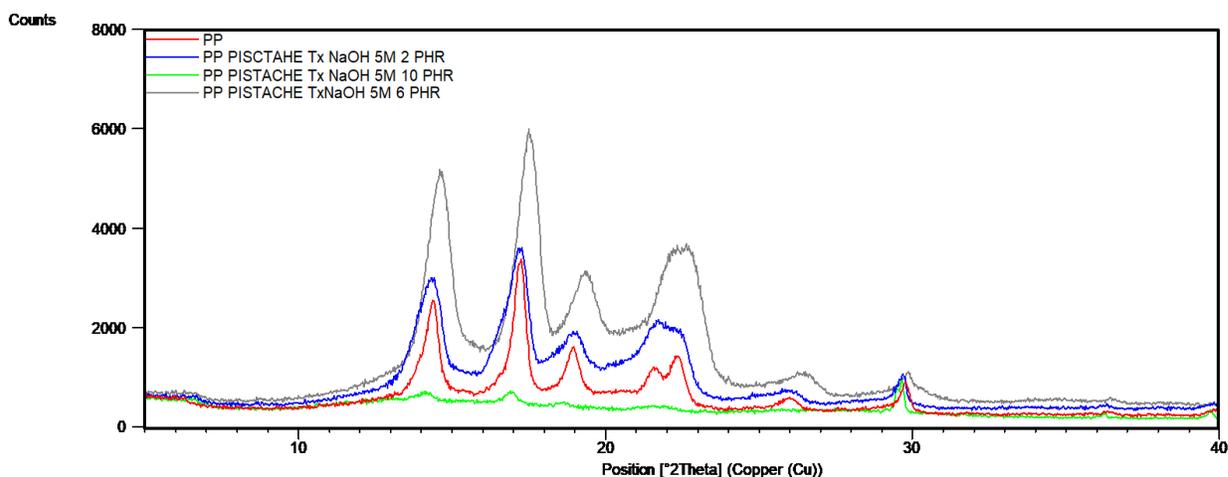


Figura 3.27 Difractograma de Rayos X del PP puro y los compuestos con partículas con tratamiento alcalino (NaOH).

Akinci y col. (2007) prepararon una serie de materiales compuestos de PP isotáctico (iPP) rellenos con una carga de barro rojo, para estudiar el efecto del contenido del relleno. El objetivo fue estudiar la influencia del cambio de los parámetros de cristalización del proceso de inyección. Los resultados obtenidos fueron el aumento del grado de cristalinidad del iPP, esto debido a la presencia de rellenos minerales.

Tabla 3.6 Cálculo del grado de cristalinidad del PP y los compuestos.

Compuesto	Ac	Ac+At	Xc
PP	4164.70	13247.57	31.44%
PP-PT2	8689.59	30307.83	28.67%
PP-PT6	6957.37	27406.49	25.39%
PP-PT10	6789.38	27406.49	25.39%
PP-PTxA2	3483.06	11681.26	29.82%
PP-PTxA6	6873.11	18242.66	37.68%
PP-PTxA10	317.42	7887.02	22.26%
PP-PTxB2	5998.24	29213.26	20.53%
PP-PTxB6	9430.49	48099.04	19.61%
PP-PTxB10	854.69	9761.61	8.76%

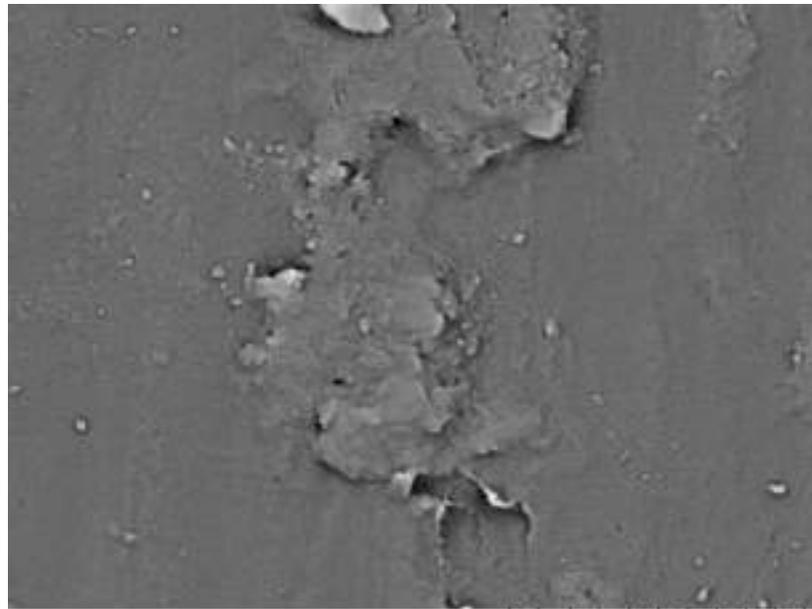
El grado de cristalinidad (X_c) es una relación entre el área de superficie relacionada con la difracción en superficies cristalinas y la suma de los campos, cristalino (A_c) y amorfo (A_t).

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_t} \quad (\text{Ec. 3})$$

De la tabla 3.6, se obtuvieron los valores del grado de cristalinidad de cada compuesto con la ecuación 3 mostrada, obteniendo resultados que nos indican que la cristalinidad disminuyó para la mayoría de los casos, excepto para el compuesto PP-PTxA6 que tuvo un valor más alto que el PP puro. Se observa que los compuestos con menor carga PP-PT2, PP-PTxA2 y PP-PTxB2 tuvieron los valores mayores dentro de su respectivo grupo; acercándose más al valor del PP puro los compuestos PP-PT2 y PP-PTxA2. Como anteriormente se mencionó, el uso de rellenos aumentó la cristalinidad pero en los resultados obtenidos los valores fueron más bajos; se podría indicar que la razón por la cual sucedió esto fue por los tratamientos químicos que se le realizaron o también, por el método de preparación. De acuerdo a otras bibliografías (Bledzki & Faruk, 2006), el método de inyección podría ser una mejor opción para obtener mejores propiedades mecánicas de los compuestos rellenos.

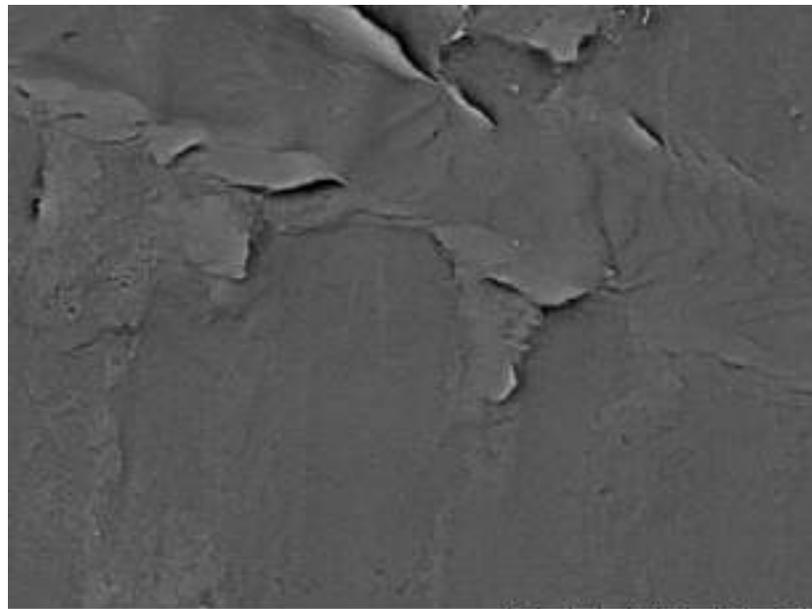
3.7 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La micrografía SEM proporciona las imágenes ampliadas del tamaño, la forma, la composición, la cristalinidad y otras propiedades físicas y químicas del PP puro y los compuestos. Se analiza la morfología del PP y el efecto de las partículas con tratamiento ácido y alcalino en los compuestos formados.



010099
CGEO, UNAM

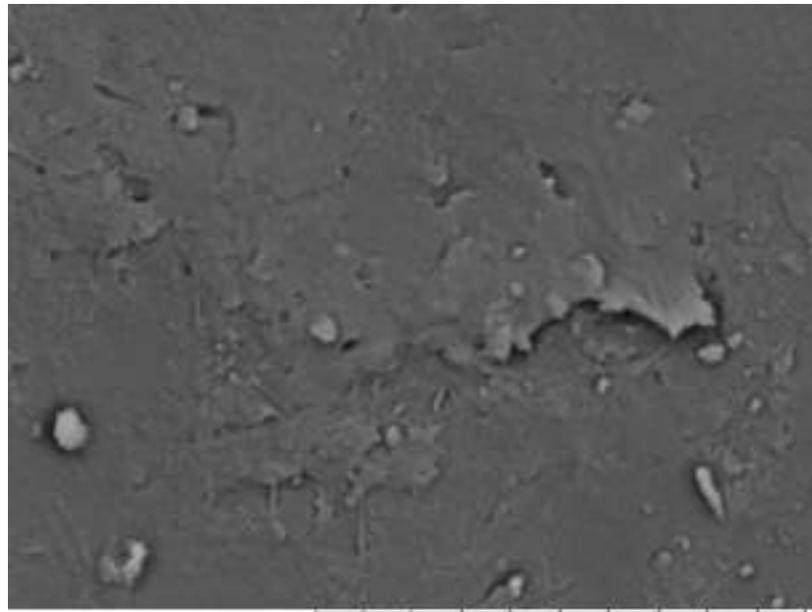
x6.0k 10 um



010101
CGEO, UNAM

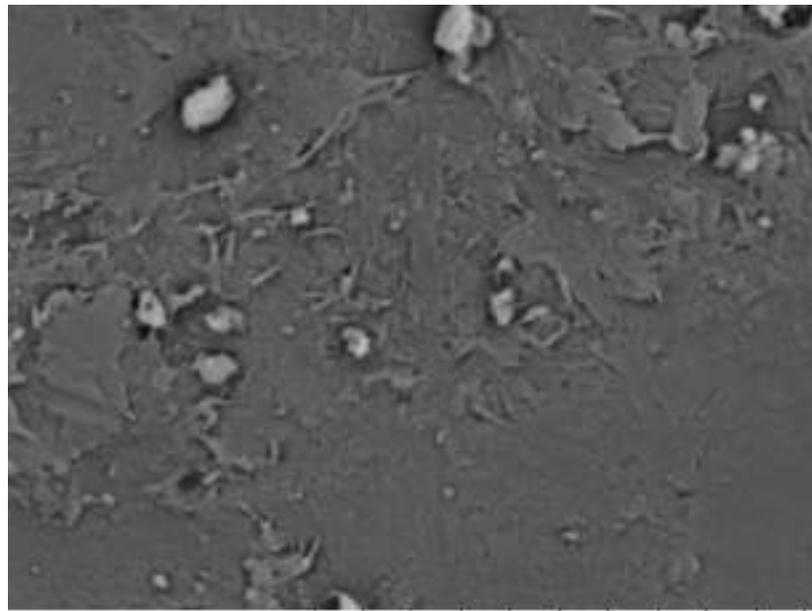
x6.0k 10 um

Figura 3.28 Imagen SEM del PP puro.



080054
CGEO, UNAM

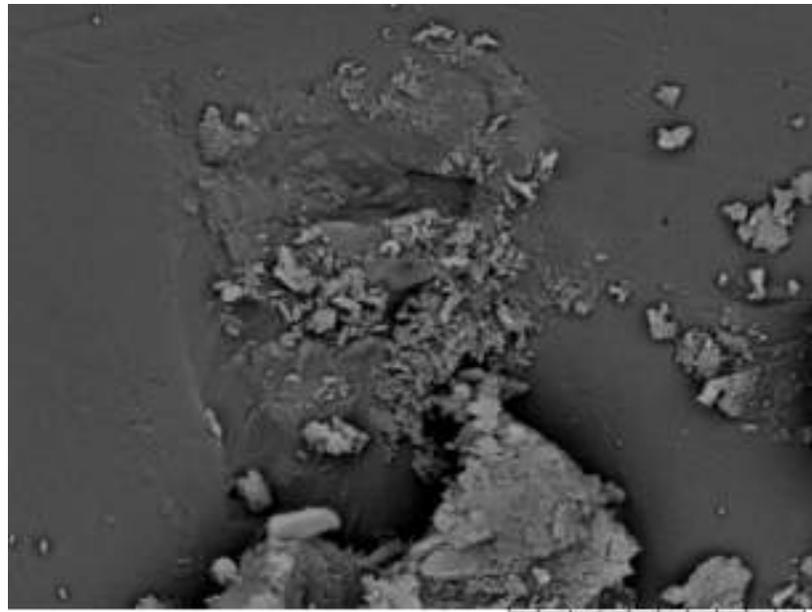
x10k 10 um



080052
CGEO, UNAM

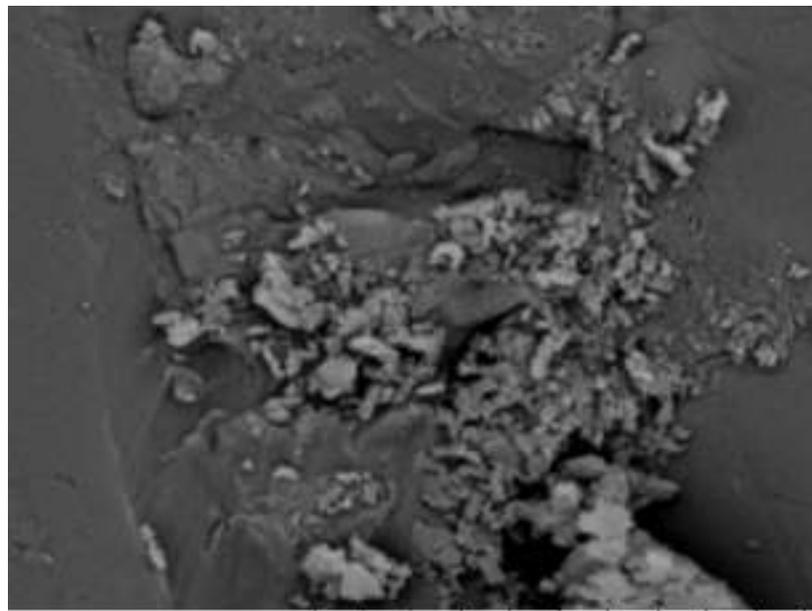
x10k 10 um

Figura 3.29 Imagen SEM del compuesto PP-PT2



090064
CGEO, UNAM

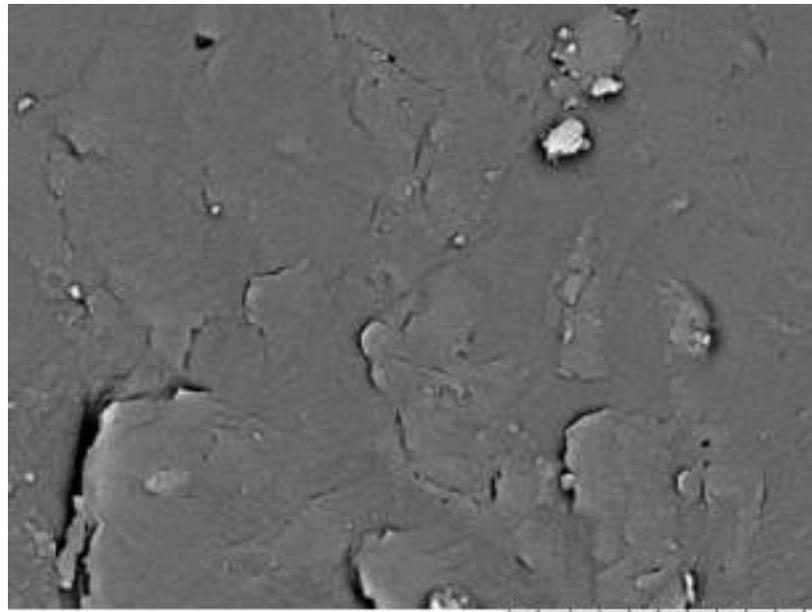
x6.0k 10 um



090063
CGEO, UNAM

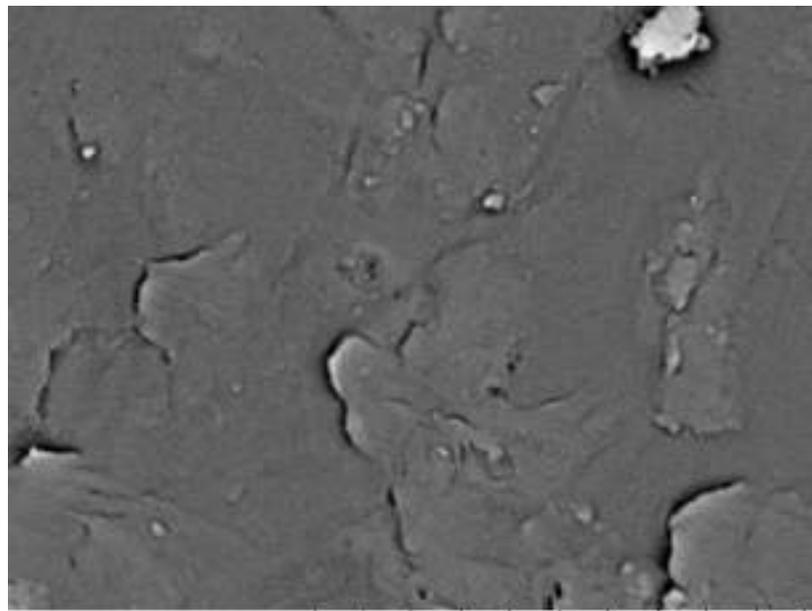
x10k 10 um

Figura 3.30 Imagen SEM del compuesto PP-PT10



100026
CGEO, UNAM

x6.0k 10 um



100027
CGEO, UNAM

x10k 10 um

Figura 3.31 Imagen SEM del compuesto PP-PTxA2

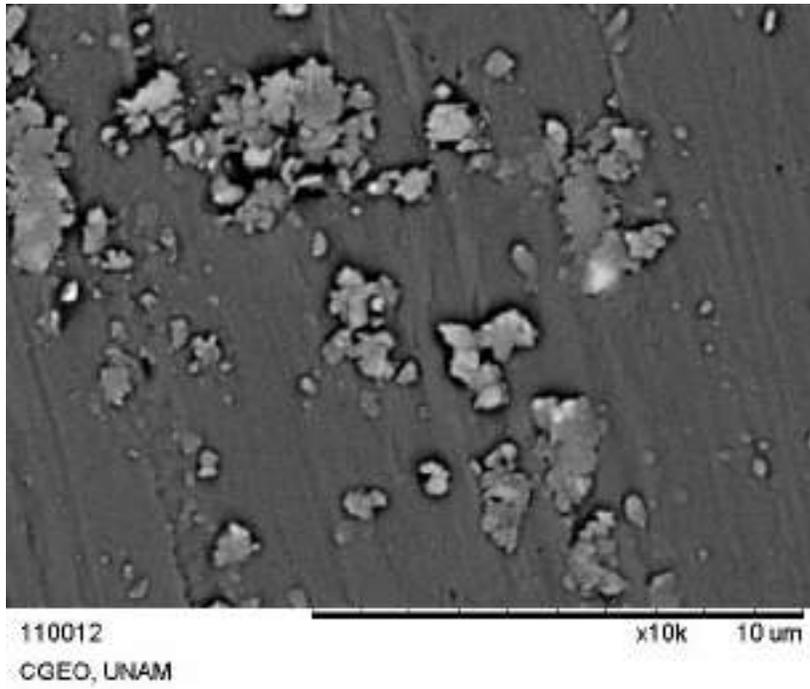
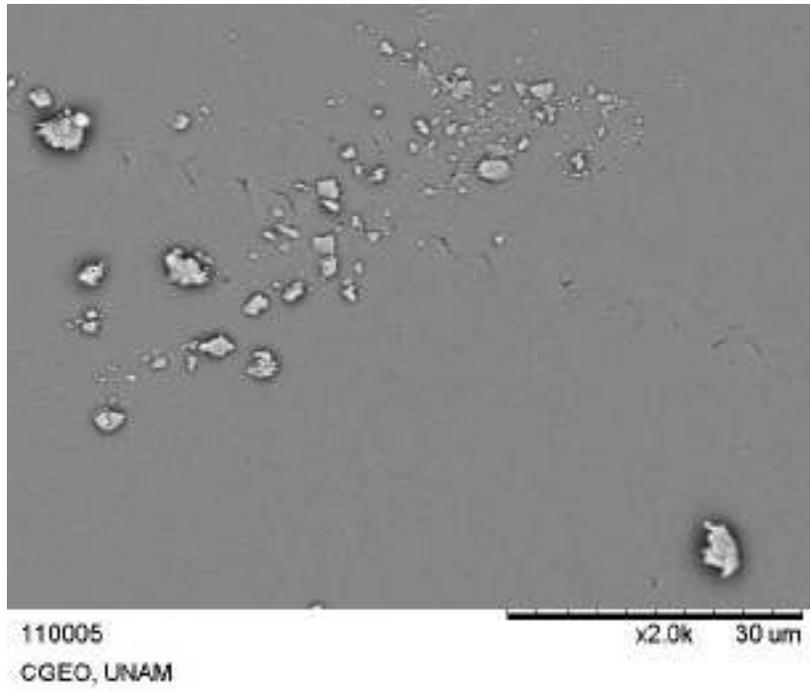
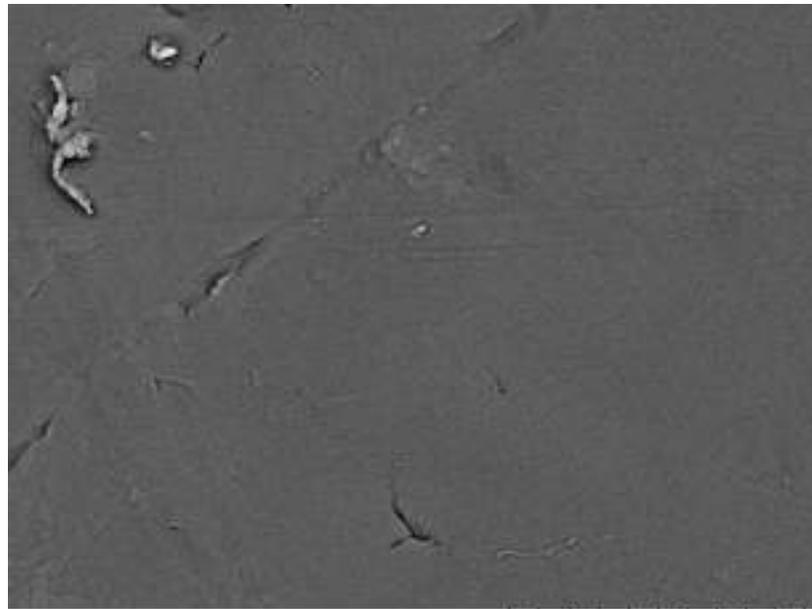
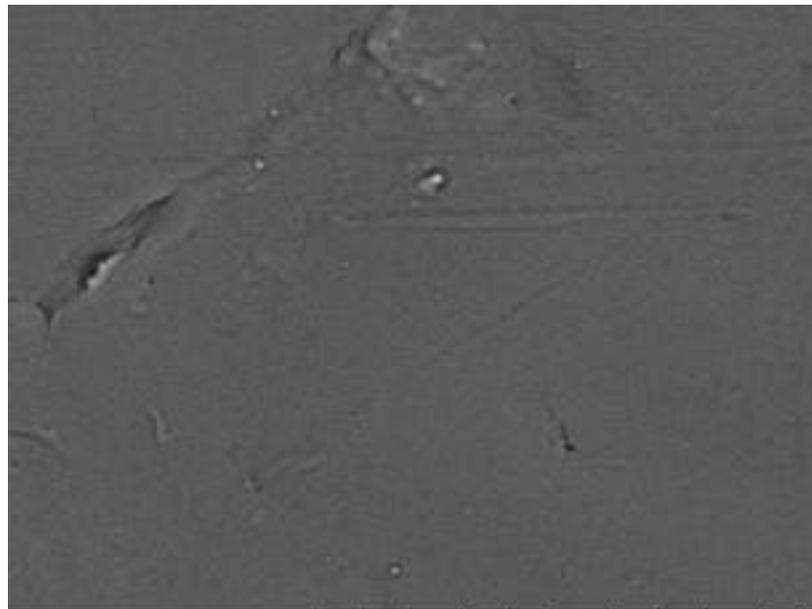


Figura 3.32 Imagen SEM del compuesto PP-PTxA10



120018
CGEO, UNAM

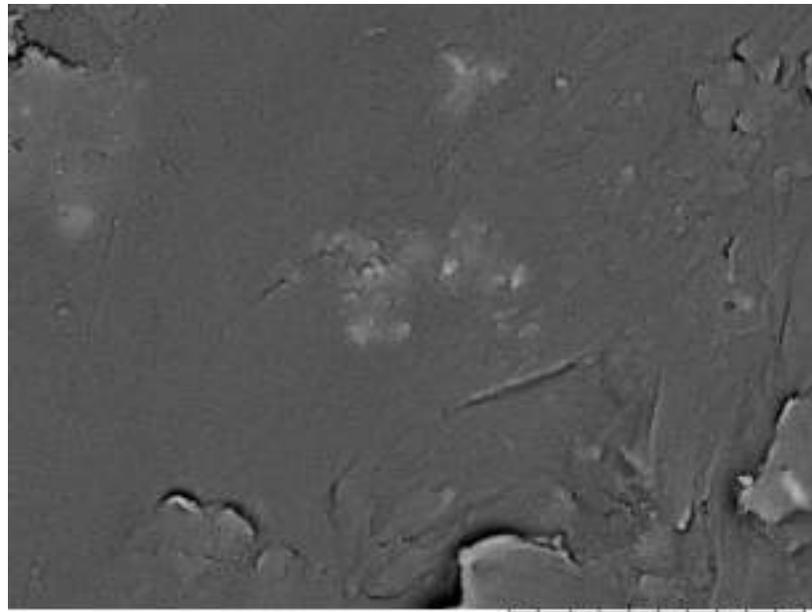
x6.0k 10 um



120017
CGEO, UNAM

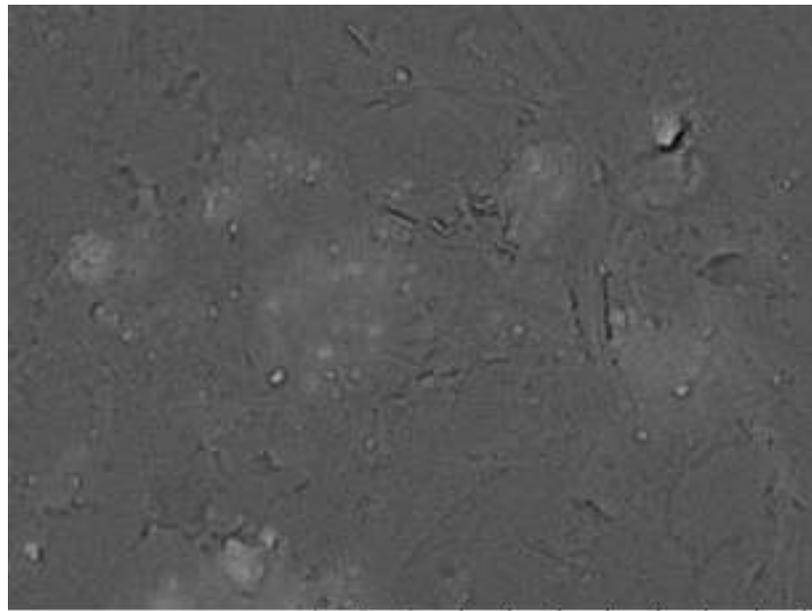
x10k 10 um

Figura 3.33 Imagen SEM del compuesto PP-PTxB2



130034
CGEO, UNAM

x6.0k 10 um



130036
CGEO, UNAM

x10k 10 um

Figura 3.34 Imagen SEM del compuesto PP-PTxB10

Se observa en la figura 3.28 el contenido del PP puro, el cual presenta aglomeraciones en su superficie. Las figuras 3.29 y 3.30 muestran el resultado de adicionar las partículas de cáscara de pistache sin tratamiento químico; se distingue más las aglomeraciones en la superficie de los compuestos siendo el de mayor concentración el más notorio. Alsaadi y col. (2017) fabricaron compuestos de cáscara de pistache con diferente % de carga en una matriz de poliéster; ellos observaron una buena distribución de las partículas al utilizar 5 y 10 %/peso de carga, adicionar más del 10 %/peso de partículas reduce la resistencia.

Con respecto a los tratamientos químicos que se les realizaron a las partículas y el análisis a esos compuestos, se observa en las imágenes que los compuestos con tratamiento ácido tuvieron superficies menos lisas en comparación con los compuestos con tratamiento alcalino los cuales mostraron superficies más lisas en comparación con las que no tuvieron tratamiento químico. En el caso de los compuestos PP-PTxA2 y PP-PTxA10 (Figura 3.31 y 3.32) se observan mayormente aglomeraciones con la carga de 2phr utilizada y con la carga de 10phr se observan más porosidades. Esto se relaciona probablemente a que no hubo una buena unión entre el PP y las cáscaras de pistache y es por ello que se tiene presencia granular, aunque, si se obtuvo una mejor adhesión de las partículas con este tratamiento en comparación con los compuestos sin tratamiento (PP-PT2 y PP-PT10).

Por otro lado, en el caso del tratamiento alcalino que se aplicó se obtuvieron superficies más lisas en comparación con los compuestos sin tratamiento y con tratamiento ácido (PP-PT2, PP-PT10, PP-PTxA2 y PP-PTxA10 respectivamente). En el compuesto PP-PTxB2 se aprecia que la superficie es más lisa que los compuestos PP-PT2 y PP-PTxA2 con la misma carga, por lo que se infiere que hay menor presencia granular. Al aumentar la carga de partículas (PP-PTxB10) se observa que también tiene una superficie con menos aglomeraciones que con los compuestos PP-PT10 y PP-PTxB10.

En otros estudios (Sampathkumar y col., 2017, Senthamaraiannan y col., 2020) hicieron uso de tratamientos químicos en fibras de agave las cuales mostraron una superficie limpia y libre de impurezas. Además, el tratamiento dañó la superficie de la fibra, lo que provoca cambios positivos para la manufactura de los materiales compuestos cuando son usadas como materiales de refuerzos. Hossen y col. (2015) estudiaron la unión interfacial entre la fibra de yute con y sin tratamiento químico, una matriz de Poliestireno (PE) y un nanorrelleno de MMT mediante SEM

obteniendo resultados en los cuales el compuesto de yute/PE mostraron una superficie rugosa y aglomeraciones, indicando una dispersión deficiente y una unión interfacial débil entre la matriz y la fibra, mientras que en el caso de los compuestos de yute/PE tratados se observa una mejor dispersión del relleno en toda la matriz. Por lo tanto, se dedujo que los tratamientos químicos mejoraron la morfología de los materiales compuestos, lo que también se reflejó en la mejora de propiedades mecánicas.

Las figuras claramente indican que hubo una diferencia considerable en la interacción interfacial con los distintos tratamientos químicos utilizados; para los compuestos con tratamiento alcalino, mostraron una superficie más lisa, mientras que los compuestos con tratamiento ácido tuvieron una superficie con mayores aglomeraciones. Estas observaciones sugieren que el tratamiento alcalino es más efectivo para mejorar la adhesión del contenido celulósico de las partículas de cáscara de pistache con la matriz polimérica de PP. Esto podría estar relacionado con la menor cristalinidad que obtuvieron los compuestos a los que se les aplicó un tratamiento alcalino en comparación con los compuestos con tratamiento ácido. Así también, en FTIR; con el tratamiento alcalino se obtuvo una mejor remoción de hemicelulosa y lignina, componentes que al eliminarse y disminuirse nos permitieron tener un mejor acceso a la celulosa, componente esencial para que existiera una mejor adhesión entre las partículas y la matriz

Capítulo 4. Conclusiones

A lo largo de esta investigación, se han analizado detalladamente la utilización de materiales lignocelulósicos con y sin modificación mediante un tratamiento químico para determinar si es viable la formación de un material compuesto utilizando una matriz polimérica de Polipropileno. Las cáscaras de pistache demostraron ser efectivas para lograr una mejor afinidad con la matriz de Polipropileno; mediante los tratamientos químicos propuestos (H_2SO_4 5M y NaOH 5M) que se realizaron facilitaron la interacción entre los componentes de celulosa, hemicelulosa y lignina logrando que no hubiera un cambio en la estructura del PP al haber integrado estas partículas modificadas y que condujera a una buena adhesión.

En las pruebas térmicas realizadas, los compuestos con los tratamientos químicos y mayor cantidad de partículas indicaron cambios más significativos con respecto a su temperatura de degradación en comparación con el PP puro. Por el contrario, en la mayoría de las pruebas mecánicas realizadas no se presentaron cambios significativos en comparación con el mismo. Se toma en cuenta la carga, el tamaño y los tratamientos de las partículas del material, así como también el índice alto de fluidez del PP. Se observa que las altas concentraciones provocan cambios en las propiedades térmicas y en las propiedades físico-mecánicas tuvieron efectos contraproducentes. A pesar de esto, los resultados nos indican que la utilización de estos compuestos no está afectando al polímero por lo que no habría algún inconveniente para ser utilizados.

A partir de los resultados obtenidos se muestran las siguientes conclusiones:

La prueba de FTIR muestra el efecto de los tratamientos químicos (H_2SO_4 5M y NaOH 5M) en las partículas de cáscara de pistache, siendo el tratamiento alcalino el que dio más cambios al eliminar la hemicelulosa y con el tratamiento ácido resultó en la disminución de la lignina. Ambos tratamientos no afectaron totalmente al componente de celulosa y en los espectros se observó que la adición de las cáscaras de pistache al PP no ocasionó un cambio en la estructura química del PP.

Con la técnica de TGA, la temperatura a la cual empezaron a descomponerse los compuestos no sufrió cambios significativos al agregar las partículas con y sin tratamiento químico. Además, de acuerdo a la DTGA, muestra como no hubo cambios significativos en los picos de

las curvas de los compuestos o en el caso de los compuestos con los tratamientos químicos, los de mayor contenido de carga mostraron una altura ligeramente menor a la del PP, lo que indicaría que los compuestos serían menos susceptibles a la descomposición. Por otro lado, se observa que la velocidad de degradación se logra reducir con los compuestos con tratamientos químicos en comparación con el PP puro, lo que estará indicando una mejora en la estabilidad térmica para los materiales compuestos reforzados con las partículas tratadas.

La prueba de DMA mostró que la incorporación de las partículas de cáscara de pistache a diferentes cargas desplazaron el módulo de almacenamiento de los compuestos, además, no se afectó la temperatura de transición vítrea (T_g) de los mismos. También se confirma un aumento en la rigidez de los compuestos mediante los coeficientes de efectividad del relleno indicando que hubo una buena adhesión entre la matriz y las partículas, también observado en FTIR y SEM.

En las pruebas de impacto se mostró una tendencia en la que al aumentar la concentración de partículas de los compuestos, estos mostraron una disminución a la resistencia del impacto indicando que fueron más frágiles y no se necesitó de mucha energía para que las probetas fabricadas se quebraran.

Mediante el análisis de DSC, el % de cristalización fue menor para los compuestos con y sin tratamiento excepto el PP-PTxA6 en comparación con el PP puro. Se tuvieron valores altos en la ΔH_C de los compuestos con tratamiento ácido lo que indicaría que este tratamiento causó mayor cristalización. El tratamiento alcalino tuvo menos % de cristalización a diferencia de los otros compuestos; también observado en SEM al ser los compuestos con tratamiento alcalino los que tuvieron superficies más lisas. Además, en la prueba de DRX se observó que el grado de cristalinidad de los compuestos presentó una tendencia parecida a los resultados obtenidos en DSC, en la que fueron menores los resultados en comparación con el PP puro; los compuestos de mayor concentración fueron los valores más bajos lo que confirma el resultado de las pruebas de impacto al disminuir la resistencia al impacto.

Se concluye de manera general que el material para preparar las mezclas poliméricas modificadas obtuvo una buena adhesión con la resina, las propiedades térmicas dieron un resultado positivo a la estabilidad térmica del material; siendo las mezclas con menores cargas

(2phr) las que dieron mejores resultados. No hubo una mejoría en las propiedades mecánicas debido a la disminución de la resistencia al impacto y la reducción de la cristalinidad obtenidos pero se pudo observar en esas técnicas la efectividad de los tratamientos químicos al confirmar una buena interacción de las partículas al no presentarse tantas aglomeraciones en comparación con las partículas no tratadas. Se pudiera buscar en más bibliografía otros métodos para fabricar los compuestos y obtener resultados positivos.

Los resultados obtenidos a través de la modificación de las cáscaras abren la oportunidad de seguir haciendo investigación a futuro, como hacer uso de otras resinas, otros tratamientos químicos o explorar otros métodos de moldeo para mejorar sus propiedades. Es importante recalcar que estos materiales compuestos es posible utilizarlos en las mismas funciones que tiene la resina pura con las ventajas de, ahorro en costos de producción, su amabilidad con el medio ambiente al darle otros usos a desechos agroindustriales, entre otros.

Referencias Bibliográficas

- Ahmad, M. B., Gharayebi, Y., Salit, M. S., Hussein, M. Z., Ebrahimiasl, S., & Dehzangi, A. (2012). Preparation, Characterization and Thermal Degradation of Polyimide (4-APS/BTDA)/SiO₂ Composite Films. *International Journal of Molecular Sciences*, 13(4), 4860-4872. <https://doi.org/10.3390/ijms13044860>
- Akıncı, A., Akbulut, H., & Yılmaz, F. T. (2007). The effect of the red mud on polymer crystallization and the interaction between the Polymer-Filler. *Polymer-plastics Technology and Engineering*, 46(1), 31-36. <https://doi.org/10.1080/03602550600916258>
- Alsaadi, M., Erkliğ, A., & Albu-khaleefah, K. (2018). Effect of Pistachio Shell Particle Content on the Mechanical Properties of Polymer Composite. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 43(9), 4689–4696. <https://doi.org/10.1007/s13369-018-3073-x>
- Aprilia, N. A. S., Khalil, H. P. S. A., Bhat, A. H., Dungani, R., & Hossain, M. S. (2014). Exploring Material Properties of Vinyl Ester Biocomposites Filled Carbonized Jatropha Seed Shell. *Bioresources*, 9(3). <https://doi.org/10.15376/biores.9.3.4888-4898>
- Arroyo, M., López-Manchado, M. A., & Avalos, F. (1997). Crystallization kinetics of polypropylene: II. Effect of the addition of short glass fibers. *Polymer*, 38(22), 5587-5593. [https://doi.org/10.1016/s0032-3861\(97\)00102-x](https://doi.org/10.1016/s0032-3861(97)00102-x)
- Askeland, D. R., & García, G. S. (1998). *Ciencia e ingeniería de los materiales [Libro electrónico]*. Grupo Editorial Patria ISBN 968-7529-36-9
- Bashir, M. A. (2021). Use of Dynamic Mechanical Analysis (DMA) for Characterizing Interfacial Interactions in Filled Polymers. *Solids*, 2(1), 108-120. <https://doi.org/10.3390/solids2010006>
- Begum, K., & Islam, M. A. (2013b). Natural fiber as substitute to synthetic fiber in polymer composites. <https://www.researchgate.net/publication/284223539>
- Belgacem, M. N., & Gandini, A. (2005). The surface modification of cellulose fibres for use as reinforcing elements in composite materials. *Composite Interfaces*, 12(1-2), 41-75. <https://doi.org/10.1163/1568554053542188>
- Bledzki, A. K., Mamun, A. A., & Volk, J. (2010). Barley husk and Coconut shell reinforced Polypropylene composites: The effect of fiber physical, chemical and surface properties.

Composites Science and Technology, 70(5), 840-846.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.01.022>

- Bledzki, A. K., & Faruk, O. (2006). Microcellular Wood Fibre reinforced PP composites. *International Polymer Processing*, 21(3), 256-262. <https://doi.org/10.3139/217.0085>
- Cortes Ortiz, W. G. (2011). Materiales lignocelulósicos como fuente de biocombustibles y productos químicos. *TecnoESUFA: Revista De tecnología aeronáutica*, 16. Recuperado a partir de <https://publicacionesfac.com/index.php/TecnoESUFA/article/view/366>
- Da Silva, J. C. G., Alves, J. L. F., De Araújo Galdino, W. V., De Fátima Peralta Muniz Moreira, R., José, H. J., De Sena, R. F., & Andersen, S. L. F. (2017). Combustion of pistachio shell: physicochemical characterization and evaluation of kinetic parameters. *Environmental Science And Pollution Research International*, 25(22), 21420-21429. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8945-1>
- De León Delgado, M. M., Legarreta González, M. A., Olivas García, J. M., Guerrero Morales, S., & Baray Guerrero, M. R. (2020). Análisis financiero y económico del cultivo del pistache en el Municipio de López, Chihuahua. *Revista Biológico Agropecuaria Tuxpan*, 8(2), 14–22. <https://doi.org/10.47808/revistabioagro.v8i2.175>
- Díez-Gutiérrez, S., Rodríguez-Pérez, M. A., De Saja, J., & Velasco, J. I. (1999). Dynamic mechanical analysis of injection-moulded discs of polypropylene and untreated and silane-treated talc-filled polypropylene composites. *Polymer*, 40(19), 5345-5353. [https://doi.org/10.1016/s0032-3861\(98\)00754-x](https://doi.org/10.1016/s0032-3861(98)00754-x)
- Fang, J., Zhang, L., Sutton, D., Wang, X., & Lin, T. (2012). Needleless Melt-Electrospinning of Polypropylene Nanofibers. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 1-9. <https://doi.org/10.1155/2012/382639>
- Fengel, D., & Wegener, G. (1989). *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*.
- Fu, S. Y., Feng, X. Q., Lauke, B., & Mai, Y. W. (2008). Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites. *Composites Part B: Engineering*, 39(6), 933–961. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2008.01.002>

- Galli, P., Danesi, S., & Simonazzi, T. (1984). Polypropylene based polymer blends: Fields of application and new trends. *Polymer Engineering and Science*, 24(8), 544-554. <https://doi.org/10.1002/pen.760240807>
- Gairola, S., Gairola, S., Sharma, H., & Rakesh, P. K. (2019). Impact behavior of Pine needle Fiber/Pistachio shell Filler based Epoxy Composite. *Journal of physics*, 1240(1), 012096. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1240/1/012096>
- Garkhail, S.K., Heijenrath, R.W.H. & Peijs, T. Mechanical Properties of Natural-Fiber-Mat-Reinforced Thermoplastics based on Flax Fibers and Polypropylene. *Applied Composite Materials* 7, 351–372 (2000). <https://doi.org/10.1023/A:1026590124038>
- Gill, P., Moghadam, T. T., & Ranjbar, B. (2010). Differential Scanning Calorimetry Techniques: Applications in Biology and Nanoscience. *Journal of Biomolecular Techniques*, 21(4), 167–193.
- Gray, J. (2013). Nuts and seeds. En Elsevier eBooks (pp. 329-335). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-375083-9.00208-7>
- Growing Pistachios in New Mexico | New Mexico State University - BE BOLD. Shape the Future. (s. f.). <https://pubs.nmsu.edu/circulars/CR532/index.html>
- Hameed, N., Sreekumar, P., Francis, B., Yang, W., & Thomas, S. (2007). Morphology, dynamic mechanical and thermal studies on poly (styrene-co-acrylonitrile) modified epoxy resin/glass fiber composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(12), 2422-2432. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.08.009>
- Haque, M. M., Hasan, M., Islam, M. S., & Ali, M. E. (2009). Physico-mechanical properties of chemically treated palm and coir fiber reinforced polypropylene composites. *Bio resource Technology*, 100(20), 4903–4906. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.04.072>
- Hisham A. Maddah, Polypropylene as a Promising Plastic: A Review, *American Journal of Polymer Science*, Vol. 6 No. 1, 2016, pp. 1-11. <https://doi.org/10.5923/j.ajps.20160601.01>
- Hossen, M. F., Hamdan, S., Rahman, M. R., Rahman, M. M., Liew, F. K., & Lai, J. C. H. (2015). Effect of fiber treatment and nanoclay on the tensile properties of jute fiber reinforced polyethylene/clay nanocomposites. *Fibers and Polymers*, 16(2), 479-485. <https://doi.org/10.1007/s12221-015-0479-x>

- Jacob, M., Francis, B., Thomas, S., & Varughese, K. T. (2006). Dynamical mechanical analysis of SISAL/oil palm hybrid fiber-reinforced natural rubber composites. *Polymer Composites*, 27(6), 671-680. <https://doi.org/10.1002/pc.20250>
- Jawaid, M., Khalil, H. P. S. A., & Al-Attas, O. S. (2012). Woven Hybrid Biocomposites: dynamic mechanical and thermal properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43(2), 288-293. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.11.001>
- Joseph, P. V., Joseph, K., Thomas, S., Pillai, C. K. S., Prasad, V., Groeninckx, G., & Sarkissova, M. (2003). The thermal and crystallization studies of short sisal fiber reinforced polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 34(3), 253-266. [https://doi.org/10.1016/s1359-835x\(02\)00185-9](https://doi.org/10.1016/s1359-835x(02)00185-9)
- Karaağaç, B. (2013). Use of ground pistachio shell as alternative filler in natural rubber/styrene-butadiene rubber-based rubber compounds. *Polymer Composites*, 35(2), 245– 252. <https://doi.org/10.1002/pc.22656>
- Karacan, E. & Ceylan, F. (2020). Factors affecting pistachio exports in Turkey, Iran and the USA. *International Journal of Agriculture Forestry and Life Sciences*, 4 (2), 255-262. Retrieved from <https://dergipark.org.tr/en/pub/ijafsls/issue/57325/826666>
- Kimoto, M. (1990). Flexural properties and dynamic mechanical properties of glass fiber-epoxy composites. *Journal of Materials Science*. <https://doi.org/10.1007/bf00587694>
- Koodalingam, B., Senthilkumar, P., & Rajesh Babu, S. (2020). Study of mechanical properties of the polymer matrix composite materials using pistachio shells. *Materials Today: Proceedings*, 33, 2912–2916. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.876>
- Lua, A. C., & Yang, T. (2005). Characteristics of activated carbon prepared from pistachio-nut shell by zinc chloride activation under nitrogen and vacuum conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 290(2), 505–513. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.04.063>
- Machado, G., Denardin, E. L. G., Kinast, E. J., Gonçalves, M. P., De Luca, M., Teixeira, S. R., & Samios, D. (2005). Crystalline properties and morphological changes in plastically deformed isotactic polypropylene evaluated by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. *European Polymer Journal*, 41(1), 129–138. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.08.011>

- Maddah, H. A. (2015). Polypropylene as a Promising Plastic: A review. American Journal of polymer science, 6(1), 1-11 <http://www.sapub.org/global/showpaperpdf.aspx?doi=10.5923/j.ajps.20160601.01>
- Maraveas, C. (2020). Production of Sustainable and Biodegradable Polymers from Agricultural Waste. Polymers, 12(5), 1127. <https://doi.org/10.3390/polym12051127>
- Mofokeng, J., Luyt, A. S., Tábi, T., & Kovács, J. (2011). Comparison of injection moulded, natural fibre-reinforced composites with PP and PLA as matrices. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 25(8), 927-948. <https://doi.org/10.1177/0892705711423291>
- Navas Echenique, Cintia Silvina; Reboredo, Maria Marta; Granados, Dolly Lucía; Compuestos poliméricos reforzados con desechos agroindustriales regionales; 20-3-2019. <http://hdl.handle.net/11336/84607>
- Nuñez, A. J., Kenny, J. M., Reboredo, M. M., Aranguren, M. I., & Marcovich, N. E. (2002). Thermal and dynamic mechanical characterization of polypropylene-wood flour composites. Polymer Engineering and Science, 42(4), 733-742. <https://doi.org/10.1002/pen.10985>
- Núñez-Decap, M., Wechsler-Pizarro, A., & Vidal-Vega, M. (2021). Mechanical, physical, thermal and morphological properties of polypropylene composite materials developed with particles of peach and cherry stones. Sustainable Materials and Technologies, 29, e00300. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00300>
- Ortega, F., Versino, F., López, O. V., & García, M. A. (2021). Bio based composites from agro-industrial wastes and by-products. Emergent Materials. <https://doi.org/10.1007/s42247-021-00319-x>
- Pantani, R., De Santis, F., & Speranza, V. (2019). Morphology Development and Control. En Springer eBooks (pp. 243-294). https://doi.org/10.1007/978-3-030-12903-3_5
- Pettersen, R. C. (1984). The Chemical Composition of Wood. En Advances in chemistry series (pp. 57-126). <https://doi.org/10.1021/ba-1984-0207.ch002>
- Pistachio production by country 2023. (s. f.). <https://worldpopulationreview.com/country-rankings/pistachio-production-by-country>
- Rajan, R., Rainosaló, E., Ramamoorthy, S. K., Thomas, S. P., Zavašnik, J., Vuorinen, J., & Skrifvars, M. (2018). Mechanical, thermal, and burning properties of viscose fabric

- composites: influence of epoxy resin modification. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(36). <https://doi.org/10.1002/app.46673>
- Ray, D., Sarkar, B. C., Basak, R. K., & Rana, A. K. (2004). Thermal behavior of vinyl ester resin matrix composites reinforced with alkali-treated jute fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 94(1), 123-129. <https://doi.org/10.1002/app.20754>
 - Rodríguez, G., Lama, A., Rodríguez, R., Jiménez, A., Guillén, R., & Fernández-Bolaños, J. (2008). Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds. *Bio resource Technology*, 99(13), 5261-5269. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.027>
 - Rojas-Lema, S., Arevalo, J., Gomez-Caturla, J., Garcia-Garcia, D., & Torres-Giner, S. (2021). Peroxide-Induced Synthesis of Maleic Anhydride-Grafted Poly (butylene succinate) and Its Compatibilizing Effect on Poly (butylene succinate)/Pistachio Shell Flour Composites. *Molecules*, 26(19). <https://doi.org/10.3390/molecules26195927>
 - Salasinska, K., & Ryszkowska, J. (2014). The effect of filler chemical constitution and morphological properties on the mechanical properties of natural fiber composites. *Composite Interfaces*, 22(1), 39–50. <https://doi.org/10.1080/15685543.2015.984521>
 - Salazar-Cruz, B.A.; Chávez-Cinco, M.Y.; Morales-Cepeda, A.B.; Ramos-Galván, C.E.; Rivera-Armenta, J.L. Evaluation of Thermal Properties of Composites Prepared from Pistachio Shell Particles Treated Chemically and Polypropylene. *Molecules* 2022, 27, 426. <https://doi.org/10.3390/molecules27020426>
 - Sampathkumar, D., Ramadevi, P., & Bennehalli, B. (2017). A study of the effect of chemical treatments on ARECA fiber reinforced Polypropylene Composite Properties. *Science and engineering of composite materials*, 24(4), 501-520. <https://doi.org/10.1515/secm-2015-0292>
 - Sareena, C., Ramesan, M. T., & Purushothaman, E. (2012). Utilization of peanut shell powder as a novel filler in natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(3), 2322-2334. <https://doi.org/10.1002/app.36468>
 - Senthamaraikannan, P., Sanjay, M. R., Jawaid, M., Siengchin, S., Khan, A., & Pruncu, C. I. (2020). A new study on effect of various chemical treatments on agave americana fiber for

composite reinforcement: physico-chemical, thermal, mechanical and morphological properties. *Polymer Testing*, 85, 106437.

<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106437>

- Shubhra, Q. T., Alam, A. H. M. Z., & Quaiyyum, M. A. (2013). Mechanical properties of polypropylene composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 26(3), 362-391. <https://doi.org/10.1177/0892705711428659>
- Smith, B. C. (2021). The Infrared Spectra of Polymers III: Hydrocarbon Polymers. *Spectroscopy*, 22-25. <https://doi.org/10.56530/spectroscopy.mh7872q7>
- Smith, W. F., & Hashemi, J. (2006). *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. McGraw-Hill Education.
- Soto, A. R., Sanabio-Alves-Borges, L., Valín-Rivera, J., & Batista, D. M. (2015). Fabrication of a composite with epoxy matrix and henequen fibers as reinforcement long and with random orientation. *Ingeniería Mecánica*, 18(2), 122-128. <http://scielo.sld.cu/pdf/im/v18n2/im07215.pdf>
- Stupenengo, S. T., & Kirschenbaum, K. J. M. (2011). *Materiales y materias primas* (1.a ed.) [Libro electrónico]. Buenos Aires: Ministerio de Educación: Canal Encuentro: Instituto Nacional de Educación Tecnológica, Recuperado 22 de abril de 2022, de <http://www.bnm.me.gov.ar/giga1/documentos/EL007287.pdf>
- Sutivisedsak, N., Cheng, H. N., Burks, C. S., Johnson, J. A., Siegel, J. P., Civerolo, E. L., & Biswas, A. (2012). Use of Nutshells as Fillers in Polymer Composites. *Journal of Polymers and the Environment*, 20(2), 305–314. <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0420-y>
- Su, W. F. (2013). *Principles of Polymer Design and Synthesis* [Libro electrónico]. Springer Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-38730-2>
- Theophrastus, & Hort, A. (1916). *Enquiry into plants and minor works on odors and weather signs, with an English translation by Sir Arthur Hort, Bart.* <https://doi.org/10.5962/bhl.title.27820>
- Tjong, S., Bao, S., & Liang, G. (2005). Polypropylene/montmorillonite nanocomposites toughened with SEBS-G-MA: Structure-property relationship. *Journal of Polymer Science Part B*, 43(21), 3112-3126. <https://doi.org/10.1002/polb.20596>

- Torres Jaramillo, D., Morales Vélez, S. P., & Quintero Díaz, J. C. (2017). Evaluación de pretratamientos químicos sobre materiales lignocelulósicos. *Ingeniare. Revista chilena de ingeniería*, 25(4), 733–743. <https://doi.org/10.4067/s0718-33052017000400733>