

# **INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO**

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

TESIS

PRODUCCIÓN DE NUEVAS REDES INTERPENETRADAS DE PMMA-CELULOSA/PU  
BASE BIOLÓGICA.

Que para obtener el grado de:

Doctora en ciencias de la ingeniería

Presenta:

M.C.I.Q. Mayra Elizabeth Juárez Méndez

D97070689

No. CVU CONAHCyT 782629

Directora de Tesis:

Dra. Silvia Beatriz Brachetti Sibaja

No. CVU CONAHCyT 230059

Co-directora de Tesis:

Dra. Diana Palma Ramírez

Ciudad Madero, Tamaulipas, **09/junio/2023**

OFICIO No. : U.088Bis/2023  
ASUNTO: Autorización de  
impresión de tesis

**C. MAYRA ELIZABETH JUÁREZ MÉNDEZ**  
No. DE CONTROL D97070689  
**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 Doctorado en Ciencias de la Ingeniería, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"PRODUCCIÓN DE NUEVAS REDES INTERPENETRADAS DE PMMA-CELULOSA/PU BASE BIOLÓGICA"**

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTA:	DRA.	SILVIA BEATRIZ BRACHETTI SIBAJA
SECRETARIA:	DRA.	DIANA PALMA RAMÍREZ
PRIMER VOCAL:	DR.	PEDRO MARTÍN GARCÍA VITE
SEGUNDO VOCAL:	DR.	JUAN JAVIER GONZÁLEZ BARBOSA
TERCER VOCAL:	DRA.	AIDÉ MINERVA TORRES HUERTA
DIRECTORA DE TESIS:	DRA.	SILVIA BEATRIZ BRACHETTI SIBAJA
CO-DIRECTORA:	DRA.	DIANA PALMA RAMÍREZ

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 el bien"*



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



cc.p.- Archivo  
MACG:NRV



Av. 1° 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\_cdmdero@tecnm.mx  
tecnm.mx | cdmdero.tecnm.mx



## DEDICATORIA

Primeramente, le agradezco infinitamente a Dios, por cada día, por permitirme concluir el doctorado y por no soltarme de su mano, por mostrarme a través de los demás ese amor infinito.

*A mi mamá:*

Que siempre me apoyo en todos y cada uno de mis proyectos, porque siempre ha confiado en mí, porque me ha enseñado que siempre se puede ir más allá.

*A mi esposo:*

Por todo su apoyo, todo su amor, toda esa paciencia que ha tenido en estos años juntos, por estar ahí siempre, por respetar y respaldar todas mis decisiones.

*A mi hijo:*

Por todo ese amor, porque sigue mostrándome que se puede seguir luchando y agradeciendo por la vida.

*A mis maestros:*

Porque nunca es tarde para agradecer que siempre han creído en mí, por todo ese apoyo en algún momento de mi vida.

*A mis amigos:*

Porque al pasar y a pesar de los años, me doy cuenta de que los verdaderos continúan conmigo y puedo contar con ellos en cualquier momento.

## **AGRADECIMIENTOS**

Este proyecto fue realizado gracias al Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnologías, CONAHCyT, a través del programa de becas nacionales, que apoyó económicamente durante el transcurso de mi doctorado.

Al Tecnológico Nacional de México - Instituto Tecnológico de Ciudad Madero (TecNM-ITCM), por permitirme formar mis estudios de posgrado y utilizar los equipos.

En agradecimiento por el uso de los equipos y análisis al Instituto Politécnico Nacional (IPN), a la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería (UPIIH), la Escuela Superior de Ingeniería Química (ESIQIE), al Centro Mexicano para la Producción más Limpia (CMP+L), a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (UJAT) por el apoyo en las caracterizaciones realizadas. De igual manera a la Universidad Politécnica de Altamira (UPALT).

A mi Directora y Codirectora de tesis, Dra. Silvia Beatriz Brachetti Sibaja y Dra. Diana Palma Ramírez por brindarme su confianza, conocimiento y tiempo, principalmente por toda su paciencia para guiarme durante el transcurso de mi doctorado.

Al Comité Tutorial, por sus revisiones y comentarios durante el transcurso de mi investigación a la Dra. Aidé Minerva Torres Huerta, el Dr. Pedro Martín García Vite y al Dr. Juan Javier González Barbosa.

A la Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala, al Dr. Ricardo García Alamilla, al Dr. José Luis Rivera Armenta, a la Dra. Ana Lidia Martínez Salazar, al Dr. Marco Antonio Coronel García, al Dr. Nelson Rangel Valdez, Dra. Rocío Zumaya Quiñones, Dra. Jessica Arévalo, por su gran apoyo, atenciones, por las facilidades, atenciones y por compartir su conocimiento en las técnicas aplicadas en este proyecto.

A mis compañeros por su valioso apoyo, por escucharme y acompañarme, M.C. Mónica Fabiola Briones Báez, M.C. Robert Josep Villanueva Silva, M. C. Elizabeth Hernández Mendoza, M.I.A. Sheila Genoveva Pérez Bravo.

# **PRODUCCIÓN DE NUEVAS REDES INTERPENETRADAS DE PMMA-CELULOSA/PU BASE BIOLÓGICA.**

M.C.I.Q Mayra Elizabeth Juárez Méndez

## **Resumen**

La utilización de los plásticos de un sólo uso se ha incrementado principalmente porque se han vuelto necesarios en nuestra vida diaria, debido al bajo costo de procesamiento y funcionalidad. Un ejemplo del uso de estos materiales es en la fabricación de vasos para contener bebidas calientes o frías, que son fabricados justamente para prevenir el contagio de enfermedades infecciosas, estos plásticos de un sólo uso son elaborados principalmente de celulosa y termoformados con poliolefinas como el polietileno, dependiendo de la aplicación, para bebidas frías son recubiertos por ambos lados, para bebidas calientes son recubiertos únicamente por una cara; el reciclaje de estos vasos de un sólo uso, únicamente del 13.7%, debido a la dificultad y el costo de la separación de sus componentes. En consecuencia, la incorrecta disposición de sus desechos ha provocado problemas ambientales, daño a la biodiversidad y amenaza a la salud pública, ya que permanecen en vertederos, esparcidos en el suelo o son quemados, generando gases de efecto invernadero. Debido a esto, es necesaria la valorización de los componentes de los vasos de un sólo uso para la elaboración de nuevos materiales, tomando como ventaja el valor agregado que se le puede dar a la celulosa y hace posible su aplicación como reforzamiento para incrementar las propiedades mecánicas al agregarlas a redes interpenetradas.

# **PRODUCTION OF NEW INTERPENETRATED PMMA-CELLULOSE/PU BIOLOGICALLY BASED NETWORKS.**

M.C.I.Q Mayra Elizabeth Juárez Méndez

## *Abstract*

The use of single-use plastics has increased mainly because they have become necessary in our daily lives, due to the low cost of processing and functionality. An example of the use of these materials is in the manufacture of glasses to contain hot or cold drinks, which are manufactured precisely to prevent the spread of infectious diseases. These single-use plastics are made mainly of cellulose and thermoformed with polyolefins such as polyethylene. . Depending on the application, for cold drinks they are coated on both sides, for hot drinks they are coated on one side only; recycling of these single-use cups is only 13.7%, due to the difficulty and cost of separating their components. Consequently, the incorrect disposal of its waste has caused environmental problems, damage to biodiversity and a threat to public health, since it remains in landfills, spread on the ground or is burned, generating greenhouse gases. Due to this, it is necessary to valorize the components of single-use cups for the production of new materials, taking advantage of the added value that can be given to cellulose and making it possible to apply it as reinforcement to increase the properties. . mechanical when added to interpenetrated networks.

# Índice general

Contenido	Pág.
Resumen .....	v
Abstract .....	Vi
Índice general .....	vii
Índice de Tablas .....	xi
Índice de Figuras .....	xiii
<b>Capítulo 1 Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 2 Estado del arte .....</b>	<b>4</b>
<b>Capítulo 3 Fundamento teórico .....</b>	<b>7</b>
3.1. Materiales .....	7
3.1.1. Metálicos .....	7
3.1.2. Cerámicos .....	8
3.1.3. Semiconductores .....	9
3.1.4. Materiales compuestos .....	9
3.1.5. Poliméricos .....	10
3.1.5.1. Clasificación de los materiales .....	10
3.1.5.1.1. Por sus atributos físicos .....	10
3.1.5.2. Según el tipo de monómero .....	11
3.1.5.2.1. Homopolímeros .....	11
3.1.5.2.2. Copolímeros .....	12
3.1.5.2.3. Según su origen .....	12
3.2. Síntesis .....	12
3.3. Características / propiedades de los polímeros de interes.....	12
3.3.1. Polimetacrilato (PMMA) .....	12
3.3.2. Poliuretano (PU) .....	13
3.3.3. Celulosa .....	14
3.3.4. Propiedades mecánicas .....	15
3.4. Caracterizaciones .....	15

3.4.1. Difracción de rayos X .....	16
3.4.2. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.....	16
3.4.3. Espectroscopia Raman .....	17
3.4.3. Microscopia electrónica de barrido (MEB) .....	17
3.4.4. Análisis termogravimétrico .....	19
3.4.5. Calorimetría diferencial de barrido .....	19
3.4.6. Análisis térmico diferencial.....	19
3.4.7. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN <sup>1</sup> H) .....	20
3.4.8. Dispersión dinámica de luz.....	20
3.4.9. Ensayo de tensión .....	20
3.5. Prueba de intemperismo acelerado .....	21
<b>Capítulo 4 Metodología .....</b>	<b>22</b>
4.1. Preparación de muestra .....	22
4.1.1. Pretratamiento de vasos .....	22
4.1.2. Separación y extracción de celulosa .....	23
4.1.2.1. Separación por agitación .....	24
4.1.2.2. Separación agitación/ultrasonido .....	25
4.1.2.3. Separación por molienda (molino Foss) .....	25
4.1.3. Selección del método de separación óptimo .....	25
4.1.4. Determinación de humedad por medio de la norma ASTM E871-82 .....	26
4.1.5. Extracción de ceras y pigmentos con etanol/tolueno por medio de la norma ASTM D1107 .....	26
4.1.6. Determinación de lignina por medio de la norma ASTM D1106 .....	27
4.1.7. Tratamiento de clorito de sodio .....	28
4.1.8. Tratamiento ácido .....	28
4.1.9. Diálisis .....	29
4.1.10. Determinación de holocelulosa por medio de la norma ASTM D1104 .....	29
4.1.11. Caracterización de la celulosa .....	30
4.2. Injerto y caracterización del monómero de metacrilato con el biopolímero de la celulosa .....	31
4.2.1. Polimerización de celulosa injertada en monómero de metacrilato .....	31



4.3. Síntesis y caracterización del poliuretano (PU) de base biológica (aceite de ricino).	32
4.3.1. Caracterizaciones del PU .....	32
4.4. Síntesis y caracterización de la red interpenetrada de NCC-g-PMMA/PU .....	33
4.4.1. Caracterizaciones de las IPNs .....	33
4.4.2. Corte de probetas por medio de la norma EN-ISO 527-1.....	34
4.5. Ensayos de tensión por medio de la norma EN-ISO 527-2 .....	34
4.6. Ensayos de intemperismo acelerado .....	35
<b>Capítulo 5. Análisis y resultados .....</b>	<b>37</b>
5.1. Evaluación de la materia prima .....	37
5.1.1. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier .....	37
5.1.2. Análisis termogravimétrico / calorimetría diferencial de barrido.....	39
5.1.3. Difracción de rayos X.....	40
5.1.4. Cálculo del tamaño de cristal y porcentaje de cristalinidad .....	42
5.2. Separación y caracterización de fibra/poliolefina.....	43
5.2.1. Caracterización de la fibra- poliolefina y parámetros fisicoquímicos .....	43
5.2.2. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.....	45
5.2.3. Análisis termogravimétrico / calorimetría diferencial de barrido .....	46
5.2.4. Análisis por dispersión dinámica de luz.....	49
5.3. Remoción y caracterización de ceras y pigmentos.....	50
5.3.1. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.....	51
5.3.2. Analisis termogravimétrico / calorimetría diferencial de barrido.....	52
5.4. Tratamiento de hidrólisis ácida y caracterización.....	53
5.5. Caracterización de celulosa blanqueada .....	53
5.6 Tratamiento de hidrólisis ácida .....	54
5.7 Caracterización estructural de la celulosa cristalina tratada con ácido sulfúrico al 40 y al 64%.....	55
5.7.1. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.....	55
5.7.2. Espectroscopia Raman.....	55
5.7.3. Analisis termogravimétrico / calorimetría diferencial de barrido .....	57
5.7.4. Difracción de rayos X.....	59
5.7.5. Dispersión dinámica de luz.....	64

5.7.6. Microscopia electrónica de barrido (MEB) .....	66
5.7.7. Injerto de MMA en NCC <sub>64%</sub> .....	68
5.7.8. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier .....	70
5.7.9. Difracción de rayos X.....	72
5.7.10. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear ( <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C) .....	74
5.7.11. Dispersión dinámica de luz.....	77
5.7.12. Analisis termogravimétrico / derivada de TGA .....	78
5.8. Síntesis y caracterización del poliuretano biobasado .....	79
5.8.1. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.....	80
5.9. Síntesis y caracterización de redes interpenetradas.....	83
5.9.1. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.....	84
5.9.2. Analisis termogravimétrico / calorimetría diferencial de barrido.....	86
5.9.3. Ensayos de tensión de acuerdo a la norma EN-ISO 527-1 .....	86
5.9.4. Estudio de durabilidad por intemperismo acelerado (envejecimiento acelerado)...	99
5.9.4.1. Estudio de modificación de grupos funcionales por la degradación por intemperismo acelerado a través de FTIR.....	99
5.9.4.2. Ensayos de tensión posterior al ensayo de intemperismo acelerado.....	105
<b>Conclusiones .....</b>	<b>115</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>117</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>128</b>

---

# Índice Tablas

Contenido	Pág.
3.1. Ejemplos, utilidad y cualidades representativas de cada familia de materiales.....	8
3.2. Regiones del espectro infrarrojo .....	16
3.3. Principales aplicaciones de la espectrometría en el infrarrojo .....	17
4.1. Matriz experimental para la preparación del injerto de celulosa en MMA.....	32
4.2. Matriz experimental para la preparación del polímero de NCC-g-PMMA/PU.....	33
5.1. Bandas características de absorción infrarroja de la capa a) exterior del vaso ( $CD_{n\_ext}$ ), b) interior del vaso ( $CD_{n\_int}$ ) y corte transversal al c) exterior del vaso ( $CD_{n\_CT-ext}$ ) d) interior del vaso ( $CD_{n\_CT-int}$ ). .....	38
5.2. Datos de la fibra de celulosa obtenida por agitación .....	45
5.3. Identificación de los grupos funcionales NCC <sub>40%</sub> y NCC <sub>64%</sub> por espectroscopia Raman...	57
5.4. Datos relacionados a la cuantificación de los polimorfos tipo I alfa y beta y tipo II.....	60
5.5. Asignaciones FTIR del monómero de MMA .....	72
5.6. Transiciones de estabilidad térmica de NCC-g-PMMA, PMMA/PU IPN puro (50/50) y PMMA/PU IPN puro (80/20).....	85
5.7. Resultados de curvas tensión-deformación de IPN NCC-g-PMMA (50/50).....	91
5.8. Resultados de curvas tensión-deformación de IPN NCC-g-PMMA/PU (80/20).....	92
5.9. Resultados de curvas tensión-deformación de IPN NCC-g-PMMA/PU (50/50).....	94
5.10. Resultados de curvas tensión-deformación de IPN NCC-g-PMMA (80/20).....	96
5.11. Resultados de curvas tensión-deformación de IPN NCC-g-PMMA/PU después de intemperismo acelerado.....	106
5.12. Resultados de curvas de tensión-deformación de IPN NCC-g-PMMA/PU (80/20) después de intemperismo acelerado.....	108
5.13. Resultados de curvas de tensión-deformación de IPN NCC-g-PMMA/PU (50/50) después de intemperismo.....	109
5.14. Resultados de curvas de tensión-deformación de IPN NCC-g-PMMA/PU (80/20) después de intemperismo.....	111

# Índice de Figuras

Contenido	Pág.
3.1. Estructura de un éster, uretano y urea .....	13
3.2. Reacción nucleofílica entre un diol y un diisocianato .....	14
3.3. Microscopio electrónico de barrido (MEB) .....	18
4.1. Diagrama de flujo de la síntesis de las redes interpenetradas.....	23
4.2. Diagrama de flujo para la síntesis de redes interpenetradas.....	24
4.3. Separación agitación/ultrasonido .....	25
4.4. Muestra de a) vasos, b). molino marca Foss.....	25
4.4. Dispositivo de extracción Soxhlet .....	27
4.5. Probeta de forma plana Tipo 1 A-B.....	34
4.6. Cortadora láser marca Bunmina modelo LSI6400 003P6.....	35
4.7. Máquina Universal para ensayo de tensión .....	35
4.8. Cámara de intemperismo acelerado marca QUV modelo QUV/spray.....	36
5.1. Espectros FTIR de la capa a) exterior del vaso ( $CD_{n\_ext}$ ), b) interior del vaso ( $CD_{n\_int}$ ) y con corte transversal al c) exterior del vaso ( $CD_{n\_CT-ext}$ ) d) interior del vaso ( $CD_{n\_CT-int}$ ) .....	38
5.2. Termograma TGA/DSC de ( $CD_n$ ) .....	40
5.3. Patrón de difracción de rayos X de la muestra de vaso nuevo ( $CD_n$ ).....	41
5.4. Deconvolución del patrón de difracción de rayos X de la muestra de vaso nuevo ( $CD_n$ )	41
5.5. Espectro de FTIR para comparación de vaso a) contaminado ( $CD_u$ ) y b) lavado ( $CD_w$ )	43
5.6 Fibra de celulosa con PEBD, a) molida, b) agregando agua caliente, c) fibra molida filtrada y seca.....	43
5.7. Fibra de celulosa con PEBD, a) agitación, b) separación de la fibra y la poliolefina, c) PEBD retenido en el filtro, d) fibra de celulosa y e) fibra seca .....	44
5.8. Fibra de celulosa seca, obtenida por el medio de separación de agitación .....	44
5.9. Zonas cristalinas y amorfas en celulosa.....	45
5.10. Espectro de FTIR de comparación de la fibra separada por a) molienda, b) agitación y c) agitación/ultrasonido.....	46
5.11. Termograma de TGA/DSC de la fibra separada por molienda ( $GC_f$ ).....	47
5.12. Termograma de TGA/DSC de celulosa separada por agitación ( $HC_f$ ).....	48
5.13 Termograma de TGA/DSC de celulosa separada por agitación/ultrasonido.....	49

5.14. Análisis DLS de la celulosa separada por agitación .....	50
5.15. Espectro de FTIR realizado a la muestra de celulosa posterior a la remoción de ceras y pigmentos .....	51
5.16. Termograma de TGA/DSC de la fibra de celulosa tratada con etanol/tolueno (TC <sub>f</sub> ).....	52
5.17. Celulosa tratada con a) ácido sulfúrico al 40 y 64%, b) oxidación de la fibra.....	53
5.18. Espectro de FTIR de fibra celulosa blanqueada .....	54
5.19. Celulosa blanqueada con clorito de sodio/ con ácido acético y tratada con a) ácido sulfúrico al 40 y b) al 64%.	54
5.20. Espectro de FTIR de fibra de celulosa blanqueada.....	55
5.21. Espectro Raman de celulosa tratada con ácido sulfúrico al 40 y 64%.....	57
5.22. Termograma de TGA/DSC de la celulosa tratada con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 40 %.....	58
5.23. Termograma de TGA/DSC de la celulosa tratada con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 64 %.....	59
5.24. Difractograma de celulosa tratada con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 40 y al 64%.....	63
5.25. Deconvolución del patrón de difracción de rayos X de la celulosa tratada con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 40 %.....	63
5.26. Deconvolución del patrón de difracción de rayos X de la celulosa tratada con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 64 %.....	64
5.27. Análisis DLS de la celulosa blanqueada .....	65
5.28. Análisis DLS de la celulosa tratada con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 40% .....	66
5.29. Análisis DLS de la celulosa tratada con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 64% .....	66
5.30. Micrografía de NCC <sub>40%</sub> .....	67
5.31. Micrografía de NCC <sub>64%</sub> .....	67
5.32. Moléculas de celulosa, MMA y nitrato de amonio y cerio .....	69
5.33. Mecanismo de reacción de la molécula de celulosa injertada en MMA .....	69
5.34. Representación de la molécula de celulosa injertada en MMA.....	70
5.35. Espectro FTIR del MMA injertado en celulosa para obtener NCC-g-PMMA.....	71
5.36. Patrón de difracción de rayos X de NCC <sub>5</sub> MMA <sub>95</sub> , NCC <sub>10</sub> MMA <sub>90</sub> , NCC <sub>20</sub> MMA <sub>80</sub> y NCC <sub>30</sub> MMA <sub>70</sub> .	73
5.37. a) Espectro de <sup>1</sup> H de NCC <sub>64%</sub> , b) Espectro de <sup>1</sup> H del MMA, c) Espectro de <sup>1</sup> H de g-NCC <sub>5</sub> MMA <sub>95</sub> , d) Espectro de <sup>1</sup> H de g-NCC <sub>10</sub> MMA <sub>90</sub> , e) Espectro de <sup>1</sup> H del g-NCC <sub>20</sub> MMA <sub>80</sub> y f) Espectro de <sup>1</sup> H de g-NCC <sub>30</sub> MMA <sub>70</sub> .....	76
5.38. Espectro RMN <sup>13</sup> C de injerto de celulosa sobre MMA para obtener PMMA-g-NCC.....	77

5.39. Gráfico DLS de a) MMA <sub>95</sub> NCC <sub>05</sub> , b) MMA <sub>90</sub> NCC <sub>10</sub> , c) MMA <sub>80</sub> NCC <sub>20</sub> y d) MMA <sub>70</sub> NCC <sub>30</sub> para estimar el diámetro hidrodinámico.....	78
5.40. a) Perfiles TGA y b) DSC de NCC <sub>5</sub> MMA <sub>95</sub> , NCC <sub>10</sub> MMA <sub>90</sub> , NCC <sub>20</sub> MMA <sub>80</sub> y NCC <sub>30</sub> MMA <sub>70</sub> .....	79
5.41. Mecanismo de reacción de la molécula de PU con aceite de ricino.....	80
5.42. Espectro FTIR del poliuretano con aceite de ricino.....	81
5.43. Celulosa injertada sobre MMA a) NCC <sub>5</sub> MMA <sub>95</sub> b) NCC <sub>10</sub> MMA <sub>90</sub> , c) NCC <sub>20</sub> MMA <sub>80</sub> , d) NCC <sub>30</sub> MMA <sub>70</sub> , e) IPN pura.....	82
5.44. Celulosa injertada sobre MMA a) NCC <sub>5</sub> MMA <sub>95</sub> b) NCC <sub>10</sub> MMA <sub>90</sub> , c) NCC <sub>20</sub> MMA <sub>80</sub> , d) NCC <sub>30</sub> MMA <sub>70</sub> en relación 90/10 injerto.....	82
5.45. Celulosa injertada sobre MMA a) NCC <sub>5</sub> MMA <sub>95</sub> b) NCC <sub>10</sub> MMA <sub>90</sub> , c) NCC <sub>20</sub> MMA <sub>80</sub> , d) NCC <sub>30</sub> MMA <sub>70</sub> en relación 99/01 de MMA/injerto .....	82
5.46. Redes interpenetradas de a) PMMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub> (pura), b) PMMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub> (pura) y con 0.1% en peso de NCC injertada en PMMA/PU, c) NCC <sub>5</sub> PMMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub> d) NCC <sub>10</sub> PMMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub> , e) NCC <sub>20</sub> PMMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub> , f) NCC <sub>30</sub> PMMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub> , g) NCC <sub>5</sub> PMMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub> h) NCC <sub>10</sub> PMMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub> , i) NCC <sub>20</sub> PMMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub> , j) NCC <sub>30</sub> PMMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub> .....	83
5.47. Redes interpenetradas de NCC con 0.5% en peso injertado en PMMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub> y PMMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub> c) NCC <sub>5</sub> PMMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub> d) NCC <sub>10</sub> PMMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub> , e) NCC <sub>20</sub> PMMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub> , f) NCC <sub>30</sub> PMMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub> , g) NCC <sub>5</sub> PMMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub> h) NCC <sub>10</sub> PMMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub> , i) NCC <sub>20</sub> PMMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub> , j) NCC <sub>30</sub> PMMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub> .....	84
5.48. Espectro FTIR de Redes Interpenetradas a) MMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub> (pura) y con 0.1% en peso de celulosa injertada sobre MMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub> b) NCC <sub>5</sub> MMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub> c) NCC <sub>10</sub> MMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub> , d) NCC <sub>20</sub> MMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub> , e) NCC <sub>30</sub> MMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub> .....	85
5.49. Espectro FTIR de Redes Interpenetradas a) MMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub> (pura) y con celulosa injertada sobre MMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub> b) NCC <sub>5</sub> MMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub> c) NCC <sub>10</sub> MMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub> , d) NCC <sub>20</sub> MMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub> , e) NCC <sub>30</sub> MMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub> .....	86
5.50. Perfiles TGA y b) DSC de NCC <sub>5</sub> PMMA <sub>95</sub> , NCC <sub>10</sub> PMMA <sub>90</sub> , NCC <sub>20</sub> PMMA <sub>80</sub> y NCC <sub>30</sub> PMMA <sub>70</sub> .....	88
5.51. Perfiles a) TGA y b) DSC de NCC <sub>5</sub> PMMA <sub>95</sub> , NCC <sub>10</sub> PMMA <sub>90</sub> , NCC <sub>20</sub> PMMA <sub>80</sub> y NCC <sub>30</sub> PMMA <sub>70</sub> .....	89
5.52. Curvas tensión vs. deformación del refuerzo de las muestras de redes interpenetradas de PMMA/PU (50/50) con la adición de agentes NCC-g-PMMA (NCC <sub>64%</sub> , NCC <sub>5</sub> MMA <sub>95</sub> , NCC <sub>10</sub> MMA <sub>90</sub> , NCC <sub>20</sub> MMA <sub>80</sub> y NCC <sub>30</sub> MMA <sub>70</sub> ) al 0.1%.....	90
5.53. Curvas tensión vs. deformación del refuerzo de las muestras de redes interpenetradas de PMMA/PU (80/20) con la adición de agentes NCC-g-PMMA (NCC <sub>64%</sub> , NCC <sub>5</sub> MMA <sub>95</sub> , NCC <sub>10</sub> MMA <sub>90</sub> , NCC <sub>20</sub> MMA <sub>80</sub> y NCC <sub>30</sub> MMA <sub>70</sub> ) al 0.1%.....	92
5.54. Curvas tensión vs. deformación del refuerzo de las muestras de redes interpenetradas de PMMA/PU (50/50) con la adición de agentes NCC-g-PMMA (NCC <sub>64%</sub> , NCC <sub>5</sub> MMA <sub>95</sub> , NCC <sub>10</sub> MMA <sub>90</sub> , NCC <sub>20</sub> MMA <sub>80</sub> y NCC <sub>30</sub> MMA <sub>70</sub> ) al 0.5%.....	94

5.55. Curvas tensión vs. deformación del refuerzo de las muestras de redes interpenetradas de PMMA/PU (80/20) con la adición de agentes NCC-g-PMMA (NCC <sub>64%</sub> , NCC <sub>5</sub> MMA <sub>95</sub> , NCC <sub>10</sub> MMA <sub>90</sub> , NCC <sub>20</sub> MMA <sub>80</sub> y NCC <sub>30</sub> MMA <sub>70</sub> ) al 0.5%.	96
5.56. Espectro FTIR de IPNs a) MMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub> (pura) y con 0.5% en peso de celulosa injertada sobre MMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub> b) NCC <sub>5</sub> MMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub> c) NCC <sub>10</sub> MMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub> , d) NCC <sub>20</sub> MMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub> , e) NCC <sub>30</sub> MMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub> , después de intemperismo.....	100
5.57. Espectro FTIR de IPNs a) MMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub> (pura) y con 0.1% en peso de celulosa injertada sobre MMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub> b) NCC <sub>5</sub> MMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub> c) NCC <sub>10</sub> MMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub> , d) NCC <sub>20</sub> MMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub> , e) NCC <sub>30</sub> MMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub> , después de intemperismo.....	101
5.58. Espectro FTIR de IPNs a) MMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub> (pura) y con 0.1% en peso de celulosa injertada sobre MMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub> b) NCC <sub>5</sub> MMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub> c) NCC <sub>10</sub> MMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub> , d) NCC <sub>20</sub> MMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub> , e) NCC <sub>30</sub> MMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub> , después de intemperismo.	102
5.59. Espectro FTIR de IPNs a) MMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub> (pura) y con 0.5% en peso de celulosa injertada sobre MMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub> b) NCC <sub>5</sub> MMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub> c) NCC <sub>10</sub> MMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub> , d) NCC <sub>20</sub> MMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub> , e) NCC <sub>30</sub> MMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub> , después de intemperismo.	103
5.60. Mecanismo de reacción de la luz UV y humedad en las redes interpenetradas.....	104
5.61. Curvas tensión vs. deformación del refuerzo de los especímenes de IPNs de PMMA/PU (50/50) con adición de agentes NCC-g-PMMA (NCC <sub>64%</sub> , NCC <sub>5</sub> PMMA <sub>95</sub> , NCC <sub>10</sub> PMMA <sub>90</sub> , NCC <sub>20</sub> PMMA <sub>80</sub> y NCC <sub>30</sub> PMMA <sub>70</sub> ) al 0.1%, después de intemperismo.....	106
5.62. Curvas tensión vs. deformación del refuerzo de las muestras IPNs de PMMA/PU (80/20) con agentes agregados de NCC-g-PMMA (NCC <sub>64%</sub> , NCC <sub>5</sub> PMMA <sub>95</sub> , NCC <sub>10</sub> PMMA <sub>90</sub> , NCC <sub>20</sub> PMMA <sub>80</sub> y NCC <sub>30</sub> PMMA <sub>70</sub> ) al 0.1%, después de intemperismo.....	107
5.63. Curvas tensión vs. deformación del refuerzo de los especímenes de IPNs de PMMA/PU (50/50) con adición de agentes NCC-g-PMMA (NCC <sub>64%</sub> , NCC <sub>5</sub> PMMA <sub>95</sub> , NCC <sub>10</sub> PMMA <sub>90</sub> , NCC <sub>20</sub> PMMA <sub>80</sub> y NCC <sub>30</sub> PMMA <sub>70</sub> ) al 0.5%, después de intemperismo...	109
5.64. Curvas tensión vs. deformación del refuerzo de las muestras de IPNs de PMMA/PU (80/20) con agentes agregados NCC-g-PMMA (NCC <sub>64%</sub> , NCC <sub>5</sub> PMMA <sub>95</sub> , NCC <sub>10</sub> PMMA <sub>90</sub> , NCC <sub>20</sub> PMMA <sub>80</sub> y NCC <sub>30</sub> PMMA <sub>70</sub> ) al 0.5%, después de intemperismo.....	110
5.65. Comparación del Módulo de Young de los especímenes de IPNs de PMMA/PU (50/50), (80/20) con agentes agregados NCC-g-PMMA (NCC <sub>64%</sub> , NCC <sub>5</sub> MMA <sub>95</sub> , NCC <sub>10</sub> MMA <sub>90</sub> , NCC <sub>20</sub> MMA <sub>80</sub> y NCC <sub>30</sub> MMA <sub>70</sub> ) al 0.1 y 0.5%, antes y después de intemperismo.....	112
5.66. Comparación de la resistencia a la tensión de los especímenes de IPNs de PMMA/PU (50/50), (80/20) con agentes agregados NCC-g-PMMA (NCC <sub>64%</sub> , NCC <sub>5</sub> MMA <sub>95</sub> , NCC <sub>10</sub> MMA <sub>90</sub> , NCC <sub>20</sub> MMA <sub>80</sub> y NCC <sub>30</sub> MMA <sub>70</sub> ) al 0.1 y 0.5%, antes y después de intemperismo.....	112
5.67. Comparación de la deformación de los especímenes de IPNs de PMMA/PU (50/50), (80/20) con agentes agregados NCC-g-PMMA (NCC <sub>64%</sub> , NCC <sub>5</sub> MMA <sub>95</sub> , NCC <sub>10</sub> MMA <sub>90</sub> , NCC <sub>20</sub> MMA <sub>80</sub> y NCC <sub>30</sub> MMA <sub>70</sub> ) al 0.1 y 0.5%, antes y después de intemperismo.....	113

5.68. Especímenes de IPNs de PMMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub> , PMMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub> , NCC <sub>X</sub> PMMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub> y NCC <sub>X</sub> PMMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub> , antes de intemperismo.....	113
5.69. Especímenes de IPNs de PMMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub> , PMMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub> , NCC <sub>X</sub> PMMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub> y NCC <sub>X</sub> PMMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub> , después de intemperismo.....	114

---



---

---

## 1 Introducción.

El incremento en el consumo de plásticos de un sólo uso ha provocado diversos impactos ambientales; ya que sus desechos (vasos, platos, entre otros) permanecen en vertederos, son quemados o esparcidos directamente en el suelo [1][3], o bien ser diseminados por el viento, llegando así a lagos, ríos y mares [4][6], degradándose lentamente y reduciéndose en microplásticos, al quedar atrapados en el suelo. Su efecto es diverso, provocando daños a la biodiversidad, conminación al bienestar público, contribuyendo al efecto invernadero, así como a la formación de islas de plástico, también su asociación con contaminantes orgánicos peligrosos [4][7][9].

Un caso en específico son los vasos de bebidas carbonatadas, también llamados envases laminados combinados, producidos a base de fibras, como el cartón o papel (con un contenido del 95% de su composición) [10][11]. Para evitar la condensación, son típicamente recubiertos por ambas caras mediante termoformado con poliolefinas, como el polietileno de baja densidad (PEBD, con 5% de su composición), esto con el fin de evitar fugas y/o su reblandecimiento [13][14]. Estos envases normalmente no se reciclan, debido a la dificultad de separación del polietileno de la fibra de celulosa, por lo que generalmente son quemados para producir energía (rendimiento energético) [11][13]. Este “rendimiento energético” coadyuva a la huella de carbono, ya que al quemarse desprenden gases de efecto invernadero, como el metano y el eteno, ocasionando daños en la salud [15][19].

A la fecha, se han promulgado diversas leyes para amortiguar el daño al medio ambiente, como el reciclaje, reuso del material plástico no biodegradable en embalajes o en plásticos base biológica [20][22].

De acuerdo con lo anterior, el reciclaje es la opción más viable, para la obtención de nuevos materiales que pueden tener aplicaciones en prendas de vestir, embalajes, paneles de decoración, entre otros [23][25]; especialmente en la producción de papel y cartón. El componente principal es la celulosa [26][30].

La celulosa es uno de las principales macromoléculas estructurales en las plantas, se describe como un biopolímero que puede ser utilizado para modificar estructuralmente a los convencionales o para la obtención de polímeros de base biológica, algunas resinas modificadas con celulosa, son biodegradables, por ejemplo, las redes interpenetradas (IPN, por sus siglas en inglés), las cuales son la conjugación de dos polímeros entrelazados, donde uno es sintetizado y/o entrecruzado en presencia del otro, sin establecer enlaces covalentes entre ellas [7], que han sido poco estudiadas [29][35].

Una de las redes poliméricas interpenetradas de interés en este proyecto de investigación, es a base de polimetilmetacrilato (PMMA, por sus siglas en inglés)[38] y poliuretano (PU) [36][39][41]. Sus propiedades generales dependen de las intrínsecas y fisicoquímicas de los polímeros que la constituyen, que no evolucionan linealmente con la composición, ya que conservan sus propiedades iniciales, así como su morfología, por lo que no hay interacciones entre las fases [42][47]. Sin embargo, derivado de las legislaciones relacionadas a la degradabilidad de los materiales plásticos, es necesario producirlas con polímeros biodegradables para comenzar a diversificar sus propiedades y aplicaciones [48][50].

Por lo anterior, el objetivo de este proyecto es sintetizar y caracterizar nuevas redes de polímeros interpenetrados sostenibles, basados en polimetacrilato / poliuretano, a partir del injerto de la nanocelulosa reciclada, obtenida de vasos de bebidas frías de un sólo uso, en el monómero de metacrilato.

La estructura de la tesis se desarrolla iniciando con el capítulo 1, en el cual se da una breve introducción; en el segundo se muestra el estado de arte, destacando las publicaciones acerca de la extracción de celulosa, obtenida a partir de vasos de un solo uso y del desarrollo de las redes interpenetradas; el capítulo 3 contiene el fundamento teórico, que proporciona los conocimientos elementales, que permiten entender este estudio; a continuación, en el capítulo

4 se encuentra la metodología, la cual refiere el desarrollo para cumplir el objetivo general del proyecto; en el capítulo 5 se presentan los resultados de los materiales obtenidos de la síntesis, caracterizaciones y el análisis comparativo con lo reportado por otros investigadores. Finalmente, se muestran las conclusiones de este proyecto, referencias empleadas en el desarrollo de este documento, así como los anexos.

---

## 2 Estado del arte.

El método convencional de síntesis de los polímeros se lleva a cabo mediante enlaces covalentes, a diferencia de la síntesis de las redes interpenetradas, donde se entrelazan dos polímeros, donde uno de ellos se sintetiza y/o retícula en presencia del otro, que finalmente presentan propiedades independientes y sinérgicas. Algunos investigadores han sintetizado y estudiado las redes interpenetradas combinando diferentes polímeros como el PMMA, PU y celulosa, lo cual se ha tomado como fundamento en esta investigación.

Como se mencionó anteriormente, los materiales de los productos de un solo uso no se reciclan por la dificultad de separar sus componentes. Sin embargo, los investigadores Mitchell y col. [11], separaron los componentes de los vasos para obtener partir de ellos hojuelas de fibra de celulosa; incorporándolas hasta en un 40% en peso en una matriz de polipropileno (PP), mediante extrusión y posteriormente inyectando el polímero en moldes, obteniendo nuevos materiales con propiedades mecánicas mejoradas. Concluyeron que el uso del material derivado de vasos reciclados es una alternativa eficiente para reforzar los plásticos. Por su parte, Xing y col. [51], aislaron eficientemente fibra de celulosa empleando ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 64%), a partir de empaques de Tetra Pak desechados, controlando la temperatura a 45 °C durante 15, 20 y 30 min. Obteniendo un 57% de rendimiento de la fibra de celulosa tipo II, obtenida mediante tratamientos físicos y químicos, alcanzando una mayor productividad en el tiempo de 15 min.

Se han realizado algunos estudios sobre el injerto de celulosa en PMMA, como los realizados por Rosli y col. [52], utilizando como catalizador al nitrato de amonio y cerio, que actuó rompiendo los enlaces de la cadena de la celulosa, para incorporarla en el monómero de MMA y posteriormente demostrar su inserción por FTIR, al igual que Okada y col. [53],

comprobaron el mismo tipo de injerto en el PMMA utilizando FTIR, observando las señales 2995, 1735, 1740 y 845  $\text{cm}^{-1}$  de la celulosa. Así también, Littuen [54] y Kedzior [55] empleando RMN  $^{13}\text{C}$  en estado sólido, verificaron y confirmaron que la cadena de celulosa se insertó en los carbonos 2 y 3.

Por otro lado, Zhang y col. [56], sintetizaron una serie de compuestos de poliuretano a base de aceite de ricino con diferentes proporciones de lignosulfonato de sodio como material agregado en el polímero para optimizar sus propiedades; estudiaron y discutieron el efecto del contenido del material de relleno sobre el tamaño de partícula en las dispersiones de compuestos de poliuretano, con la finalidad de determinar el periodo de vida útil; caracterizaron la estabilidad térmica y propiedades mecánicas, observando una relación de la resistencia a la tracción con el contenido de lignosulfonato de sodio, concluyendo que se mejoraron las propiedades mecánicas. Adicionalmente, Czlonka [57] modificó espumas rígidas de poliuretano con aceite de linaza al 5%, mejorando las propiedades mecánicas y térmicas del material; comprobando que sí introducía cantidades mayores a éstas (10 y 15% en peso), llevaba a una disminución de las propiedades de los materiales como son aislamiento térmico y propiedades mecánicas.

Con respecto a los polímeros PMMA y PU, Moradi y col. [34], sintetizaron una serie de copolímeros reticulados de PU/ PMMA con diferentes proporciones (85:15, 75:25 y 65:35) mediante polimerización *in situ*, empleando el monómero purificado de MMA y EDMA (dimetacrilato de etileno), usando como iniciador BPO (peróxido de benzoilo) en una relación de 0.15% con respecto al monómero. Analizaron las propiedades de los copolímeros mediante DMA (análisis mecánico dinámico), FTIR y MEB. Revelando, dos fases en el sistema de redes y una distribución uniforme de la segunda a la primera fase. Así mismo, Threepopnatkul y col. [32], sintetizaron redes interpenetradas en bloques de PMMA-b-PU-b-PMMA en masa, usando fibra de sisal (agave) como agente reforzante, para mejorar la compatibilidad entre la fibra de sisal y los polímeros, la superficie de fibra se trató con hidróxido de sodio y  $\text{N}^1$ -(3-trimetoxi-sililpropil)dietilentriamina como agente de acoplamiento de silano, para lograr una mayor adherencia entre los componentes, incrementando sus propiedades mecánicas, en comparación con la red interpenetrada. De

igual forma D. Palma y col. [58], dispersaron nanopartículas de  $\text{CePO}_4$ , en redes interpenetradas de PMMA/PU mediante el método de polimerización secuencial, observaron interacciones físicas entre los grupos C=O mediante su estudio estructural, y mantuvieron sus propiedades mecánicas después de haberlas sometido a intemperismo acelerado.

En este marco de referencia y usando como base los estudios anteriores, se logró generar una sinergia entre los dos diferentes tipos de polímeros, que son inmiscibles entre ellos, realizando la síntesis y caracterización de redes de polímeros interpenetrados sostenibles basados biológicamente en PMMA/PU, a partir de la modificación del monómero MMA injertándole la celulosa cristalina reciclada, obtenida de materiales poliméricos de vasos reciclados de bebidas carbonatadas.

---

## 3 Fundamento teórico.

En este capítulo se presentan los conceptos básicos para contribuir al conocimiento esencial, así como, las técnicas de caracterización usadas en esta investigación.

### 3.1. Materiales.

Se catalogan principalmente en diferentes clases, metales, cerámicos, polímeros, semiconductores y materiales compuestos (ver Tabla 3.1); todos ellos poseen diferentes configuraciones y propiedades, como pueden ser la conductividad eléctrica, aislante térmico, dureza, buena resistencia al impacto entre otras [59].

#### 3.1.1. Metálicos.

Los metales como el aluminio, magnesio, zinc, hierro fundido, titanio, cobre y níquel, como sus aleaciones, entre ellas el acero, regularmente se caracterizan con buena conducción de electricidad y calor, con elevada dureza e inflexibilidad, son moldeables, así como también la energía por rotura al colisionar. Son singularmente productivos en aplicaciones morfológicas. Regularmente se usan metales prístinos, su conjugación distinguida como mezcla ofrecen mejoras en las propiedades [59] de rigidez, resistencia a la tensión, puntos de fusión relativamente altos, permitiendo usar aleaciones metálicas a altas temperaturas. Existen numerosas formas de prevenir o ralentizar esto a un nivel aceptable, pero requieren mantenimiento. Los metales son dúctiles, lo que les permite moldearse mediante laminado, forjado, estirado y extrusión; son fáciles de mecanizar con precisión; y se pueden unir de muchas maneras diferentes. Esto permite una flexibilidad de diseño con metales que solo ahora está siendo desafiada por los polímeros [60].

**Tabla 3.1.** Ejemplos, utilidad y cualidades representativas de cada familia de materiales.

Grupo	Utilidad	Características
<b>Metales</b>		
Cobre	Cable conductor eléctrico.	Alta conductividad eléctrica.
Hierro colado	Bloques para motor de automóvil.	Dúctil, maquinable, sistemas vibratorios masa-resorte.
Aleación de aceros	Llaves	Tratamiento térmico para endurecimiento.
<b>Cerámicos</b>		
SiO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> -CaO	Vidrio para ventana	Visualmente óptimo, nula conductividad térmica.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, SiO <sub>2</sub>	Materiales incombustibles para contener metal fundido.	Aislantes térmicos, fusión a alta temperatura, Altamente inertes ante metal líquido.
<b>Semiconductores</b>		
Silicio	Resistencias y placas eléctricas integradas	Conducta eléctrica única.
GaAs	Sistemas de filamentos ópticos	Transductor de energía luminosa.
<b>Compuestos</b>		
Resina epóxica con grafeno	Elementos para aeronaves	Alta resistencia de materiales compuestos.
Carburo de tungsteno-cobalto.	Instrumentos de sección de carburo para maquinado.	Rigidez, fortaleza ante el impacto.
Acero inoxidable revestido de titanio	Receptáculos para reactores.	Económico y extrema dureza del acero, con oposición a la corrosión del titanio.
<b>Poliméricos</b>		
Poliuretano	Empaquetado de comestibles	Constituido en películas dúctiles e impermeables.
Adhesivos estructurales	Recubrimiento de microchips.	Eléctricamente aislante y tenaz a la saturación acuosa.
Fenólicos	Adherentes para unir estratos de madera contrachapada.	Sólidos, resistentes a la filtración de agua.

### 3.1.2. Cerámicos.

Son agregados químicos que abarcan constituyentes metálicos y no metálicos, tienen una serie de características mecánicas y físicas. Su uso varía a partir de cerámica, vidrio, materiales con alta resistencia, estabilidad mecánica y químicamente a altas temperaturas, artefactos eléctricos, fibras y abrasivos. Por causa de sus enlaces (iónicos o covalentes), los materiales cerámicos son excepcionalmente fuertes y resistentes (diamante y cerámica) pueden tolerar temperaturas más altas que cualquier metal, aunque también frágiles o quebradizos, con elevados puntos de licuefacción, baja conductibilidad eléctrica y térmica, equilibrio químico y térmico [59]. Son compuestos inorgánicos cristalinos (o parcialmente cristalinos); incluyen tanto la cerámica tradicional a base de arcilla, sílice y feldespato, flexibles antes de encenderse; al hornear establece un estado transparente que une los otros elementos para crear tabiques, gres, cerámica y azulejos. Consiste en compuestos prístinos o casi prístinos, sintetizados por reacciones químicas; siendo de mayor frecuente las de



alúmina, carburo de silicio, nitruro de silicio, carburo de boro, nitruro de boro y carburo de tungsteno [60].

### **3.1.3. Semiconductores.**

Son componentes cuya conductividad oscila entre  $10^{-3}$  y  $10^3$  S/m que varía con la temperatura. Los semiconductores más utilizados son el silicio, germanio y una diversidad de mezclas como el GaAs, son muy quebradizos, producen adaptaciones electrónicas, de computadoras y comunicaciones. La conductividad de estos elementos puede inspeccionarse para su uso en periféricos electrónicos como semiconductores, diodos y la combinación de elementos de un circuito miniaturizados. La información se transfiere a través de cables ópticos; los semiconductores, que transforman las señales eléctricas en energía lumínica y viceversa son elementos primordiales de estos procedimientos [59].

### **3.1.4. Materiales compuestos.**

Se forman a partir de varios elementos o etapas agregados para construir un material nuevo. Las fases mantienen sus atributos y el agregado tendrá cualidades diferentes a las de origen. La gran parte de los nuevos elementos están constituidos por componentes característicos de relleno que simultáneamente sirve para fortalecer el material, y resinas epóxicas aglomerantes con el objetivo de obtener las cualidades deseadas. Los constituyentes no se disuelven entre sí y se identifican físicamente debido a la conexión funcional que comparten. Se encuentran diversas estructuras de materiales compuestos. Abundan con características de las fibras (elementos en un conjunto bidimensional) y materiales particulados (conjunto de partículas sólidas y líquidas en una matriz). Se encuentran múltiples conjugaciones de materiales de relleno y elementos de conjuntos que pueden usarse para obtener la unión de materiales. Como puede ser un metal, como el fierro; una cerámica, como la porcelana; o un polímero, como el acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) [61].

Pueden originar compuestos livianos, resistentes, maleables, termorresistentes, también, se pueden obtener instrumentos de incisión, compacto y oponentes a la colisión, que dicho de otra forma se fragmentarían [59].

### **3.1.5. Poliméricos.**

Un polímero es una sustancia compuesta por unidades sencillas llamadas monómeros que forman al unirse por medio de enlaces covalentes en macromoléculas, para finalmente formar un material polimérico sólido [61]. Estos abarcan los plásticos, el hule, y una gran variedad de adherentes. Cuentan con reducida conductividad eléctrica, térmica y resistencia a la colisión. En los termoplásticos, las extensas moléculas en cadena no están unidas rígidamente, son muy dúctiles y se pueden adaptar más fácilmente a la forma y dimensiones deseadas; son más firmes, no obstante, más frágiles debido a que están enérgicamente en cadenas sus moléculas. Son utilizados en múltiples aplicaciones que van desde tuberías hasta dispositivos electrónicos [59].

#### **3.1.5.1. Clasificación de los materiales.**

Sus diversas aplicaciones se tienen debido a sus propiedades, que a su vez son clasificados en orgánicos (poseen átomos de carbono en su estructura, pueden ser naturales o sintéticos), inorgánicos (no poseen átomos de carbono) y naturales (como la quitina, quitosano, celulosa, entre otros), dependiendo de la manera en que se sintetizan sus moléculas, su organización molecular, así como su familia química. La forma más usada para clasificar los polímeros es en torno a su conducta térmica y mecánica.

##### **3.1.5.1.1. Por sus atributos físicos:**

###### **➤ Fibras.**

Existen macromoléculas alargadas y estiradas, naturales y sintéticas, formadas por largas hebras, agudas e inflexibles como algodón, lana, seda, nylon, poliéster y dacrón.

###### **➤ Termoplásticos.**

Compuestos de largas cadenas de macromoléculas, elaboradas al unir monómeros o moléculas pequeñas que típicamente tienen una conducta plástica y dúctil. Al calentarlos a altas temperaturas, se reblandecen y licúan hasta convertirse en flujo viscoso, por lo que pueden reciclarse fácilmente.

➤ **Termoestables.**

Están formados por extensas cadenas de moléculas, unidas mediante fuertes enlaces cruzados entre estas para formar una distribución de redes en tres dimensiones. Comúnmente son más resistentes, no obstante, son más frágiles que los termoplásticos. No presentan temperatura de fusión fija y es difícil de reciclarlos una vez acontecida su constitución mediante enlaces cruzados.

➤ **Elastómeros.**

Entre ellos se encuentra el caucho, presentan una organización intermedia, en la que se admite que suceda un establecimiento inestable de conexiones entre las cadenas. Se deforman elásticamente en muchas cantidades sin modificar de estructura estable. De acuerdo en su estructura se clasifican en lineales, ramificados y entrecruzados.

➤ **Lineales.**

Formados por largas cadenas lineales de monómeros que forman macromoléculas entre ellos el polietileno y la seda formándose unidireccionalmente.

➤ **Ramificados.**

Se obtienen de monómeros que poseen tres o más puntos de iniciación, de manera que la polimerización es tridimensional. Se pueden encontrar diversas conformaciones.

Las diferentes organizaciones estructurales de los polímeros aprueban que cuentan con diversas características; de esta forma se puede detectar que los polímeros lineales son componentes flexibles y dúctiles, en tanto que los ramificados son quebradizos, entrelazados e inflexibles.

**3.1.5.2. Según el tipo de monómero.**

**3.1.5.2.1. Homopolímeros.**

Están formados por solo una unidad monomérica, ya sean naturales como las proteínas, ácidos nucleicos, el isopreno; o sintéticos, tales como puede ser el polipropileno, polietileno,

policloruro de vinilo, poliacrilamida, polietilentereftalato, poliestireno, politetrafluoroetileno, policarbonato o el ácido poliláctico.

#### **3.1.5.2.2. Copolímeros.**

En ellos están presentes dos o más unidades monoméricas, con arreglos al azar, ya sea en bloques o insertados en una cadena fundamental, como puede ser el acrilonitrilo-butadieno-estireno, estireno-isopreno-estireno y acetato de vinil etileno.

#### **3.1.5.2.3 Según su origen.**

Los polímeros se clasifican conforme a su origen y están constituidos por los mismos elementos, pero lo único que se modifica entre ellos es el método de producción; se dividen en naturales, los cuales se encuentran en la naturaleza, al formar parte de los seres vivos entre los cuales se encuentra el quitosano, la celulosa, el caucho, el almidón, el colágeno, la seda, etc., y los sintéticos son elaborados en laboratorios o en procesos de producción, como la baquelita, el policarbonato, el teflón, entre otros [62].

### **3.2. Síntesis.**

Los polímeros se clasifican en dos grupos por su síntesis, polímeros de condensación y adición. La parte funcional más pequeña de repetición en macromoléculas de adición están constituidas de los mismos componentes que el monómero de iniciación. La especie más notable de los polímeros de adición pertenece a los producidos iniciados de monómeros que incluyen un doble enlace carbono-carbono, como el polibutadieno (PB). Los polímeros de condensación se constituyen partiendo de monómeros multifuncionales mediante diferentes reacciones con la probable supresión de pequeñas partículas, como el agua [63].

### **3.3. Características / propiedades de los polímeros de interés.**

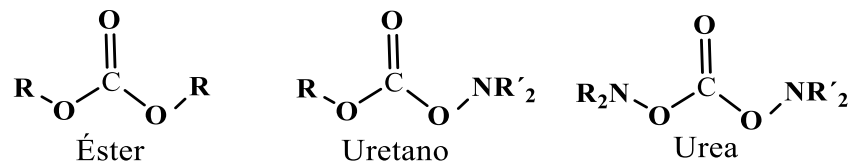
#### **3.3.1 Polimetacrilato (PMMA).**

Se polimeriza mediante procesos de solución, suspensión y emulsión. Es amorfo, pero tiene una alta resistencia y una óptima consistencia dimensional dado por su estructura rígida de polímero ( $T_g = 105\text{ }^\circ\text{C}$ ). Presenta una transparencia óptica singular, con excelente resistencia a la intemperie, así como resistencia a la colisión impacto (puede mecanizarse) y es resistente

a muchos productos químicos, aunque es atacado por disolventes orgánicos. Los polimetacrilatos tienden a usarse como objetos conformados [64], tales como laminas, moldes, discos, varillas, polvo, gránulos, se puede usar para fabricar fibras sintéticas, lentes, ventanas soportes angulares, lentes de contacto y otros artículos, puede ser reciclado [65], clasificándolo en tres categorías: reciclaje mecánico y, reciclaje de productos químicos (como materia prima) [66]. En Europa, la incineración con recuperación de energía (térmica o eléctrica) es el método de reciclaje más usado que absorbe en promedio el 23% en peso de los residuos plásticos [67][69]. El reciclaje mecánico cubre una variedad de métodos físicos destinados a convertir el residuo polimérico en gránulos de plástico o directamente en materiales plásticos secundarios [70]. El reciclaje mecánico es una solución generalmente aceptada que no se puede aplicar si no se clasifican rigurosamente los materiales plásticos. El reciclaje de materias primas, que actualmente absorbe solo el 1.6% en peso de los residuos plásticos, implica su transformación en materias primas químicas [71].

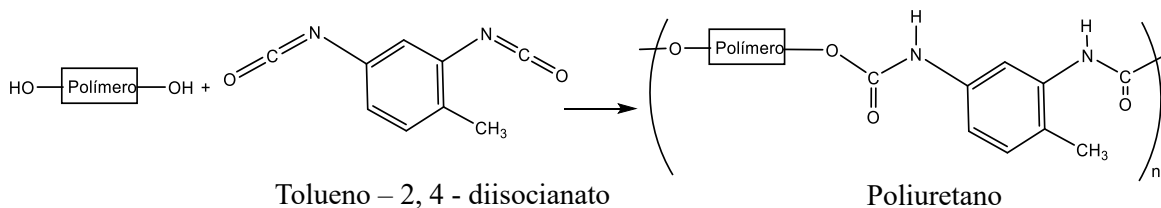
### 3.3.2 Poliuretano (PU).

Un grupo funcional uretano incluye un átomo de carbono y otro de oxígeno, unido a un grupo -OR y a un grupo -NR<sub>2</sub>. En la Figura 3.1 se observa que la estructura intermedia de un uretano que consta de una urea y un éster.



**Figura 3.1.** Estructura de éster, uretano y urea.

En la Figura 3.2 se observa la adición nucleófila a través de la reacción de un alcohol con un isocianato (R-N=C=O), típicamente un poliuretano se produce mediante la reacción entre un diisocianato y un glicol. Generalmente, el glicol es una macromolécula de bajo peso molecular (MM~1000 uma) en sus extremos se encuentran grupos hidroxilo; con frecuencia el diisocianato utilizado es tolueno – 2, 4 – diisocianato o hexametilendiisocianato [72].



**Figura 3.2.** Reacción nucleofílica entre un diol y un diisocianato.

El poliuretano fue fabricado por primera vez por Bayer en 1937 y comercializado en 1952, haciendo reaccionar dioles y diisocianatos que al reaccionar con agua producen ácidos carbámicos inestables que se descomponen formando diaminas y dióxido de carbono. Esto forma una base para la producción de espumas de poliuretano. Diversas espumas de PU se basan en diisocianatos de tolueno (TDI) que imparten rigidez a la cadena de PU [73]. Se obtienen diferentes tipos de poliuretanos, dependiendo del tipo de alcohol polimérico a usar. Un uso principal está en las fibras elásticas de spandex utilizadas para trajes de baño y ropa deportiva. Estos tienen un bajo grado de entrecruzamiento, por lo que el polímero resultante es suave y elástico. Un segundo uso principal está en las espumas de utilizadas para aislamiento [72]. También, se usa principalmente en ropa de cama, almohadas, muebles, asientos de automóviles y respaldo de alfombras.

### 3.3.3 Celulosa.

La celulosa es el principal componente de las paredes celulares de las plantas, es un polisacárido  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$  formado por moléculas de cadenas lineales de  $\beta(1,4)$ -D-glucopiranososa, que tienden a formar microfibras con diámetros que van de valores de 1 a 2 y de 4 a 10 nm y con longitudes de 25 nm. Es un polímero polidisperso en el intervalo general de 3,500 a 36,000 g/mol. La celulosa está ampliamente distribuida en la naturaleza y es el principal constituyente del algodón, lino, cáñamo, yute, ramio (ortiga blanca), kapok (ceiba) y madera. Comprende más de un tercio de toda la materia vegetal y es el recurso renovable más abundante en el mundo. Gran parte de la celulosa se encuentra en plantas leñosas como los árboles, pero es más abundante en pastos y plantas. No se encuentra en estado puro, pero se encuentra asociada a otros materiales como la lignina y la hemicelulosa [73].

### **3.3.4 Propiedades mecánicas.**

Están relacionadas con la capacidad de transmitir y resistir esfuerzos o deformaciones que a través de las IPNs principalmente buscan dos características, la optimización de la resistencia a la ruptura de los polímeros vítreos sometidos a esfuerzos mecánicos o ambientales (presencia de solventes), y el refuerzo de elastómeros. La principal aplicación de una IPN en alguno de estos ámbitos resulta intrínsecamente vinculada a sus propiedades, como ductilidad, fragilidad, tenacidad y dureza [74].

Los materiales poliméricos laminados, son utilizados en la producción de vasos para aplicaciones en alimentos, conocidos como envases laminados combinados o de un sólo uso, han provocado un gran problema ambiental. Existe la necesidad de separación de la fibra de celulosa (~95%) del polietileno (~5%) contenidos en el material; sin embargo, los recicladores enfocados en ello, no la están realizando debido a lo complicado que les resulta, por lo que no se obtiene para la producción de nuevos productos, así también la degradación de la capa de polietileno es muy lenta. Es importante mencionar que en otros países ya se realiza y específicamente en México, se están tomando en consideración las nuevas legislaciones, por lo que ya se empieza a considerar este tipo de separación fibra/plástico [49].

Las redes poliméricas interpenetradas mejoran las características de polímeros que siendo utilizados en forma individual no podrían tener, tal como lograr obtener un polímero sostenible que por sus características originales no podría serlo y obtener nuevos materiales con características de biodegradabilidad, produciendo nuevas redes de polímeros interpenetrados con el MMA agregando celulosa y al PU, aceites naturales con propiedades térmicas y mecánicas similares de las redes interpenetradas convencionales.

### **3.4. Caracterizaciones.**

En la síntesis de nuevos materiales, las propiedades de estos dependen de su morfología y las características interfaciales, por lo que es muy importante determinar su estructura, composición, morfología, propiedades térmicas, etc., y darle una aplicación específica a los mismos haciendo uso de técnicas de caracterización como son microscopía electrónica de

barrido, difracción de rayos X, análisis dinámico mecánico, entre otras **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

### 3.4.1. Difracción de rayos X.

Es un método utilizado para determinar la estructura cristalina y está basado en la ley de Bragg, la cual permite estudiar las direcciones en las que se producen interferencias sobre la superficie de un material cristalino, permitiendo predecir la difracción de los ángulos de los rayos X, de los elementos de la tabla periódica con números atómicos superiores al del sodio. Por medio de los rayos X se puede obtener información del ordenamiento y espaciado de los átomos en los materiales cristalinos, el tamaño de cristal e identificación cualitativa de compuestos cristalinos **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

### 3.4.2. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.

Un espectroscopio es un instrumento óptico utilizado para la identificación visual de líneas de emisión atómicas. Consta de un monocromador en el que una rendija de salida se reemplaza por un ocular que se puede mover a través de un plano focal. La longitud de onda de la línea de emisión se puede determinar a partir del ángulo formado entre el haz incidente y el dispersado, cuando la línea se centra en el ocular.

Se diferencia de la espectroscopia convencional en que todos los elementos de resolución se miden simultáneamente para un espectro, reduciéndose en gran medida el tiempo necesario para obtener un espectro para cualquier relación señal/ruido dada.

En la Tabla 3.2 se observan las regiones del espectro infrarrojo, las cuales abarcan la radiación con números de onda comprendidos entre 12,800 y 10  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a longitudes de onda 0.78 a 1,000  $\mu\text{m}$ . El espectro infrarrojo se divide en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

**Tabla 3.2.** Regiones del espectro infrarrojo.

Región	Intervalo de longitud de onda ( $\lambda$ ), $\mu\text{m}$	Intervalo de número de onda ( $\bar{\nu}$ ), $\text{cm}^{-1}$	Intervalo de frecuencias ( $\nu$ ), Hz
Cercano	0.78 a 2.5	12,800 a 4,000	$3.8 \times 10^{14}$ a $1.2 \times 10^{14}$
Medio	2.5 a 50	4,000 a 200	$1.2 \times 10^{14}$ a $6.0 \times 10^{12}$



Lejano	50 a 1,000	200 a 10	$6.0 \times 10^{12}$ a $3.0 \times 10^{11}$
Más usada	2.5 a 15	4,000 a 670	$1.2 \times 10^{14}$ a $2.0 \times 10^{13}$

Las principales aplicaciones de los métodos basados en cada una de las tres regiones del espectro infrarrojo se observan en la Tabla 3.3 ;**Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

**Tabla 3.3.** Principales aplicaciones de la espectrometría en el infrarrojo.

Regiones espectrales	Tipo de medida	Tipo de análisis	Tipo de muestras
Infrarrojo cercano	Reflectancia difusa	Cuantitativa	Materiales comerciales sólidos o líquidos
	Absorción	Cuantitativa	Mezclas gaseosas
Infrarrojo medio	Absorción	Cualitativa	Compuestos sólidos, líquidos o gaseosos puros
		Cuantitativa	Mezclas complejas de gases, líquidos o sólidos
	Reflectancia Emisión	Cromatográfico	Mezclas complejas de gases, líquidos o sólidos
		Cualitativa	Compuestos sólidos puros o líquidos
		Cuantitativa	Muestras atmosféricas
Infrarrojo lejano	Absorción	Cualitativa	Especies inorgánicas puras u organometálicas.

### 3.4.3. Espectroscopia Raman.

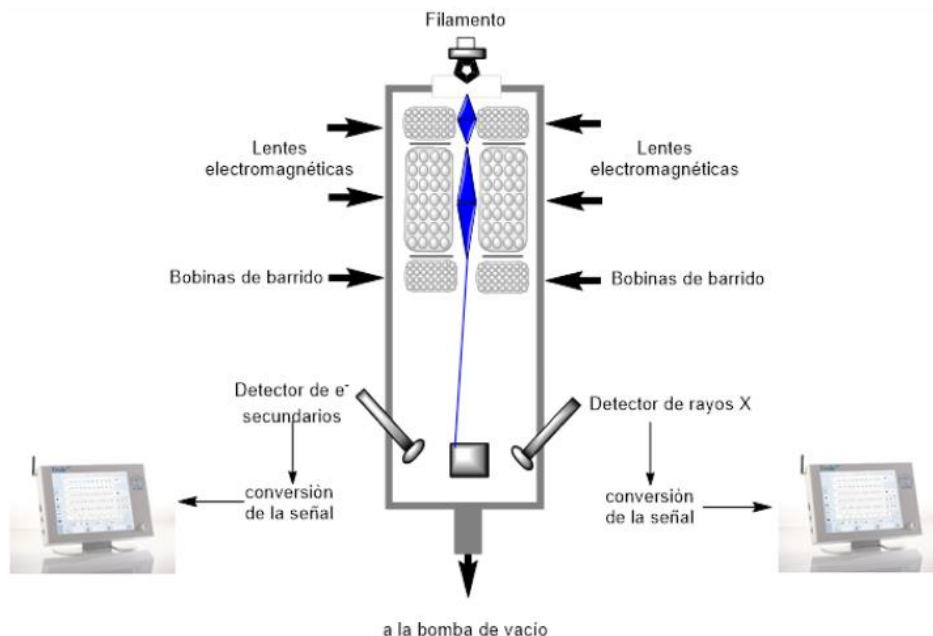
Es una caracterización fotónica de alta resolución de categoría espectroscópica vibratoria, que proporciona información química y estructural, permitiendo así su identificación, está basada en la dispersión inelástica que se produce cuando la materia es irradiada por una fuente de luz monocromática que, al interactuar con la muestra, una parte muy pequeña de ella cambia su longitud de onda, pero no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no destructiva.

### 3.4.4. Microscopia electrónica de barrido (MEB).

La lectura en un microscopio electrónico de barrido es realizada mediante un rastreo programado sobre la superficie de un sólido con un haz de electrones de energía elevada,

como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otras partículas portadoras de diversas formas de radiación electromagnética. Todas estas señales se han utilizado en estudios de superficies, pero las más usuales son las que corresponden a: (1) electrones retrodispersados y secundarios, en los que se fundamenta el microscopio de barrido de electrones y (2) la emisión de rayos X, que se utiliza en el análisis con microsonda de electrones **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

En la Figura 3.3 se observan los componentes comunes con el microscopio electrónico de barrido (MEB) tales como el cañón de electrones, sistema de vacío, lente condensador y objetivo. La diferencia entre ellos es la manera en que forman y magnifican la imagen, por lo que la información que se obtiene de cada uno de ellos es distinta. Mientras el MET permite el estudio de la ultraestructura de muestras delgadas, el MEB posibilita conocer la morfología superficial y composición de elementos. El haz electrónico, atraviesa la columna y llega a la muestra. Un generador de barrido es el responsable de producir el movimiento del haz, de manera que escaneé la muestra de punto a punto. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores específicos para cada una de ellas. El detector capta una señal y las convierte en una señal electrónica que es proyectada a una pantalla. El barrido del haz esta sincronizado con el barrido de la pantalla y produce una relación uno a uno entre puntos de la muestra **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**



**Figura 3.3.** Microscopio electrónico de barrido (MEB).

#### 3.4.4 Análisis termogravimétrico.

En este análisis se registra continuamente la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo al aumentar la temperatura de la muestra (normalmente de forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Los termogramas proporcionan información sobre los mecanismos de descomposición de diversas preparaciones poliméricas y a la vez es reportada como pérdida de masa en porcentaje de la muestra, su aplicación más importante es en el estudio de los polímeros **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

#### 3.4.5. Calorimetría diferencial de barrido.

Es una técnica analítica en la que se mide la diferencia de calor absorbido o liberado en un espécimen, a temperatura controlada, lo cual ayuda a determinar las transiciones concretas de fase y obtener datos como la temperatura de fusión, transición vítrea y cristalización, en el DSC de flujo de calor.

#### 3.4.6. Análisis térmico diferencial.

Es una técnica que se basa en la medida de las propiedades químicas o físicas de un material en la que se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia o patrón, cuando se someten a un programa controlado registrándolo en termogramas. Implica el calentamiento de la muestra y del material de referencia de tal manera que la temperatura de la muestra  $T_s$  aumenta linealmente con el tiempo. Tiene un amplio uso en la determinación del comportamiento térmico, así como de la composición de productos naturales y manufacturados. Es una herramienta poderosa ampliamente usada para el estudio y la caracterización de polímeros.

La diferencia entre las técnicas de caracterización de DSC y el DTA, radica en que el primero es un método calorimétrico en el que se miden cambios de energía y en el segundo, se realiza para medir las transiciones exotérmicas y endotérmicas, así como el registro del cambio de la temperatura **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

### 3.4.7 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN $^1\text{H}$ ).

RMN es la mejor técnica analítica usada principalmente en la elucidación de estructuras moleculares ( $^1\text{H}$ ) y en la cual se estudia el comportamiento de núcleos atómicos que poseen distintas orientaciones del spin nuclear distinto a cero, en presencia de un campo magnético externo. El  $^{13}\text{C}$  es complementario a  $^1\text{H}$  y proporciona información acerca de la cadena de las moléculas.

Se fundamenta en la medida de la absorción de la radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias aproximadamente de 4 a 900 MHz para dilucidar estructuras de moléculas, en una característica intrínseca de los núcleos, sus propiedades magnéticas **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..** En contraste con la absorción ultravioleta, visible e infrarroja, en el proceso están implicados los núcleos de los átomos en vez de los electrones exteriores. Además, es necesario colocar el analito en un intenso campo magnético, con el fin de que aparezcan los estados de energía de los núcleos que hagan posible la absorción. La espectroscopia RMN es útil para la determinación cuantitativa. Actualmente se usan dos tipos generales de

espectrómetros de RMN, de onda continua (CW) y de impulsos, o de transformada de Fourier (FT/RMN) ;**Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

#### **3.4.8 Dispersión dinámica de luz.**

La dispersión (o difusión) de la luz es el fenómeno basado en la radiación electromagnética, la cual, al chocar con pequeñas partículas de tipo coloidal o incluso molecular, es desviada en su dirección de propagación, de forma aparentemente caótica, en cada uno de los núcleos de dispersión, por tener un índice de refracción diferente al del medio. La medida de la luz dispersada (o difusa) da lugar a técnicas muy útiles en la determinación de la concentración de sustancias en suspensión, así como en la caracterización de la forma y del tamaño de las partículas coloidales y macromoleculares. Es posible medir la intensidad de luz dispersada en tiempos muy breves, en el margen del microsegundo, de tal forma que puede detectarse el movimiento caótico (browniano) de las partículas emisoras, como consecuencia de su energía térmica. Esta información, que por efecto Doppler se manifiesta en un ensanchamiento de la banda de frecuencia de la luz dispersada, puede ser utilizada para la determinación del coeficiente de difusión de las partículas, el índice de polidispersidad (PDI) y de su radio hidrodinámico [74].

#### **3.4.9 Ensayo de tensión.**

El ensayo de tensión permite evaluar las características de un material determinando sus propiedades mecánicas mediante el comportamiento de resistencia a la tensión, módulo de Young y deformación en materiales, obteniendo como resultado una curva de esfuerzo *vs.* deformación, con las cuales se logra determinar la resistencia y el % de deformación requeridos para romper una probeta plana dependiendo de sus dimensiones. Las probetas del presente proyecto se basarán en la norma EN-ISO-527-2 (Tipo 1AB) [75].

Obtenidas del espécimen depositado en un molde de politetrafluoroetileno (PTFE) se seccionaron conforme a la norma EN-ISO 527-1, empleando una cortadora láser, realizándose posteriormente una valoración de las propiedades mecánicas a partir del ensayo de tensión para que permita pronosticar la conducta del material aplicando tensión para de esta manera calcular la oposición a la fractura.

### **3.5. Prueba de intemperismo acelerado.**

También llamado efecto de envejecimiento acelerado, es el proceso que reproduce el daño provocado en especímenes, mediante rayos de luz ultravioleta (UV) y condensación (lluvia o rocío), generando un cambio químico, físico o biológico, más rápidamente que si se realizara naturalmente, las condiciones de operación en la cámara de intemperismo, se pueden controlar debido a que emite radiación UV de onda corta mediante lámparas fluorescentes usando diversos programas, estandarizados y normalizados por medio de la norma ASTM G154, “Standard practice for operating fluorescent ultraviolet (UV) lamp apparatus for exposure of nonmetallic materials”, en esta se menciona que los especímenes se deben someter a ciclos de 8 h de radiación y 4 h de humedad relativa, lo que hace posible garantizar la repetitividad y evaluación en largos lapsos de exhibición, que utiliza específicamente para determinar la resistencia a la degradación en materiales plásticos.

## 4 Metodología.

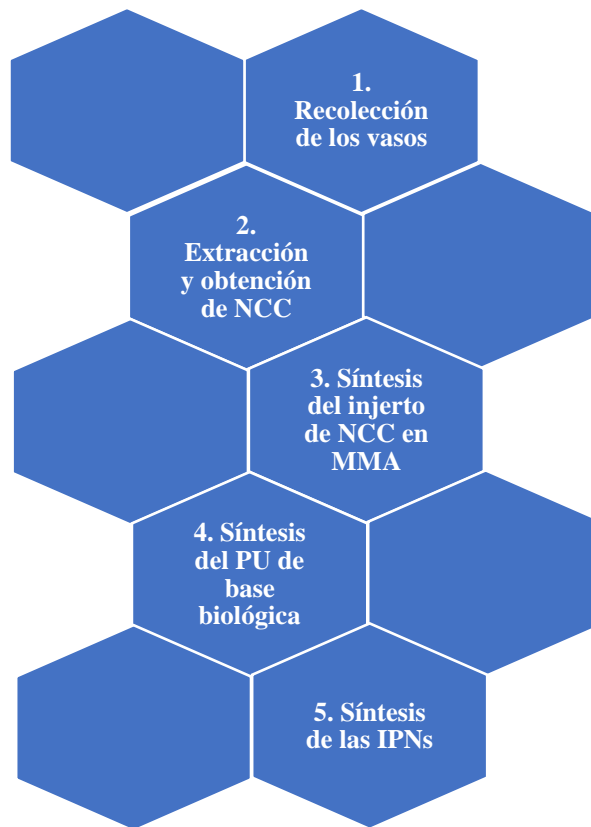
Para la síntesis de las redes interpenetradas de polímeros de PMMA con injerto de celulosa / PU base biológica (NCC-g-PMMA/PU), se plantea un procedimiento experimental dividido en cinco etapas, la primera consta de la recolección de los vasos de un sólo uso y extracción de celulosa; en la segunda se realiza la caracterización de la celulosa reciclada; en la siguiente etapa se realiza el injerto de la celulosa en el monómero de MMA, así también de su caracterización; en la cuarta se sintetiza y caracteriza el PU elaborado con aceite de ricino; finalmente, en la quinta etapa se sintetizan y caracterizan las IPNs, mismas que se muestran en el diagrama de flujo de la metodología a seguir, en las Figuras 4.1 y 4.2.

### 4.1. Preparación de muestra.

Los vasos de un sólo uso (reciclados), empleados en este trabajo fueron recolectados de los desechos provenientes de los cines, por lo que se les realiza un lavado y secado a 110 °C.

#### 4.1.1. Pretratamiento de vasos.

Para disminuir el tamaño de las muestras se cortaron los vasos en secciones de 5 x 5 cm y se sumergieron en agua desionizada a 100 °C aproximadamente, durante 2 h con agitación constante; después, se lavaron con agua destilada y se secan a 110 °C, durante 24 h [76]. Posteriormente, analizar por medio de un equipo de FTIR, utilizando un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR), en un intervalo de número de onda de 4,000 a 450  $\text{cm}^{-1}$ , con 30 barridos; para identificar los grupos funcionales presentes. Al mismo tiempo, se analiza una muestra de un vaso nuevo para comparar la eficacia de la descontaminación.

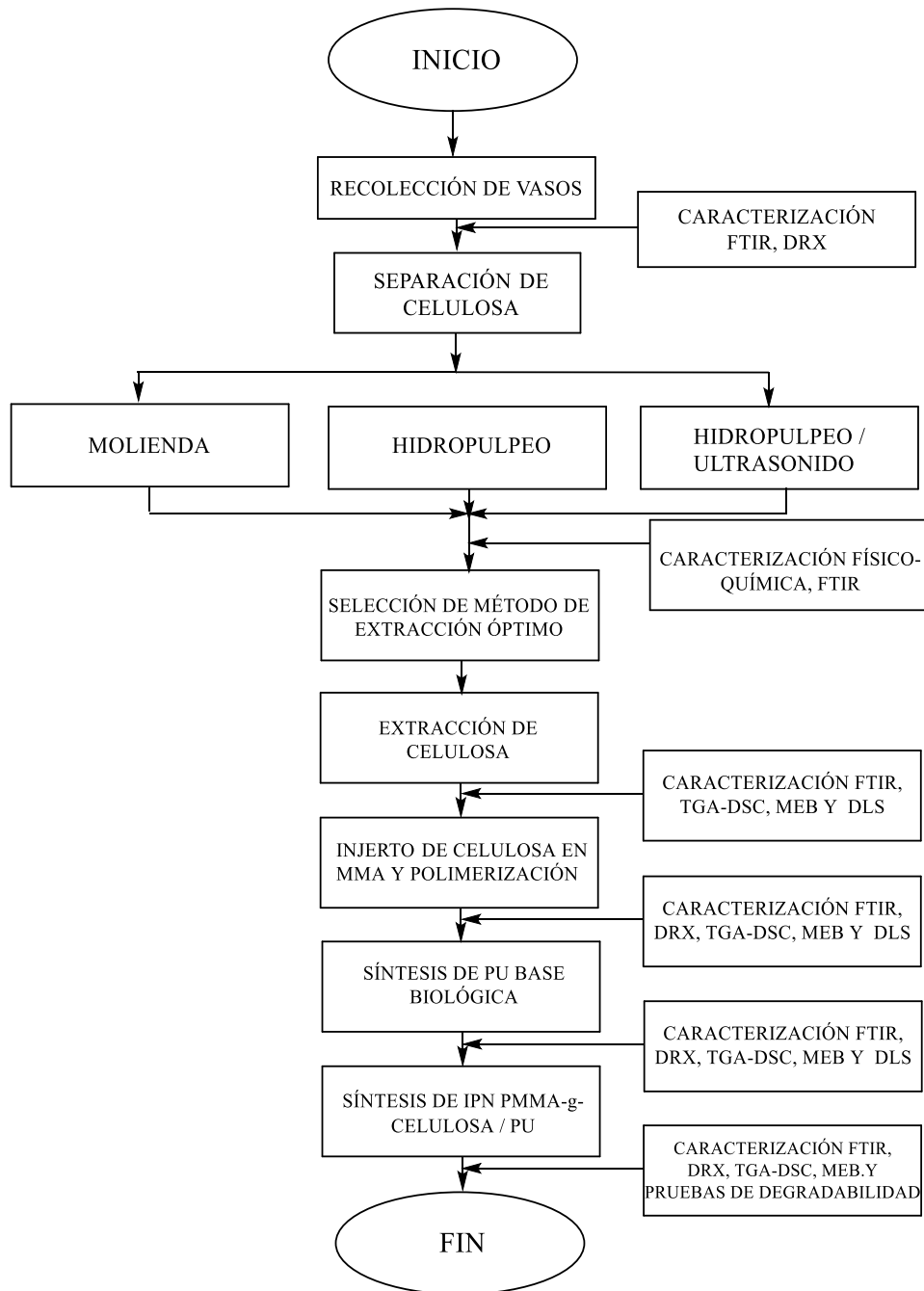


**Figura 4.1.** Diagrama de flujo de la síntesis de las redes interpenetradas.

#### **4.1.2. Separación y extracción de celulosa.**

Para separar la fibra de celulosa de la poliolefina que recubre a los vasos, se planteó realizarlo por medio de tres métodos diferentes, para seleccionar el óptimo: 1) el método de hidropulpeo, 2) el hidropulpeo combinado con ultrasonido y por último mediante 3) molienda; después se caracteriza por medio de FTIR, revisando la presencia de las señales del PE.





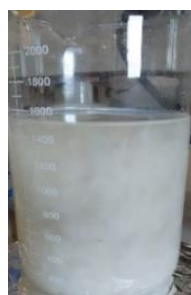
**Figura 4.2.** Diagrama de flujo para la síntesis de redes interpenetradas.

#### 4.1.2.1. Separación por agitación.

Se colocan los vasos cortados en un vaso con agua por 24 h a un intervalo de temperatura de 85-90 °C, con agitación constante [77], para separar la fibra de celulosa de la poliolefina que lo recubre, filtrando y secando la muestra a 110 °C, para eliminar el exceso de humedad.

#### 4.1.2.2. Separación agitación/ultrasonido.

Posterior al procedimiento de separación por agitación; se somete al proceso de ultrasonido, Figura 4.3, a temperatura constante ( $\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), por periodos de 30 y 10 min de descanso, durante 8 h.



**Figura 4.3.** Separación agitación/ultrasonido.

#### 4.1.2.3. Separación por molienda (molino Foss)

Con la muestra de los vasos colocada, Figura 4.4a en un molino marca Foss modelo Cyclotec CT 293, Figura 4.4b, con índice de molienda de 4 g/s, que incluye un tamiz de 0.5 mm (que forma parte del molino) para homogeneizar el tamaño. Se agrega agua caliente a  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  a la muestra molida; manteniendo en agitación constante por 4 h, para facilitar la separación de la poliolefina. Se filtra y seca el polvo obtenido a  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ , en un horno durante 6 h.



**Figura 4.4.** Muestra de a) vasos, b). molino marca Foss.

#### 4.1.3 Selección del método de separación óptimo.

El método óptimo de separación se evalúa al caracterizar cada una de las muestras por medio de FTIR, TGA-DSC, mediante la observación de la total separación de la fibra de celulosa de la poliolefina.

#### 4.1.4. Determinación de humedad por medio de la norma ASTM E871-82.

De acuerdo con la norma ASTM E871-82 [78] “Método estándar para el análisis de humedad de combustibles de madera en partículas”, se seca y pesa en un crisol con tapa durante 30 min a 110 °C, por triplicado, enfriando y pesando, hasta obtener un peso constante con una diferencia de 0.02 g e identificando como peso del crisol ( $P_c$ ). Posteriormente se seca, enfría y pesa la muestra hasta obtener un peso constante con diferencia de 0.01 g, registrando como peso inicial ( $P_i$ ).

La muestra se seca durante 16 h a 110 °C, enfriando y pesando, para volver a secar durante 2 h, hasta que el cambio de peso total entre pesos fuera menor del 0.2% e identificarlo como peso final ( $P_f$ ). Se calcula el porcentaje de humedad que contiene la fibra mediante la ecuación (4.1):

$$\% \text{ humedad} = \left[ \frac{(P_i - P_f)}{(P_i - P_c)} \right] \times 100 \quad (4.1)$$

dónde:

$P_c$  = peso del crisol.

$P_i$  = peso inicial.

$P_f$  = peso final.

#### 4.1.5. Extracción de ceras y pigmentos con etanol/tolueno por medio de la norma ASTM D1107.

De acuerdo con la norma ASTM D1107 [79] “Método de ensayo estándar de solubilidad etanol / tolueno de la madera”, se pasa a través de un tamiz de 425  $\mu\text{m}$  (malla 40) la fibra de celulosa obtenida por el método óptimo.

Se determina por triplicado el peso constante de la muestra de 2 g, secando a 110 °C por periodos de 2 h; posteriormente se determina el peso seco de la misma. Se coloca la muestra en un dispositivo de extracción Soxhlet (Figura 4.3), tarando previamente el matraz de extracción; removiéndose los pigmentos y ceras con una mezcla de etanol-tolueno en proporción 1:1 en un lapso de 6 a 8 h, manteniendo en ebullición el líquido, esto para proporcionar de cuatro a seis sifones por hora.

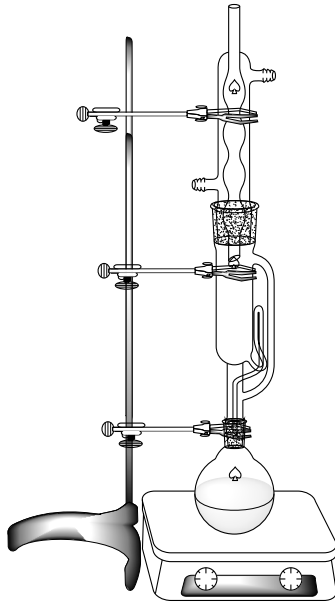
El disolvente se recupera del matraz de extracción, se seca el matraz y su contenido durante 1 h a 110 °C, enfriando en desecador y pesando, se repite el proceso hasta peso constante ( $P_1$ ). Se calculan los resultados como porcentaje en peso de materia soluble en etanol-tolueno en la fibra de celulosa libre de humedad (P), mediante la fórmula (4.2):

$$\% \text{ Material soluble en etanol / tolueno (P)} = \left( \frac{P_m - (P_2 - P_1)}{P_m} \right) \times 100 \quad (4.2)$$

$P_m$  = peso de la muestra

$P_1$  = peso del crisol

$P_2$  = peso del crisol con muestra



**Figura 4.4.** Dispositivo de extracción Soxhlet.

#### 4.1.6. Determinación de lignina por medio de la norma ASTM D1106.

Mediante el “Método de prueba estándar para la lignina insoluble en ácido en madera”, de acuerdo con la norma ASTM D1106 [80], se aísla y cuantifica la lignina contenida en la fibra de celulosa. La lignina es el residuo insoluble que queda al hidrolizar los carbohidratos por medio del tratamiento con ácidos fuertes.

Se aumenta el área superficial de la fibra de celulosa, reduciendo el tamaño de la muestra usando un tamiz de 425  $\mu\text{m}$  (malla 40). 1 g de muestra extraída y pulverizada, se calienta y enfría por triplicado para posteriormente determinar y eliminar la lignina utilizando un

equipo Soxhlet, usando como disolvente una mezcla de etanol-tolueno en proporción 1:1 (ASTM D1107). Se recupera la mayor cantidad de disolvente y se lava la muestra tratada por succión, con 50 mL de etanol absoluto para eliminar el tolueno. El exceso de etanol se remueve y digiere con 400 mL de agua caliente a 100 °C. Finalmente, se seca la muestra a temperatura ambiente.

Se agrega 15 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (72% de pureza) en frío (12 a 15 °C) a la muestra y se agita constantemente, posteriormente se deja reposar durante 24 h en agua fría (18 a 20 °C). El ácido se diluye a una concentración del 3%, agregando 560 mL de agua destilada, se calienta a ebullición durante 4 h en un condensador de reflujo. Se deja enfriar hasta que el material sólido se sedimente. La muestra se filtra al vacío, se lava el precipitado con 500 mL de agua desionizada caliente hasta que el pH del agua de lavado sea neutro, se seca la muestra durante 12 h a 110 °C. Se enfría en un desecador, subsiguientemente se pesa, repitiendo el proceso hasta obtener peso constante.

$$(\%) \text{ Lignina} = \frac{P_{\text{lignina}}}{P_{\text{muestra}}} \times 100$$

P<sub>m</sub> = peso de la muestra

P<sub>lignina</sub> = peso del crisol

#### **4.1.7. Tratamiento de clorito de sodio.**

A 1 g de fibra de celulosa tratada con etanol/ tolueno, se le agrega 5 mL de solución de clorito de sodio al 1.5 % p/v y 1 mL de ácido acético por cada 50 mL bajo agitación durante 30 – 45 min a temperatura ambiente. Posteriormente, se neutraliza con agua destilada para continuar con el tratamiento ácido.

#### **4.1.8. Tratamiento ácido.**

La fibra de celulosa tratada con clorito de sodio se hidroliza durante 45 min a 45 °C, con 8.75 mL / g de ácido sulfúrico al 64 por ciento en peso / g de celulosa. Se diluye 10 veces el volumen de la muestra con agua helada para detener la reacción. El gel de nanocristales de celulosa resultante se centrifuga a 5,000 rpm durante 15 min a 5 °C. A continuación, se introduce la suspensión en un baño de hielo con ultrasonido durante 30 min y se vuelve a

centrifugar a 5,000 rpm durante 15 min, para separar el residuo sólido de celulosa sobrenadante del precipitado parcialmente hidrolizado [51].

#### **4.1.9. Diálisis.**

Esta técnica se basa en el principio de la osmosis y difusión, por lo que se usa para separar moléculas, en este procedimiento una membrana semipermeable permite la transferencia de los iones del sulfato (ácido sulfúrico), diluyendo y neutralizando, así también promoviendo el movimiento de átomos.

Se realizó la diálisis mediante membranas de celulosa (12,000-14,000 Daltons, 0.05 x 15.24 m); el lavado consiste en colocar la suspensión obtenida en el tratamiento ácido en las membranas dentro de un recipiente con agua destilada, midiendo el pH cada 8 h, se realizó el proceso por triplicado, cambiando el agua en cada medición hasta alcanzar un pH neutro, secando los residuos sólidos de celulosa a temperatura ambiente y caracterizando mediante FTIR [51].

#### **4.1.10 Determinación de holocelulosa por medio de la norma ASTM D1104.**

La holocelulosa es el compuesto formado por la fracción de carbohidratos como celulosa y hemicelulosa. La holocelulosa contenida en la fibra de celulosa se cuantifica de acuerdo con el método de prueba de holocelulosa en madera (norma ASTM D1104) **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

Se pesa 2 g de muestra y añade 63 mL de agua desionizada, agregando a la suspensión 0.2 mL de ácido acético y 0.6 g de clorito de sodio. Se mantiene a temperatura (70-80 °C) y agitación constante durante 1 h; el proceso se realiza por triplicado. Se coloca en un matraz con tapón dentro de un baño de agua-hielo, para evitar inhalar los gases, hasta que la temperatura disminuya a 10 °C, filtrando y lavando con agua desionizada hasta eliminar la coloración amarilla (cloro gas). Se lavó la muestra con agua desionizada, dejando secar a 60 °C y para pesar posteriormente. (% Holocelulosa). Se calcula de acuerdo con la ecuación (4.4).

$$(\%) \text{ Holocelulosa} = \frac{P_2 - P_1}{P_m} \times 100 \quad (4.4)$$

Donde:

$P_1$  = peso del crisol sin muestra

$P_2$  = peso del crisol con muestra

$P_m$  = peso de la muestra

% Holocelulosa es el porcentaje.

#### 4.1.11 Caracterización de la celulosa.

En la caracterización por difracción de rayos X (DRX) se observa e identifica la estructura cristalina, en este caso se realiza la identificación cualitativa de los polimorfos de la muestra. La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) permite identificar y diferenciar la presencia de los grupos funcionales en la muestra. Con la microscopia electrónica de barrido (MEB) se observa y caracteriza la superficie de la muestra que proporcionó la información morfológica.

El equipo empleado para caracterizar por TGA/DTG/DSC es un Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20 simultáneo, para observar los cambios endotérmicos y exotérmicos del vaso de un sólo uso. Se realizan las pruebas a una velocidad de 20 °C / min, bajo una atmósfera de gas nitrógeno a 100 mL / min, en un crisol de alúmina. Se calienta desde 30 hasta 150 °C, se mantiene a 150 °C durante 5 minutos, se enfría desde 150 hasta 30 °C, manteniendo a 30 °C durante 5 minutos, volviendo a calentar desde 30 hasta 500 °C.

El equipo usado para caracterizar por dispersión dinámica de la luz (DLS) es un Particle analyzer Litesizer 500 marca Anton Paar: que midió las nano y micropartículas, partículas y macromoléculas, esparciendo la fibra de celulosa tratada con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 40 y al 64%. Se usó etanol (4% en peso) como medio de dispersión, en la celulosa hidrolizada con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 40 y al 64%. Se colocaron dos gotas (0.1 g) de etanol en un mortero de ágata. Se mezcla la celulosa cristalina con una cantidad aproximadamente igual de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 40 y al 64%, rociando la celulosa sobre la superficie del etanol y frotando con un movimiento circular. Se dispersó

diluida la celulosa hidrolizada en  $H_2SO_4$ , agregando unas gotas del etanol y mezclando hasta agregar 50 gotas (aproximadamente 2.5 g) [82].

Para caracterizar por espectroscopía Raman, se usó el espectrómetro LabRAM HR800 acoplado a un microscopio Olympus BX41, llevando a cabo las mediciones con un número de onda de 200 a  $4000\text{ cm}^{-1}$  utilizando una rejilla de 600 líneas/mm, desde un láser con emisión de 785 nm, con una resolución espectral de  $2\text{ }\mu\text{m}$ . Registrando los espectros en un tiempo de exposición de 4 a 60 s, se escaneó de 10 a 20 veces, a temperatura ambiente.

## **4.2 Injerto y caracterización del monómero de metacrilato con el biopolímero de la celulosa.**

La polimerización por injerto es un método para modificar las propiedades de un polímero; se obtuvo mediante una reacción que mejora las propiedades físicas y químicas de acuerdo con la naturaleza del monómero empleando un polímero natural y metacrilato. El injerto del monómero se preparó inicialmente modificando el MMA con la celulosa usando un sistema redox con nitrato de amonio y cerio, posteriormente se generaron radicales libres para producir el PMMA.

### **4.2.1 Polimerización de celulosa injertada en monómero de metacrilato.**

Se realizó la reacción del injerto de celulosa en el monómero de metacrilato en un matraz de tres bocas equipado con un condensador de reflujo, un embudo de separación y un sistema de entrada de gas, el matraz fue sumergido en un baño de agua para controlar la temperatura. Se dispersó 1 g de celulosa en 50 mL de agua destilada con agitación constante y burbujeo de gas nitrógeno durante 1 h a  $45\text{ }^\circ\text{C}$ . Se añadió una solución recién preparada de nitrato de amonio y cerio (NAC)  $1 \times 10^{-3}\text{ g mol/mol}$  en  $HNO_3\text{ }0.3\text{ N}$  a la celulosa dispersada y se agitó durante 15 min. Gradualmente se añadió el monómero de MMA a la solución anterior durante 30 min y la mezcla se agitó durante 3 h. El monómero de MMA con el injerto de celulosa fue lavado secuencialmente con agua y metanol, secando hasta un peso constante en un horno a  $40\text{ }^\circ\text{C}$ . Posteriormente, el producto fue extraído con acetona durante 24 h. La suspensión se filtró y lavó con acetona, secando hasta peso constante. Llevándose a cabo la polimerización por radicales libres del monómero injerto de celulosa (NCC-g-MMA), el polimetacrilato



injerto de celulosa (NCC-g-PMMA) y su homopolímero (PMMA) [52]. En la Tabla 4.1 se presenta el diseño experimental.

**Tabla 4.1.** Matriz experimental para la preparación del injerto de celulosa en MMA.

Muestra	Celulosa (% p)	MMA (% p)
NCC <sub>5</sub> MMA <sub>95</sub>	5	95
NCC <sub>10</sub> MMA <sub>90</sub>	10	90
NCC <sub>20</sub> MMA <sub>80</sub>	20	80
NCC <sub>30</sub> MMA <sub>70</sub>	30	70

La nanocelulosa injertada en monómero de metacrilato se caracterizó por medio de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (TGA), microscopia electrónica de barrido (MEB), resonancia magnética nuclear (RMN de <sup>1</sup>H).

Se caracteriza mediante el espectro RMN de <sup>1</sup>H en un Bruker Advance III HD de 400 MHz, a 25 °C, para obtener la estructura molecular de la celulosa tratada con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 64% e injertos de MMA en celulosa cristalina al 5, 10, 20 y 30%p. Se coloca 15 mg del espécimen y diluye en 0.55 mL de dimetilsulfóxido deuterado. Para el análisis del MMA, se usó acetona deuterada como disolvente.

### 4.3. Síntesis y caracterización del poliuretano (PU) de base biológica (aceite de ricino).

La síntesis del poliuretano se realiza mediante el método de proceso por lotes; se mezclan mecánicamente los polioles, el 1,1,1- tris hidroximetil propano (TMTP, > 98.0% 0.012 EQ.) y aceite de ricino (CO, 0.012 EQ.) en un matraz sellado con un tapón a 85 °C, bajo atmósfera inerte durante 1.5 h para obtener un material homogéneo (pre-polímero), enfriando la mezcla a temperatura ambiente, consecutivamente se añadió el monómero hexametildiisocianato (HDI, 0.31 EQ.), en agitación constantemente durante 1 h. Posteriormente, se añadió el catalizador, dilaurato de dibutilestano (DBTDL) a la mezcla y agitó durante 10 min. La formulación se vació en un molde de teflón (politetrafluoroetileno, PTFE), colocado dentro de un desecador, se conserva en atmósfera inerte para evitar la humedad, manteniéndose durante 18 h para asegurar la polimerización del PU.

#### 4.3.1. Caracterizaciones del PU.

El polímero se caracterizó por medio de análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

#### 4.4. Síntesis y caracterización de la red interpenetrada de NCC-g-PMMA/PU.

Las IPNs de NCC-g-PMMA /PU se sintetizaron por polimerización secuencial; añadiendo la mezcla de pre-polímero del PU a la solución del precursor de NCC-g-MMA en presencia del iniciador de hexametildiisocianato (HDI), agitando a temperatura ambiente durante 20-30 min hasta homogenizar la mezcla. A continuación, se agregó el catalizador DBTDL y agitó durante 10 min; vertiendo la solución en un molde de PTFE, previamente secado a 100 °C durante 24 horas.

La polimerización de la fase de PU se realizó manteniendo la reacción a temperatura ambiente durante 12 h, simultáneamente la reacción de NCC-g-PMMA se colocó bajo una lámpara de luz ultravioleta por 3 h. El PMMA se formó a través de polimerización por radicales libres de MMA.

Las proporciones realizadas de las redes interpenetradas con relación al NCC-g-PMMA /PU es de 80/20 y 50/50 (%p/p), de acuerdo con los experimentos planteados en la Tabla 4.2.

**Tabla 4.2.** Matriz experimental para la preparación del polímero de NCC-g-PMMA/PU.

Muestra	NCC-g-PMMA (5, 10, 20 y 30 %p)	PU (%p)
NCC-g-PMMA /PU	80	20
NCC-g-PMMA /PU	50	50

Adicionalmente, se sintetizaron las redes interpenetradas de PMMA/PU, realizando el mismo proceso, a excepción que el MMA no contiene el injerto; esto para utilizar estas muestras como prueba de control y compararlas con la propuesta de esta investigación.

##### 4.4.1. Caracterizaciones de las IPNs.

Para el caso de la síntesis de las redes interpenetradas de NCC-g-PMMA/PU se realizaron las siguientes caracterizaciones.

Análisis de FTIR, para confirmar los grupos característicos de cada fase polimérica y evaluar los cambios estructurales con la adición del injerto de celulosa; TGA-DSC, para analizar las propiedades térmicas del polímero como son los cambios endotérmicos y exotérmicos de acuerdo con la relación polímero/nanopartícula, como la temperatura de transición vítrea,  $T_g$  y la de degradación,  $T_d$ . Análisis de propiedades mecánicas, el módulo de Young y por ciento de deformación; así como, al finalizar el estudio de intemperismo acelerado.

#### 4.4.2. Corte de las probetas por medio de la norma EN-ISO 527-1

Las muestras provenientes de los moldes de teflón se cortaron de acuerdo con la norma europea EN-ISO 527-1 [83], se secaron en una estufa a 110 °C durante 24 h, colocándolas posteriormente en las charolas especiales del equipo, de manera de que los especímenes reciban una radiación UV uniforme de las lámparas del equipo.

Los especímenes producidos se cortaron mediante un equipo láser (Bunmina modelo LSI400 003P6), empleando las medidas indicadas en la norma EN-ISO 527-2 [84], Figura 4.4. Probeta de forma plana Tipo 1A-B, forma plana, con medidas de 100 mm de largo, 10 mm de ancho en los extremos con longitud de calibre de 40 mm, ancho de la parte estrecha de 5 mm.

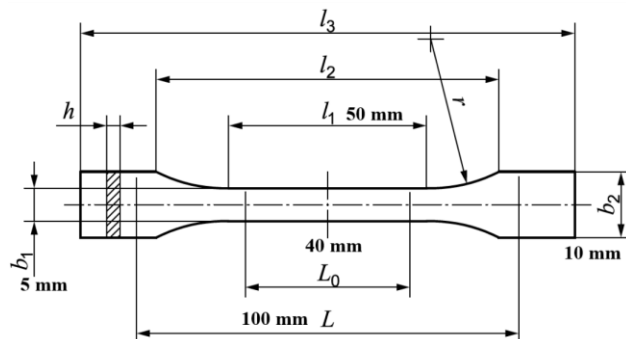


Figura 4.5. Probeta de forma plana Tipo 1 A-B [83].

#### 4.5. Ensayos de tensión por medio de la norma EN-ISO 527-2.

Las pruebas de resistencia a la tensión, % de deformación se determinan en una máquina universal, Figura 4.6, con capacidad de 50 kN, a una velocidad de 20 mm min<sup>-1</sup>, utilizando una celda de carga de 2 kN. Los datos se registraron con promedios de 6 réplicas, hasta la

ruptura del material. Se efectúan antes y después de los ensayos de intemperismo, el cual se describe a continuación.



**Figura 4.6.** Cortadora láser marca Bunmina modelo LSI6400 003P6.



**Figura 4.7.** Máquina universal para ensayo de tensión.

#### **4.6. Ensayos de intemperismo acelerado.**

La prueba de intemperismo acelerado, Figura 4.8, para simular la intemperie, en la cual se exponen los materiales a ciclos alternos de luz ultravioleta y humedad a temperaturas elevadas y controladas. Representando los efectos de la luz solar mediante lámparas UV fluorescentes especiales y los efectos del rocío con humedad condensada, de acuerdo con la norma ASTM G154 [85] “Práctica estándar para el funcionamiento de aparatos de lámpara fluorescente ultravioleta (UV) para la exposición de materiales no metálicos”. El estudio se realizó durante 672 h (28 días), que comprendió 2 ciclos al día, cada uno contiene dos etapas, la primera con duración de 8 h de radiación UV, con una longitud de onda de 340 nm e

irradiación de  $0.89 \text{ W/m}^2$  a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  y una segunda etapa de condensación con duración de 4 h, con una duración total de 12 h por ciclo.

Posteriormente, se caracterizarán las pruebas mecánicas, así como el estudio de los cambios estructurales mediante FTIR y análisis térmico simultáneo.



**Figura 4.8.** Cámara de intemperismo acelerado marca QUV modelo QUV/spray.

## 5 Análisis y Resultados.

### 5.1 Evaluación de la materia prima.

Con la finalidad de identificar los polímeros de los vasos de un sólo uso, se realizaron las caracterizaciones de FTIR para identificar los grupos funcionales, TGA-DSC para asociar sus transiciones al tipo de polímero mediante la descomposición térmica y DRX para identificar su estructura cristalográfica.

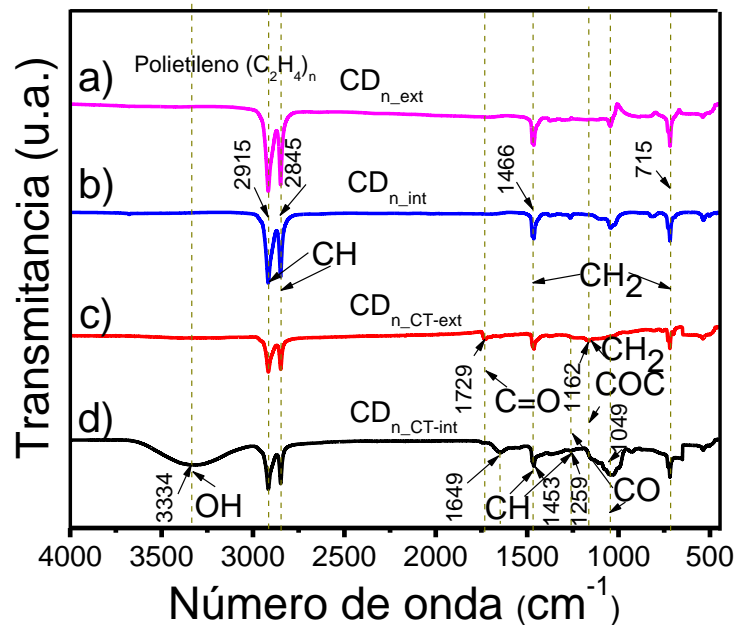
#### 5.1.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.

Con el propósito de determinar el tipo de polímero que recubre la fibra del vaso, se realizó el estudio de identificación de grupos funcionales por espectroscopia FTIR.

En la Figura 5.1 se observan los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de las muestras de los vasos nuevos ( $CD_n$ ) en el a) exterior ( $CD_{n-ext}$ ) y b) interior ( $CD_{n-int}$ ). De acuerdo con la literatura, este tipo de vasos deben de estar recubiertos por ambas caras, para evitar la condensación del producto utilizado.

En la Figura 5.1 a-b se encuentran los espectros que corresponden al polietileno, se observan cuatro señales principales, las más intensas son el estiramiento asimétrico de las bandas de los grupos CH en  $2915$  y  $2845\text{ cm}^{-1}$ , además, la vibración de flexión del  $CH_2$  en  $1466\text{ cm}^{-1}$  y el de balanceo del  $CH_2$  en  $715\text{ cm}^{-1}$ , que coinciden con los grupos funcionales del polietileno (PE) de estructura  $-(CH_2-CH_2-)_n$ . Así mismo, se observa la vibración de tensión de los COC en  $1046\text{ cm}^{-1}$ , la cual confirma la presencia de fibras lignocelulósicas. Otra poliolefina usada en recubrimientos para esta aplicación es el polipropileno (PP); el cual presenta grupos funcionales en común al PE, por lo que sus espectros podrían confundirse; sin embargo, se descarta el PP debido a que no se detectan las bandas en  $2950$ ,  $1455$ ,  $1371$ ,  $804$  y  $1001\text{ cm}^{-1}$

[86]. No se detectaron todas las bandas, asignadas a la celulosa, por lo que se decidió realizar un corte transversal en las muestras al exterior ( $CD_{n\_CT-ext}$ ) y al interior ( $CD_{n\_CT-int}$ ); los espectros se muestran en la Figura 5.1 c-d, donde se observan las señales del PE mencionadas anteriormente y atribuidas el estiramiento del OH en  $3334\text{ cm}^{-1}$  de los polisacáridos, el estiramiento simétrico del C=O en  $1729\text{ cm}^{-1}$ , el anillo aromático presente en lignina y agua en  $1649\text{ cm}^{-1}$ , la flexión del CH en  $1453$  y  $1259\text{ cm}^{-1}$ , el estiramiento del enlace  $CH_2$  en  $1162\text{ cm}^{-1}$ . Por último, la vibración asimétrica del COC en  $1049\text{ cm}^{-1}$  [87], este análisis se muestra en la Tabla 5.1.



**Figura 5.1.** Espectros FTIR de la capa a) exterior del vaso ( $CD_{n\_ext}$ ), b) interior del vaso ( $CD_{n\_int}$ ) y con corte transversal al c) exterior del vaso ( $CD_{n\_CT-ext}$ ) d) interior del vaso ( $CD_{n\_CT-int}$ ).

**Tabla 5.1.** Bandas características de absorción infrarroja de la capa de a) exterior del vaso ( $CD_{n\_ext}$ ), b) interior del vaso ( $CD_{n\_int}$ ) y corte transversal al c) exterior del vaso ( $CD_{n\_CT-ext}$ ) d) interior del vaso ( $CD_{n\_CT-int}$ ).

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
2915	Estiramiento simétrico de CH
2845	Estiramiento asimétrico de CH
1466	Vibración de flexión de C-C
715	Balaceo del $CH_2$

### 5.1.2 Análisis termogravimétrico (TGA)/ calorimetría diferencial de barrido.

Para conocer la estabilidad térmica de la muestra de CD<sub>n</sub> y conocer las etapas de degradación, se realizó el análisis termogravimétrico (TGA). TGA es un método que se centra en el cambio de peso con respecto al cambio de temperatura. Así mismo, se obtuvo la curva de DSC, el flujo de calor en función de la temperatura, para determinar los cambios térmicos de fusión (T<sub>m</sub>), transición vítrea (T<sub>g</sub>) y degradación (T<sub>d</sub>).

Los perfiles de TGA y DSC de CD<sub>n</sub> se muestran en la Figura 5.2. En el TGA se observa una pérdida de peso desde el inicio de la prueba hasta 100 °C, atribuible a la humedad (6%) y es estable hasta 231 °C. La primera etapa de degradación se da entre 231 y 366 °C, corresponde a la celulosa, aparentemente a los biopolímeros de celulosa, hemicelulosa y lignina presentes en la misma; el residuo de esta etapa es de 63.4%. De acuerdo con la literatura la degradación de la hemicelulosa se da entre (220 y 315 °C), la celulosa se da entre (315-400 °C) [88], su transición vítrea es de 35-40 °C, la degradación del polietileno es de 110 °C; y su transición vítrea es de -120 °C. Se realizó el análisis térmico simultáneo de acuerdo con la norma D3418-12 [81], para la determinación de las temperaturas mencionadas. De acuerdo con el estudio de P. Halder et al., la degradación de la lignina ocurre entre 300 y 550 °C [89]. Por lo tanto, es probable que la descomposición de los tres biopolímeros presentes en la fibra del vaso se encuentre traslapados en la primera etapa de descomposición.

Adicionalmente se observa una segunda etapa de degradación la cual inicia en 367 °C y termina en 486 °C con un residuo de 30.6%. Dicha etapa se debe a la desintegración del PE. En el estudio de B. Jankovic de TGA de vasos de café, presentan tres etapas de descomposición, la primera etapa es (40-250 °C) atribuida, a la evaporación del contenido de humedad, al CO y CO<sub>2</sub>, con una pérdida total de masa del 9%; la segunda etapa (285, 350-377 °C) y se atribuye a la hemicelulosa y celulosa (72.5%), y la tercera etapa (470-520 °C), a la lignina y la poliolefina (18.49%) [90], lo que corrobora las observaciones del presente proyecto.

En la curva de DSC se observan los flujos de calor, la transición en 109 °C es debido a la evaporación de la humedad, en 201 °C se atribuye a la generación de gases de CO y CO<sub>2</sub>, en 355 °C se observa la descomposición de celulosa y en 486 °C se atribuye a la descomposición



del PE y la lignina. Dichos procesos son caracterizados como exotérmicos, debido a que la velocidad del flujo de calor de la muestra es menor que el de la referencia, por lo que las transiciones tienden a ir hacia valores negativos del flujo de calor (W/g).

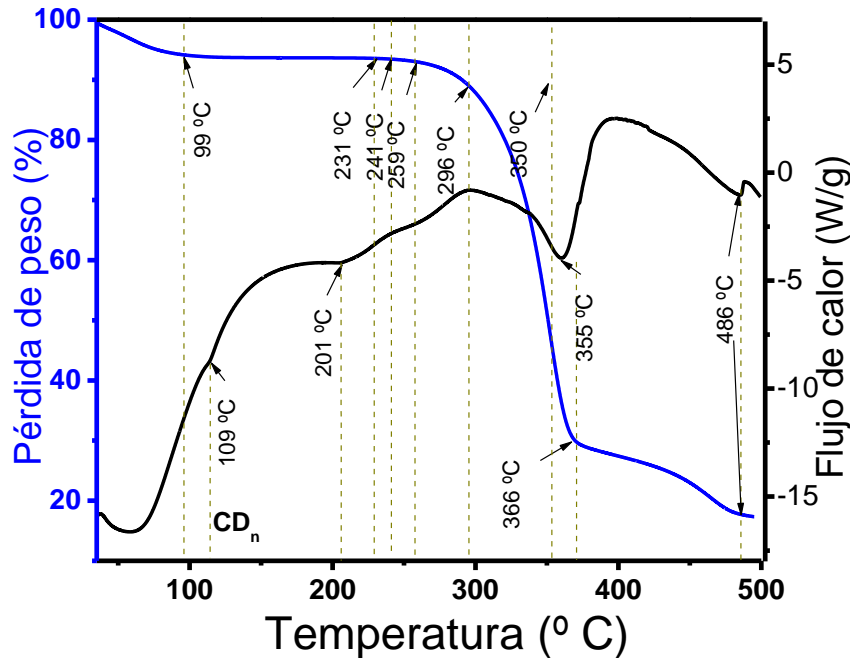


Figura 5.2. Termograma TGA/DSC de CD<sub>n</sub>.

### 5.1.3 Difracción de rayos X.

Los difractogramas del CD<sub>n\_int</sub> y CD<sub>n\_ext</sub> se pueden observar en la Figura 5.3, en los cuales se determina la estructura cristalina de la celulosa tipo I $\alpha$ , I $\beta$  y II, de acuerdo con las cartas cristalográficas PDF # 00-56-1719, 00-56-1718 y 00-56-1717, respectivamente. A partir de las reflexiones en el ángulo 2 $\theta$  de 23° se logra asociar al plano (110) de la celulosa I $\alpha$  de estructura triclinica, y aquellas señales en 17° y 34° corresponden a los planos (110), (004), del polimorfo I $\beta$ ; y en 15° y 21° al plano (101), (102) de la celulosa tipo II, ambas de estructura monoclinica.

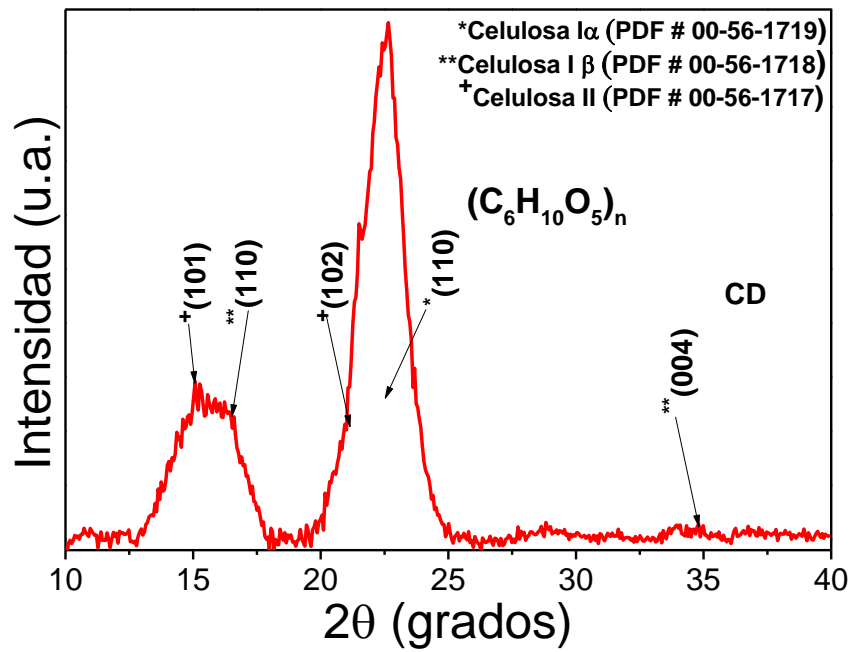


Figura 5.3. Patrón de difracción de rayos X de la muestra de vaso nuevo (CD<sub>n</sub>).

En la Figura 5.4, se observa la deconvolución de señales para determinar una medida exacta del tamaño de cristal y el porcentaje de cristalinidad.

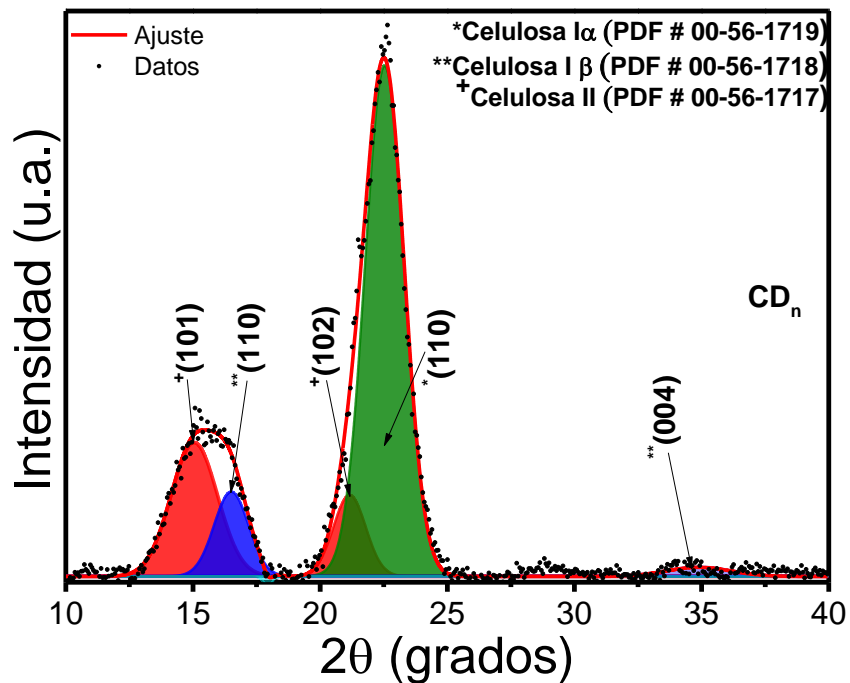


Figura 5.4. Deconvolución del patrón de difracción de rayos X de la muestra de vaso nuevo (CD<sub>n</sub>).

### 5.1.4 Cálculo del tamaño de cristal y porcentaje de cristalinidad

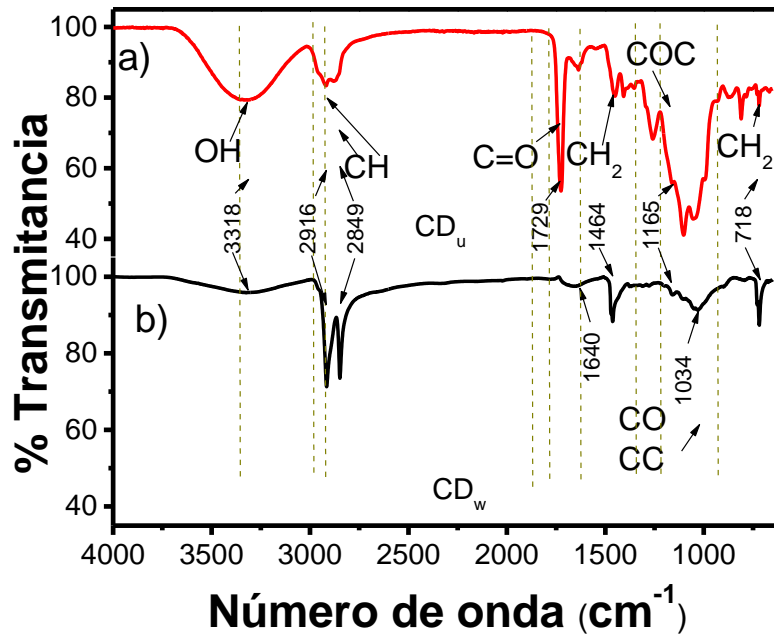
A partir de la ecuación de Scherrer,  $t = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$ , donde t es el tamaño del cristal en nm, K es la constante del factor de forma,  $\lambda$  es la longitud de onda ( $k_{\alpha}\text{Cu} = 0.17 \text{ nm}$ ),  $\beta$  es el ancho a media altura (FHMW = 0.91),  $\theta$  es el ángulo de la reflexión (22.7 °). Adicionalmente, se calculó el porcentaje de cristalinidad, a partir de la integración del área de todas las señales y de las señales cristalinas utilizando la ecuación (4.9).

$$\beta = \frac{K\lambda}{L \cos \theta}$$

El porcentaje de cristalinidad calculado fue de 55.27 % de la muestra del vaso. Es importante mencionar que parte de la contribución del área cristalina calculada es también parte de las señales del PE.

Con el objetivo de evaluar la factibilidad de reciclar vasos usados, se sometieron a un procedimiento con agua caliente y mediante espectroscopia FTIR, se evaluaron los espectros antes ( $\text{CD}_n$ ) y después ( $\text{CD}_w$ ) del tratamiento para observar si se removían los residuos, o bien se necesitaba algún tratamiento adicional.

En la Figura 5.5, se observan los espectros de los vasos a)  $\text{CD}_u$  y b)  $\text{CD}_w$ , en el primero se detecta una señal en  $1749 \text{ cm}^{-1}$  la cual corresponde al residuo alimenticio, posterior al tratamiento, dicha señal desaparece. Por lo tanto, si se realiza el lavado de los vasos con agua caliente pueden ser reciclados sin la necesidad de utilizar algún agente químico como el hipoclorito de sodio y detergentes. Para el caso del presente proyecto, nos permite continuar con el procedimiento para separar ambos componentes.



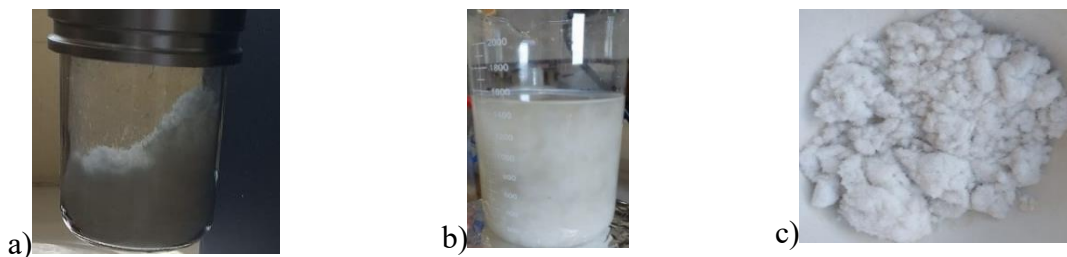
**Figura 5.5.** Espectro FTIR de comparación de vaso a) contaminado ( $CD_u$ ) y b) lavado ( $CD_w$ ).

## 5.2 Separación y caracterización de fibra/poliolefina.

Para la separación de ambos componentes, se emplearon tres procedimientos: molienda, agitación y el método de agitación, usando posteriormente el de ultrasonido, con la finalidad de seleccionar el de mayor rendimiento.

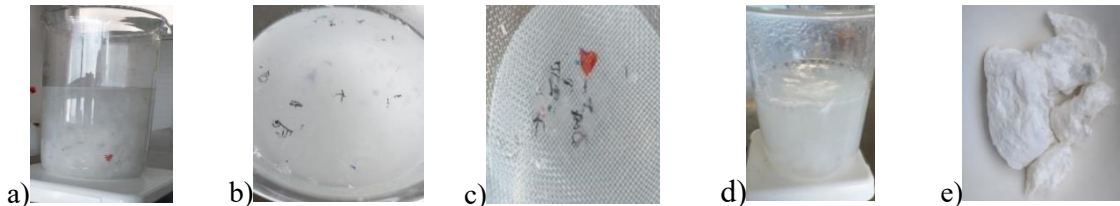
### 5.2.1 Caracterización de la fibra- poliolefina y parámetros fisicoquímicos.

En la Figura 5.6a-c, se observa la separación por molienda, Figura 5.6.a al quedar retenidos microplásticos en el molino, Figura 5.6.b al agregar agua caliente la fibra y los microplásticos que no se separaban aún después de agitar, Figura 5.6.c fibra molida filtrada y seca.



**Figura 5.6.** Fibra de celulosa con PEBD, a) molida, b) agregando agua caliente, c) fibra molida filtrada y seca.

En la Figura 5.7a-e se observa a) la separación por agitación a 90 °C, a) la separación de la fibra y la poliolefina, c) el polietileno de baja densidad (PEBD) retenido en la malla, d) la fibra de celulosa obtenida de los vasos y e) la fibra seca obtenida por agitación constante durante 30 min.



**Figura 5.7.** Fibra de celulosa con PEBD, a) agitación, b) separación de la fibra y la poliolefina, c) PEBD retenido en el filtro, d) fibra de celulosa y e) fibra seca.

En la Figura 5.8, se observa la separación de agitación/ultrasonido, se siguió el mismo procedimiento anterior, agregando el proceso de ultrasonido y al finalizar el procedimiento, la fibra seca. Se observó visualmente que se removía el PEBD, sin embargo, en este proceso se usaba más energía eléctrica y tiempo (dos operaciones unitarias).



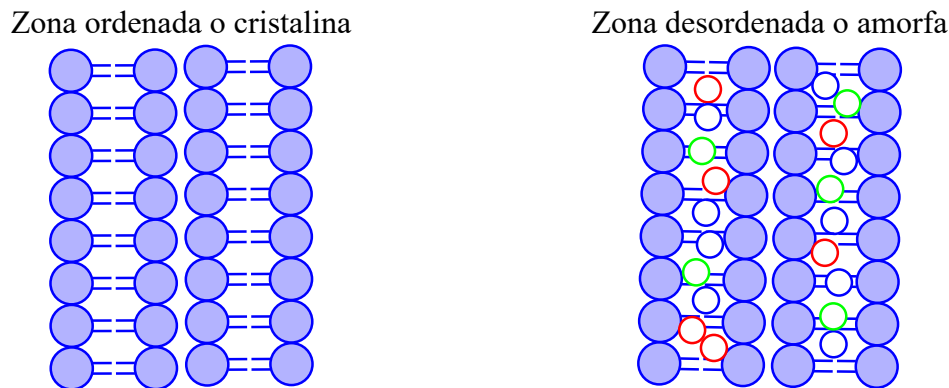
**Figura 5.8.** Fibra de celulosa seca, obtenida por el medio de separación de agitación.

En cuanto a los datos obtenidos se muestran en la Tabla 5.2, de acuerdo con otras investigaciones el porcentaje de humedad en fibras naturales es del 5 al 10% por lo que el  $6 \pm 0.144$  % de humedad obtenido se encuentra dentro de los valores [93]. El material soluble en etanol / tolueno es de  $9.38 \pm 1.308$  %. El proceso se efectuó para hacer más fácil la remoción de lignina y hemicelulosa. Finalmente, se obtuvo un  $7.11 \pm 1.770$  y  $93.37 \pm 6.54$  para la lignina insoluble y la holocelulosa, respectivamente.

**Tabla 5.2.** Datos de la fibra de celulosa obtenida por agitación.

Determinación	%
Humedad	6.33 ± 0.144
Material soluble en etanol/tolueno	9.38 ± 1.308
Lignina insoluble (ASTM D1106)	7.11 ± 1.770
Holocelulosa (ASTM D1104)	93.37 ± 6.54

La lignina, es la parte amorfa de la celulosa, sino se remueve completamente genera una oxidación, por lo que se realizó un tratamiento posterior a la remoción de material soluble llamado blanqueamiento [97]. En la Figura 5.9 se esquematiza una microfibrilla que contiene zonas ordenadas o cristalinas como las que presenta la celulosa antes de tratarse con ácido sulfúrico al 64%.



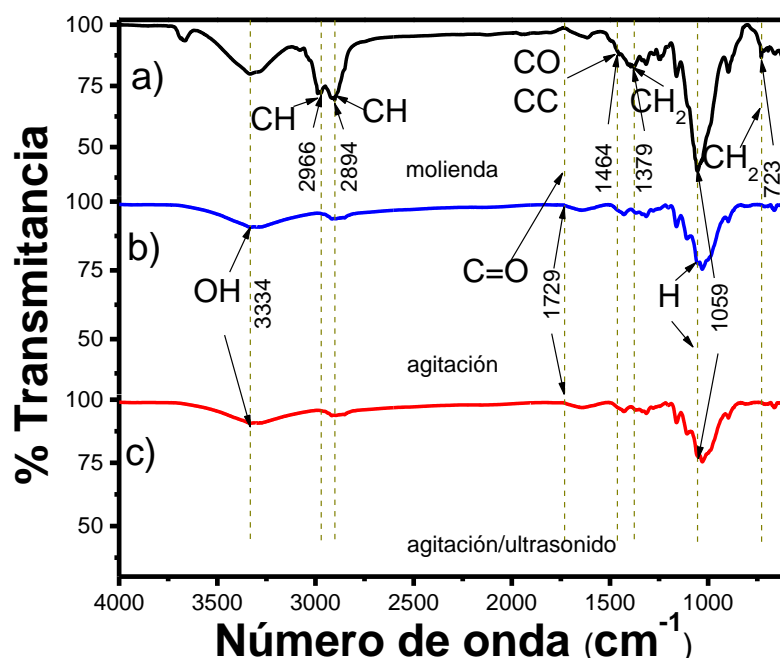
**Figura 5.9.** Zonas cristalinas y amorfas en celulosa.

A pesar de que se observó que, con los métodos de agitación y agitación seguido de ultrasonido, se removía por completo la poliolefina, fue necesario confirmarlo a través de las técnicas de caracterización de FTIR y TGA/DTG/DSC, las cuales se discuten a continuación y se evalúa el tamaño de partícula utilizando la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS) en la fibra obtenida del método óptimo. Posteriormente se usará en la obtención de nanocelulosa.

### 5.2.2 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.

En la Figura 5.10a-c, se observan los espectros para comparar el producto de la fibra de celulosa separada por tres métodos diferentes, a) molienda, b) agitación y c) agitación/ultrasonido. En la fibra de celulosa separada por molienda, se detectan las señales de celulosa, el estiramiento de OH en 3334  $\text{cm}^{-1}$ , estiramiento simétrico del C=O en 1729

$\text{cm}^{-1}$  representativo de lignina y hemicelulosa [91], estiramiento de CO y CC en  $1464 \text{ cm}^{-1}$ , del  $\beta$  glucósido que es un enlace típico de la celulosa [92] y las del PE, estiramiento asimétrico y simétrico de CH en  $2966$  y  $2894 \text{ cm}^{-1}$ . En el caso de los métodos de agitación y agitación/ultrasonido, sólo se observan las bandas correspondientes a la celulosa y no las bandas del PE, lo que confirma las observaciones visuales al realizar los procedimientos. Se seleccionó la fibra de celulosa obtenida por agitación debido a que se observó que no había señales del PEBD.



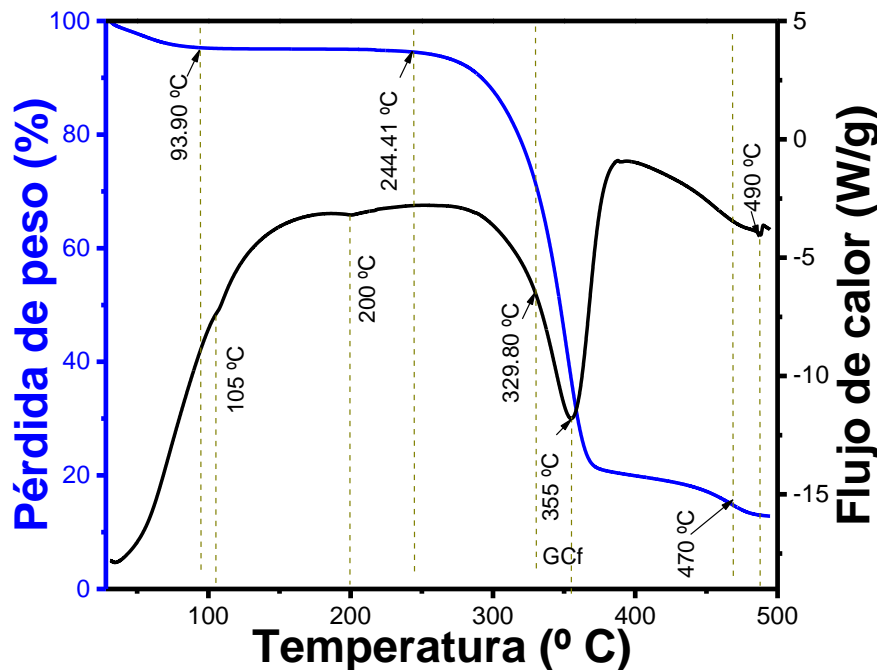
**Figura 5.10.** Espectro de FTIR de comparación de la fibra separada por a) molienda, b) agitación y c) agitación/ultrasonido.

### 5.2.3 Análisis termogravimétrico / calorimetría diferencial de barrido.

Los termogramas de TGA y DSC de celulosa separada por molienda ( $\text{GC}_f$ ) se muestran en la Figura 5.11. En el TGA se observa una pérdida de peso desde el inicio de la prueba hasta  $94 \text{ }^\circ\text{C}$ , atribuible a la humedad (5%) y es estable hasta  $244 \text{ }^\circ\text{C}$ . La primera etapa de degradación se da entre  $245$  y  $366 \text{ }^\circ\text{C}$  y corresponde a los componentes de la fibra (celulosa, hemicelulosa y lignina) presentes en la misma; el porcentaje de degradación de esta etapa es de 73%. Adicionalmente se observa una segunda etapa de degradación la cual inicia en  $367 \text{ }^\circ\text{C}$  y termina en  $486 \text{ }^\circ\text{C}$  con un residuo de 22%. Dicha etapa se debe a la desintegración del PE y

la lignina presente en la muestra. Como se había comentado anteriormente, la degradación de la hemicelulosa se da entre 220 y 315 °C [88], la celulosa a partir de 339 °C [93], de acuerdo con el estudio de P. Halder et al., la degradación de la lignina ocurre entre 300 y 550 °C [89].

En la curva de DSC se observan los flujos de calor, ocurre una pequeña reacción exotérmica en 105 °C, debido a la evaporación de la humedad, se exhibe otra en 200 °C atribuida a la generación de los gases CO y CO<sub>2</sub>; además, en 355 °C se presenta la descomposición de la fibra, asimismo la del PE y la lignina en 490 °C.

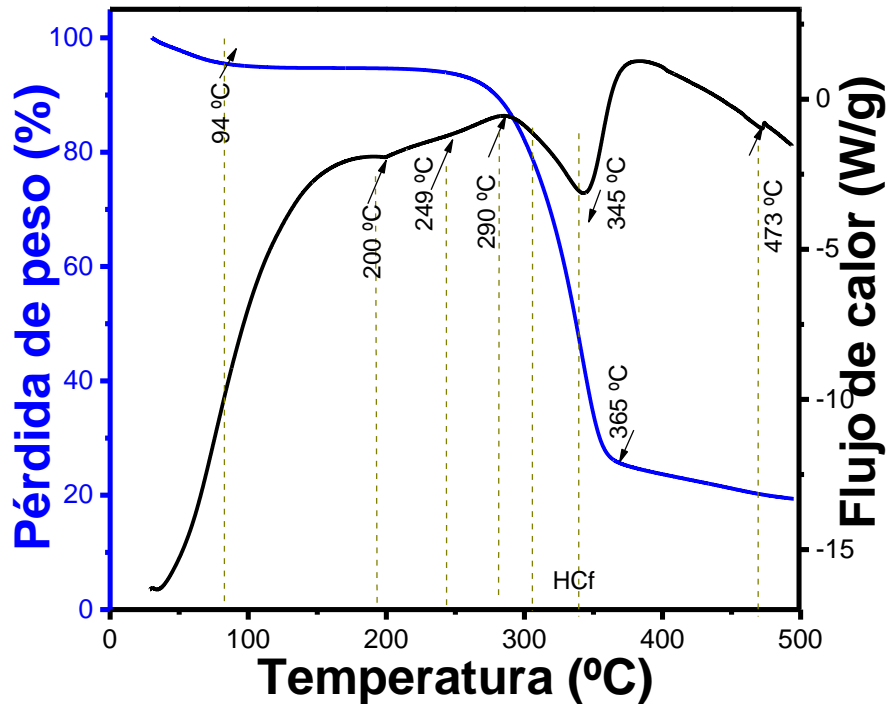


**Figura 5.11.** Termograma de TGA/DSC de la fibra separada por molienda (GC<sub>f</sub>).

En la Figura 5.12, se observa la muestra de fibra separada por agitación (HC<sub>f</sub>), en la cual se detecta una pérdida de peso desde 30 °C hasta 94 °C, atribuible a la humedad (5%), es estable hasta 248 °C. La primera fase de descomposición se dio entre 249 y 366 °C, correspondiente a la degradación de los componentes de la fibra; siendo del 75%. Además, se muestra una segunda fase que principia en 366 °C y termina en 500 °C con un residuo de 20%. En el termograma de DSC, se presenta una reacción exotérmica en 200 °C, debido a la evaporación de la humedad, una señal endotérmica en 290 °C, por la generación de CO y CO<sub>2</sub>, dos señales exotérmicas en 340 °C, por la descomposición de la fibra y la señal en 473 °C se atribuye a

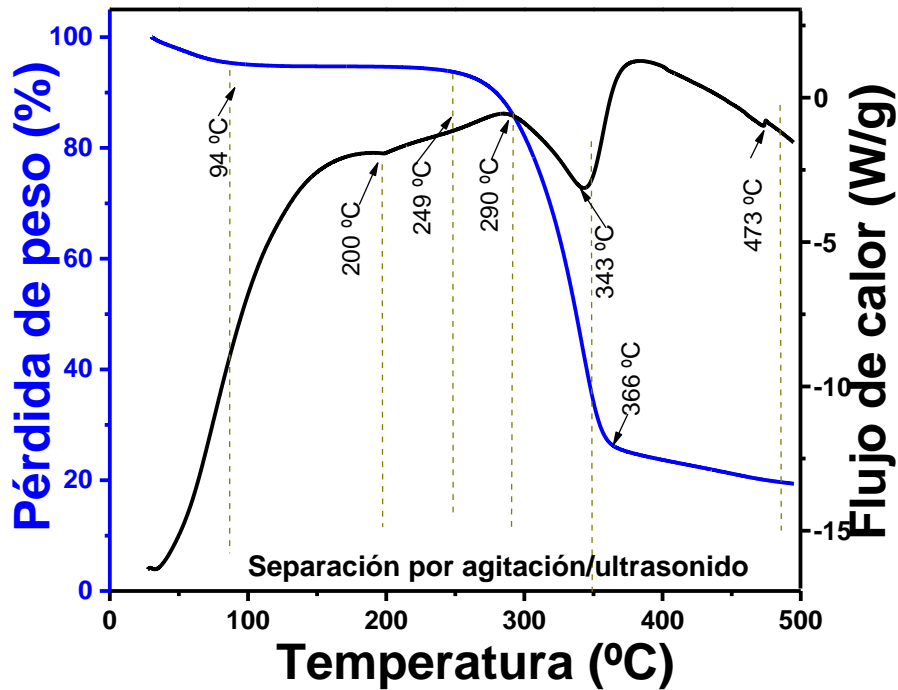


la descomposición de la lignina. Es importante mencionar que no se observa el PE lo cual corrobora la separación.



**Figura 5.12.** Termograma de TGA/DSC de celulosa separada por agitación (HCf).

En el análisis termogravimétrico de la fibra de celulosa separada por agitación/ultrasonido la cual se muestra en la Figura 5.13, se observaron etapas similares a la fibra obtenida por los otros métodos. Primeramente, se reveló una pérdida de peso de un 5%, al inicio del análisis hasta 94 °C, debido a la humedad. La primera fase de degradación es entre 250 y 368 °C, por la descomposición de la celulosa, la hemicelulosa y parte de la lignina, así también, se observa una segunda fase de degradación que inicia en 366 °C y termina en 495 °C, etapa en la cual se descompone el 18% de la lignina. En el análisis térmico de DSC se corrobora la descomposición a través de la presencia de una señal exotérmica en 200 °C debido a la de humedad, posteriormente, se muestra una señal exotérmica a 290 °C debida a la generación de CO<sub>2</sub>, así como dos señales, una en 345 °C debido a la degradación de la fibra y otra pequeña en 475 °C atribuida a la lignina. Al igual que en el método de agitación, no existen indicios de transiciones del PE, corroborando su remoción por el método empleado.



**Figura 5.13.** Termograma de TGA/DSC de celulosa separada por agitación/ultrasonido.

A partir de las observaciones visuales, FTIR y TGA/DSC, se confirma que los métodos de agitación y agitación seguido de ultrasonido son los métodos óptimos para separación fibra poliolefina.

### Selección del método óptimo

Se eligió el método por agitación, como el óptimo, debido a que es un proceso en un solo paso, en comparación con el método de agitación/ultrasonido, que requiere dos pasos y requiere más tiempo, así como, el incremento del costo por el consumo de energía eléctrica; se descartó el de molienda, ya que la separación de los componentes del vaso no era total.

### 5.2.4 Análisis por dispersión dinámica de luz.

Es un método no invasivo, por medio del cual se puede determinar la distribución y el diámetro hidrodinámico de las partículas, que permite tener una idea del diámetro de las partículas en estudio. En la fibra de celulosa separada por agitación y secada a 100 °C, se hicieron diversas diluciones en agua desionizada para su análisis, para evitar la aglomeración de estas. En la Figura 5.14 se presenta el espectro de DLS, en el cual se detectó un diámetro

hidrodinámico promedio de partícula de 260.13 nm con un índice de polidispersidad (PDI) de 0.34, que en comparación con las obtenidas por Smiechowicz y colaboradores [94][95], son muy grandes, ya que el análisis que realizaron a la pulpa de celulosa Rayonier® sin modificar, fue expuesta a una luz ultravioleta de  $50 \text{ J/cm}^2$ , para disminuir la polidispersidad de la celulosa, obteniendo un diámetro hidrodinámico de 3.93 nm. Así mismo, Qua y colaboradores [96], en su estudio, utilizando fibras de lino, obtuvieron diámetros menores de 100 nm, empleando únicamente tratamiento mecánico.

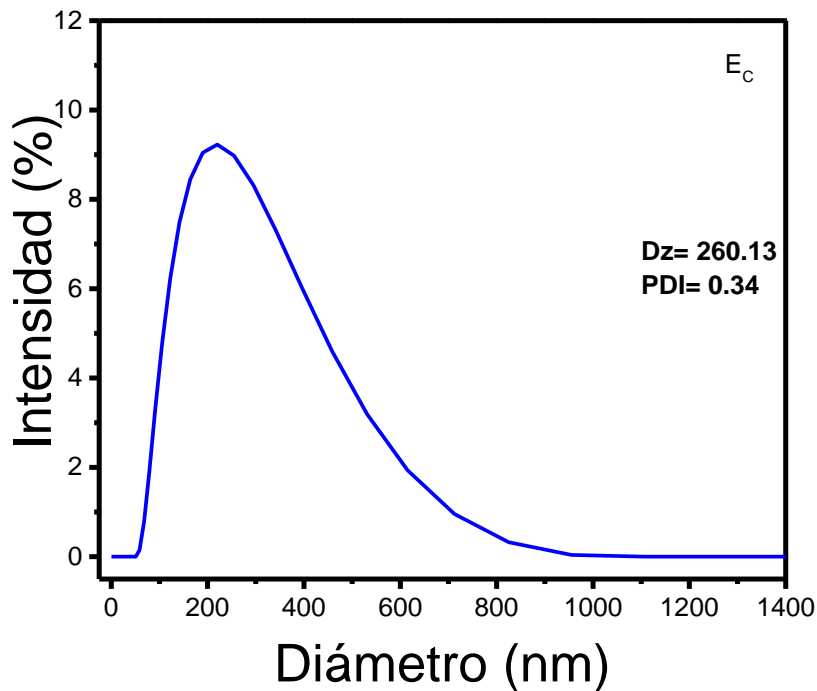


Figura 5.14. Análisis DLS de la celulosa separada por agitación.

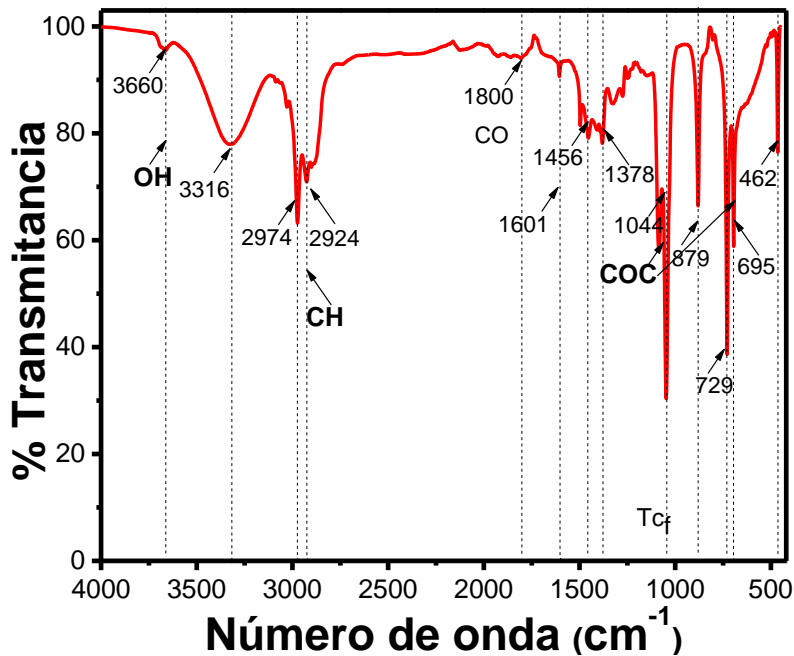
### 5.3 Remoción y caracterización de ceras y pigmentos.

Posteriormente a la selección del método de separación óptimo, se realizó la remoción de ceras, pigmentos y demás impurezas de la fibra, el procedimiento se realizó basándose en la norma ASTM D1107 [79] “Método de ensayo estándar de solubilidad etanol / tolueno de la madera”, haciendo el ajuste para otros materiales, se pasó a través de un tamiz de  $425 \mu\text{m}$  (malla 40), usando etanol/tolueno en proporción 1:1, haciéndolo por triplicado, calculando un porcentaje total de  $9.38 \pm 1.3076$ .

### 5.3.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.

Se efectuó el estudio de identificación de grupos funcionales por espectroscopia FTIR. En la Figura 5.15 se observan los espectros de FTIR correspondiente a la muestra de la fibra de celulosa tratada con etanol / tolueno, donde se presentan las señales características en 3660-3316  $\text{cm}^{-1}$  debidas a estiramiento OH de los enlaces intramoleculares de la celulosa tipo I, estiramiento simétrico y asimétrico de CH en 2974 a 2924  $\text{cm}^{-1}$ , 1601 y 1456  $\text{cm}^{-1}$ , asociado con el anillo aromático presente en la lignina [156].

Cabe señalar que no se detectaron las señales en 2850  $\text{cm}^{-1}$ , asociadas al estiramiento simétrico de CH y la vibración de estiramiento del grupo C=O en 1730  $\text{cm}^{-1}$  atribuidas a las ceras. Klaai [157][158] y Nazir y col. [159], observaron que al realizar el tratamiento de la celulosa con etanol/acetona; tolueno/metanol, respectivamente, no se presentaban la señal en 1745  $\text{cm}^{-1}$ . Por su parte, Stevulova y col. [160], realizaron la extracción de ceras con etanol/tolueno; así mismo, Nabili y col. [161], emplearon una solución detergente neutra de borato de sodio, lauril sulfato de sodio y fosfato disódico, observando que en ambos casos no se presentaba la señal en 2850  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 5.15.** Espectro de FTIR realizado a la muestra de celulosa posterior a la remoción de ceras y pigmentos.

### 5.3.2 Análisis termogravimétrico / calorimetría diferencial de barrido.

Se evaluó mediante TGA/DSC la muestra tratada con etanol/tolueno, para evaluar si existía algún cambio en la estabilidad térmica posterior a la remoción de los compuestos solubles. En la Figura 5.16 se observa una pérdida de peso desde el inicio de la prueba hasta aproximadamente 107 °C, atribuible a la humedad (3%). La primera etapa de degradación se da entre 201 y 370 °C, correspondiente a los componentes de la fibra; con un porcentaje de degradación del 85%. Adicionalmente se observa una segunda etapa, la cual inicia en 371 °C y termina en 500 °C con un residuo de 12%.

En la curva de DSC se observan los flujos de calor a través de una señal exotérmica en la transición en 107 °C debido a la evaporación de la humedad, otra señal exotérmica en 200 °C, por la generación de CO y CO<sub>2</sub>. Adicionalmente, se observa una reacción exotérmica en 350 °C debido a la descomposición de la fibra y posteriormente se presenta el residuo por la desintegración de la lignina. Es importante mencionar que, a diferencia de la muestra no tratada, se presenta la Tg de la celulosa en 107 °C. En este caso, no se observó modificación en la estabilidad térmica al remover las ceras y pigmentos.

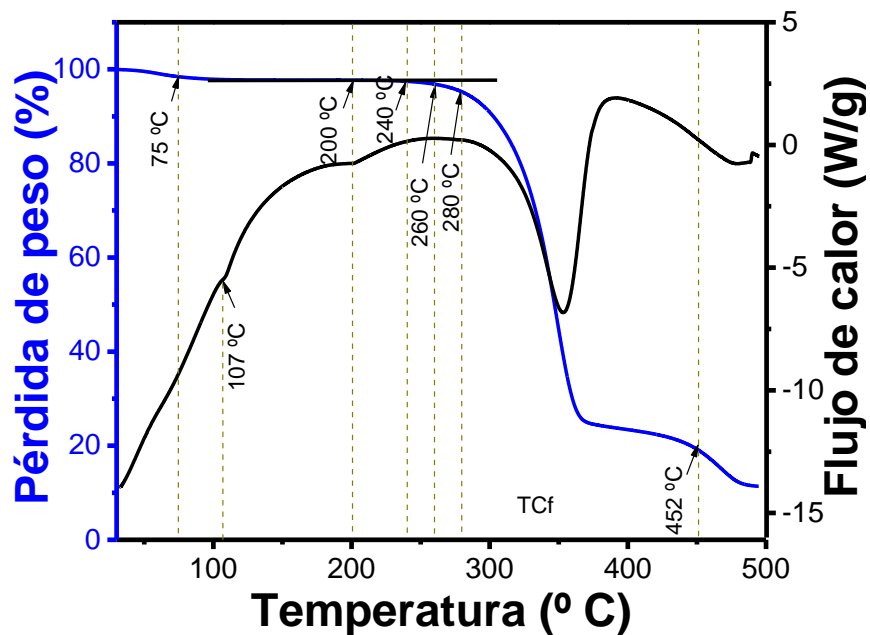
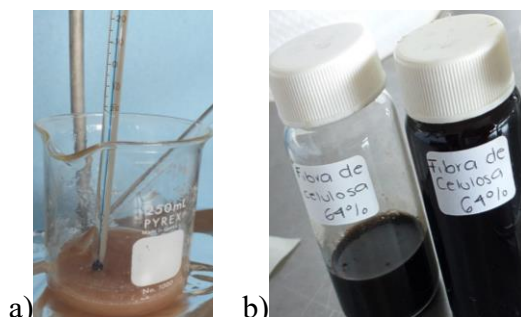


Figura 5.16. Termograma de TGA/DSC de celulosa tratada con etanol/tolueno (TC<sub>f</sub>).

#### 5.4 Tratamiento de hidrólisis ácida y caracterización.

El tratamiento de la hidrólisis ácida se realiza con la finalidad de remover las regiones amorfas de la celulosa y así obtener celulosa con alta cristalinidad. Esto con lleva la reducción del tamaño de partícula. Una vez realizado, la nanocelulosa podrá ser usada para realizar un injerto en el monómero de metacrilato.

En la Figura 5.17 se presenta la evidencia del proceso de hidrólisis ácida, utilizando ácido sulfúrico al 64%, desde el inicio del procedimiento la muestra presentó una coloración café oscuro. Se realizó nuevamente la hidrólisis con ácido sulfúrico al 40% y la muestra volvió a presentar coloración café. (ver Figura 5.21ab), lo cual se debe a la oxidación de la lignina que aún está presente en la muestra, motivo por el cual se decidió realizar el pretratamiento de blanqueamiento para eliminar la lignina y hemicelulosa remanentes.



**Figura 5.17.** Celulosa tratada con a) ácido sulfúrico al 40 y 64%, b) oxidación de la fibra.

#### 5.5 Caracterización de la celulosa blanqueada.

En la Figura 5.18, se observa el espectro de la fibra de celulosa blanqueada, mediante clorito de sodio y ácido acético, se presenta el estiramiento de OH en  $3338\text{ cm}^{-1}$ . Se destaca la desaparición de la banda correspondiente al estiramiento simétrico del C=O en  $1729\text{ cm}^{-1}$ , representativo de lignina y hemicelulosa [91], con lo cual se logra corroborar la eliminación de dichos compuestos. También se observa el estiramiento de CO y CC en  $1450\text{ cm}^{-1}$ , del  $\beta$  glucósido que es un enlace típico de la celulosa [92], estiramiento asimétrico y simétrico de CH en  $2950$  y  $2896\text{ cm}^{-1}$  y estiramiento de CO de  $1027\text{ cm}^{-1}$ . Finalmente, aparece una señal en  $1640\text{ cm}^{-1}$  que se debe a los grupos OH atribuidos a la humedad presente en la muestra.

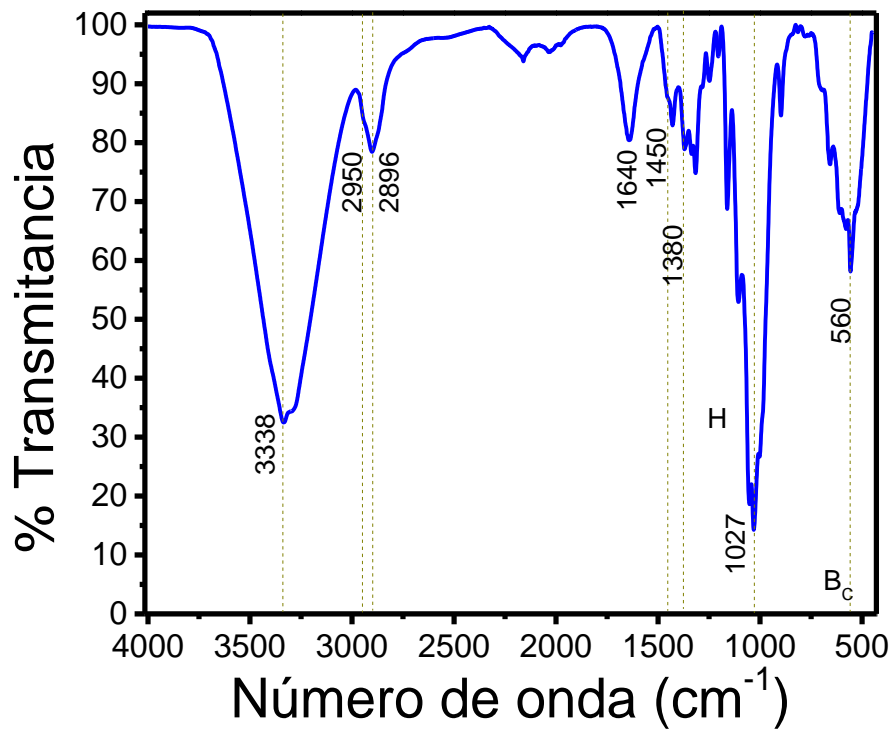


Figura 5.18. Espectro de FTIR de fibra de celulosa blanqueada.

### 5.6 Tratamiento de hidrólisis ácida.

Posterior al pretratamiento con clorito de sodio activado con ácido acético que permitió remover la lignina y hemicelulosa, evitar la oxidación de la celulosa, se realizó el proceso de hidrólisis ácida que consiste en agregar 8.75 mL/g de una solución de ácido sulfúrico al 40 y al 64 %p/v para eliminar la parte amorfa de la celulosa,

En la Figura 5.19 se presenta la muestra hidrolizada posterior al tratamiento ácido. Se obtuvo un rendimiento de  $89.48 \pm 9.485$  % de celulosa tratada con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 40% y un  $93.37 \pm 6.537$  % de celulosa tratada con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 64%.

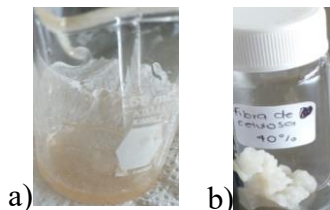


Figura 5.19. Celulosa blanqueada con clorito de sodio/ con ácido acético y tratada con a) ácido sulfúrico al 64 y b) al 40%.

### 5.7 Caracterización estructural de la celulosa cristalina tratada con ácido sulfúrico al 40 y al 64%.

La celulosa cristalina obtenida posterior a la hidrólisis ácida se evaluó por medio de las caracterizaciones de FTIR, DLS, SEM y TGA/DSC.

#### 5.7.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.

En la Figura 5.20 se observan los espectros para comparar el producto de la fibra de celulosa tratada con ácido sulfúrico al 40% y al 64%. En ambos tratamientos se detectan las señales de celulosa, el estiramiento de OH en  $3370\text{ cm}^{-1}$ , estiramiento simétrico de CH en  $2900\text{ cm}^{-1}$  y estiramiento de CO de  $1050\text{ cm}^{-1}$ , así también la deformación glucosídica en  $895\text{ cm}^{-1}$  [162].

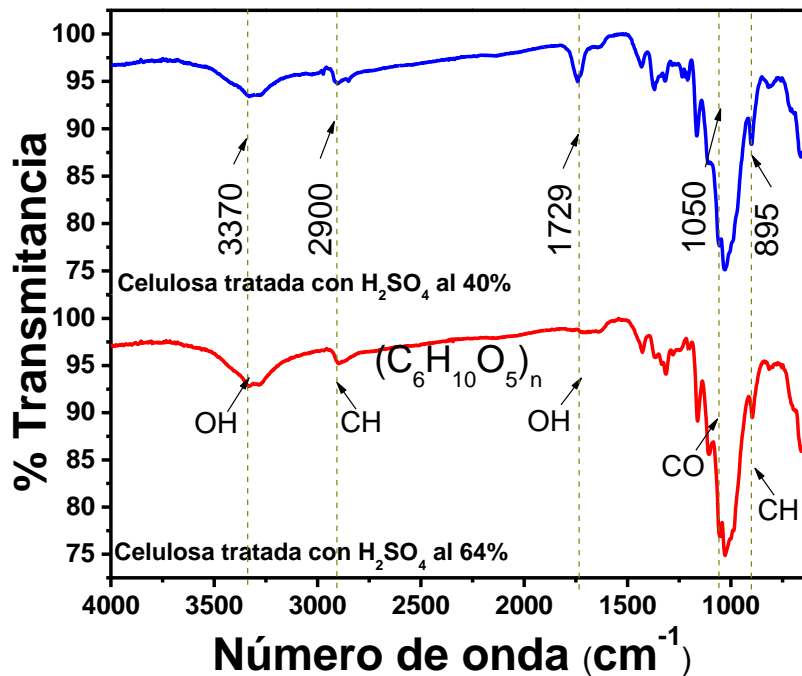


Figura 5.20. Espectro de FTIR de fibra de celulosa blanqueada.

#### 5.7.2 Espectroscopia Raman.

El espectro Raman de las muestras de celulosa cristalina tratada con ácido sulfúrico al 40% y al 64% se observan en la Figura 5.21 en la cual se presenta la vibración de estiramiento de OH que se puede encontrar en entre  $3500\text{ y }3200\text{ cm}^{-1}$  y en las señales detectadas en el



presente estudio son detectadas a 3480, 3320, 3264 y 3220  $\text{cm}^{-1}$ . La señal asignada en 3320  $\text{cm}^{-1}$  es debida a la vibración de estiramiento de OH correspondiente a la migración de agua dentro de la macromolécula. Adicionalmente, se una presenta una señal en 1070  $\text{cm}^{-1}$  de la vibración de estiramiento de OH. Son perceptibles aquellas señales con mayor intensidad para 40% que para 64%, las cuales pueden estar asociadas con más grupos OH, siendo removidos durante la hidrólisis ácida; son evidentes las señales de CH y  $\text{CH}_2$  en la región 3060-2700  $\text{cm}^{-1}$  atribuidas a los carbohidratos [124][125]. Estas dos señales son de baja intensidad en el espectro, pero aún no son reportadas en la literatura. Atykyan y col. [126], reportaron el haberlas observado en la celulosa bacteriana, en la Tabla 5.3 se muestran que las principales bandas de frecuencias a 2330  $\text{cm}^{-1}$ , corresponde a señales muy bajas correspondientes al triple enlace CC, que podría deberse al proceso de oxidación [127]. La región de 1790-1730  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento de C=O atribuida a la acetilación [128]. La presencia de la flexión de OH es observada en 1700  $\text{cm}^{-1}$  [129]. La vibración derivada de la flexión de OH debida al hidrógeno del agua y al grupo OH de los anillos de piranosa detectados a 1660  $\text{cm}^{-1}$  [129]. Además a las flexiones en 1445  $\text{cm}^{-1}$  de HCC y HOC, flexión de 1383  $\text{cm}^{-1}$ , de HCC, HCO y HOC, la flexión de 1325  $\text{cm}^{-1}$  [124] de HCC y HCO de la celulosa II a 1260  $\text{cm}^{-1}$  [130], la deformación del anillo glucosídico de la celulosa II a 491  $\text{cm}^{-1}$ , la deformación del anillo de CCC, CCO mientras que los enlaces glucosídicos en 700  $\text{cm}^{-1}$  [124]. Se detectó la flexión de CCH en 600  $\text{cm}^{-1}$  [131], el COC del enlace glucosídico de celulosa en 491  $\text{cm}^{-1}$ , debidos a la deformación del anillo por los grupos CCC, CCO en 430  $\text{cm}^{-1}$  [130]. A partir de estos análisis, los espectros Raman de celulosa tratada con ácido al 40% y 64 %p/v se corroboraron las señales FTIR, presentándose los mismos grupos funcionales. La única diferencia con los espectros FTIR es que los espectros Raman mostraron la presencia de grupos carbonilo (C=O) en ambas muestras, celulosa tratada con ácido al 40% y 64 %p/v. Sin embargo, esto no es una limitación para evaluar si las celulosas se pueden injertar en el monómero MMA.

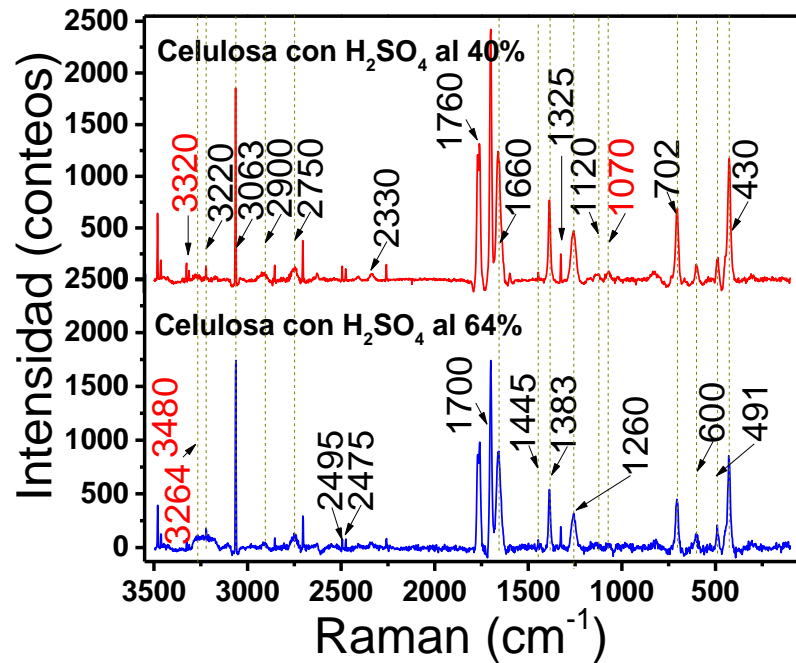


Figura 5.21. Espectro Raman de celulosa tratada con ácido sulfúrico al 40 y 64%.

**Tabla 5.3.** Identificación de los grupos funcionales de celulosa tratada con ácido sulfúrico al 40 y 64% por espectroscopia Raman.

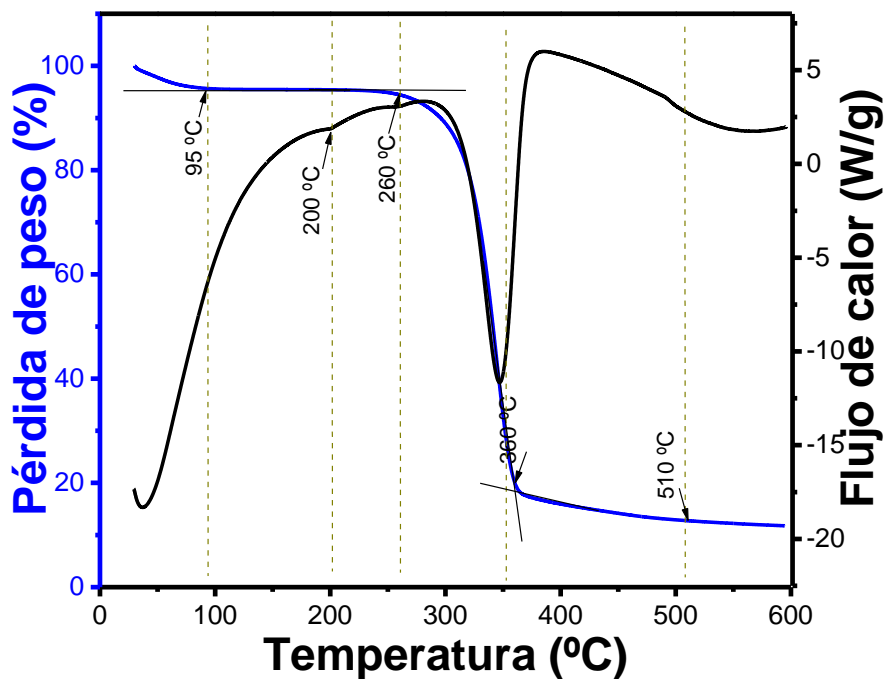
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3220	Estiramiento de OH, COH, puente de hidrógeno
3063	Flexiones de CH <sub>2</sub>
2900	Flexiones de CH, CH <sub>2</sub>
2750	CH metileno
1660	Estiramiento de carbonilo C=O
1445	Flexiones de CH <sub>2</sub> y HOC
1383	Flexiones de CH <sub>2</sub> , HCC y HOC
1253	COH fuera del plano
1120	Enlace glucosídico
1070	CO
702	Deformación en el plano O-C=O
600	Deformación de CCH
491	Estiramiento de algunos átomos pesados
430	Deformación del anillo por CCC, CCO

### 5.7.3 Análisis termogravimétrico / calorimetría diferencial de barrido.

En la Figura 5.22 y 5.23 se presentan los termogramas de la celulosa tratada con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 40% y 64%, respectivamente, los cuales muestran una pérdida de peso al inicio de la primera

fase hasta 95 °C, que se atribuye a la pérdida de humedad (5%), estable hasta 260 °C. En la primera fase entre 261 y 360 °C se presenta una pérdida de peso de 63%, atribuida a la degradación térmica de la celulosa [98]. Asimismo, se presenta una segunda fase que inicia en 361 °C y termina en 593 °C con un residuo del 7%.

El flujo de calor con una señal exotérmica se presenta en la curva de DSC en 200 °C corresponde a la generación de gases de CO y CO<sub>2</sub>, entre 260 y 360 °C debida a la descomposición de la celulosa.



**Figura 5.22.** Termograma de TGA/DSC de la celulosa tratada con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 40%.

En el análisis termogravimétrico de la Figura 5.23, se observa desde el inicio del experimento hasta 93 °C, una pérdida de peso atribuido a la evaporación (4%) y mostrando una estabilidad hasta 232 °C. La primera fase de degradación entre 233 y 348 °C, atribuida a la descomposición de la celulosa; con una pérdida de peso en esta fase de 74%. Además, se presenta una segunda fase de descomposición que inicia en 366 °C y termina en 595 °C con un residuo de 22%, que se atribuye a la descomposición de la celulosa blanqueada. Orasugh y col. [99], reportaron que la degradación de la celulosa obtenida de algodón de desecho se encuentra en el intervalo de temperatura 192 a 345 °C.

En la curva de DSC se observan los flujos de calor, la señal exotérmica en 238 °C debida a la generación de gases de CO y CO<sub>2</sub>, otra señal entre 232 y 366 °C correspondiente a la descomposición de la celulosa. No se observó modificación en la estabilidad térmica entre los tratamientos de celulosa con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 40, al 64% y la fibra de celulosa obtenida por medio de la separación por agitación.

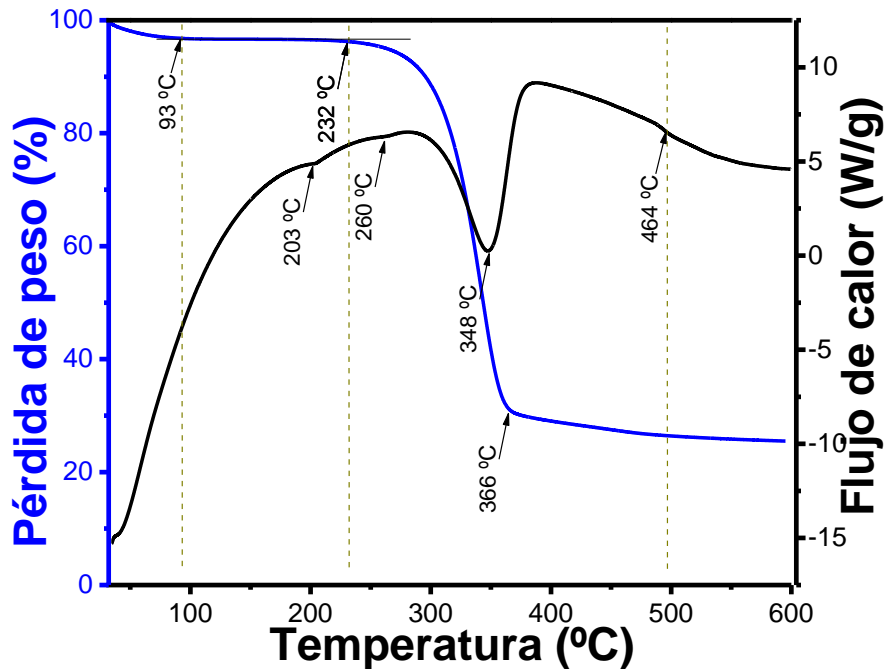


Figura 5.23. Termograma de TGA/DSC de celulosa tratada con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 64%.

#### 5.7.4 Difracción de rayos X.

El análisis de difracción de rayos X se utilizó para evaluar el porcentaje de los polimorfos después de hidrolizar la celulosa con ácido sulfúrico al 40 y 64%. Esta característica es muy importante, ya que existen cuatro polimorfos de la celulosa: I, II, III y IV que se pueden utilizar para diferentes propósitos. Por ejemplo, I para vendajes y agentes de refuerzo, II como materia prima para bioetanol y tabletas farmacéuticas, III como estabilizador y IV en aerogeles [100]. Este trabajo se enfoca solamente en la investigación de los polimorfos tipo I y II, ya que los tipos III y IV se obtienen con otros tipos de tratamientos químicos (etilamina anhidra o amoníaco líquido a alta temperatura) [101]. La Figura 5.24 muestra los difractogramas de la celulosa extraída y la celulosa tratada con ácido sulfúrico al 40 y 64% en peso. En donde se muestran a los polimorfos correspondientes a los polimorfos tipo I alfa,

I beta y II de la muestra tratada con ácido, los cuales fueron identificados de la siguiente manera:

(101), (0 $\bar{1}$ 0), (010), (1 $\bar{1}$ 0), (110) y (011) de estructura triclinica (I $\alpha$ ), (101), ( $\bar{1}$ 10), (110), (200), (211), (031), (004), ( $\bar{1}$ 31) y (131) de estructura monoclinica (I $\beta$ ) y (101),(002), (102), (111) y (021) de la estructura triclinica (II) según las cartas cristalográficas PDF # 00-0561719, # 00-0561718 y # 00056-1717. Aparentemente, las reflexiones siguen siendo muy similares a las dos concentraciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> después de hidrolizarlas. De hecho, las señales de difracción son anchas, lo cual es característico de materiales con tamaño nanométrico [102]. Esas señales corresponden a traslapes de diferentes reflexiones de los diferentes polimorfos.

Por esta razón, las señales DRX de celulosa y celulosas hidrolizadas (al 40 y 64%) se separaron mediante deconvolución para identificar la contribución de cada polimorfo (Figuras 5.25 y 5.26). La deconvolución de la señal principal de la celulosa indica la presencia del plano (102) y (110) del tipo II y I $\alpha$  respectivamente. Ambos muestran las mismas señales mencionadas anteriormente: (101) y (102) de celulosa tipo II, (110), ( $\bar{1}$ 31) tipo I $\beta$ , planos que no están presentes en la celulosa tratada con ácido sulfúrico al 64%. Finalmente, en la celulosa tratada con ácido al 64%, presenta el plano ( $\bar{1}$ 10), que se superpone a la señal principal.

La deconvolución permitió tener una idea del polimorfo presente en cada muestra. En este sentido, es importante no solo conocer la presencia de polimorfos sino también la cuantificación de tipo I ( $\alpha$  y  $\beta$ ) y II ya que dará una idea de la aplicación final de la celulosa tratada con ácido sulfúrico al 40% y al 64%. Los datos de cuantificación se pueden observar en la Tabla 5.4.

**Tabla 5.4.** Datos relacionados a la cuantificación de los polimorfos tipo I alfa y beta y tipo II.

Muestra	I $\alpha$	I $\beta$	II
NCC <sub>40%</sub>	73	26.8	0.2
NCC <sub>64%</sub>	27.2	27.8	45.1

La composición de los polimorfos indica que inicialmente la celulosa extraída contiene un alto porcentaje de celulosa I alfa (67.6 %) seguida de I-beta (28.6 %) y II (3.8 %). Según lo reportado por U. Qasim y colaboradores, el clorito de sodio acidificado no genera la transformación de I a II polimorfos [103], por lo que el contenido de tipo II de los vasos es muy bajo.

El pretratamiento solo transforma 28.6% de la celulosa  $I\alpha$  en  $I\beta$ , lo cual se esperaba previamente, ya que la mayoría de las fibras iniciales contienen un alto contenido de  $I\alpha$  [104][105]. La celulosa tipo  $I\alpha$  es metaestable y puede convertirse en  $I\beta$  dependiendo del medio o la temperatura [106]. Después de ser hidrolizado con 40% en peso de  $H_2SO_4$ , no se presenta un cambio notable ya que se mantienen los porcentajes de cada uno. Sin embargo, si una transformación notable del tipo I alfa al tipo II, que es la transformación más común cuando se hidroliza con 64% en peso de  $H_2SO_4$ . En comparación con otros trabajos, por ejemplo, S. Sang y colaboradores, realizaron una transformación de celulosa tipo I a II empleando el proceso de mercerización, sin embargo, es importante notar que los autores no especificaron si el tipo I de celulosa era alfa o beta [107].

Otro trabajo similar es del P.K. Gupta y colaboradores, en el que se transformó celulosa tipo I de algodón en tipo II utilizando hidróxido de sodio. En ese estudio, existió poca transformación, 5%, usando 10% en peso de NaOH donde a medida que aumenta la concentración de NaOH hasta 15% en peso se puede transformar el 84% [108]. También, A. Merlini y colaboradores, observaron un aumento en el porcentaje de la celulosa II con condiciones de hidrólisis más severas, es decir, tiempo y concentración coincidiendo con este trabajo en el que al aumentar la concentración de 40 a 64% en peso de  $H_2SO_4$ , se produce un aumento evidente de contenido de la celulosa II [109].

Además del porcentaje de estructuras cristalinas presentes en las muestras, otro parámetro importante a considerar es el porcentaje de cristalinidad (%Cr), que fue calculado mediante la fórmula de Segal. La cristalinidad proporciona estabilidad mecánica y térmica relacionada con la rigidez estructural de la celulosa, que es clave para proporcionar estas propiedades cuando se utiliza como carga o refuerzo en polímeros [110]. La celulosa extraída contiene 42.46% de %Cr. Como era de esperar, la hidrólisis ácida de baja concentración de  $H_2SO_4$

genera un 43% de %Cr, mientras que al aumentar esa concentración hasta un 64% en peso, se puede alcanzar el 91% de %Cr. Se encontró que %Cr es más grande que otros trabajos similares como el de L. Xing y colaboradores, quienes encontraron un aumento del 56.6% (Tetra pak sin procesar) al 69.8-83%. Esta diferencia en %Cr se debe al proceso empleado ya que los autores difieren en las materias primas (tolueno/etanol, NaClO<sub>2</sub> y KOH, hidrólisis de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [111]. De manera similar, K. J. Nagarajan y colaboradores, obtuvieron un ligero aumento de celulosa  $\alpha$  blanqueada de vasos de papel desechables usados (UDPC) (73.5 %) a celulosa hidrolizada con ácido cítrico (83.4-81.8 %) [112]. En comparación con otros tipos de materias primas, el %Cr estimado es superior a los reportadas. Por ejemplo las siguientes fuentes: CF y NCCs de *Eucalyptus urophiella* (70.8-75.5%) [111], NCCs de pulpa de fibra de algodón con estructuras tipo I, II y III (62.2, 63.03 y 68.36%) [113], fibra de algodón microcristalina tipo I, II y III (69.84, 66.19 y 64.36%) [113], hidrolizada con HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cascarilla de arroz (79.29 y 72.88%) [114], hidrólisis enzimática de algodón (79.5-82.2%) [115]. A partir de ella, se observó en el trabajo de Ling y colaboradores [116], es que si bien reportan %Cr especificando el tipo de polimorfos de celulosa (I, II y III), no evalúan el aporte de cada uno. Por lo tanto, puede ser posible tener una mezcla de polimorfos en cada muestra reportada como en este trabajo.

El análisis estructural por DRX demuestra que el proceso empleado para extraer NCCs de vasos de un solo uso es apropiado para obtener un alto grado de cristalinidad en una muestra con alta cantidad de polimorfo tipo II. El parámetro %Cr es de gran importancia ya que cuando se va a modificar el NCC mediante el injerto con MMA, se puede lograr la comprensión del grado de modificación asociado al mismo.

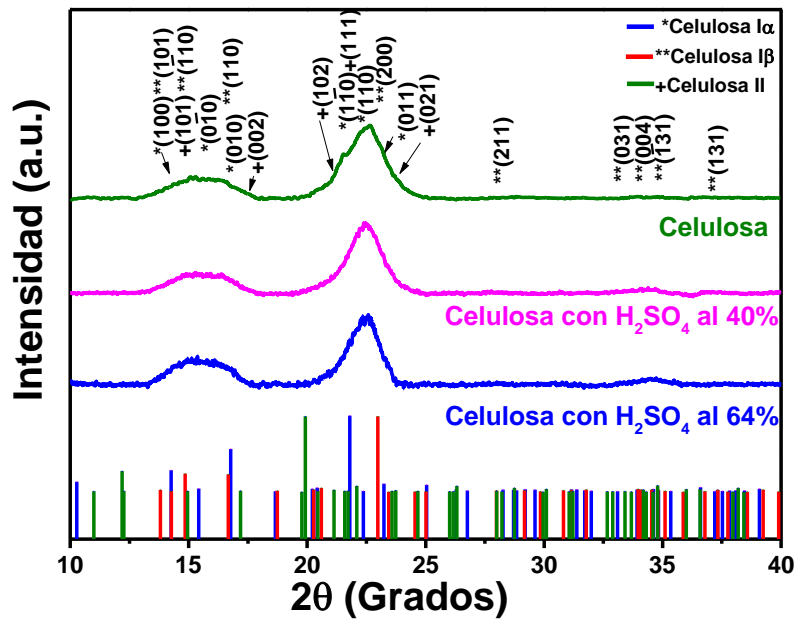


Figura 5.24. Difractograma de celulosa tratada con  $H_2SO_4$  al 40 y al 64%.

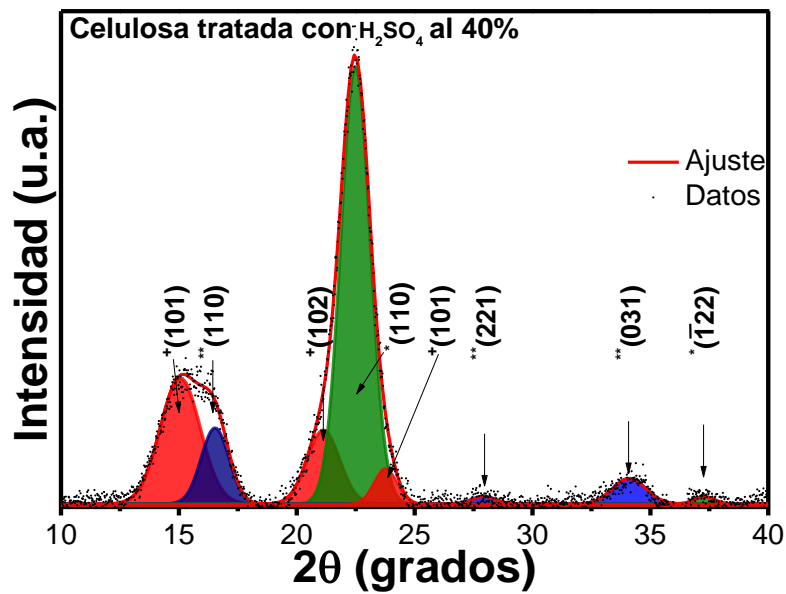
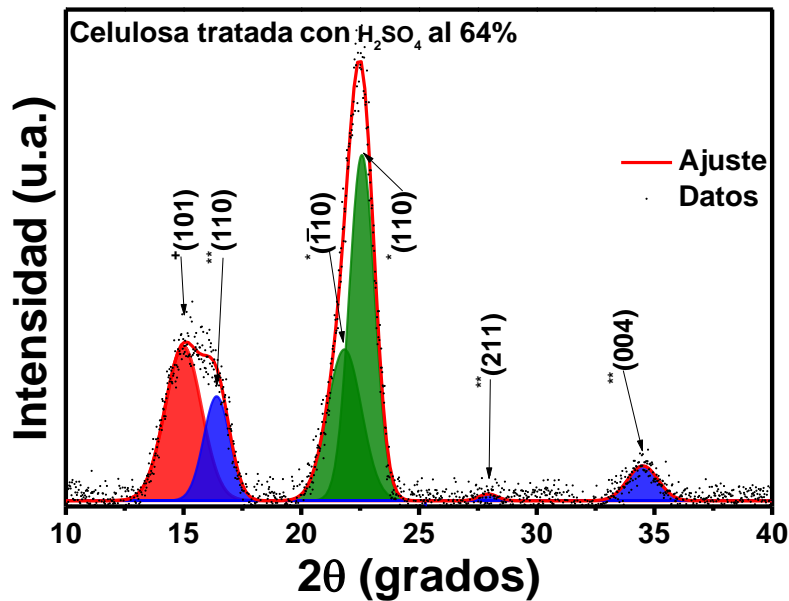


Figura 5.25. Deconvolución del patrón de difracción de rayos X de la celulosa tratada con  $H_2SO_4$  al 40 %.





**Figura 5.26.** Deconvolución del patrón de difracción de rayos X de la celulosa tratada con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 64 %.

### 5.7.5 Dispersión dinámica de luz.

Se evaluaron mediante DLS las muestras de celulosa tratada con ácido sulfúrico al 40% y 64% para conocer la distribución del tamaño de partícula en solución, es decir, el diámetro hidrodinámico, específicamente en agua. En la Figura 5.27 se observa el gráfico del análisis DLS de la celulosa blanqueada, en la cual se encontró que el diámetro hidrodinámico promedio de partícula es de 79.99 nm con una polidispersidad promedio del 27%. También, se presentan los resultados para celulosa tratada con ácido al 40% y 64% en la Figura 5.28 y 5.29, respectivamente. Ambos tipos de partículas de celulosa tratada con ácido sulfúrico se encontraron en la escala nanométrica (NCC). Mostraron un tamaño de partícula de alrededor de 26.70 y 98.53 nm de  $\text{NCC}_{64\%}$  y  $\text{NCC}_{40\%}$ , respectivamente. El índice de polidispersidad (PDI) de estas muestras indica mayor polidispersidad para las muestras  $\text{NCC}_{40\%}$  (0.27) comparadas a  $\text{NCC}_{64\%}$  (0.63), esto último está relacionado con la presencia de partículas grandes, aglomerados [117]. Sin embargo, es claro que  $\text{NCC}_{64\%}$  y  $\text{NCC}_{40\%}$  se clasifican como polidispersos ya que el valor es superior a 0.1 ( $< 0.1$ ) [118]. En comparación con otros trabajos reportados, este parámetro no es una ventaja ya que se han reportado PDI más bajos para NCC, sin embargo, hay otros que son superiores a las muestras procesadas como: paja de teff (PDI = 0.047; 101.6 nm) [118], *imperata brasiliensis* (PDI = 0.361-0.305; 10 2000

nm), aserrín (PDI = 0.522; 80.3 y 358.2 nm) [119], procesado en el Centro de Procesos y Desarrollo de la Universidad de Maine ((PDI = 0.30; 142.3 nm) [120], (PDI = 0.22-0.41; 153-171 nm) [121], hierba napier de *Pennisetum purpureum* (PDI = 0.7-0.4; 303.1-70.81 nm) [117], celulosa microcristalina Avicel® (PDI = 0.13 y 0.35; 503 y 224 nm) [121] y fibra de algodón (PDI = 0.506; 359.9 nm) [122].

Del presente trabajo de investigación, se destaca que el tamaño de partícula hidrodinámico de las celulosas hidrolizadas de Tetrapaks y vasos de papel (materiales similares) no han sido reportados [117][123]. Por lo tanto, la polidispersidad intermedia encontrada de NCC<sub>64%</sub> y NCC<sub>40%</sub> no se considera una restricción para evaluar el injerto de NCC en MMA.

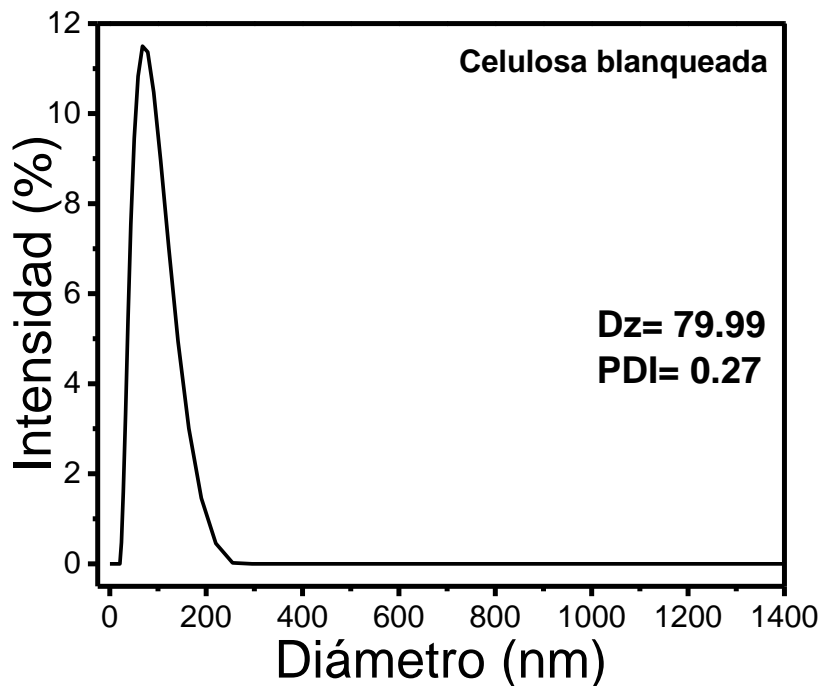


Figura 5.27. Análisis DLS de la celulosa blanqueada.

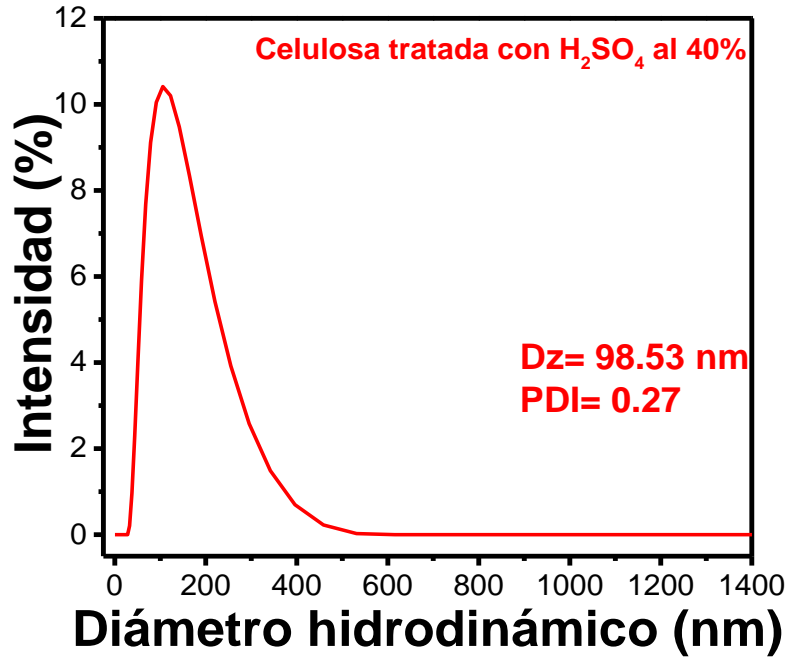


Figura 5.28. Análisis DLS de la celulosa tratada con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 40%.

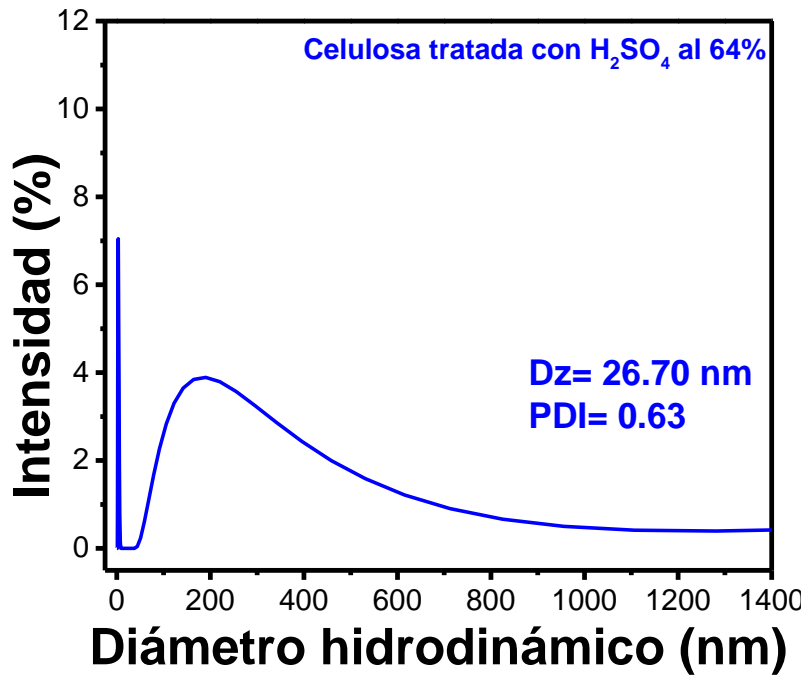


Figura 5.29. Análisis DLS de la celulosa tratada con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 64%.

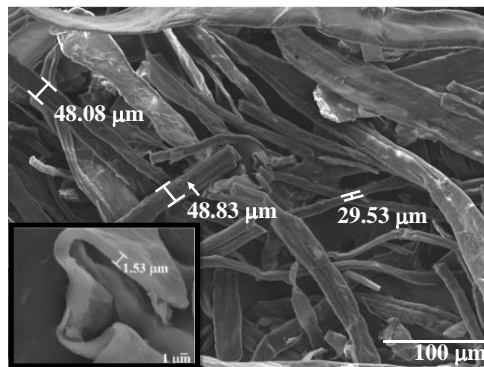
### 5.7.6 Microscopia electrónica de barrido (MEB).

Se realizó el análisis MEB a las fibras de celulosa delignificadas, sin impurezas como ceras, grasas y pigmentos, tratadas con clorito de sodio y ácido acético para eliminar remanentes de

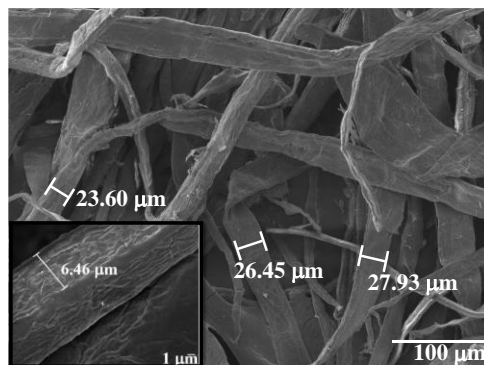
hemicelulosa y lignina, posteriormente hidrolizadas con  $H_2SO_4$  al 40 y 64%, para observar su morfología.

Se ha reportado previamente que los vasos de papel están compuestos por una red de fibras celulósicas de varios diámetros [132]. En este caso, las micrografías MEB en la Figura 5.30 de  $NCC_{40\%}$  y 5.31 de  $NCC_{64\%}$ , respectivamente, muestran una morfología similar a una cinta, es decir, una mezcla de fibras de longitud, anchura y grosor aparentemente diferentes.

La Figura 5.30 de  $NCC_{40\%}$  muestra anchos de 22.8 a 114.4  $\mu m$ , de diferentes longitudes; en la micrografía SEM insertada se observa una fibra con un espesor de 1.53  $\mu m$ . A diferencia de la Figura 5.31,  $NCC_{64\%}$ , el intervalo del ancho varía de 20.47 a 40.16  $\mu m$ ; la micrografía MEB muestra una fibra en la cual se observan 6.46  $\mu m$  de ancho y 5.27  $\mu m$  de espesor. Las líneas claras en la muestra se deben a la hidrólisis. H. Zhao y colaboradores, plantean que estos cambios resultan de la remoción de la celulosa amorfa en la superficie [133]. Por lo tanto, se puede comparar y concluir que la concentración del tratamiento ácido no afecta el tamaño de la fibra.



**Figura 5.30.** Micrografía de  $NCC_{40\%}$ .



**Figura 5.31.** Micrografía de  $NCC_{64\%}$ .

Con base en los resultados de las propiedades estructurales, térmicas, ópticas y morfológicas de las muestras de NCC, se seleccionó NCC<sub>64%</sub> como la muestra óptima para ser injertada en el MMA, ya que proporciona un mayor porcentaje de cristalinidad, cantidad de celulosa tipo II y menor tamaño de partícula.

Continuando con el estudio del injerto, los efectos estructurales (NMR <sup>13</sup>C, FTIR y XRD), térmicos (TGA/DTG) y de tamaño de partícula (DLS) en dependencia de la cantidad de NCC injertado en MMA, se discuten a continuación y se comparan con investigaciones similares.

### 5.7.7 Injerto de MMA en NCC<sub>64%</sub>.

La síntesis del injerto con el MMA se realizó en proporción de 99.99/0.01 y 99.95/0.05. Se determinó usar la celulosa tratada con ácido sulfúrico al 64% debido a que se observó que se obtuvo un mayor porcentaje de cristalinidad, cantidad de celulosa tipo II y un radio hidrodinámico en escala nanométrica. En la Figura 5.32 se muestran las moléculas de celulosa, nitrato de amonio y cerio y el monómero del MMA, los cuales fueron clave para generar el injerto. En la Figura 5.33 se observa el mecanismo de reacción para injertar la celulosa en el monómero de MMA. Inicialmente, se genera el rompimiento de enlace entre el carbono dos y el carbono tres quedando libres los electrones. Al estar en presencia del ion cerio tetravalente (Ce<sup>+4</sup>) se produce una oxidación y el carbono se convierte en un carbonilo que se encuentra en el carbono dos, reduciéndose a cerio trivalente (Ce<sup>+3</sup>). Posteriormente, el doble enlace es atacado, volviéndolo un OH, con dichos mecanismos se procede a generar el injerto del monómero de metacrilato de metilo [52]. Finalmente, se observa la molécula de NCC-g-MMA en la Figura 5.34.

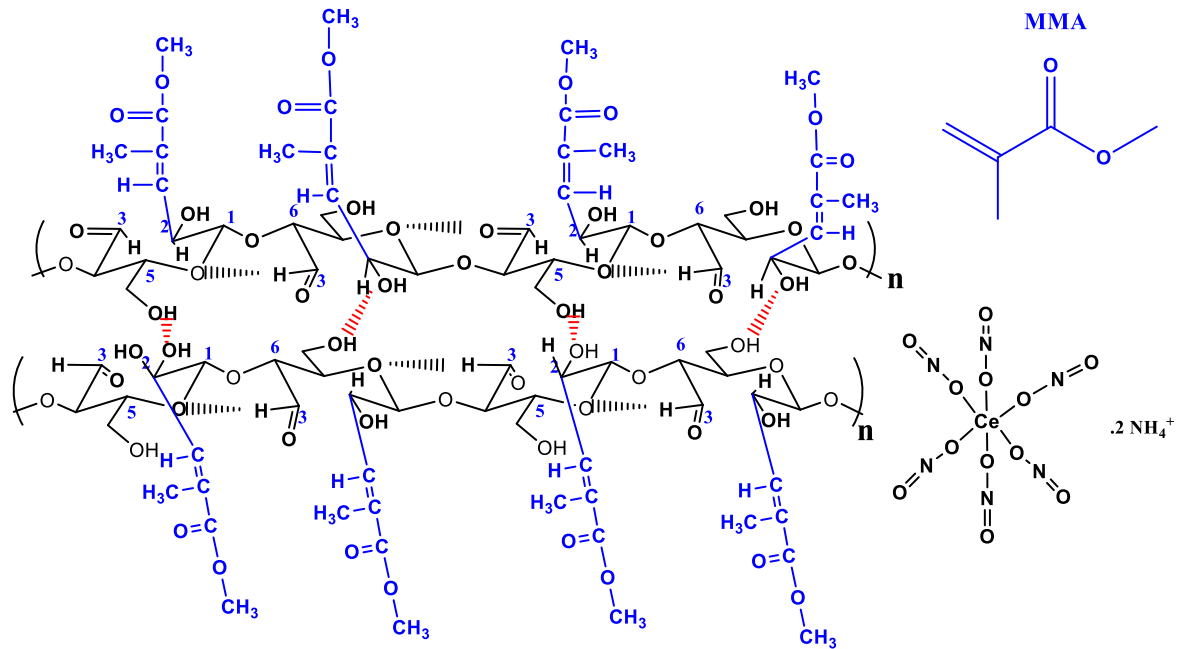


Figura 5.32. Moléculas de celulosa, MMA y nitrato de amonio y cerio.

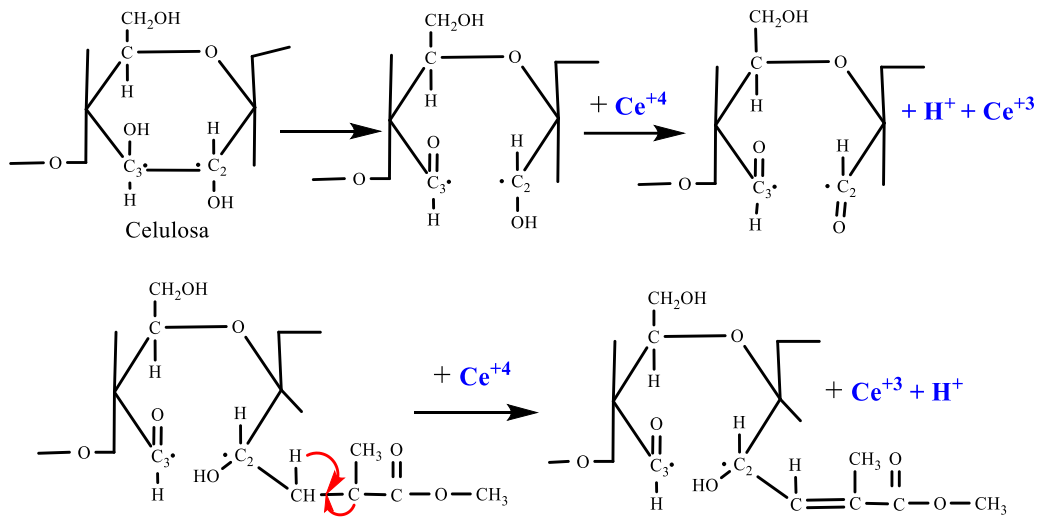


Figura 5.33. Mecanismo de reacción de la molécula de celulosa injertada en MMA.

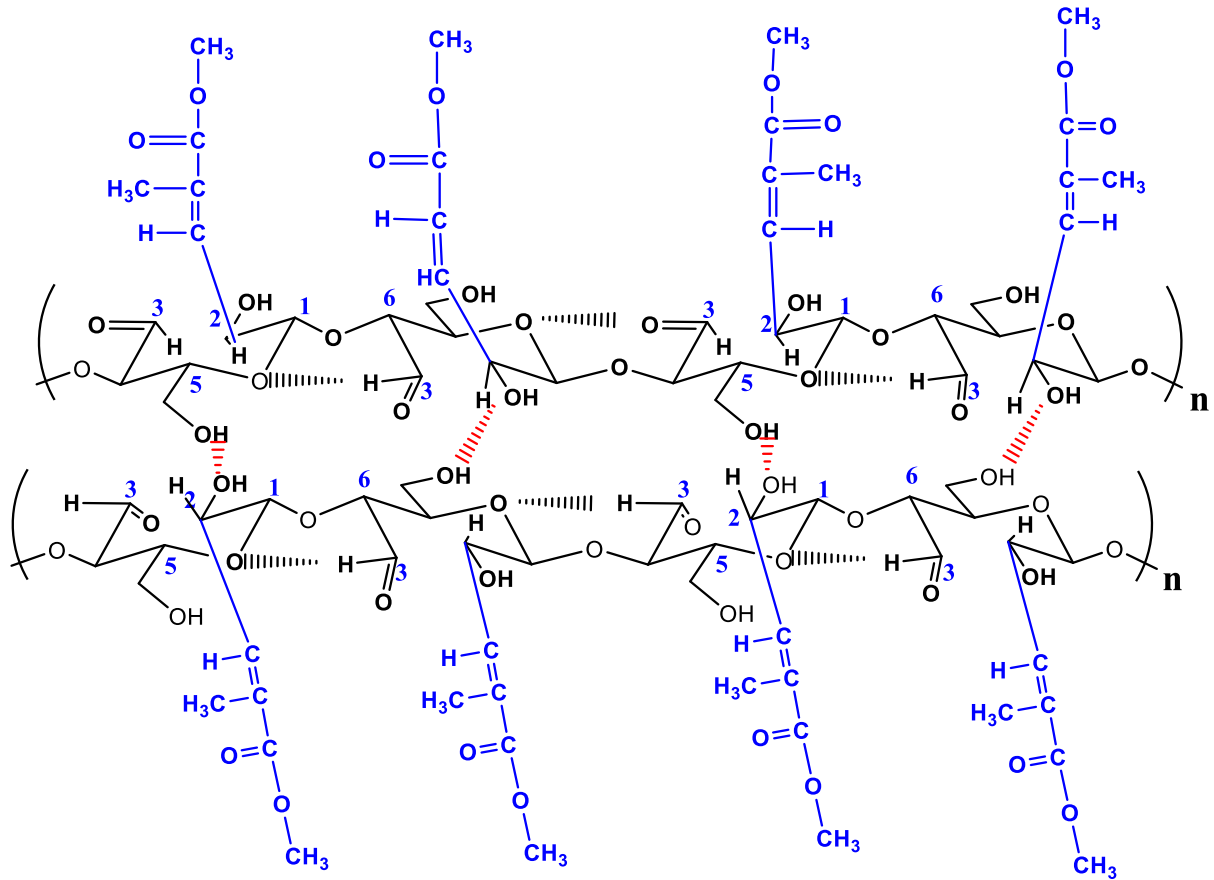


Figura 5.34. Representación de la molécula de celulosa injertada en MMA.

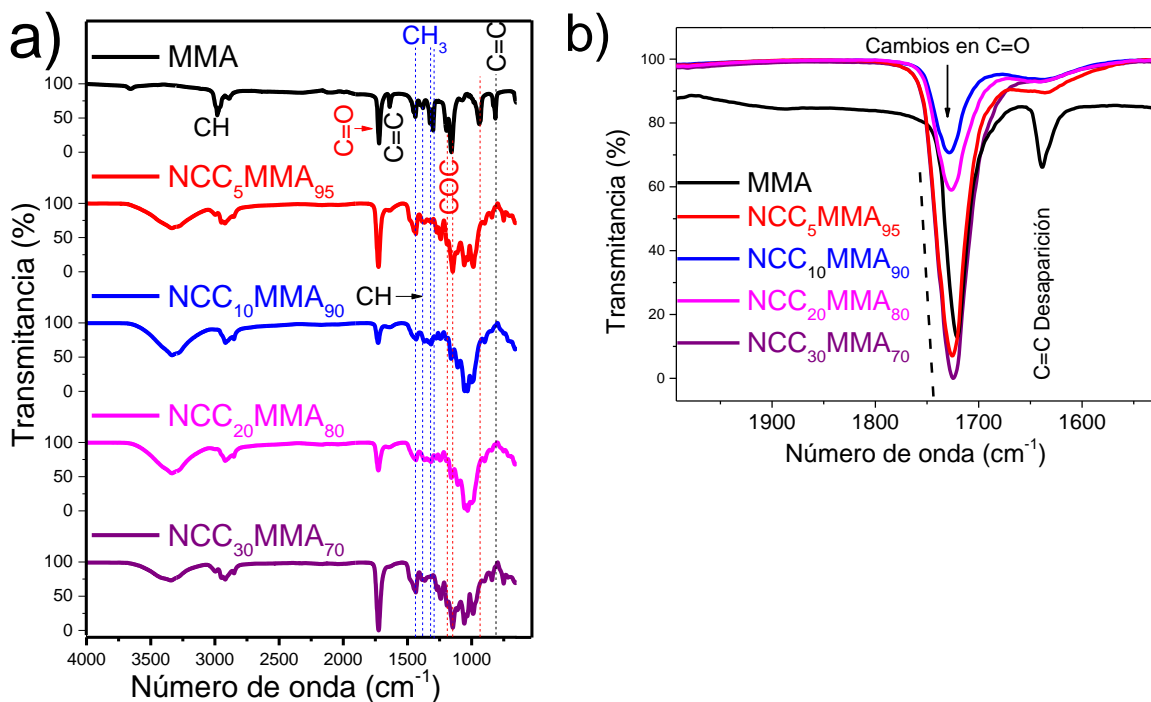
### 5.7.8 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.

Se realizó el análisis del FTIR para observar los grupos funcionales de la celulosa injertada en el monómero de MMA, se realizó en diferentes proporciones de NCC<sub>64%</sub>, 5, 10, 20 y 30%p, se presentan las señales principales en la Tabla 5.5.

En la Figura 5.35 se muestra el injerto del monómero de MMA en celulosa y un acercamiento a la región del intervalo de  $1900-1550\text{ cm}^{-1}$ , debido a que en esta se encuentran los carbonilos (C=O) y (C=C), los cuales son susceptibles a la modificación por el injerto; se observaron principalmente la desaparición de los enlaces vinílicos conjugados C=C, atribuidos a las bandas de  $1640$  y  $815\text{ cm}^{-1}$ , ya que probablemente reaccionan con un carbono de NCC y el aumento de la intensidad de los grupos C=O y C=C cuando reaccionan con este carbono y probablemente se oxide el átomo de otro C de la molécula de celulosa. En la Figura 5.35a se detectó que en el monómero (MMA), que en el número de onda de  $1720\text{ cm}^{-1}$  se encuentra

el grupo C=O, posteriormente se observa que se desplaza a un número de onda menor, 730  $\text{cm}^{-1}$ , esto sucede posiblemente a que en la zona donde se encuentra el grupo C=O es diferente al monómero, como se presenta en la Figura 5.35b. Estas observaciones confirman el injerto de NCC en el monómero de MMA.

En comparación con procesos similares, como es el caso de la polimerización en emulsión de Okada y colaboradores [53], observaron la señal detectada a 1738  $\text{cm}^{-1}$  del enlace C=O confirmando el injerto del MMA sobre nanofibras de celulosa comerciales de Chuetsu Pulp & paper Co., Ltd [53]. Rosli y colaboradores, observaron la presencia de las señales a 2995, 1738, 1440 y 845  $\text{cm}^{-1}$ , confirmando la fase de PMMA en la celulosa injertada de fibras de *Agave angustifolia* [52]. Okada observó la señal detectada en 1738  $\text{cm}^{-1}$  del estiramiento de C=O confirmando que se logró injertar el MMA en la celulosa [53].



**Figura 5.35.** Espectro FTIR del MMA injertado en celulosa para obtener NCC-g-PMMA.



**Tabla 5.5.** Asignaciones FTIR del monómero de MMA.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación de grupo funcional
3100	=CH sp <sup>2</sup>
3000-2900	CH sp <sup>3</sup>
1720	Estiramiento de carbonilo C=O
1640	Estiramiento conjugado C=C (vinílico) la desaparición de esta señal confirma el consumo del enlace de vinilo para formar el polímero.
1450	CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub>
1380	Flexión de CH
1325 y 1300	Flexión de CH <sub>3</sub>
1195	Retorcimiento o giro de CH <sub>2</sub>
1158	Estiramiento de COC
1072	Estiramiento de C=O
945	Vibración oscilante de α (CH <sub>3</sub> )
815	C=C Conjugado

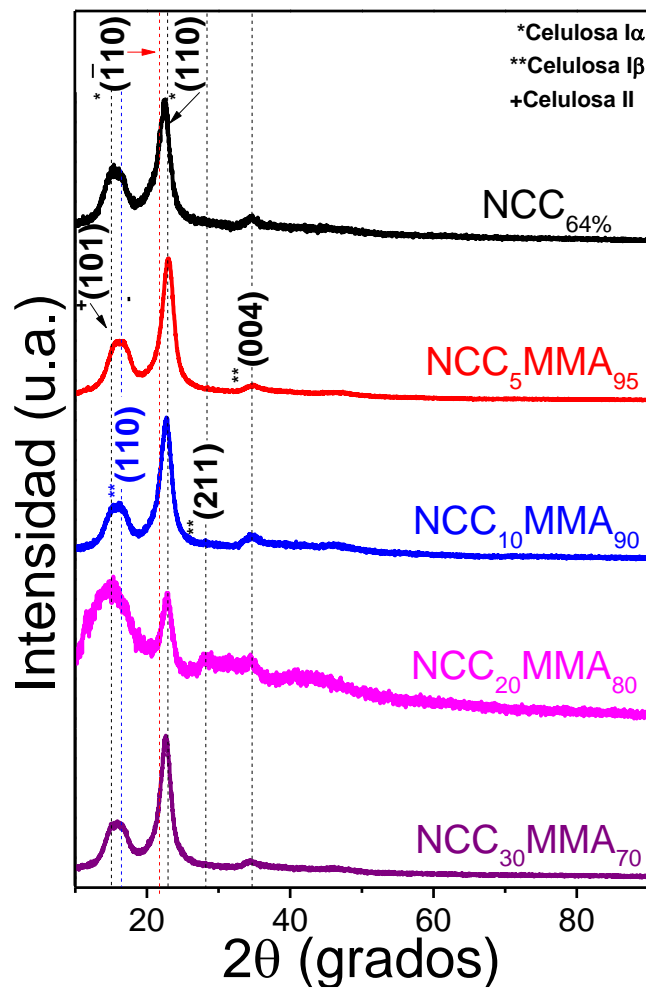
### 5.7.9 Difracción de rayos X.

Se evaluó el efecto del injerto NCC en el monómero de MMA, mediante el análisis de difracción de rayos X, en base al cálculo de porcentaje de cristalinidad (%Cr). En la Figura 5.36 se presentan los difractogramas de rayos X de NCC<sub>5</sub>MMA<sub>95</sub>, NCC<sub>10</sub>MMA<sub>90</sub>, NCC<sub>20</sub>MMA<sub>80</sub> y NCC<sub>30</sub>MMA<sub>70</sub>.

En este caso, el difractograma presenta las señales principales, ( $\bar{1}10$ ) y (110) de estructura triclinica de la celulosa Iα; así también el plano (101) de la Iβ con estructura monoclinica y los planos (110), (211) y (004) de la celulosa tipo II con estructura triclinica, no se presentan señales del PMMA debido a su naturaleza amorfa. Mediante el método de Segal se calculó el porcentaje de cristalinidad, en comparación con la celulosa tratada con ácido sulfúrico con un 91%, disminuyó al evaluar los injertos con diferentes proporciones, con resultados de 49.74, 34.39, 21.56 y 43.00% para NCC<sub>5</sub>MMA<sub>95</sub>, NCC<sub>10</sub>MMA<sub>90</sub>, NCC<sub>20</sub>MMA<sub>80</sub>, y NCC<sub>30</sub>MMA<sub>70</sub>, respectivamente. Como se observó, no hubo una tendencia clara con respecto a la cantidad injertada de NCC en MMA.

P. Das y col. [134], realizaron un injerto de MMA en α-celulosa, reportaron la disminución de la intensidad de la señal debido a la cristalinidad, sin embargo, solo asumen este hecho ya que no se estimó el grado de cristalinidad. Así también Rosli y col. [52], obtuvieron el injerto

de MMA en celulosa a partir de fibras de *Agave angustifolia*, demostrando una reducción de la cristalinidad de 80.14 a 67.68%. De manera similar, C. Routray y col., observaron en las señales DRX muestras completamente amorfas [135]. Wan y col., también reportaron una disminución en la cristalinidad en el injerto en 48, 45 y 42% cuando realizó el injerto de MMA en celulosa de bambú [136]. Por lo tanto, de acuerdo con la literatura, de 80.14 a 67.68%, así como el valor de porcentaje de cristalinidad de NCC<sub>64%</sub>, 91%, los obtenidos en NCC-g-PMMA de las diferentes proporciones son menores, 49.74, 34.39, 21.56 y 43.00%, debido a la naturaleza de PMMA.



**Figura 5.36.** Patrón de difracción de rayos X de NCC<sub>64%</sub>, NCC<sub>5</sub>MMA<sub>95</sub>, NCC<sub>10</sub>MMA<sub>90</sub>, NCC<sub>20</sub>MMA<sub>80</sub> y NCC<sub>30</sub>MMA<sub>70</sub>.

### 5.7.10 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ )

Se realizó el análisis mediante RMN para obtener la estructura química del injerto y determinar en qué carbón se injerta o enlazan en el monómero de MMA.

En la Figura 5.37a-f, se presentan los espectros RMN  $^1\text{H}$  obtenidos para las muestras en estado líquido de NCC<sub>64%</sub>, MMA y las proporciones de 5, 10, 20 y 30%p, de NCC-g-MMA.

En la Figura 5.37a, se presenta el espectro de NCC<sub>64%</sub> usando como disolvente el  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , con  $\delta\text{H}$  [ppm] (400 MHz, TMS): se observan los grupos funcionales OH en 3.66 (s, 6H,  $J = 19.10$  Hz),  $-\text{CH}_2$  en 2.07 (s, 3H,  $J = 1.03$  Hz,) y en 0.49 (s, 1H,  $J = 1.88$  Hz) Azadfalladh y col., observaron el acetoxilo ( $\text{CH}_3\text{-CO-O}$ ) en la región de 2.2-1.58 [137].

En la Figura 5.37b, para el espectro de MMA se usó como disolvente  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , con  $\delta\text{H}$  [ppm] (400 MHz, TMS): se presentan los grupos  $-\text{CH}_3$  en 1.9 (s, 1H,  $J = 0.11$ ),  $-\text{O-CH}_3$  en 3.71 (m, 2H,  $J = 0.05$ ),  $-\text{CH}_2$  en 6.05 y 5.62 (m, 5H,  $J = 0.02$ ) y OH en 2.08 (d, 2H,  $J = 0.02$ , d, acetona).

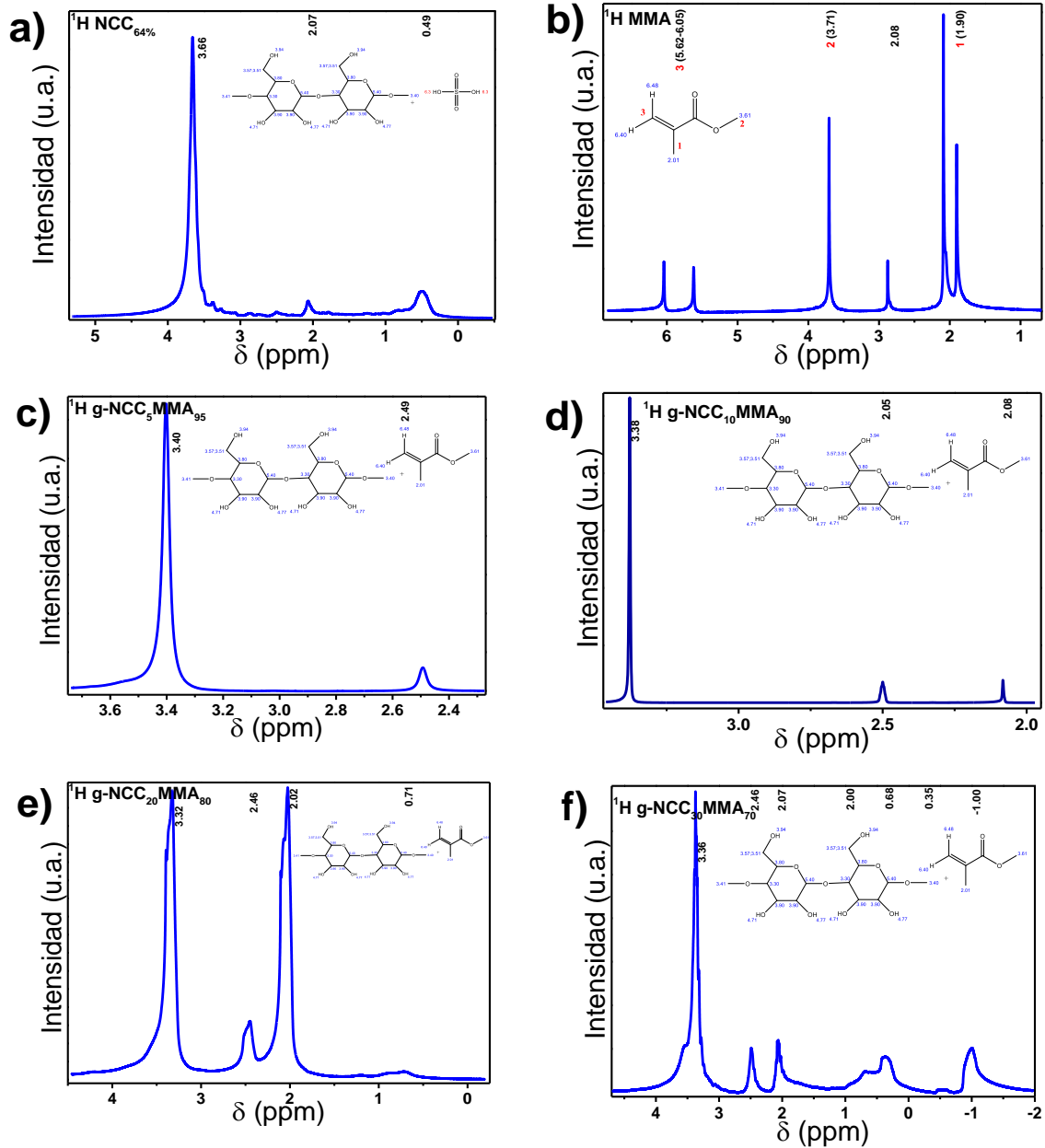
En la Figura 5.37c, para el espectro de NCC<sub>5</sub>MMA  $\delta\text{H}$  usando como disolvente el  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , en 2.49 [ppm] (400 MHz, TMS): en 3.40 para el grupo  $-\text{O-CH}_3$ , OH; Azadfallah y col., observaron señales entre 3.95-3.55 atribuidas al grupo metoxi y entre 2.5-2.2 señales en la región del grupo acetoxilo [137].

En la Figura 5.37d) se muestra el espectro RMN de NCC<sub>10</sub>MMA<sub>90</sub>  $\delta\text{H}$  [ppm] (400 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , TMS). 2.08 del grupo  $-\text{O-CH}_3$  (s, 9H,  $J = 0.92$ ), 2.05 del DMSO, 3.38 del OH; Azadfallah y col., observaron señales entre 3.95-3.55 correspondientes al grupo metoxi y en 2.5-2.2 en la región del grupo acetoxilo [137]. Routray y col., reportaron señales en 3.53 correspondientes al injerto del grupo metilo [135].

En la Figura 5.37e) se observa el espectro de NCC<sub>20</sub>MMA<sub>80</sub>  $\delta\text{H}$  [ppm] (400 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , TMS). Se presentan las señales en 0.71 (s, 1H,  $J = 0.53$ ), 0.86 (s, 1H,  $J = 1.08$ ), 2.02 (s, 3H,  $J = 10.06$ ) atribuidas al grupo  $-\text{CH}_3$ , 2.09 asignado al grupo  $-\text{CH}_2$  (s, 3H,  $J = 5.33$ ), 2.46 (DMSO), 3.32 (OH); en este espectro se puede observar la presencia de la señal en 3.32 se debe al grupo  $-\text{O-CH}_3$  del polímero injertado, 2.46 se debe al  $\text{CH}_2\text{-O-CO-CH}_3$  del acetato de

celulosa, el grupo  $-\text{CH}_2$ , se presentan señales a 2.09, 2.02, las señales en 0.86, 0.71 corresponden al grupo  $-\text{CH}_3$  [137].

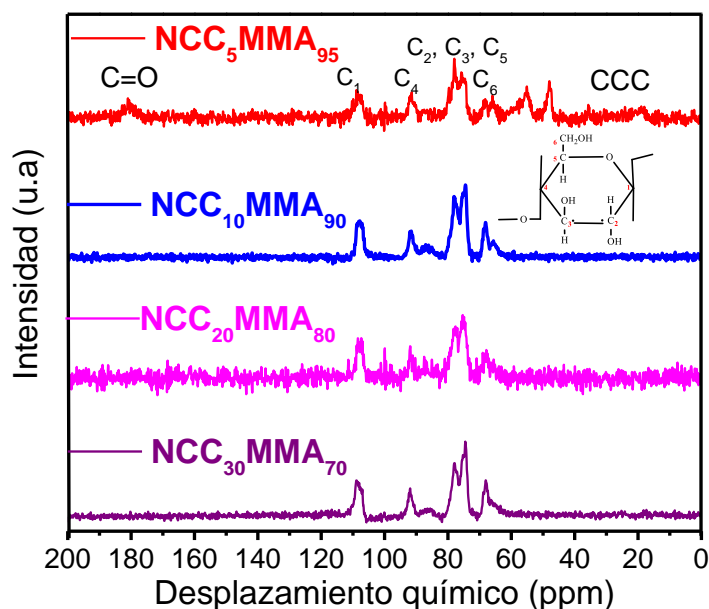
En la Figura 5.37f se observa el espectro correspondiente a  $\text{NCC}_{30}\text{MMA}_{70}$   $\delta\text{H}$  [ppm] (400 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , TMS): la señal en 0.35 (s, 0.85H,  $J = 3.14$ ), 0.68 (s, 1.65H,  $J = 2.13$ ), 2.00 (s, 4.86H,  $J = 0.15$ ), 2.07 (m, 5.03H,  $J = 0.03$ ) correspondientes a  $-\text{CH}_2$ ; 2.46 se debe al  $\text{CH}_2\text{-O-CO-CH}_3$  del acetato de celulosa, 3.36 correspondiente a  $-\text{O-CH}_3$  del polímero injertado y OH (15H,  $J = 0.13$ ) [137].



**Figura 5.37.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de a) NCC<sub>64%</sub>, b) MMA, c) g-NCC<sub>5</sub>MMA<sub>95</sub>, d) g-NCC<sub>10</sub>MMA<sub>90</sub>, e) g-NCC<sub>20</sub>MMA<sub>80</sub> y f) g-NCC<sub>30</sub>MMA<sub>70</sub>.

La Figura 5.38, se presentan los espectros RMN  $^{13}\text{C}$  de las muestras en estado sólido, de NCC<sub>64%</sub> en MMA, en proporciones de 5, 10, 20 y 30%p, de NCC-g-MMA. El injerto de NCC en MMA se verificó y confirmó a través de las siguientes señales: 180 y 108-99 de C=O éster y C<sub>1</sub> unido a dos oxígenos, 91-86 a C<sub>4</sub>, 78-74 a C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> y C<sub>5</sub>, 68-66 a C<sub>6</sub> debido a los estados amorfo y cristalino, 48 ppm cuaternario en PMMA, 18 ppm de CCC alifático y grupo metilo de PMMA [54][55]. Específicamente, el sitio C<sub>2</sub> en el que el NCC está unido a MMA, las

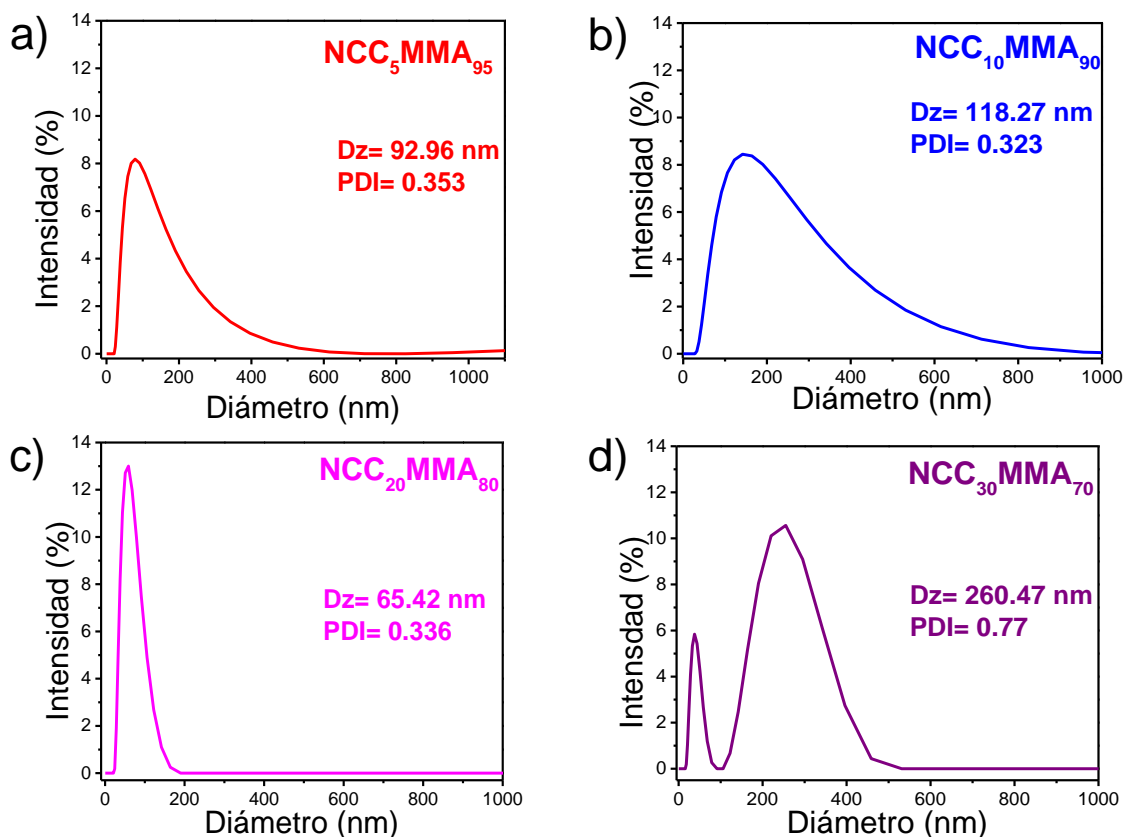
señales muestran una ligera modificación del desplazamiento, ya que son variables en función de la cantidad de NCC injertado: NCC<sub>5</sub>MMA<sub>95</sub> (77.8 y 75.03), NCC<sub>10</sub>MMA<sub>90</sub> (77.8 y 74.24), NCC<sub>20</sub>MMA<sub>80</sub> (77.37 y 75.22) y NCC<sub>30</sub>MMA<sub>70</sub> (78.19 y 74.24), respectivamente.



**Figura 5.38.** Espectro RMN <sup>13</sup>C de injerto de celulosa en MMA para obtener NCC-g-PMMA.

### 5.7.11 Dispersión dinámica de luz.

La técnica de DLS fue empleada para determinar el diámetro hidrodinámico de las muestras de los injertos de NCC<sub>64%</sub> en MMA en las proporciones de 5, 10, 20 y 30%p, mostradas en las Figuras 5.39a-d. Se obtuvo en NCC<sub>64%</sub> un valor promedio de 26.70 nm, después de realizado el injerto se obtuvieron los siguientes valores promedio que corresponden a 93, 118, 65 y 260 nm de los injertos de d) NCC<sub>5</sub>MMA<sub>95</sub>, NCC<sub>10</sub>MMA<sub>90</sub>, NCC<sub>20</sub>MMA<sub>80</sub> y NCC<sub>30</sub>MMA<sub>70</sub>, respectivamente. No se encontró una tendencia clara en el tamaño hidrodinámico con la cantidad de NCC injertado. Sin embargo, es importante señalar que estos tamaños resultaron ser inferiores a los injertos de PMMA a partir de metilcelulosa (1.56 – 6.42 μm) [138] o en sistemas como NCC-g-PS (747-880 nm) [139].



**Figura 5.39.** Gráfico de DLS de a) NCC<sub>5</sub>MMA<sub>95</sub>, b) NCC<sub>10</sub>MMA<sub>90</sub>, c) NCC<sub>20</sub>MMA<sub>80</sub> y d) NCC<sub>30</sub>MMA<sub>70</sub> para estimar el diámetro hidrodinámico.

### 5.7.12 Análisis termogravimétrico / calorimetría diferencial de barrido.

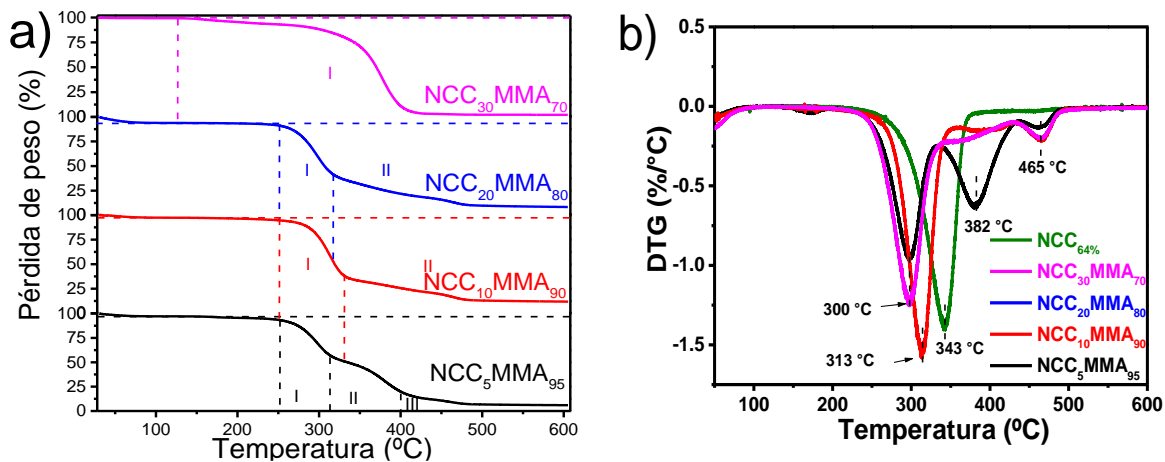
Los perfiles térmicos y DSC de las muestras correspondientes al injerto de NCC en MMA se observan en la Figura 5.40a-b. La estabilidad térmica del NCC<sub>5</sub>MMA<sub>95</sub> presenta tres etapas de degradación en las curvas TGA: primero en el intervalo de 252 - 313 °C (DTG = 295 °C) con 33% de descomposición, segundo en el intervalo de 313 - 400 °C (DTG = 380 °C) y tercero en el intervalo de 400 - 600 °C (DTG = 470 °C) mientras que los perfiles TGA de NCC<sub>10</sub>MMA<sub>90</sub> y NCC<sub>20</sub>MMA<sub>80</sub> presentan dos etapas de degradación en el intervalo de 250-320 °C (DTG = 300 y 313 °C) y 330-600 °C (DTG = 465 °C ambos intervalos) con 27% de descomposición, respectivamente. Finalmente, NCC<sub>30</sub>MMA<sub>70</sub> muestra una etapa de degradación de 250 a 600 °C (DTG = 380 °C).

La pérdida de peso en los intervalos de 250 - 320 °C y 350 - 430 °C se debe a la descomposición de las unidades extremas de la cadena de vinilo terminal y al rompimiento de los enlaces C-C en las cadenas de PMMA [140] que se superponen con la descomposición

principal de la celulosa. Los especímenes de NCC-g-PMMA muestran una estabilidad térmica intermedia de la correspondiente NCC<sub>64%</sub> (T<sub>d</sub> = 250 °C) y homopolímero de PMMA formado, del cual se ha reportado que algunos comienzan a degradarse desde ~150 °C [141] y 200 °C [142].

Se observa que el injerto de NCC en MMA genera un material más estable a medida que aumenta la cantidad de celulosa en esos sistemas. En otras investigaciones se ha obtenido una baja estabilidad térmica cuando el porcentaje de injerto es mayor al 20% [134].

En comparación con otras investigaciones similares, los especímenes sintetizados tienen una mayor estabilidad térmica que los especímenes con alto porcentaje de injerto de PMMA, que aparentemente comenzó a degradarse a partir de los 50 °C [134], pero también tienen un comportamiento térmico similar al de la NCC g-PMMA que comienza a degradarse a 250 °C [52].



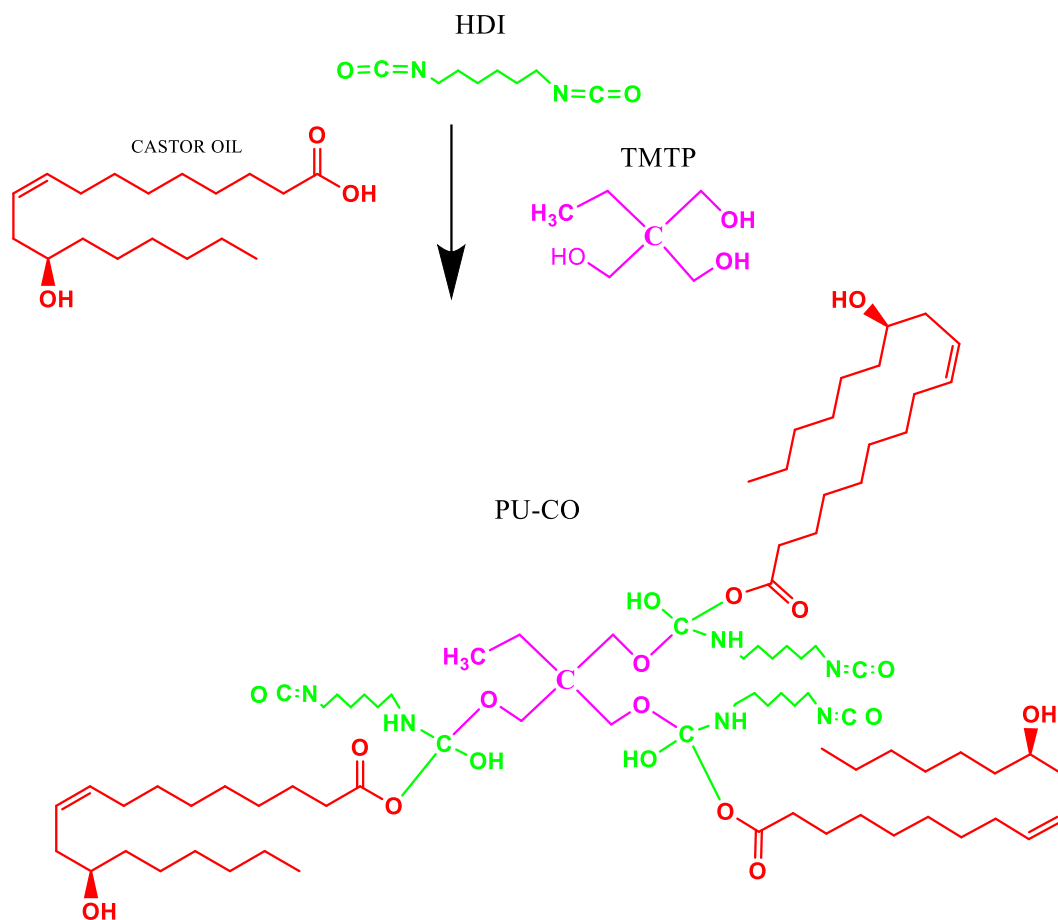
**Figura 5.40.** a) Perfiles TGA y b) DSC de NCC<sub>5</sub>MMA<sub>95</sub>, NCC<sub>10</sub>MMA<sub>90</sub>, NCC<sub>20</sub>MMA<sub>80</sub> y NCC<sub>30</sub>MMA<sub>70</sub>.

### 5.8 Síntesis y caracterización del poliuretano biobasado.

Se realizó la síntesis del poliuretano haciéndolo reaccionar con un glicol como el aceite de ricino y el hexametildiisocianato (HDI) mediante el método de proceso por lotes, para observar mediante FTIR las interacciones de sus grupos funcionales.



En la Figura 5.41, se presenta la molécula del poliuretano producido a partir de aceite de ricino (PU-CO), que presenta los grupos -OH y -NCO del HDI, que contribuye con los grupos -NCO, se puede observar la estructura del aceite de ricino que puede lograr junto con el HDI y el 1,1,1- tris hidroximetil propano (TMTP) un entrecruzamiento entre el poliuretano y el PMMA.



**Figura 5.41.** Mecanismo de reacción de la molécula de PU con aceite de ricino.

### 5.8.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.

En la Figura 5.42, se presenta el análisis del espectro de FTIR correspondiente a la muestra sintetizada de poliuretano con aceite de ricino, se observa una señal en  $3328\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento de N-H en la estructura de PU. Las señales de  $1460\text{ cm}^{-1}$  y  $1095\text{ cm}^{-1}$  que confirman la presencia de estiramiento simétrico del C-H y flexión de C-O, respectivamente. Además, se presentan las señales asignadas para las zonas libres de uretano (C=O) en  $1740\text{ cm}^{-1}$  (amida I); mientras la banda atribuida a la formación de vibración de

tensión de amida II (C-N y N-H) es observada en  $1540\text{ cm}^{-1}$ . La señal en  $1627\text{ cm}^{-1}$ , representa la doble señal de C=C de la cadena del triglicérido del aceite de ricino y la vibración simétrica del C=O en la estructura del PU. La intensidad de la señal en  $1627\text{ cm}^{-1}$  incrementa con el isocianato de NCO comparado con el grupo de uretano. Saha y colaboradores observaron el incremento de la intensidad en la señal a  $1627\text{ a }1630\text{ cm}^{-1}$  en comparación con el grupo de uretano libre ( $1730\text{ cm}^{-1}$ ), lo que sugirió como el establecimiento de interacciones entre los grupos de uretano e isocianato (NCO) [82].

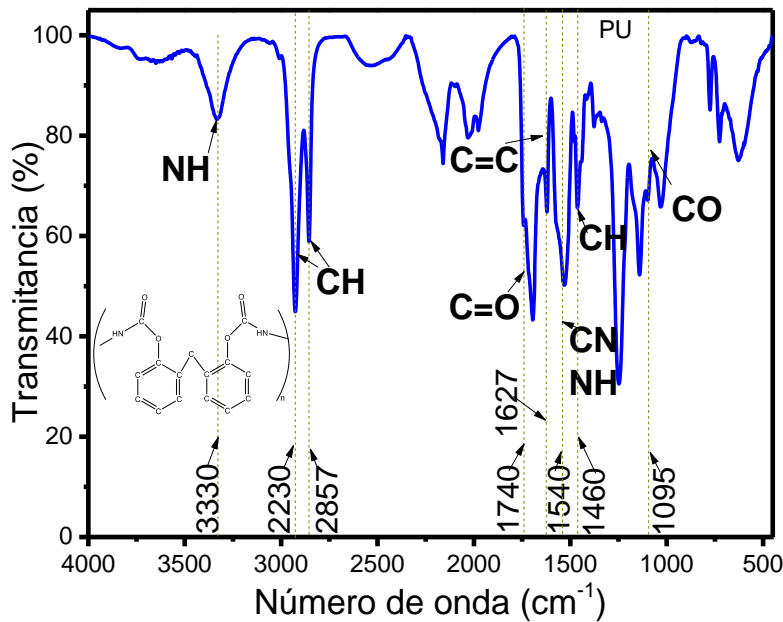


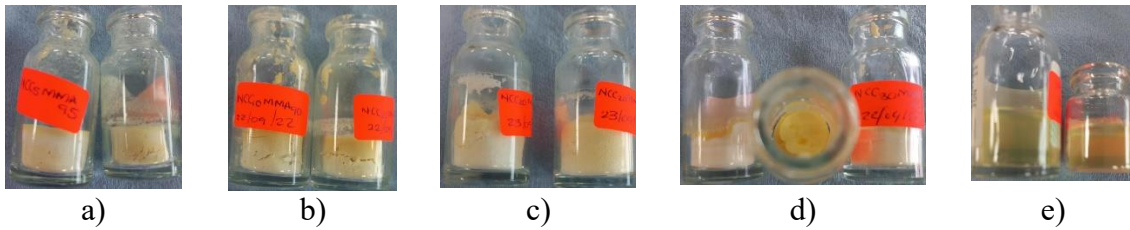
Figura 5.42. Espectro FTIR del poliuretano con aceite de ricino.

### Pruebas de homogenización para redes interpenetradas

Se realizaron tres pruebas para observar la homogenización en relaciones de 50/50, 90/10 y 99/01% del injerto de NCC en MMA / PMMA/PU para obtener las IPNs, sin embargo, al no obtener el resultado esperado, el cuál es una red interpenetrada completamente transparente y sin precipitado, se disminuyó el porcentaje de injerto.

En la Figura 5.43 se muestra el injerto de celulosa en MMA en proporción 50/50, a) NCC<sub>5</sub>MMA<sub>95</sub> b) NCC<sub>10</sub>MMA<sub>90</sub>, c) NCC<sub>20</sub>MMA<sub>80</sub>, d) NCC<sub>30</sub>MMA<sub>70</sub>, e) IPN pura, mismo que no se logró homogenizar, observándose el injerto (en color blanco) y el monómero (en

color amarillo), debido a ello no pueden ser utilizadas en la síntesis de las redes interpenetradas.



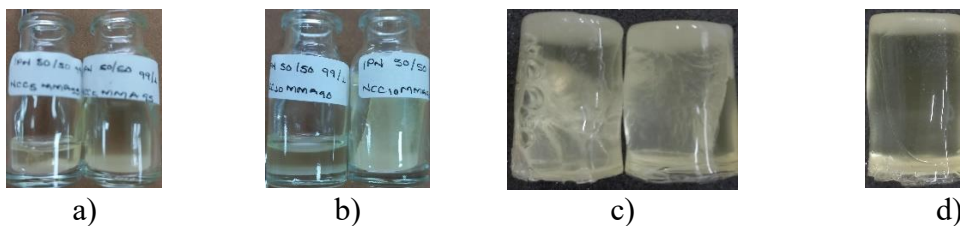
**Figura 5.43.** Celulosa injertada en MMA en proporción 50/50 de a) NCC<sub>5</sub>MMA<sub>95</sub> b) NCC<sub>10</sub>MMA<sub>90</sub>, c) NCC<sub>20</sub>MMA<sub>80</sub>, d) NCC<sub>30</sub>MMA<sub>70</sub>, e) IPN pura.

En la Figura 5.44 se observa el injerto de celulosa en MMA en proporción 90/10 MMA/injerto de a) NCC<sub>5</sub>MMA<sub>95</sub> b) NCC<sub>10</sub>MMA<sub>90</sub>, c) NCC<sub>20</sub>MMA<sub>80</sub>, d) NCC<sub>30</sub>MMA<sub>70</sub>, en la cual se observa que sigue sin homogenizarse, teniendo como característica, la separación de los componentes en la red interpenetrada, la cual no puede utilizarse en la síntesis de las redes.



**Figura 5.44.** Celulosa injertada en MMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub> a) NCC<sub>5</sub>MMA<sub>95</sub> b) NCC<sub>10</sub>MMA<sub>90</sub>, c) NCC<sub>20</sub>MMA<sub>80</sub>, d) NCC<sub>30</sub>MMA<sub>70</sub> en relación 90/10 injerto.

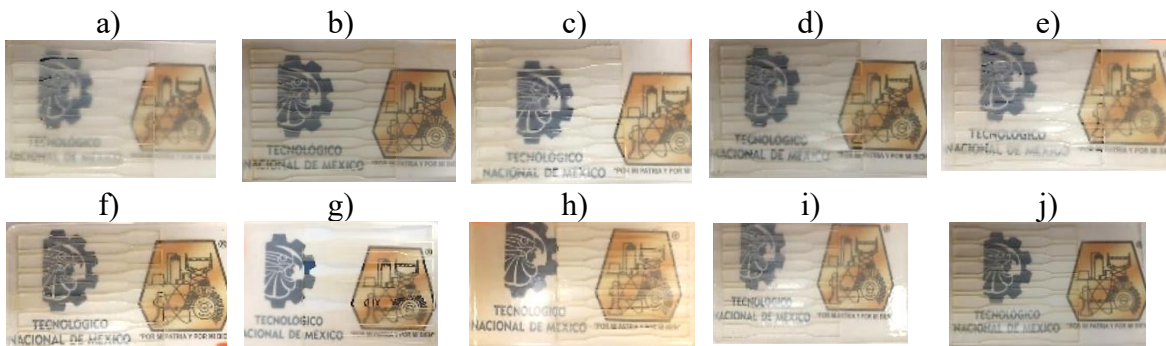
Finalmente, en la Figura 5.45 se observa el injerto de celulosa en MMA en proporción 50/50 de la IPN de a) NCC<sub>5</sub>MMA<sub>95</sub> b) NCC<sub>10</sub>MMA<sub>90</sub>, c) NCC<sub>20</sub>MMA<sub>80</sub>, d) NCC<sub>30</sub>MMA<sub>70</sub>, con relación de 99/01 de MMA/injerto, se consiguió su homogenización, debido a esto, se usaron las proporciones al 0.1 y 0.5% para la síntesis de las redes interpenetradas.



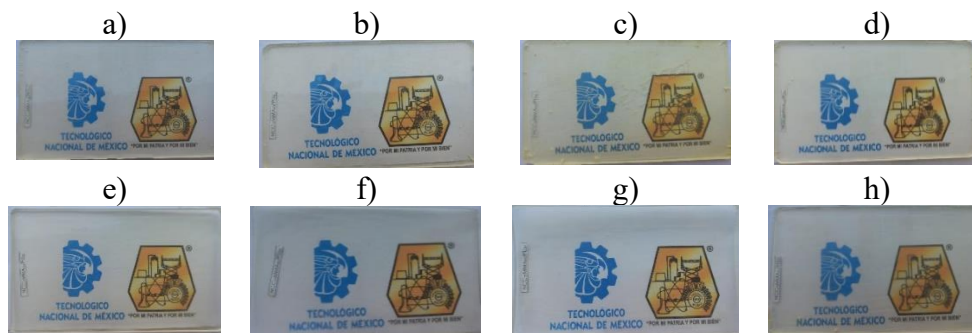
**Figura 5.45.** Celulosa injertada en MMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub> a) NCC<sub>5</sub>MMA<sub>95</sub> b) NCC<sub>10</sub>MMA<sub>90</sub>, c) NCC<sub>20</sub>MMA<sub>80</sub>, d) NCC<sub>30</sub>MMA<sub>70</sub>.

### 5.9 Síntesis y caracterización de redes interpenetradas.

La síntesis de las redes interpenetradas se realiza combinando dos o más polímeros físicamente entrecruzados, donde al menos uno de ellos es sintetizado en presencia del otro. En la Figura 5.46 se presentan las IPNs sintetizadas de a) PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> (sin injerto), b) PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> (sin injerto) y con 0.1% en peso de NCC injertada en PMMA/PU, c) NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> d) NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, e) NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, f) NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, g) NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> h) NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, i) NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, j) NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, así también en la Figura 5.47 se observan las mismas proporciones de por ciento en peso, con 0.1% en peso de NCC injertada en PMMA/PU, en las siguientes redes interpenetradas con injerto de NCC, se observó un incremento en las propiedades mecánicas de las IPNs en NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>80</sub>PU<sub>20</sub> con 0.5%, NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> con 0.1% y NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> con 0.1%, estas con mejor comportamiento.



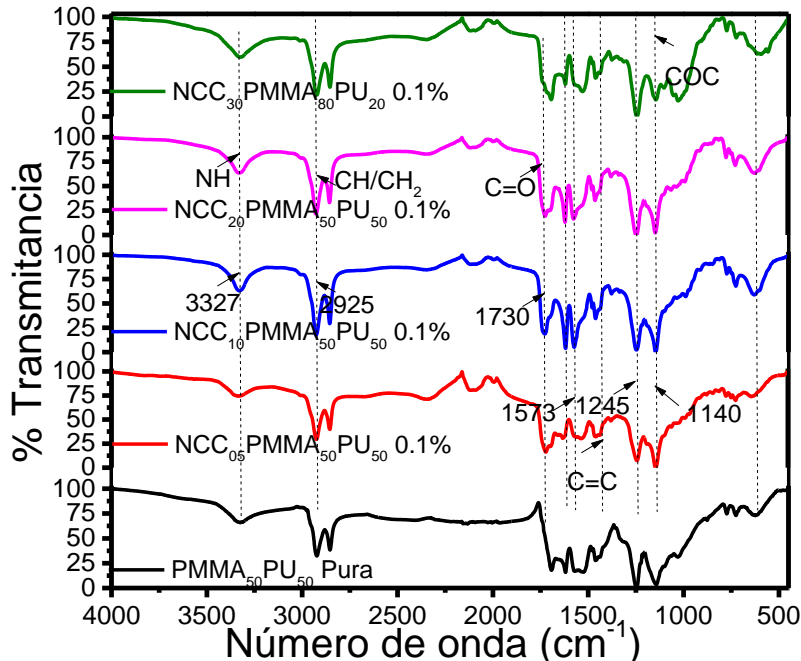
**Figura 5.46.** Redes interpenetradas de a) PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> (sin injerto), b) PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> (sin injerto) y con 0.1% en peso de NCC injertada en PMMA/PU, c) NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> d) NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, e) NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, f) NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, g) NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> h) NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, i) NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, j) NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>.



**Figura 5.47.** IPNs de PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> (sin injerto) y PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> (sin injerto) y con 0.5% en peso de NCC injertada en PMMA/PU, c) NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> d) NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, e) NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, f) NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, g) NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> h) NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, i) NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, j) NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>.

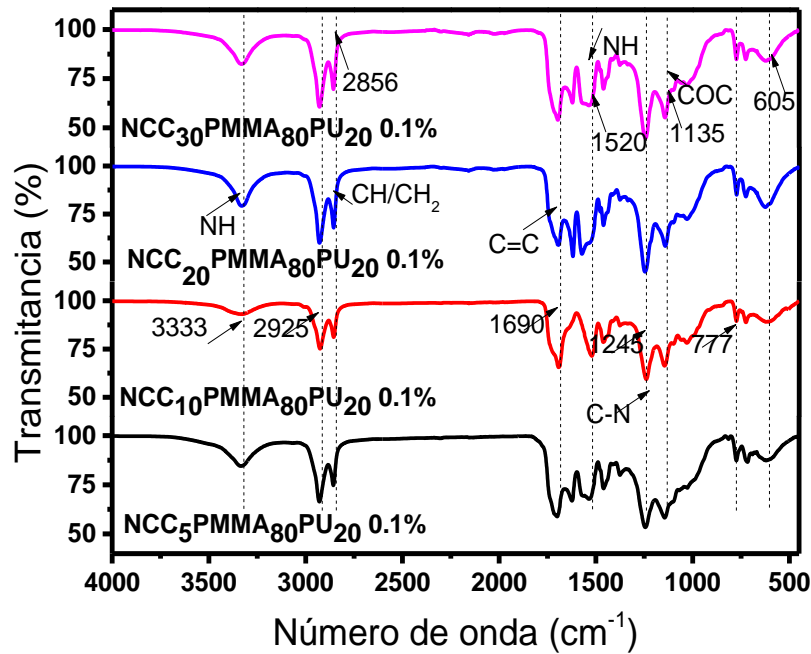
### 5.9.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.

En la Figura 5.48, se muestran las señales de la síntesis de las redes interpenetradas de PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> (sin injerto), con 0.1% en peso de nanocelulosa injertada PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> y NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>. Se detectan las señales correspondientes a la vibración de estiramiento del C=O en 1730 cm<sup>-1</sup>, indicando la presencia del grupo funcional del metacrilato, las señales en 3327 y 1140 cm<sup>-1</sup> corresponden a los grupos NH y COC del poliuretano y la señal en 1275 cm<sup>-1</sup> corresponde a la vibración de estiramiento CO del PMMA.



**Figura 5.48.** Espectro FTIR de redes interpenetradas de a) PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> (sin injerto) y con 0.1% en peso de NCC injertada en PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> b) NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> c) NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, d) NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, e) NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>.

Similarmente, en la Figura 5.49, se muestran las señales de la síntesis de las redes interpenetradas de PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> (pura), con nanocelulosa injertada sobre PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> y NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, en las cuales se observa la señal correspondiente a la vibración de estiramiento del C=O en 1690 cm<sup>-1</sup>, indicando la presencia del grupo funcional del metacrilato, las señales en 3333 y 1135 cm<sup>-1</sup> corresponden a los grupos NH y COC del poliuretano, la señal en 1245 cm<sup>-1</sup> corresponde a la vibración de estiramiento CO del PMMA. Okada y col., observaron la aparición de la señal en 1750 cm<sup>-1</sup> que demostró que el MMA se injerto en la nanocelulosa [53]. Zhang y col., observaron señales similares a las descritas además de la desaparición de las señales correspondientes a los dobles enlaces del monómero [143]. Shahrousvand y col., percibieron las señales de 3327 y 1140 cm<sup>-1</sup> correspondientes al grupo poliuretano [144], Shahrousvand y col., relacionaron la señal alrededor de 3400 cm<sup>-1</sup>, al estiramiento de grupos hidroxilo en la superficie de NCC que dirigen a enlaces intramoleculares de hidrógeno para celulosa tipo I. [145].



**Figura 5.49.** Espectro FTIR de redes interpenetradas a) PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> (sin injerto) y con celulosa injertada sobre PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> b) NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> c) NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, d) NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, e) NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>.

### 5.9.2 Análisis termogravimétrico / calorimetría diferencial de barrido.

Los termogramas de los especímenes correspondientes a las redes interpenetradas PMMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub>, PMMA<sub>80</sub>PU<sub>20</sub> sin injerto, y con agentes agregados NCC-g-PMMA de NCC en MMA (NCC<sub>64%</sub>, NCC<sub>5</sub>MMA<sub>95</sub>, NCC<sub>10</sub>MMA<sub>90</sub>, NCC<sub>20</sub>MMA<sub>80</sub> y NCC<sub>30</sub>MMA<sub>70</sub>) al 0.1%, se muestran en las Figuras 5.50 a) y 5.51 a), respectivamente.

En la Figura 5.50a, específicamente en el espécimen de PMMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub> sin injerto, hasta 118 °C, se presenta una pérdida de peso (8%), atribuida a la pérdida de humedad. En la primera etapa entre 118 y 324 °C, se muestra una disminución de peso de 15.02%, para los especímenes de NCC<sub>5</sub>MMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub>, NCC<sub>10</sub>MMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub> y NCC<sub>20</sub>MMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub>, se presenta una disminución de peso de 20.73, 22.75 y 26.35%, respectivamente. Para el espécimen NCC<sub>30</sub>MMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub>, se presenta una primera etapa entre 108 y 319 °C, con una pérdida de peso de 13.50%, atribuidas a la descomposición de la cadena de vinilo [140].

Así también, se observa una segunda etapa entre 324 y 396 °C, para PMMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub> sin injerto, con una pérdida de peso de 20.92%, en los especímenes NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub>,

NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub> y NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub>, entre 343 y 439 °C, con una pérdida de peso de 36.92, 36.91 y 38.44%, respectivamente, asimismo para NCC<sub>30</sub>MMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub>, se presenta entre 319 y 400 °C, mostrando una pérdida de peso de 28.70%, debido a la descomposición de polímeros y restos del ácido carboxílico [155], finalmente, en una tercera etapa para PMMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub> sin injerto se da un intervalo entre 396 y 454 °C con un residuo de 55.51%. Para las muestras de NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub>, NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub>, NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub> y NCC<sub>30</sub>MMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub>, en un intervalo entre 432 y 464, con un residuo de 34.24, 31.00, 26.94 y 49.74%, respectivamente.

En el gráfico del DSC de la Figura 5.50 b), se presenta el flujo de calor de las muestras de PMMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub> sin injerto, NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub>, NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub>, NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub> y NCC<sub>30</sub>MMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub>, dos señales exotérmicas en 200 y 300 °C, debida a la descomposición de la celulosa y la segunda de 333 a 453 °C, correspondiente a la desintegración del polímero [155].

En la Figura 5.51a, particularmente en los especímenes de PMMA<sub>80</sub>PU<sub>20</sub> sin injerto y NCC<sub>5</sub>MMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub>, hasta 120 °C, se presenta una pérdida de peso atribuida a la humedad. En la primera etapa entre 120 y 320 °C, se muestra una disminución de peso de 15.50 y 15.43%, para los especímenes de NCC<sub>10</sub>MMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub> y NCC<sub>20</sub>MMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub>, se presenta una disminución de peso de 14.84, 15.30 y 13.73%, respectivamente. Para el espécimen NCC<sub>30</sub>MMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub>, se presenta una primera etapa entre 137 y 330 °C, con una pérdida de peso de 13.73%, atribuidas a la descomposición de la cadena de vinilo [140].

Así también, se observa una segunda etapa entre 324 y 412 °C, para PMMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub> sin injerto, NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub>, NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub> y NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub> y NCC<sub>30</sub>MMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub>, con una pérdida de peso de 27.30, 19.13, 20.84, 27.83 y 30.03%, debido a la descomposición de polímeros y restos del ácido carboxílico [155], finalmente, en una tercera etapa para las muestras PMMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub> sin injerto se da un intervalo entre 396 y 454 °C con un residuo de 55.51%. Para las muestras de PMMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub> sin injerto, NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub>, NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub>, NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub> y NCC<sub>30</sub>MMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub>, en un intervalo entre 360 y 460, con un residuo de 49.73, 53.17, 54.74, 47.37 y 47.52%, respectivamente.

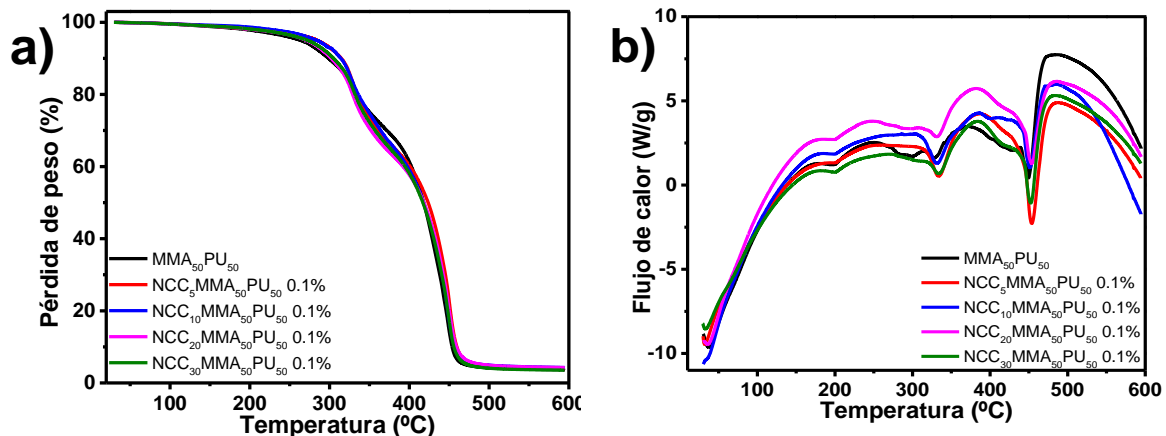


Así también en el gráfico del DSC de la Figura 5.51 b), se presenta el flujo de calor de las muestras de PMMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub> sin injerto, NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub>, NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub>, NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub> y NCC<sub>30</sub>MMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub>, dos señales exotérmicas en 200 y 300 °C, debida a la descomposición de la celulosa y la segunda de 333 a 453 °C, correspondiente a la desintegración del polímero [155].

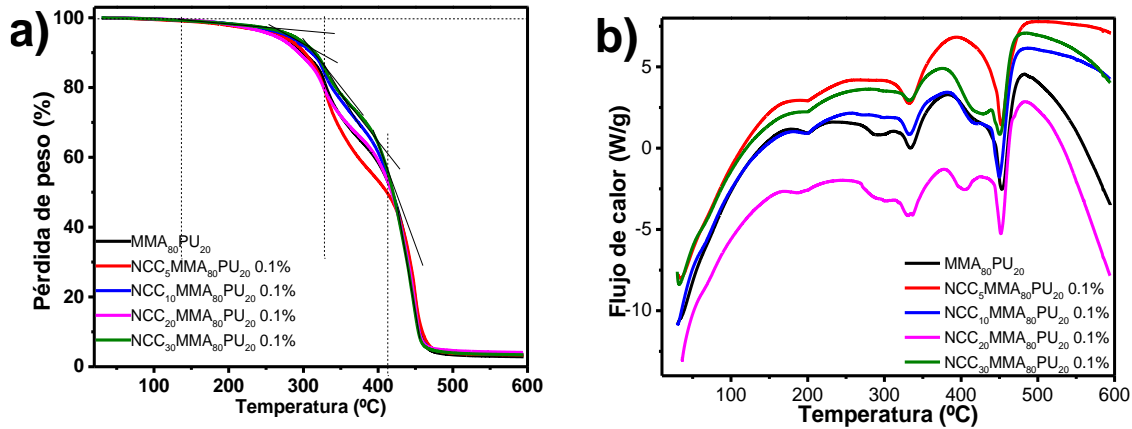
**Tabla 5.6.** Transiciones de estabilidad térmica de NCC-g-PMMA, PMMA/PU IPN puro (50/50) y PMMA/PU IPN puro (80/20).

Muestra	Etapa I			Etapa II			Etapa III		
	TGA (°C)	DSC (°C)	%Pp	TGA (°C)	DSC (°C)	%Pp	TGA (°C)	DSC (°C)	%Pp
PMMA <sub>50</sub> PU <sub>50</sub>	118-324	200, 300	15.02	324-396	330	20.92	396-454	448	55.51
NCC <sub>5</sub> PMMA <sub>50</sub> PU <sub>50</sub>	118-343	200	20.73	343-435	333	36.92	435-461	454	34.24
NCC <sub>10</sub> PMMA <sub>50</sub> PU <sub>50</sub>	118-343	200	22.75	343-432	332	36.91	432-456	454	31.00
NCC <sub>20</sub> PMMA <sub>50</sub> PU <sub>50</sub>	118-343	200	26.35	343-439	330	38.44	439-464	454	26.94
NCC <sub>30</sub> PMMA <sub>50</sub> PU <sub>50</sub>	108-319	201, 333	13.50	319-400	333	28.70	400-444	452	49.74
PMMA <sub>80</sub> PU <sub>20</sub>	120-320	200	15.50	324-406	333	27.30	406-460	453	49.73
NCC <sub>5</sub> PMMA <sub>80</sub> PU <sub>20</sub>	120-320	200	15.43	329-360	333	19.13	360-458	453	53.17
NCC <sub>10</sub> PMMA <sub>80</sub> PU <sub>20</sub>	136-327	200	14.84	327-395	333	20.84	395-455	450	54.74
NCC <sub>20</sub> PMMA <sub>80</sub> PU <sub>20</sub>	137-319	187	15.30	319-406	337	27.83	406-456	453	47.37
NCC <sub>30</sub> PMMA <sub>80</sub> PU <sub>20</sub>	137-330	200	13.73	330-412	333	30.03	412-456	450	47.52

%Pp = % pérdida de peso.



**Figura 5.50.** Perfiles a) TGA y b) DSC de NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>95</sub>, NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>90</sub>, NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub> y NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub>.



**Figura 5.51.** Perfiles a) TGA y b) DSC de NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>95</sub>, NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>90</sub>, NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub> y NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub>.

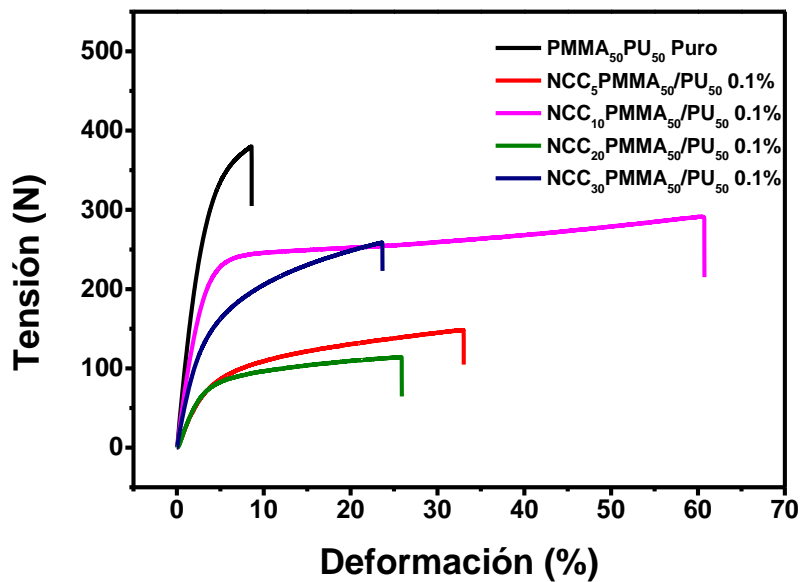
### 5.9.3 Ensayos de tensión de acuerdo con la norma EN-ISO 527-1.

El ensayo de tensión nos permite conocer las propiedades mecánicas de un material, sometiendo una probeta normalizada a esfuerzos de tensión hasta producir una rotura, lo que proporciona información de la resistencia, mediante curvas de esfuerzo vs. deformación de los materiales. Los datos de tensión correspondientes al módulo de Young, resistencia a la tensión y deformación estimadas a partir de las curvas de esfuerzo vs. deformación (Figura 5.52 – 5.55) de las redes de PMMA/PU con los diferentes injertos dispersos en ellas se aprecian en las Tablas 5.7, 5.8, 5.9 y 5.10.

En la Figura 5.52 y Tabla 5.7, se presenta la curva y datos de la IPN PMMA/PU (50/50) pura que presenta un comportamiento rígido con una resistencia a la tensión de 395 N, módulo de Young de 104 MPa y una deformación del 10%. Después de haber dispersado 0.1% en peso de NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>95</sub> en la relación PMMA/PU 50/50, la muestra se vuelve dúctil aumentando a 33% el porcentaje de deformación. Asimismo, se reduce el módulo de Young (25 MPa) y la resistencia a la tensión (154 N). Se encontró un comportamiento similar al agregar 0.1% en peso del sistema NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub>, que redujo ligeramente la resistencia a la tensión (97 N) y la deformación (26%) en comparación con NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>95</sub>. Este sistema genera un módulo de Young similar (24 MPa) al NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>95</sub>. Por otro lado, aumentando la cantidad de NCC (NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub>), las curvas se acercan al PMMA/PU puro mostrando un valor alto de resistencia a la tensión (458 N) y módulo de Young (121 MPa) y deformación (10%). En

comparación con la IPN pura al dispersar un sistema con una cantidad intermedia de NCC, es decir, el 0.1% en peso del sistema  $NCC_{10}PMMA_{90}$ , las propiedades de tensión se vuelven óptimas para ser considerado como agente de refuerzo de estos sistemas. En este caso, el módulo de Young y la resistencia a la tensión se redujeron ligeramente a valores de 73 MPa y 285 N. Además, se puede observar cómo la deformación llega hasta el 52%, que es cuatro veces el valor inicial de PMMA/PU puro.

Al comparar estos resultados, con un estudio similar en el cual se obtuvo una IPN de PMMA/PU en relación 50/50 se detecta que se tiene una resistencia a la tensión similar ( $4.63 \pm 0.19$  MPa) así como también al módulo de Young ( $389.26 \pm 36.85$  MPa) **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..** Es importante mencionar que los sistemas de NCC-g-PMMA reforzaron el polímero haciéndolo más dúctil, motivo por el cual disminuyó el módulo de Young.



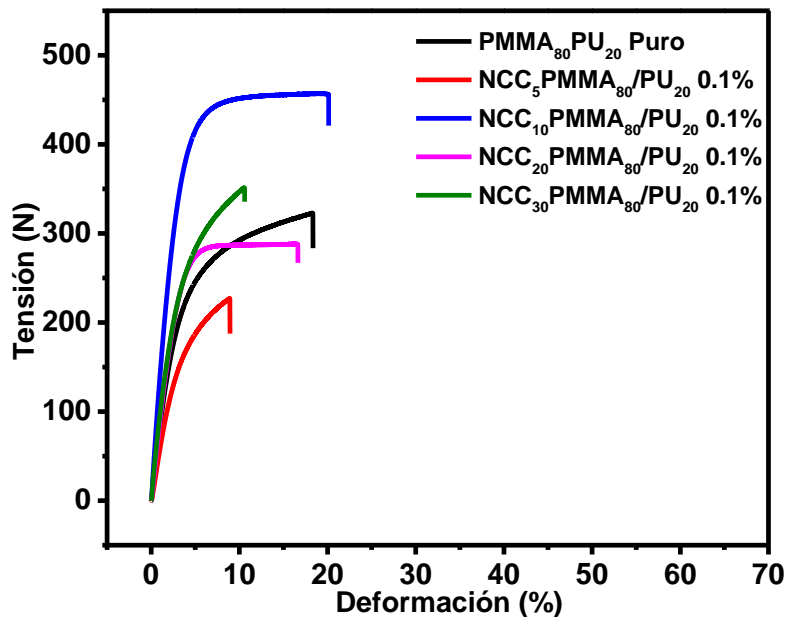
**Figura 5.52.** Curvas tensión vs. deformación del refuerzo de las muestras de redes interpenetradas de PMMA/PU (50/50) con la adición de agentes NCC-g-PMMA ( $NCC_{64\%}$ ,  $NCC_5PMMA_{95}$ ,  $NCC_{10}PMMA_{90}$ ,  $NCC_{20}PMMA_{80}$  y  $NCC_{30}PMMA_{70}$ ) al 0.1%.

En la Figura 5.53 y la Tabla 5.8, se presentan las curvas y datos correspondientes a la obtención de IPNs, pero con mayor cantidad de PMMA, es decir, la IPN PMMA/PU 80/20 pura y con la adición de los agentes de refuerzo NCC-g-PMMA ( $NCC_{64\%}$ ,  $NCC_5PMMA_{95}$ ,  $NCC_{10}PMMA_{90}$ ,  $NCC_{20}PMMA_{80}$  y  $NCC_{30}PMMA_{70}$ ) al 0.1%.

**Tabla 5.7.** Resultados de curvas tensión-deformación de IPN NCC-g-PMMA (50/50).

<b>Muestra</b>	<b>Módulo de Young (MPa)</b>	<b>Resistencia a la tensión (N)</b>	<b>Deformación (%)</b>
PMMA/PU 50/50 Pura	104.96 ± 5.52	395.47 ± 25.33	10.17 ± 2.78
<b>Muestras de PMMA/PU 50/50 con 0.1% de agente de reforzamiento</b>			
NCC <sub>5</sub> PMMA <sub>95</sub>	25.24 ± 4.19	154.63 ± 5.99	33.50 ± 4.98
NCC <sub>10</sub> PMMA <sub>90</sub>	73.83 ± 8.58	285.40 ± 39.97	52.27 ± 7.24
NCC <sub>20</sub> PMMA <sub>80</sub>	24.90 ± 3.59	97.36 ± 18.79	26.03 ± 1.78
NCC <sub>30</sub> PMMA <sub>70</sub>	121.13 ± 4.03	458.59 ± 42.00	10.64 ± 1.83

En la IPN de PMMA/PU (80/20) pura se observa una conducta menos rígida en comparación con la PMMA/PU (50/50) pura (más dúctil), pero con menor resistencia a la tensión (325 N), módulo de Young de 58 MPa y una deformación del 21%. Posteriormente al agregar 0.1% en peso de NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>95</sub> en PMMA/PU 80/20, la resistencia a la tensión disminuye (203 N), también el módulo de Young (53 MPa) y el % de deformación (6%). Cuando se agrega NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>90</sub>, se presenta un incremento en la rigidez debido a que aumenta el módulo de Young (95 MPa) y la resistencia a la tensión (436 N); en el caso de la deformación no se modifica significativamente (22%). Para el caso de NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub>, el módulo de Young es de 81 MPa, resistencia a la tensión de 310 N y % de deformación de 10%, este último disminuye ligeramente. Finalmente, al utilizar porcentajes altos de NCC<sub>64%</sub> (NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub> y NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub>), no se observa una mejora o detrimento en propiedades con respecto a la pura probablemente por la no adecuada dispersión. En este caso, la adición de NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub> genera valores de 70 MPa (módulo de Young), 348 N (resistencia a la tensión) y 11% (% deformación).



**Figura 5.53.** Curvas tensión vs. deformación del refuerzo de las muestras de redes interpenetradas de PMMA/PU (80/20) con la adición de agentes NCC-g-PMMA (NCC<sub>64%</sub>, NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>95</sub>, NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>90</sub>, NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub> y NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub>) al 0.1%.

**Tabla 5.8.** Resultados de curvas tensión-deformación de IPN NCC-g-PMMA/PU (80/20).

Muestra	Módulo de Young (MPa)	Resistencia a la tensión (N)	Deformación (%)
PMMA/PU 80/20 Pura	58.22 ± 7.37	325.53 ± 8.39	21.04 ± 2.38
<b>Muestras de PMMA/PU 80/20 con 0.1 % de agente de reforzamiento</b>			
NCC <sub>5</sub> PMMA <sub>95</sub>	53.02 ± 6.46	203.95 ± 6.68	6.72 ± 0.03
NCC <sub>10</sub> PMMA <sub>90</sub>	95.97 ± 22.15	436.30 ± 18.58	22.78 ± 3.63
NCC <sub>20</sub> PMMA <sub>80</sub>	81.10 ± 9.84	310.74 ± 28.11	10.50 ± 4.10
NCC <sub>30</sub> PMMA <sub>70</sub>	70.96 ± 7.45	348.72 ± 6.85	11.85 ± 1.10

Así también, en la Figura 5.54 y la Tabla 5.9 se muestran las gráficas y los datos pertenecientes a PMMA/PU 50/50 sin injerto, del mismo modo con la adición en distintas proporciones de NCC-g-PMMA al 0.5% en peso de NCC<sub>64%</sub>, NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>95</sub>, NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>90</sub>, NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub> y NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub>.

Al comparar con la muestra pura, después de añadir el 0.5% en peso de NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>95</sub> en la relación PMMA/PU 50/50, la muestra se vuelve dúctil aumentando la deformación a 29% y reduciendo el módulo de Young (25 MPa) y la resistencia a la tensión (120 N) drásticamente. Al incrementar de 0.1 a 0.5% en peso de NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>95</sub> la muestra se torna ligeramente

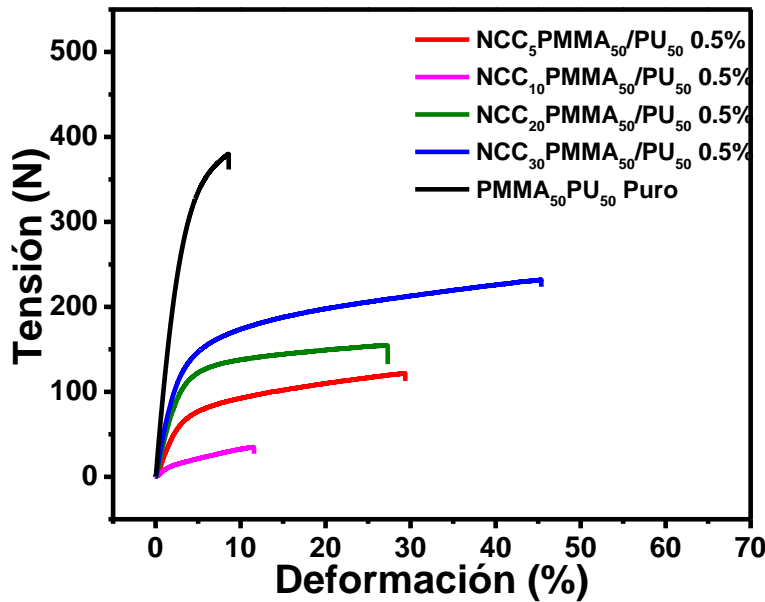
menos resistente (de 154 a 120 N) disminuyendo también ligeramente la deformación de 33 a 29%, manteniendo el módulo de Young (25 MPa).

Con respecto al NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>90</sub> hubo una disminución en la deformación a 11%, sin embargo, es importante mencionar que la deformación es similar a la IPN pura, reduciendo el módulo de Young (8 MPa) y la resistencia a la tensión (34 N). Es de destacar que esta muestra presenta pobres propiedades mecánicas de tensión (comparado con la adición de 0.1%) debido al incremento del porcentaje en peso de NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>90</sub>. El espécimen se torna más rígido disminuyendo su deformación de 52 a 11%, así también el módulo de Young (de 73 a 8 MPa) y la resistencia a la tensión (285 a 34 N).

Con respecto a la NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub>, se observó un incremento en su comportamiento al agregar 0.5% en peso ya que aumentó ligeramente la resistencia a la tensión (de 97 a 154 N) y el módulo de Young (24 a 41 MPa) manteniéndose la deformación (27%), esto al compararla con la adición de 0.1%. Dicha muestra si se compara con la IPN pura es más dúctil pero menos resistente.

Por otro lado, aumentando la cantidad de NCC<sub>64%</sub> (NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub>) adicionando 0.5% en peso, la curva mejora en resistencia a la tensión (231 N) y % de deformación (45%) comparada a las anteriores, módulo de Young (43 MPa); este último similar a NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub>.

En resumen, al incrementar a 0.5% en los especímenes NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>95</sub>, NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub> y NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub> se observa que la tendencia es la disminución de la resistencia a la tensión con aumento en el porcentaje de deformación.



**Figura 5.54.** Curvas tensión vs. deformación del refuerzo de las muestras de redes interpenetradas de PMMA/PU (50/50) con la adición de agentes NCC-g-PMMA (NCC<sub>64</sub>%, NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>95</sub>, NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>90</sub>, NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub> y NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub>) al 0.5%.

**Tabla 5.9.** Resultados de curvas tensión-deformación de IPN NCC-g-PMMA/PU (50/50).

Muestra	Módulo de Young (MPa)	Resistencia a la tensión (N)	Deformación (%)
PMMA/PU 50/50 Pura	104.96 ± 5.52	395.47 ± 25.33	10.17 ± 2.78
<b>Muestras de PMMA/PU 50/50 con 0.5% de agente de reforzamiento</b>			
NCC <sub>5</sub> PMMA <sub>95</sub>	25.22 ± 5.35	120.11 ± 54.68	29.39 ± 19.81
NCC <sub>10</sub> PMMA <sub>90</sub>	8.12 ± 0.82	34.77 ± 2.94	11.58 ± 1.73
NCC <sub>20</sub> PMMA <sub>80</sub>	41.75 ± 10.73	154.58 ± 36.54	27.28 ± 1.53
NCC <sub>30</sub> PMMA <sub>70</sub>	43.37 ± 7.49	231.01 ± 39.42	45.35 ± 4.72

En la Figura 5.55 y la Tabla 5.10 se presenta la adición de 0.5% de los agentes de refuerzo en redes IPN de PMMA/PU (80/20). Cuando se agrega 0.5% en peso de NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>95</sub>, el espécimen se vuelve mucho más rígido que el puro disminuyendo la deformación a 4%, aumentando el módulo de Young (de 58 a 142 MPa) y ligeramente la resistencia a la tensión (de 325 a 372 N). Al compararla con la adición de 0.1% en peso de NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>95</sub>, se mantiene en un valor similar del % de deformación (6 - 4%), incrementando significativamente el módulo de Young (de 53 a 142 MPa) e incrementándose también la resistencia a la tensión de 203 a 372 N, lo que nos habla de un material más rígido.

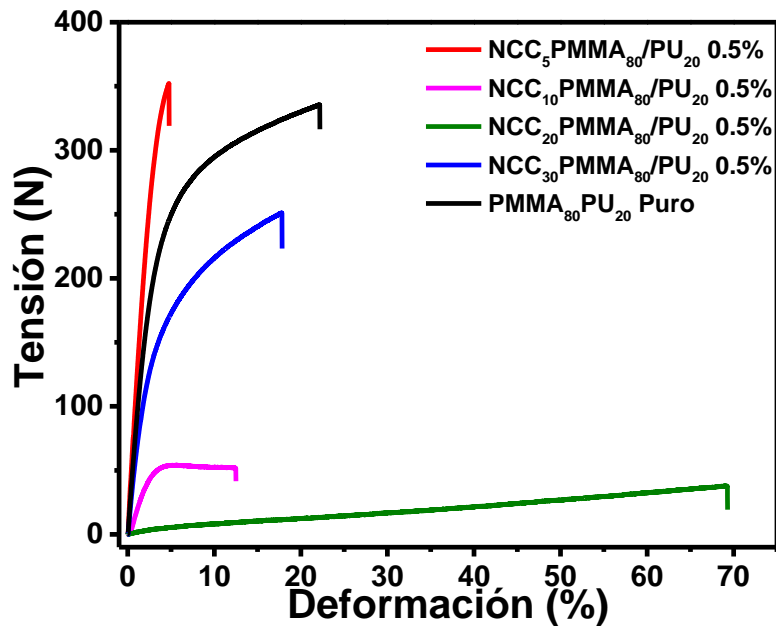
La adición de NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>90</sub> produce un detrimento de la resistencia a la tensión (54 N), módulo de Young (21 MPa) reduciéndose a la mitad su deformación (13%) comparada a la pura e incluso a la adicionada con NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>95</sub> y NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub>; esta última se discutirá más adelante. Al incrementar de 0.1 a 0.5% en peso de NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>90</sub>, se torna menos rígido el espécimen por efecto de la disminución del módulo de Young (de 95 a 21 MPa), disminuyendo en resistencia a la tensión (436 a 54 N). Finalmente, la deformación no se modifica notoriamente (de 22 a 13%).

Los agentes de refuerzo NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub> genera un material tres veces más dúctil (comparado a la IPN pura) con menor resistencia a la tensión (21 N); módulo de Young (1 MPa), con 60% de deformación. Aumentando de 0.1 a 0.5% de NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub> a las redes, el material tiende a disminuir su rigidez (módulo de Young) de 81 a 1 MPa. Esto mismo sucede con la resistencia a la tensión (de 310 a 21 N) aumentando su % de deformación de 10 a 60%, como se mencionó previamente.

Se presentó un decremento al agregar 0.5% en peso del sistema NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub>, disminuyendo la resistencia a la tensión (250 N) reduciendo ligeramente la deformación (15%) en comparación con el polímero puro, esto genera un módulo similar a la pura (66 MPa). Por lo que se refiere, al aumentar la proporción de NCC (NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub>), las curvas se acercan al PMMA/PU puro. Comparando con la adición de 0.1%, al incorporar el 0.5% de NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub> en los especímenes no se observa un cambio en el % de deformación (11 - 15%), sin embargo, es menos resistente (cambia de 348 a 250 N) con módulos de Young similares (70 – 66 MPa). La superficie de la ruptura de las probetas posteriores al ensayo de tensión se analizó mediante microscopía óptica. Aparentemente, la mayoría presentan una fractura de tipo frágil, ver Anexo A. Sin embargo, importante continuar con el estudio de microscopía electrónica de barrido en un futuro para confirmarlo.

De manera general, la tendencia es que al incrementar el porcentaje en peso del sistema NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub>, los materiales se vuelven más dúctiles, pero con menor resistencia mientras que con NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>95</sub> y NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub> tiende a aumentar su rigidez y disminuir ligeramente su deformación. El sistema NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>90</sub> adicionado un 0.5% y comparado con un menor % (0.1%), reduce los tres parámetros.





**Figura 5.55.** Curvas tensión vs. deformación del refuerzo de las muestras de redes interpenetradas de PMMA/PU (80/20) con la adición de agentes NCC-g-PMMA (NCC<sub>64%</sub>, NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>95</sub>, NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>90</sub>, NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub> y NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub>) al 0.5%.

**Tabla 5.10.** Resultados de curvas tensión-deformación de IPN NCC-g-PMMA (80/20).

Muestra	Módulo de Young (MPa)	Resistencia a la tensión (N)	Deformación (%)
PMMA/PU 80/20 Pura	58.22 ± 7.37	325.53 ± 8.39	21.04 ± 2.38
<b>Muestras de PMMA/PU 80/20 con 0.5% de agente de reforzamiento</b>			
NCC <sub>5</sub> PMMA <sub>95</sub>	142.52 ± 15.51	372.94 ± 38.89	4.66 ± 0.28
NCC <sub>10</sub> PMMA <sub>90</sub>	21.70 ± 1.43	54.55 ± 4.38	13.92 ± 2.04
NCC <sub>20</sub> PMMA <sub>80</sub>	1.06 ± 0.03	21.89 ± 5.88	60.55 ± 12.29
NCC <sub>30</sub> PMMA <sub>70</sub>	66.99 ± 1.20	250.10 ± 0.77	15.87 ± 2.75

Es importante resaltar que al comparar las redes interpenetradas sintetizadas en el presente trabajo, con aquellas reportadas en la literatura presentan diferencias en propiedades mecánicas.

Por ejemplo, los compuestos de PMMA con nanofibras de celulosa bacteriana estudiadas por Santmarti y col. [146], en muestras más pequeñas, presentan valores similares a la proporción 80/20 ( $E=58$  MPa, 21% deformación); es decir módulos de Young entre 4,000 y 4,500 MPa, deformación 2 y 3% y tensión 569 y 71 N. Dentro de sus muestras, se detecta similitud con las redes al 50/50 dispersando 0.1 % en peso de NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>90</sub> (módulo de Young 73 MPa,

deformación 52%). Es de destacar que al dispersar 0.5% en peso los valores obtenidos son menores a los reportados por los autores.

Las redes interpenetradas presentan menor módulo de Young y mayor % de deformación que las obtenidas por Shahrousvand y col. [145], estudio en el cual obtuvieron redes semi-interpenetradas de PU/ Poly (2 hidroxietilmetacrilato) con nanocristales de celulosa de 0, 0.1, 0.5 y 1% en peso, mostrando módulos de Young's de 76-89 MPa, % de deformación de 60-81% y tensión de 21 a 28 N. Dicha disminución del módulo de Young también la observó Tanpichai y col. [147] en su estudio sobre redes de nanofibras de celulosa con monómero de resina acrílica. Los autores observaron que conforme agregaban una alta concentración del agente de refuerzo (15, 20 y 26% en peso) generaban un detrimento en las propiedades mecánicas. Obteniendo valores de tensión de 18, 23 y 32 N, módulo de Young de 1,200, 1,500 y 2,100 MPa y deformación de 5.1, 5.4 y 6.4%, respectivamente, por lo que, al presentar módulos de Young muy altos, obtuvieron materiales más rígidos que los evaluados en este estudio.

En comparación con los especímenes generados por Wohlhauser y col. [148] en polimetacrilatos puros con nanocompuestos de celulosa injertadas con tamaños de 38 mm y de ~0,2 mm de espesor se observa que presentan mayores módulos de Young (1903-2560 Mpa) con menor % de deformación (1.7-25%) a los obtenidos en este estudio.

Vankayalapati y col. [149], obtuvieron redes interpenetradas de PMMA-CNF con 3% en peso, en las cuales observaron un reforzamiento en las propiedades de tensión atribuyéndolo al alto módulo de Young (35 MPa) y a la resistencia de las fibras de nanocelulosa debido al % de deformación (19%), las cuales son menores a las reportadas en este estudio.

Zhang y col. [150], produjeron nanocompuestos de poliacrilato de butilo-co-MMA modificados con nanocristales de celulosa con 0, 1 y 10% en peso de NCC y NCCPMMA a los cuales les efectuaron estudios de tensión basándose en la norma ASTM D638V considerando probetas de 9.53 (largo), 3.18 (ancho) y 0.30 mm (espesor), obteniendo un módulo de Young similar (2-63 Mpa), pero con un % de deformación mayor (754-2099%), obteniendo redes muy rígidas. Obteniéndose un resultado similar al incorporar el 0.5% de NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>90</sub>, NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub> y NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub> a las IPNs de PMMA/PU (80/20).

Tu y col. [151], sintetizaron nanocompuestos oxidados de 1% de celulosa en PMMA y observaron módulos de Young de 37 MPa y 1.92% de deformación; estos valores son menores a los reportados en este estudio.

Zhang y col. [152], investigaron mediante pruebas de tensión y análisis de deformación, las propiedades mecánicas de un compuesto como matriz a partir de PU emulsificado con agua (WPU), nanotubos de carbono (CNTs) y NCC en diferentes proporciones. Obtuvieron módulos de Young menores (0.5% en peso, 7 MPa; 0.75% en peso, 6 MPa; 1.0% en peso, 3 MPa) y % de deformación mayores (0.5% en peso, 20%; 0.75% en peso, 56%; 1.0% en peso, 67%), los cuales son mayor en comparación con las redes interpenetradas en los distintos porcentajes de agente de refuerzo de este estudio.

Garces y col. [153], estudiaron las propiedades mecánicas en cintas de PU con NCC mediante la prueba de tensión considerando porcentajes de 0, 0.5, 1, 2 y 4% en peso (dimensiones de 25 mm de longitud, 10 mm de ancho, 5 mm de longitud de calibre, empleando una velocidad de  $0.02 \text{ mm s}^{-1}$ , ISO 527-1), logrando módulos de Young mayores a las IPNs del presente trabajo (0% en peso, 717 MPa; 0.5% en peso, 647 MPa; 1.0% en peso, 760 MPa; 2.0% en peso, 797 MPa; 4.0% en peso, 651 MPa) y % de deformación similares (0% en peso, 35%; 0.5% en peso, 37%; 1.0% en peso, 31%; 2.0% en peso, 35%; 4.0% en peso, 26%).

Feng y col. [154], en su investigación de modificación de MMA con NCC, analizaron la resistencia a la tensión mediante la norma ASTM D638 de los compuestos MMA-NCC/MA y NCC/MA, a una velocidad de  $1 \text{ mm.min}^{-1}$ , utilizando probetas cilíndricas con dimensiones de 63,5 mm (largo), 9,53 mm (ancho), 3,2 mm (espesor), obteniendo módulos de Young menores en compuestos de MMA-NCC/MA (38 MPa), % de deformación también muy bajos (2%), módulo de Young alto en NCC/MA (3 GPa) y muy bajo % de deformación (4%), en comparación con las redes interpenetradas NCCPMMAPU.

La tendencia observada en las redes interpenetradas estudiadas en este proyecto, es menor a las presentadas en estudios anteriores lo que representa un material más dúctil, por lo que tiene un mayor porcentaje de deformación, lo que representa como ventaja en la aplicación de productos como parabrasis.

#### **5.9.4 Estudio de durabilidad por intemperismo acelerado (envejecimiento acelerado).**

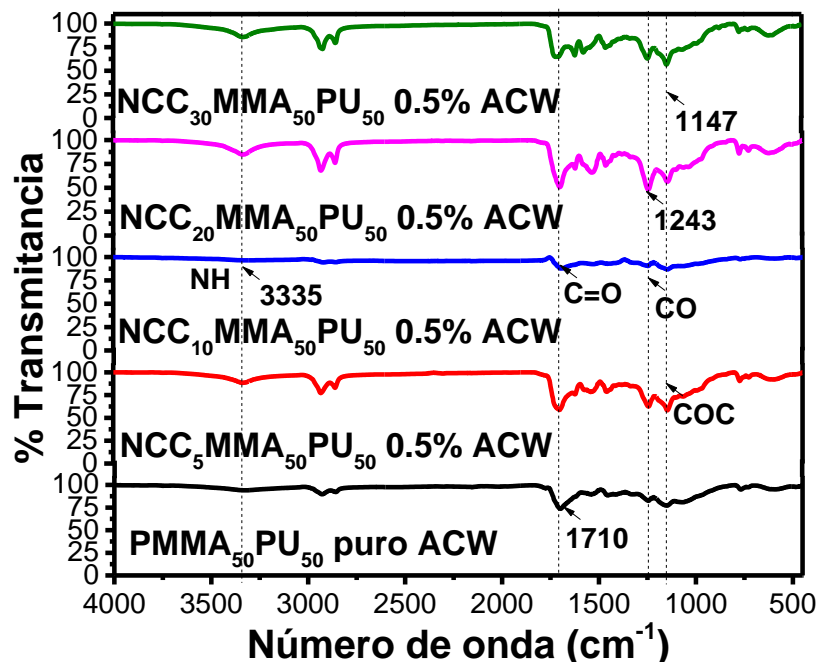
Esta prueba se realizó para observar la acción del intemperismo mediante la norma ASTM G154, después de dos ciclos, uno de 8 horas de radiación a 60 °C y otro de 4 horas de condensación a 50 °C, durante 28 días; para posteriormente determinar los cambios en la composición de las redes interpenetradas por medio de FTIR, así como en sus propiedades mecánicas y % de deformación con la ayuda de las pruebas de tensión, para observar si hay algún cambio significativo en las muestras.

##### **5.9.4.1 Estudio de modificación de grupos funcionales por la degradación por intemperismo acelerado a través de FTIR.**

Después de la prueba de intemperismo acelerado, se realizó el análisis FTIR para observar si hubo alguna modificación en los grupos funcionales de las IPNs, lo cual se atribuye a la degradación por la exposición de la radiación UV y condensación. En el anexo B se pueden observar los espectros de la comparación de las IPNs de los especímenes antes y después de intemperismo acelerado con el objetivo de tener una mejor claridad al compararlos al inicio y al final. A continuación, se discuten los resultados de las muestras que tuvieron un comportamiento similar y posteriormente se realiza un resumen indicando cuales fueron las muestras más susceptibles a la degradación, ver Tabla B1. Los resultados de los espectros se presentan en las Figuras 5.56-5.58.

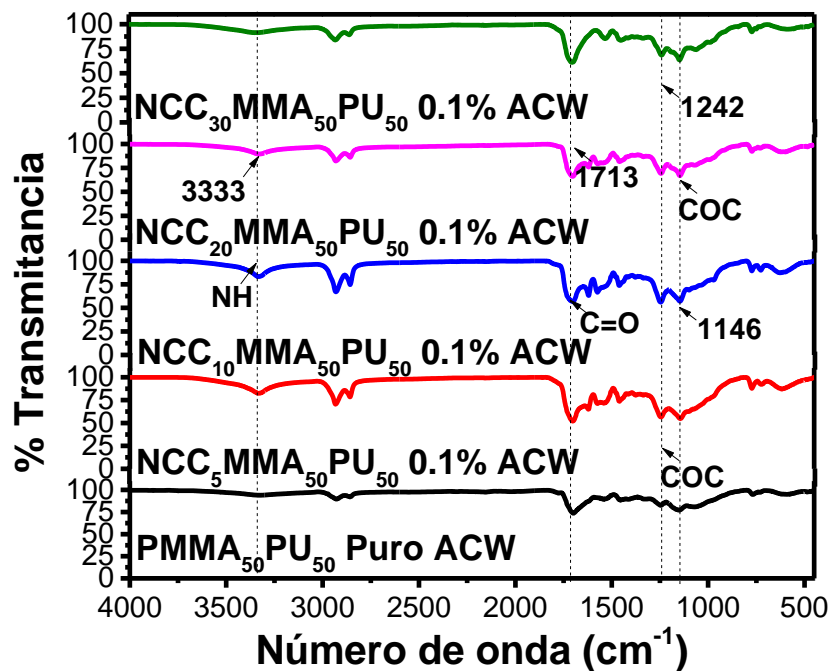
En la Figura 5.56 se observa la reducción de intensidad en las bandas de C=O en 1710  $\text{cm}^{-1}$  y CO en 1243  $\text{cm}^{-1}$  en los especímenes de NCC<sub>10</sub>MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> con 0.5% en peso, PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, NCC<sub>30</sub>MMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> con 0.1% en peso y PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, NCC<sub>30</sub>MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> con 0.5% en peso, PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, NCC<sub>10</sub>MMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> con 0.1% en peso, NCC<sub>20</sub>MMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> con 0.1% en peso, respectivamente, las cuales corresponden al grupo funcional del PMMA; del mismo modo se atribuye la degradación del PU, debido a la reducción de la intensidad en la banda de NH en 3327  $\text{cm}^{-1}$  en los especímenes de NCC<sub>20</sub>MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, NCC<sub>30</sub>MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> con 0.1% en peso, NCC<sub>30</sub>MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> con 0.5% en peso, NCC<sub>5</sub>MMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> con 0.1% en peso y NCC<sub>30</sub>MMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> con 0.5% en peso; de la señal de COC en 1140  $\text{cm}^{-1}$  en NCC<sub>30</sub>MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> con 0.1% en peso y NCC<sub>30</sub>MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> con 0.5% en peso y para la banda de C=N en 2345 y 2114  $\text{cm}^{-1}$  con 0.1%

en peso de NCC<sub>5</sub>MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, NCC<sub>10</sub>MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, NCC<sub>20</sub>MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, NCC<sub>30</sub>MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>; 0.5% en peso NCC<sub>10</sub>MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, NCC<sub>20</sub>MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> y NCC<sub>30</sub>MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>. También, se observó el desplazamiento en el número de onda de las bandas de C=O en 1710 cm<sup>-1</sup> y CO en 1243 cm<sup>-1</sup> en los especímenes de PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, con 0.1% en peso de NCC<sub>10</sub>MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, NCC<sub>20</sub>MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, NCC<sub>30</sub>MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, NCC<sub>10</sub>MMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, con 0.5% en peso en NCC<sub>20</sub>MMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, con 0.1% en peso de NCC<sub>30</sub>MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, con 0.5% en peso de NCC<sub>5</sub>MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> y NCC<sub>20</sub>MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>; así también se atribuye la descomposición del PU, debido a la reducción de la intensidad en la banda de NH en 3327 cm<sup>-1</sup> en los especímenes de PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, con 0.1% en peso de NCC<sub>5</sub>MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, con 0.5% en peso de NCC<sub>5</sub>MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, NCC<sub>10</sub>MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, NCC<sub>20</sub>MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, con 0.1% en peso de NCC<sub>10</sub>MMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, con 0.5% en peso de NCC<sub>5</sub>MMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, NCC<sub>10</sub>MMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>; de la señal de COC en 1140 cm<sup>-1</sup> en el espécimen con 0.1% en peso de NCC<sub>20</sub>MMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> y finalmente para la banda de C=N en 2345 y 2114 cm<sup>-1</sup> en los especímenes de PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, con 0.1% en peso de NCC<sub>5</sub>MMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> y con 0.5% en peso de NCC<sub>5</sub>MMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>.



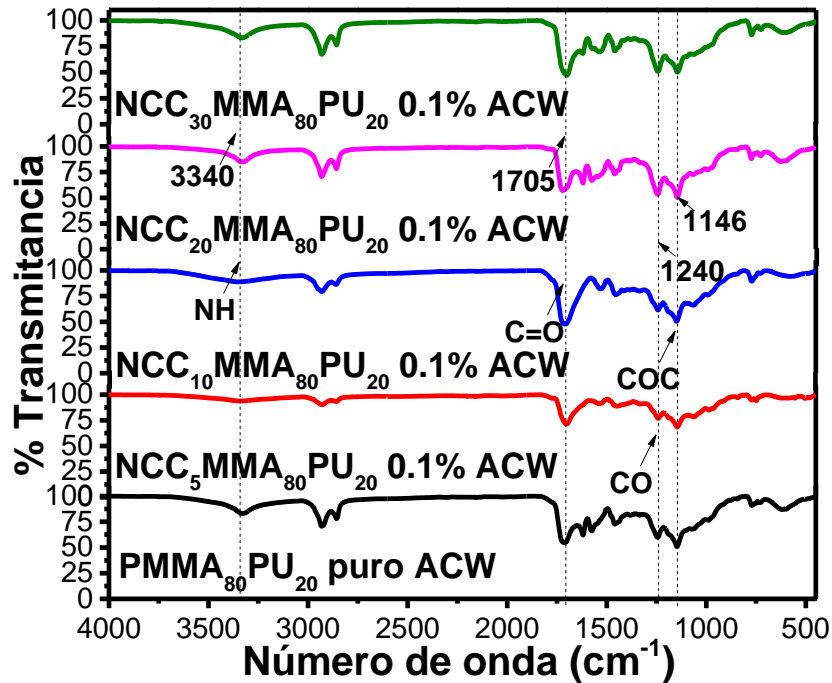
**Figura 5.56.** Espectro FTIR de IPNs a) MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> (pura) y con 0.5% en peso de celulosa injertada sobre MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> b) NCC<sub>5</sub> MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> c) NCC<sub>10</sub> MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, d) NCC<sub>20</sub> MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, e) NCC<sub>30</sub> MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, después de intemperismo.

En la Figura 5.57, se muestran las señales correspondientes a los especímenes de las IPNs de MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> sin injerto, con 0.1% en peso de nanocelulosa injertada MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, NCC<sub>5</sub>MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, NCC<sub>10</sub>MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, NCC<sub>20</sub>MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> y NCC<sub>30</sub>MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, después de intemperismo en las cuales se encuentra presencia de metacrilato mediante la vibración del C=O en 1713 cm<sup>-1</sup>, las señales correspondientes al poliuretano en 3333 y 1146 cm<sup>-1</sup> de los grupos NH y COC, así como también la vibración de CO en 1242 cm<sup>-1</sup> que corresponde al PMMA. En estos especímenes también se mostró un ligero desplazamiento de las señales, pero no la eliminación de alguna de ellas.



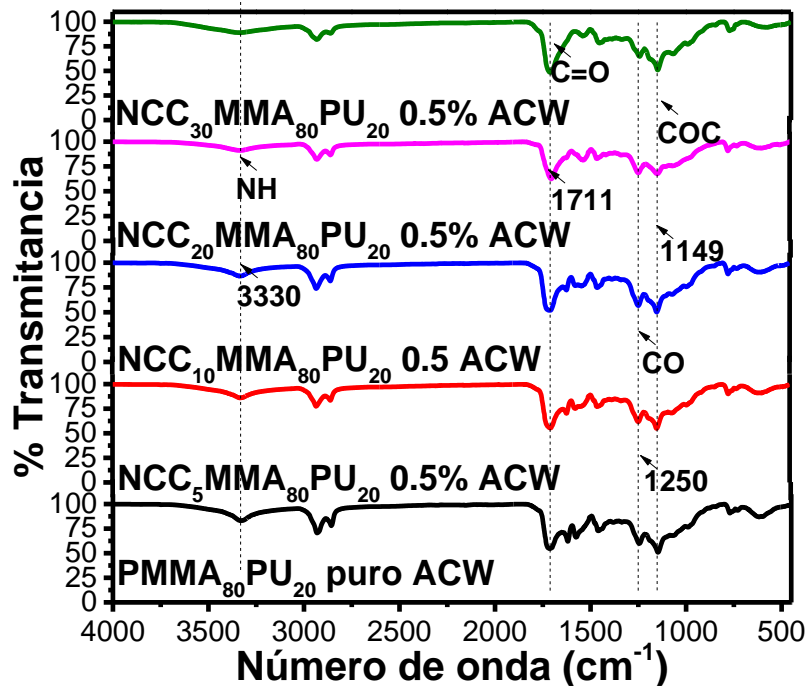
**Figura 5.57.** Espectro FTIR de IPNs a) MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> (sin injerto) y con 0.1% en peso de celulosa injertada sobre MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> b) NCC<sub>5</sub> MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> c) NCC<sub>10</sub> MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, d) NCC<sub>20</sub> MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, e) NCC<sub>30</sub> MMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, después de intemperismo.

La señales correspondientes a los especímenes de las IPNs de MMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> (sin injerto), con 0.1% en peso de nanocelulosa injertada MMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, NCC<sub>5</sub>MMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, NCC<sub>10</sub>MMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, NCC<sub>20</sub>MMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> y NCC<sub>30</sub>MMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, después de intemperismo se presentan en la Figura 5.58, en las cuales se encuentra la vibración del C=O del metacrilato en 1705 cm<sup>-1</sup>, las señales correspondientes al poliuretano en 3340 y 1146 cm<sup>-1</sup> de los grupos NH y COC, así como también la vibración de CO en 1240 cm<sup>-1</sup> que corresponde al PMMA, mostrando únicamente desplazamiento de señales.



**Figura 5.58.** Espectro FTIR de IPNs a) MMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> (sin injerto) y con 0.1% en peso de celulosa injertada sobre MMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> b) NCC<sub>5</sub> MMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> c) NCC<sub>10</sub> MMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, d) NCC<sub>20</sub> MMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, e) NCC<sub>30</sub> MMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, después de intemperismo.

En el análisis estructural de las IPNs de MMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> (sin injerto), con 0.5% en peso de nanocelulosa injertada MMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, NCC<sub>5</sub>MMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, NCC<sub>10</sub>MMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, NCC<sub>20</sub>MMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> y NCC<sub>30</sub>MMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, se observaron las señales mostradas en la Figura 5.59, correspondientes a la vibración en 1711 cm<sup>-1</sup> del C=O del metacrilato, las señales correspondientes a los grupos NH y COC en 3330 y 1149 cm<sup>-1</sup> así como la señal de vibración de CO en 1243 cm<sup>-1</sup> correspondiente al PMMA.



**Figura 5.59.** Espectro FTIR de IPNs a) MMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> (sin injerto) y con 0.5% en peso de celulosa injertada sobre MMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> b) NCC<sub>5</sub> MMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> c) NCC<sub>10</sub> MMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, d) NCC<sub>20</sub> MMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, e) NCC<sub>30</sub> MMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, después de intemperismo.

De manera general, la tendencia es la disminución en intensidad de los grupos funcionales, principalmente en N-H en 3327 cm<sup>-1</sup>, COC en 1140 cm<sup>-1</sup>, C-N en 2345 y 2114 cm<sup>-1</sup> y pequeños desplazamientos en el número de onda de las señales en C=O en 1710 cm<sup>-1</sup> y CO en 1243 cm<sup>-1</sup>.

La luz UV en los especímenes sometidos a intemperismo acelerado actuó principalmente por el mecanismo de radicales libres en las moléculas de PMMA, PU y NCC-g-PMMA. Es decir, indujo al rompimiento de enlaces en los grupos N-H, y C-N del PU mientras que para el caso de NCC-g-PMMA y PMMA, fue principalmente para los grupos COC y C=O, respectivamente. Es bien conocido que los fotones con gran energía pueden generar la separación de los átomos de hidrógeno en las cadenas [163]. Dicha energía puede también incrementarse por la presencia de la temperatura, recordemos que la cámara de intemperismo acelerado empleada utilizó temperaturas cercanas a 50 - 60 °C. Asimismo, la energía producida por la luz ultravioleta genera el rompimiento de los enlaces C-H y C=O presentes en el PMMA y el PU, lo que procede al debilitamiento de las redes interpenetradas.



Finalmente, es importante mencionar que la degradación por intemperismo acelerado también se debe al mecanismo de hidrólisis de las moléculas del PMMA, específicamente entre los grupos  $\text{OCH}_3\text{-C=O}$ , lo que genera cadenas terminales de tipo  $\text{OH-C=O}$ , debido a la acción de la luz UV y la hidrólisis. Asimismo, para el caso del PU, se da principalmente entre los grupos  $\text{RO-C=O}$  y  $\text{COC}$  en la celulosa. Dichas reacciones se proponen en la Figura 5.60, en la cual se observan los diferentes sitios en donde se podrían producir los posibles rompimientos de enlace.

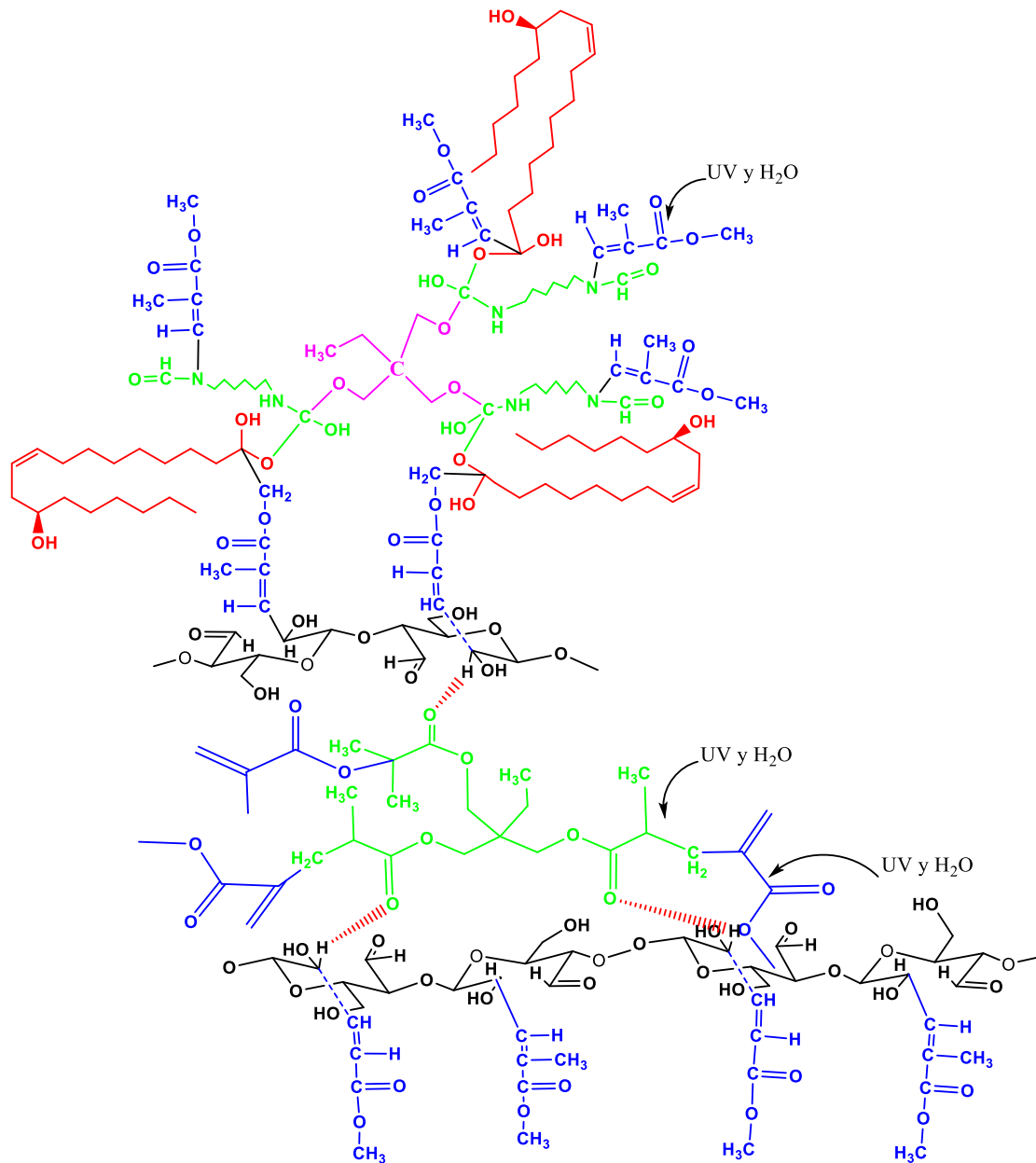


Figura 5.60. Mecanismo de reacción de la luz UV y humedad en las redes interpenetradas.

#### 5.9.4.2 Ensayo de tensión posterior al intemperismo acelerado.

El cambio físico como las fisuras, decoloración, entre otros, promovidos por el entorno natural y su interacción, mediante la energía radiante emitida por el sol (ultravioleta, visible, infrarroja), condensación (rocío, lluvia) y energía térmica, son fundamentales en el desarrollo del envejecimiento aparente e interno en diferentes materiales como los plásticos, este proceso puede llevar años si se realiza naturalmente. Es por ello que se analizaron las propiedades mecánicas de los especímenes sometidos a envejecimiento en la cámara de intemperismo acelerado, es decir, PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> y PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> sin injerto, NCC<sub>x</sub>MMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub>, NCC<sub>x</sub>MMA<sub>80</sub>PU<sub>20</sub> en 0.1 y 0.5% en peso. El módulo de Young, la resistencia a la tensión y el % de deformación se estimaron a partir de las curvas de esfuerzo vs. deformación. Los resultados de las curvas esfuerzo vs. deformación se presentan en las Figuras 5.61-5.64.

Es importante mencionar que las probetas con diferentes proporciones de NCC-g-PMMA/PU con adición de 0.1 y 0.5% en peso de injerto de celulosa mostraron fisuras, a simple vista, se mostró pérdida de coloración, flexibilidad y brillo en comparación con los especímenes antes del ensayo.

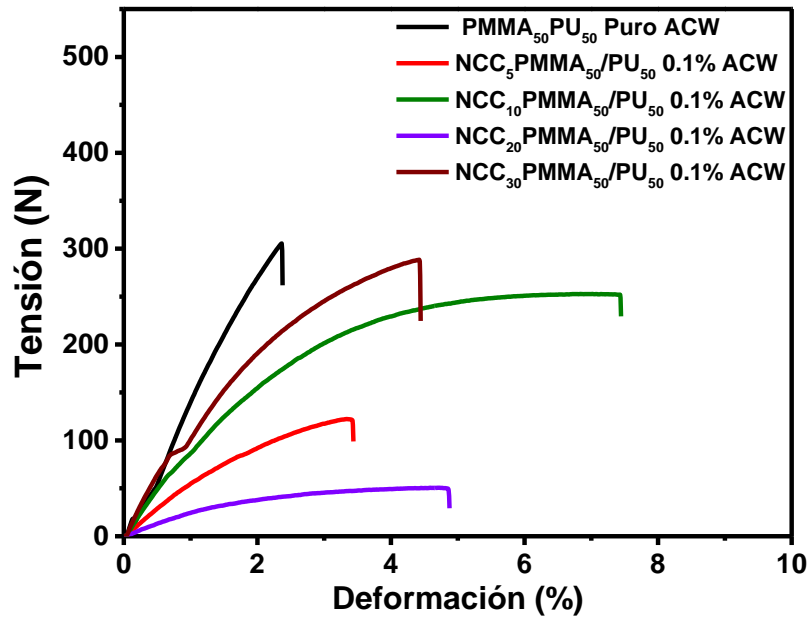
En la Figura 5.61. y la tabla 5.11, se observan los resultados del gráfico de las IPNs de PMMA/PU (50/50) sin injerto y con proporciones dispersadas con 0.1% en peso de injerto después de intemperismo observándose lo siguiente:

PMMA/PU (50/50) sin injerto presenta un comportamiento más rígido en comparación con la IPN antes de intemperismo; se redujo la resistencia a la tensión de 395 a 305 N, también la deformación de 10 a 2% pero el módulo de Young aumento de 104 a 149 MPa. Al agregar 0.1% en peso de NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>95</sub> en la relación PMMA/PU 50/50, disminuyó el porcentaje de deformación de 33 a 4%, aumentó el módulo de Young de 25 a 58 MPa y se mantuvo la resistencia a la tensión de 154 N.

En el espécimen de NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>90</sub> se observó una ligera reducción en el Módulo de Young de 74 a 73 MPa, en la deformación de 52 a 7% y en la resistencia a la tensión de 285 a 228

N. En el espécimen de NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub> se observó que la resistencia a la tensión aumentó de 97 a 107 N, disminuyendo la deformación de 26 a 5% y el Módulo de Young de 25 a 45 MPa.

La IPN de NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub>, presentó disminución en sus propiedades mecánicas, la resistencia a la tensión de 459 a 183 N, en la deformación de 11 a 5%, así también en el Módulo de Young de 121 a 69 MPa.



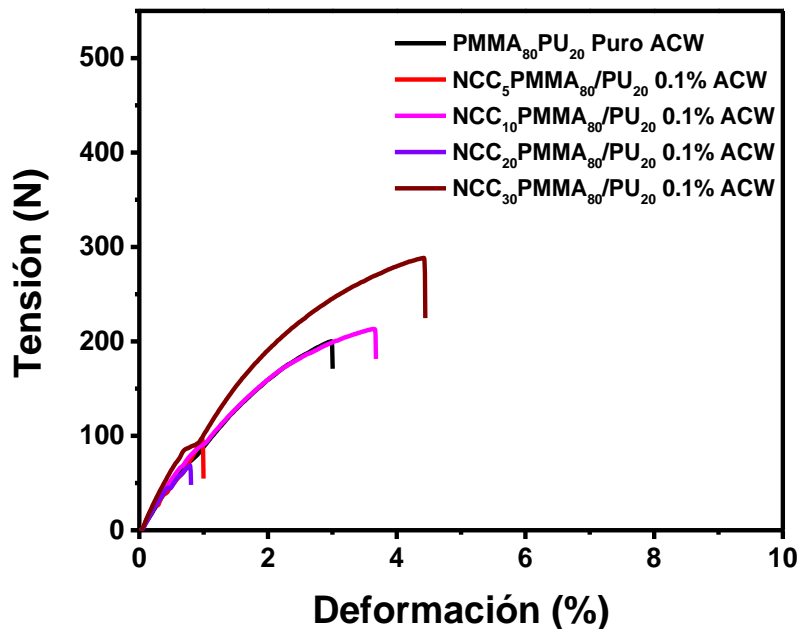
**Figura 5.61.** Curvas tensión vs. deformación del refuerzo de los especímenes de IPNs de PMMA/PU (50/50) con adición de agentes NCC-g-PMMA (NCC<sub>64</sub>%, NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>95</sub>, NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>90</sub>, NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub> y NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub>) al 0.1%, después de intemperismo.

**Tabla 5.11.** Resultados de curvas tensión-deformación de IPN NCC-g-PMMA/PU (50/50) después de intemperismo acelerado.

Muestra	Módulo de Young (MPa)	Resistencia a la tensión (N)	Deformación (%)
PMMA/PU 50/50	147.47 ± 1.53	307.50 ± 1.51	2.58 ± 0.28
<b>Muestras de PMMA/PU 50/50 con 0.1 % de agente de reforzamiento</b>			
NCC <sub>5</sub> PMMA <sub>95</sub>	58.49 ± 1.41	154.35 ± 30.34	4.10 ± 0.62
NCC <sub>10</sub> PMMA <sub>90</sub>	73.20 ± 9.11	228.30 ± 32.13	6.69 ± 1.04
NCC <sub>20</sub> PMMA <sub>80</sub>	45.38 ± 31.06	106.81 ± 80.89	5.31 ± 0.65
NCC <sub>30</sub> PMMA <sub>70</sub>	68.90 ± 42.22	182.65 ± 91.33	5.04 ± 0.90

Del mismo modo, en la Figura 5.62 y la Tabla 5.12 se observan los datos y gráficas correspondientes a PMMA/PU 80/20 sin injerto y adición de los NCC-g-PMMA (NCC<sub>64</sub>%,

NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>95</sub>, NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>90</sub>, NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub> y NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub>) al 0.1%, después de intemperismo. En los especímenes NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>95</sub>, NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>90</sub> y NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub> se observó una reducción en sus propiedades mecánicas después de intemperismo, en la IPN PMMA/PU (80/20) sin injerto, se observó disminución en la resistencia a la tensión de 325 a 199 N, incremento en el módulo de Young de (de 58 a 106 MPa) y disminución en la deformación de (21 a 3%). Al agregar 0.1% en peso de los agentes de reforzamiento en la relación PMMA/PU 80/20, en el espécimen con NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>95</sub> bajó el porcentaje de deformación de 7 a 2%, el módulo de Young de 53 a 114 MPa, así como la resistencia a la tensión de 204 a 134 N. En el espécimen con NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>90</sub> el Módulo de Young bajó de 96 a 44 MPa, en la deformación de 23 a 0.8% y la resistencia a la tensión (de 436 a 32 N), el espécimen NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub> también mostró disminución en los valores de la resistencia a la tensión de 311 a 56 N, la deformación de 11 a 3% y el Módulo de Young de 81 a 54 MPa, NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub>, mostró disminución en la resistencia a la tensión (de 349 a 216 N), así como en la deformación (de 12 a 4%), pero en el Módulo de Young mostró un incremento (71 a 100 MPa).



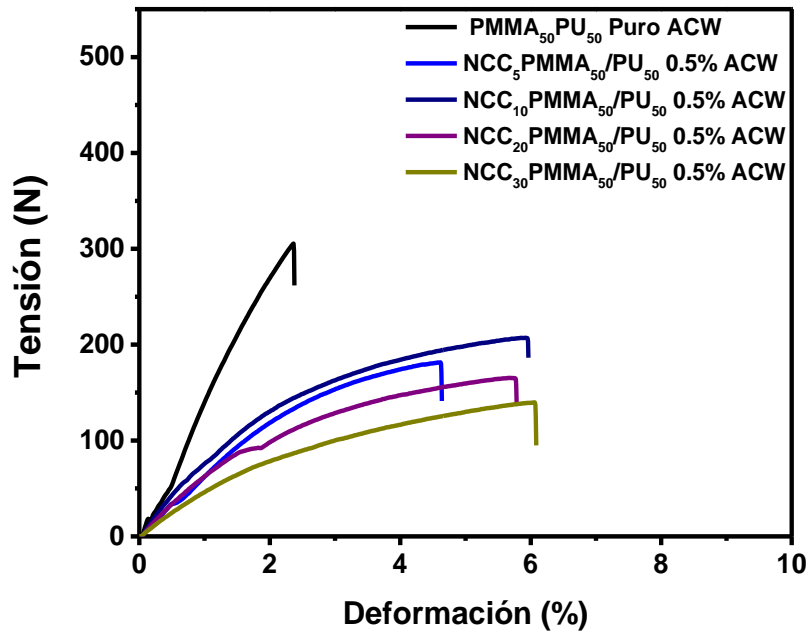
**Figura 5.62.** Curvas tensión vs. deformación del refuerzo de las muestras IPNs de PMMA/PU (80/20) con agentes agregados de NCC-g-PMMA (NCC<sub>64</sub>%, NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>95</sub>, NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>90</sub>, NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub> y NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub>) al 0.1%, después de intemperismo.

**Tabla 5.12.** Resultados de curvas de tensión-deformación de IPN NCC-g-PMMA/PU (80/20) después de intemperismo acelerado.

<b>Muestra</b>	<b>Módulo de Young (MPa)</b>	<b>Resistencia a la tensión (N)</b>	<b>Deformación (%)</b>
PMMA/PU 80/20	147.47 ± 1.53	307.50 ± 1.51	2.58 ± 0.28
<b>Muestras de PMMA/PU 80/20 con 0.1 % de agente de reforzamiento</b>			
NCC <sub>5</sub> PMMA <sub>95</sub>	113.59 ± 18.30	133.91 ± 67.16	1.96 ± 1.48
NCC <sub>10</sub> PMMA <sub>90</sub>	43.70 ± 0.77	31.55 ± 7.02	0.79 ± 0.20
NCC <sub>20</sub> PMMA <sub>80</sub>	54.00 ± 50.28	56.55 ± 15.87	3.54 ± 3.88
NCC <sub>30</sub> PMMA <sub>70</sub>	100.21 ± 26.64	216.36 ± 35.22	4.25 ± 0.18

En la Figura 5.63 y la Tabla 5.13 se muestran los datos y graficas con respecto a PMMA/PU 50/50 sin injerto y con la adición de un mayor porcentaje de NCC-g-PMMA (NCC<sub>64</sub>%, NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>95</sub>, NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>90</sub>, NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub> y NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub>), es decir, al 0.5%, después de intemperismo.

Se observa en PMMA/PU 50/50 sin injerto una disminución en la resistencia a la tensión de 395 a 305 N, un incremento en el módulo de Young de 105 a 111 MPa y disminución en la deformación de 10 a 2% con respecto a los especímenes antes de intemperismo. Al agregar 0.5% en peso a los NCC en la relación PMMA/PU 50/50, el espécimen NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>95</sub> se redujo el porcentaje de deformación (de 29 a 4%) y la resistencia a la tensión (120 a 4 N), pero se incrementó el módulo de Young (de 25 a 61 MPa). En el espécimen de NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>90</sub> en el Módulo de Young (de 8 a 80 MPa) y la resistencia a la tensión (de 35 a 228 N) se observó un aumento, pero se redujo en la deformación (de 12 a 7%), en NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub> mostró la reducción de la resistencia a la tensión (de 155 a 107 N), así como de la deformación (27 a 5%), pero se incrementó el módulo de Young (42 a 48 MPa), en el espécimen de NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub>, se redujeron la resistencia a la tensión (de 231 a 182 N) y la deformación (de 45 a 5%), pero hubo un incremento en el Módulo de Young (de 43 a 55 MPa).



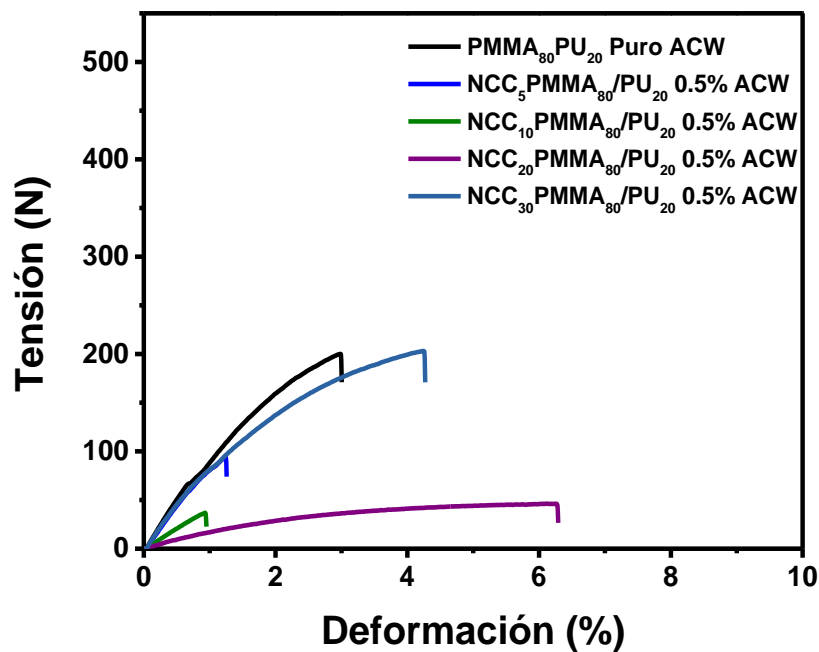
**Figura 5.63.** Curvas tensión vs. deformación del refuerzo de los especímenes de IPNs de PMMA/PU (50/50) con adición de agentes NCC-g-PMMA (NCC<sub>64%</sub>, NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>95</sub>, NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>90</sub>, NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub> y NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub>) al 0.5%, después de intemperismo.

**Tabla 5.13.** Resultados de curvas de tensión-deformación de IPN NCC-g-PMMA/PU (50/50) después de intemperismo.

Muestra	Módulo de Young (MPa)	Resistencia a la tensión (N)	Deformación (%)
PMMA/PU 50/50	147.47 ± 1.53	307.50 ± 1.51	2.58 ± 0.28
<b>Muestras de PMMA/PU 50/50 con 0.5 % de agente de reforzamiento</b>			
NCC <sub>5</sub> PMMA <sub>95</sub>	60.77 ± 1.91	154.93 ± 30.53	4.10 ± 0.62
NCC <sub>10</sub> PMMA <sub>90</sub>	79.64 ± 8.67	228.48 ± 31.39	6.70 ± 1.05
NCC <sub>20</sub> PMMA <sub>80</sub>	48.33 ± 31.53	106.88 ± 81.20	5.31 ± 0.64
NCC <sub>30</sub> PMMA <sub>70</sub>	54.50 ± 8.13	182.31 ± 91.00	5.04 ± 0.90

En la Figura 5.64 y la Tabla 5.14 se muestra el comportamiento de las redes IPNs PMMA/PU 80/20 y con adición de 0.5% de los agentes de refuerzo, después de la prueba de intemperismo, de los cuales el NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>95</sub> presentó una disminución en sus propiedades mecánicas. En la relación PMMA/PU 80/20 sin injerto, la resistencia a la tensión y deformación disminuyó de 325 a 199 N y de 21 a 3% respectivamente, se observó un incremento en el módulo de Young de 58 a 111 MPa, observándose una mayor rigidez. Al agregar 0.5% en peso a los NCC en la relación PMMA/PU 80/20, el espécimen NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>95</sub> presentó reducción en sus propiedades mecánicas haciéndolo más dúctil, el

porcentaje de deformación de 5 a 1%, el módulo de Young de 142 a 105 MPa y la resistencia a la tensión de 373 a 95 N. El espécimen de NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>90</sub> presentó un Módulo de Young que se incrementó de 22 a 69 MPa, pero mostró una disminución en la deformación de 14 a 2% y la resistencia a la tensión de 55 a 28 N, en el espécimen de NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub> se observó el incremento en la resistencia a la tensión de 22 a 57 N y el Módulo de Young de 1 a 36 MPa, no así en la deformación (61 a 4%), en NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub>, la resistencia a la tensión (250 a 225 N) y deformación (16 a 4%) disminuyó, pero el Módulo de Young se incrementó (67 a 106 MPa).



**Figura 5.64.** Curvas tensión vs. deformación del refuerzo de las muestras de IPNs de PMMA/PU (80/20) con agentes agregados NCC-g-PMMA (NCC<sub>64</sub>%, NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>95</sub>, NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>90</sub>, NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub> y NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub>) al 0.5%, después de intemperismo.

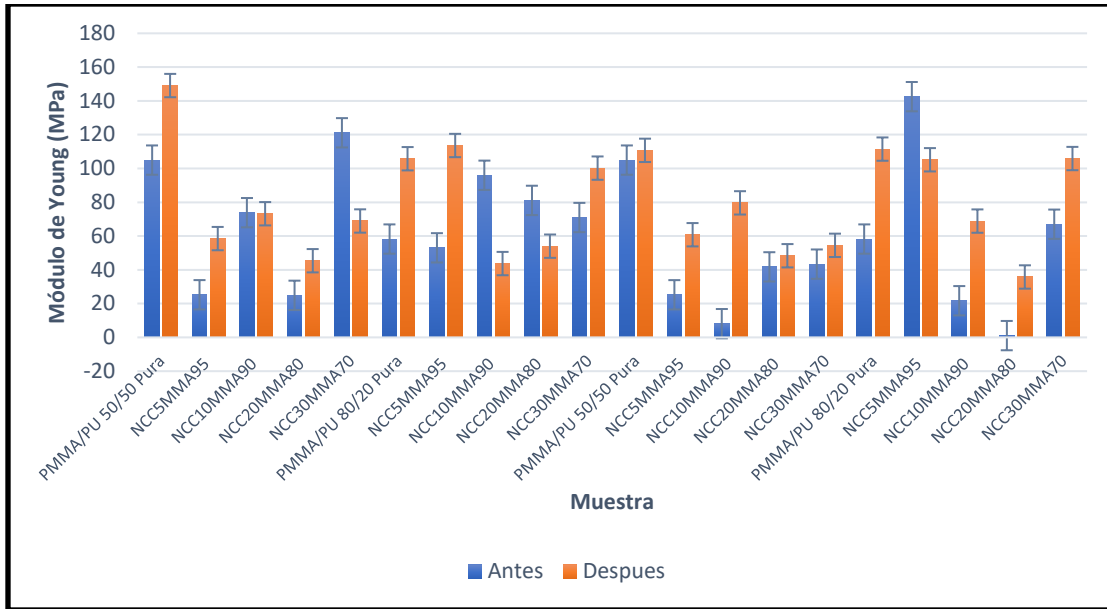
**Tabla 5.14.** Resultados de curvas de tensión-deformación de IPN NCC-g-PMMA/PU (80/20) después de intemperismo.

<b>Muestra</b>	<b>Módulo de Young (MPa)</b>	<b>Resistencia a la tensión (N)</b>	<b>Deformación (%)</b>
PMMA/PU 80/20	58.23 ± 7.37	325.53 ± 8.39	21.04 ± 2.38
<b>Muestras de PMMA/PU 80/20 con 0.5 % de agente de reforzamiento</b>			
NCC <sub>5</sub> PMMA <sub>95</sub>	105.15 ± 21.41	95.16 ± 1.74	1.11 ± 0.19
NCC <sub>10</sub> PMMA <sub>90</sub>	68.85 ± 39.27	28.13 ± 7.74	1.75 ± 1.66
NCC <sub>20</sub> PMMA <sub>80</sub>	35.76 ± 21.21	56.66 ± 16.03	3.54 ± 3.88
NCC <sub>30</sub> PMMA <sub>70</sub>	105.87 ± 32.15	225.13 ± 49.82	4.25 ± 0.19

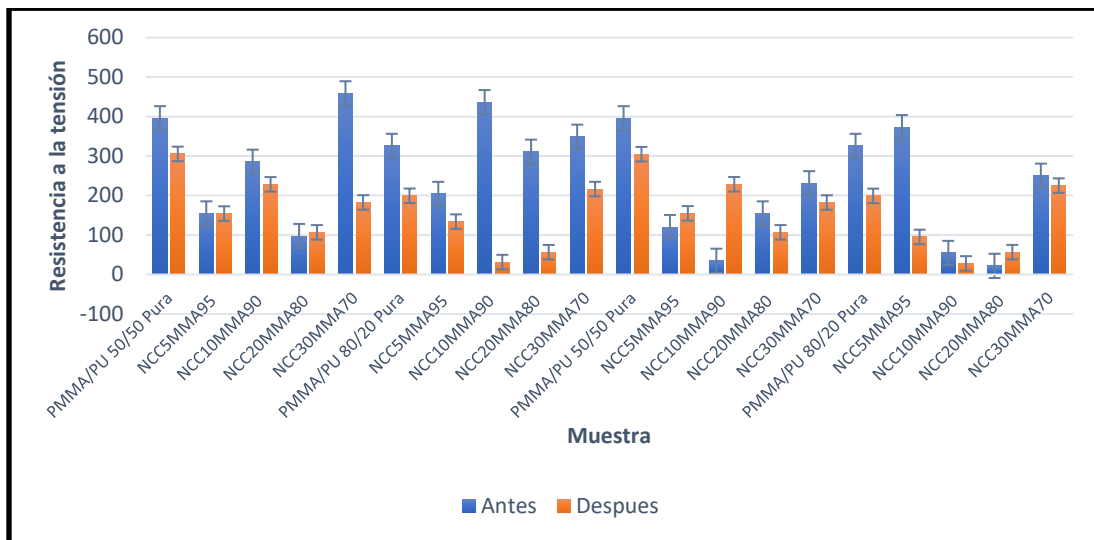
De manera general casi todos los especímenes presentan una disminución en la resistencia a la tensión. En los gráficos de las Figuras 5.65, 5.66 y 5.67, se presenta la comparación del resultado de tensión y Módulo de Young, antes y después de intemperismo, observándose que los mejores resultados son los mostrados a continuación.

- ✓ Los especímenes de las IPNs que presentaron un menor daño de la relación PMMA/PU (50/50) fueron el espécimen sin injerto, NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>95</sub> con 0.1% en peso, NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>95</sub>, NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>90</sub>, NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub> y NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub> con 0.5% en peso. IPN PMMA/PU (80/20) fue el espécimen puro, NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub> con 0.1% en peso, NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>90</sub>, NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub> y NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub> con 0.5% en peso.
- ✓ Los especímenes que presentaron un mayor daño fueron de la relación PMMA/PU (50/50) con 0.1% en peso de NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>90</sub>, NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub>, de la relación IPN PMMA/PU (80/20) con 0.1% en peso de NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>95</sub>, NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>90</sub> y NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub> y con 0.5% en peso de NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>95</sub>.
- ✓ El espécimen que presentó un mejor comportamiento es el de la relación PMMA/PU (50/50) NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub> con 0.1% en peso.

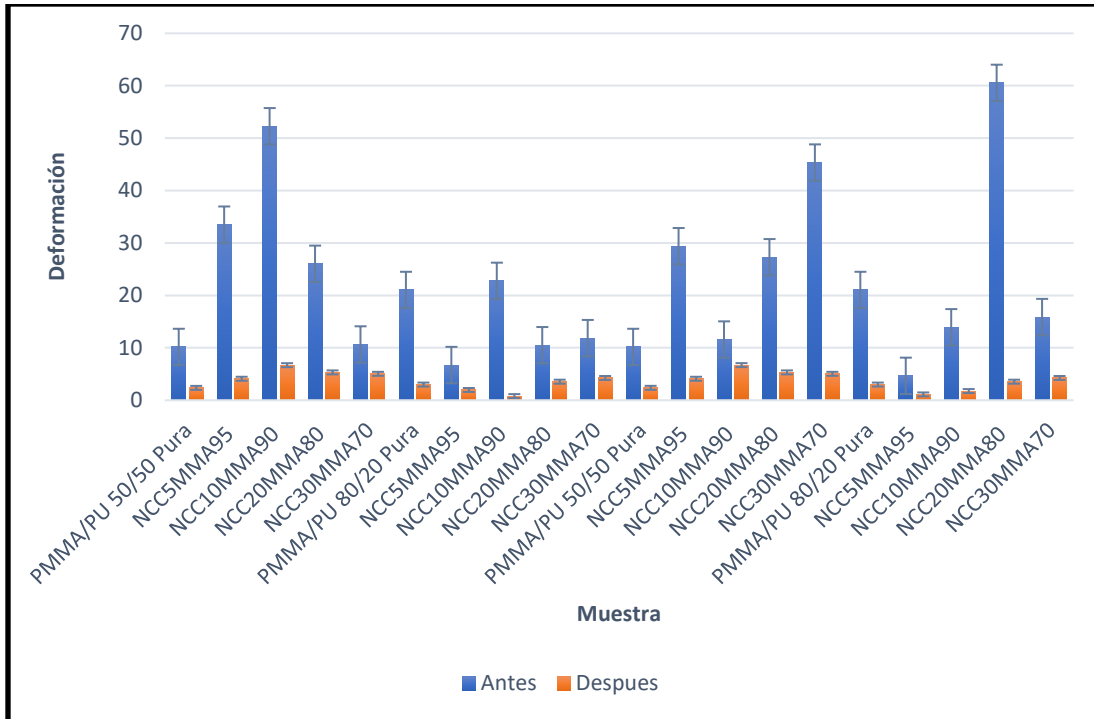




**Figura 5.65.** Comparación del módulo de Young de los especímenes de IPNs de PMMA/PU (50/50), (80/20) con agentes agregados NCC-g-PMMA (NCC<sub>64%</sub>, NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>95</sub>, NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>90</sub>, NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub> y NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub>) al 0.1 y 0.5%, antes y después de intemperismo.

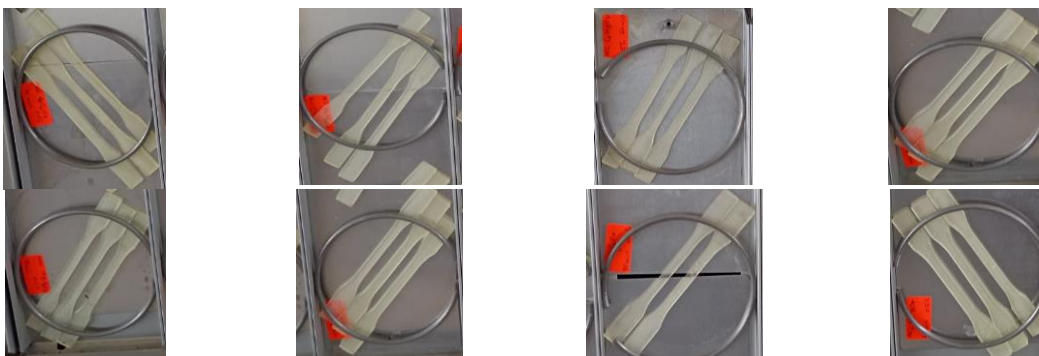


**Figura 5.66.** Comparación de la resistencia a la tensión de los especímenes de IPNs de PMMA/PU (50/50), (80/20) con agentes agregados NCC-g-PMMA (NCC<sub>64%</sub>, NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>95</sub>, NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>90</sub>, NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub> y NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub>) al 0.1 y 0.5%, antes y después de intemperismo.

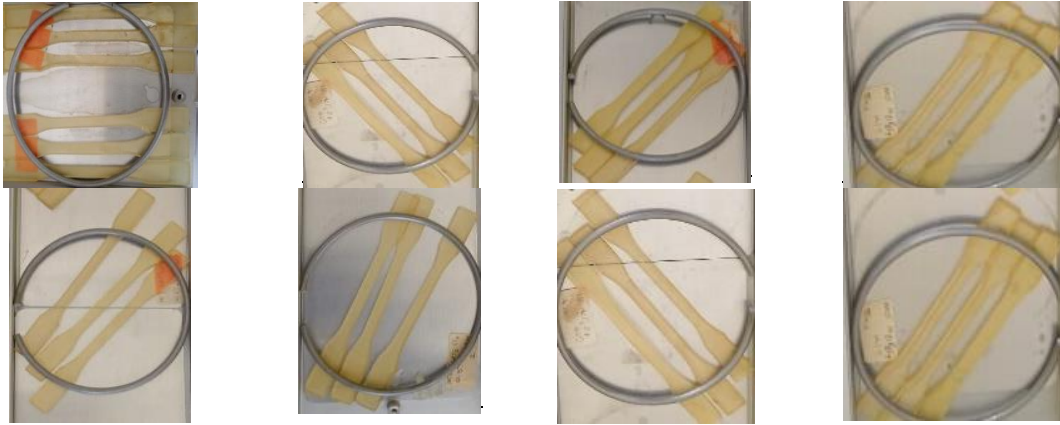


**Figura 5.67.** Comparación del porcentaje de deformación de los especímenes de IPNs de PMMA/PU (50/50), (80/20) con agentes agregados NCC-g-PMMA (NCC<sub>64%</sub>, NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>95</sub>, NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>90</sub>, NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub> y NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub>) al 0.1 y 0.5%, antes y después de intemperismo.

En las Figuras 5.68 y 5.69 se presenta la evidencia de las probetas de las redes interpenetradas, antes y después de intemperismo, en ellas se observa el cambio de coloración, presentando fisuras en los especímenes



**Figura 5.68.** Especímenes de IPNs de PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, NCC<sub>X</sub> PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> y NCC<sub>X</sub> PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, antes de intemperismo.



**Figura 5.69.** Especímenes de IPNs de PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub>, PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, NCC<sub>X</sub> PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> y NCC<sub>X</sub> PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub>, después de intemperismo.

## 6 Conclusiones

- ✓ La identificación estructural de los grupos funcionales en los vasos permitió determinar y confirmar que el recubrimiento sobre la celulosa es el polietileno (LDPE).
- ✓ A partir de los resultados de la técnica de DRX se identificó la presencia de celulosa I $\alpha$ , I $\beta$  y tipo II. La estimación del tamaño promedio de cristalita en nm, obteniendo para la celulosa tipo alfa de 62.1413, para la celulosa tipo beta 72.372 y para la celulosa tipo II 31.324, grado de cristalinidad del 55.08% y contenido amorfo del 44.92%.
- ✓ Se determinó que el método óptimo de separación es el de agitación debido a que mediante espectroscopia de infrarrojo no se observaron en la fibra de celulosa las señales del LDPE.
- ✓ Para la determinación de holocelulosa, en la fibra tratada con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 40%, se obtuvo un 89.48%  $\pm$  9.48. Y para el tratamiento con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 64%, se obtuvo un 93.37%  $\pm$  6.54, por lo que pudo ser fácilmente procesada para la eliminación de hemicelulosa y lignina.
- ✓ Se observó que la fibra de celulosa se oxidaba al realizar la hidrólisis con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 72%, por lo que se realizó el blanqueamiento con clorito de sodio y CH<sub>3</sub>COOH y posteriormente se usó H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 40% y 64%.
- ✓ Se comprobó la estructura cristalina de la celulosa tipo I $\alpha$ , I $\beta$  y II, mediante la técnica de DRX en la fibra de celulosa tratada con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 40% y 64%.
- ✓ Se observó que no hay modificación en la estabilidad térmica de la fibra de celulosa con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 40 y 64% en comparación con la fibra obtenida por agitación.
- ✓ Se observó que la celulosa con el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 64% (26.4 nm) tuvo una reducción en el diámetro hidrodinámico en comparación con la tratada con ácido al 40 % (98.53 nm), obteniéndose nanocelulosa.
- ✓ Se observa mediante MEB y confirmó el establecimiento del injerto de celulosa en el monómero de MMA empleando RMN <sup>1</sup>H.

- ✓ Se observó el establecimiento del poliuretano (PU) y el aceite de ricino, mediante la evaluación de espectroscopia infrarroja.
- ✓ No se encontró correlación entre la morfología en forma de cinta de NCC y la concentración de hidrólisis de  $H_2SO_4$ .
- ✓ La espectroscopia FTIR y NMR-13C de estado sólido revela que para todas las muestras (NCC<sub>5</sub>MMA<sub>95</sub>, NCC<sub>10</sub>MMA<sub>90</sub>, NCC<sub>20</sub>MMA<sub>80</sub> y NCC<sub>30</sub>MMA<sub>70</sub>), el NCC se injertó a través del carbono C<sub>2</sub> de la celulosa en el monómero MMA para obtener NCC-g-PMMA.
- ✓ La estabilidad térmica de los cuatro NCC-g-PMMA se encontró estable a partir de los 250 °C, por lo que se pueden proponer para mejorar la compatibilidad entre los polímeros PMMA y PU.
- ✓ El tamaño de partícula de NCC-g-PMMA también se encontró en escala nanométrica. Por esta razón, fue posible hacer la dispersión en las redes poliméricas interpenetradas sostenibles de PMMA-PU para mejorar la compatibilidad.
- ✓ Se lograron redes de polímeros interpenetrantes de PMMA/PU puros en una proporción de 50/50 y se compararon a través de las propiedades de tensión cuando se agregó 0,1% en peso de PMMA-g-NCC disperso (NCC<sub>5</sub>MMA<sub>95</sub>, NCC<sub>10</sub>MMA<sub>90</sub>, NCC<sub>20</sub>MMA<sub>80</sub> y NCC<sub>30</sub>MMA<sub>70</sub>). Los agentes de refuerzo propuestos tienden a convertir la IPN PMMA/PU 50/50 en materiales dúctiles reduciendo la resistencia a la tensión y el módulo de Young. En este caso, la muestra óptima encontrada fue NCC<sub>10</sub>MMA<sub>90</sub>.
- ✓ Se observó que las redes interpenetradas con menor daño, después de la prueba de intemperismo fueron NCC<sub>5</sub>MMA<sub>95</sub> con 0.1% en peso, NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>95</sub>, NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>90</sub>, NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub> y NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub> con 0.5% en peso, NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub> con 0.1% en peso, NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>90</sub>, NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub> y NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub> con 0.5% en peso, mediante la prueba de tensión y FTIR.

## Bibliografía

- [1]. Derraik, J. G. B. (2002). "The pollution of the marine environment by plastic debris a review.pdf". 44(9): 842 - 852.
- [2]. D., Xanthos, & T. R., Walker. "International policies to reduce plastic marine pollution from single-use plastics (plastic bags and microbeads): A review". *Marine Pollution Bulletin*, vol. 118, issues 1–2, pp 17–26, 2017.
- [3]. S., Sharma, & S., Chatterjee. "Microplastic pollution, a threat to marine ecosystem and human health: a short review". *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 24, pp 21530–21547, 2017.
- [4]. Z, Zhang., H, Wu., "Coastal ocean dynamics reduce the export of microplastics to the open ocean". *Science of the total environment*, vol. 713, 2020.
- [5]. B, Nan., L, Su., "Identification of microplastics in surface water and Australian freshwater shrimp *Paratya australiensis* in Victoria, Australia". *Environmental Pollution*, vol. 259, 2020.
- [6]. S. Purca, y A. Henostroza, "Presencia de microplásticos en cuatro playas arenosas de Perú. Rev". Perú biol. [online]. 2017, vol. 24, n.1, pp.101-106. ISSN 1727-9933.
- [7]. M. A., Meléndez, P. I., Meléndez, "Influencia de la circulación eólica y marítima en la formación de las islas de basura en el mundo". *Ciencia y Sociedad*, vol. 38, issue 4, pp 51, 2012.
- [8]. P, Bustamante, B, Lizama, G, Olaíz, F, Vázquez. Ftalatos y efectos en la salud. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, vol. 17, issue 4, pp 205–215, 2001.
- [9]. N., Campion, C., Thiel, N., Woods, L., Swanzy, "Sustainable healthcare and environmental life cycle impacts of disposable supplies: a focus on disposable custom packs". *Journal of Cleaner Production*, vol. 94, pp 46-55, 2015.
- [10]. P, Vargas., & G., Garzón., "Experiencias internacionales del aprovechamiento sostenible del vaso desechable de papel". Rev. *Producción + Limpia*, [online]. 2018, vol.13, n.2, pp.37-54. ISSN 1909-0455.
- [11]. J., Mitchell, L., Vandeperre, R., Dvorak, E., Kosior, K., Tarverdi, & C., Cheeseman. "Recycling disposable cups into paper plastic composites". *Waste Management*, vol. 34, issue 11, pp 2113–2119, 2014.
- [12]. I., Bureau, "Process for treating of cellulose fibers". Patent number WO 2014/173630 A1, 30 2014.
- [13]. T., Häkkinen, & S., Vares. "Environmental impacts of disposable cups with special focus on the effect of material choices and end of life". *Journal of Cleaner Production*, vol 18, issue 14, pp 1458–1463, 2010.
- [14]. J, Potting & E, van der Harst. "Facility arrangements and the environmental performance of disposable and reusable cups", *The International Journal of Life Cycle Assessment*, vol. 20 pp 1143–1154, 2015.
- [15]. F., Viteri, A., Sánchez, Á., Millera, R., Bilbao, M., Alzueta, "Effect of the presence of hydrogen sulfide on the formation of light gases, soot, and PAH during the pyrolysis of ethylene" *Energy Fuel* vol. 30, issue 11, pp 9745–9751, 2016.

- [16]. M., Abián, Á., Millera, R., Bilbao, M., Alzueta, “Impact of SO<sub>2</sub> on the formation of soot from ethylene pyrolysis”, *Fuel*, vol. 159 pp 550–558.
- [17]. S., Mössner, S., Wise, “Determination of polycyclic aromatic sulfur heterocycles in fossil fuel-related simples”, *Anal. Chem.* Vol.71 issue 1, pp 58–69, 1998.
- [18]. J., Hellou, D., Mackay, B. Fowler, “Bioconcentration of polycyclic aromatic compounds from sediments to muscle of finfish”, *Environ. Sci. Technol.* Vol. 29 pp 2555–2560, 1995.
- [19]. J., Durant, W., Busby, A., Lafleur, B., Penman, C., Crespi, “Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols”, *Mutat. Res. Genet. Toxicol.* Vol. 371 pp 123–157, 1996.
- [20]. K., Kalinowska, E., Pawluczuk, & M., Boltryk. “Waste-free technology for recycling concrete rubble”. *Construction and Building Materials*, vol. 234, pp 117407, 2019.
- [21]. F., Wagner, J., Peeters, J., De Keyzer, K., Janssens, J., Duflou, & W., Dewulf. “Towards a more circular economy for WEEE plastics – Part A: Development of innovative recycling strategies”. *Waste Management*, vol. 100, pp. 269–277, 2019.
- [22]. J., Tavira, J., Jiménez, E., Ledesma, & A., López. “Real-scale study of a heavy traffic road built with in situ recycled demolition waste”. *Journal of cleaner production.* Vol. 248, pp 119219, 2019.
- [23]. H. Dahlbo, V. Poliakova, V. Mylläri, O. Sahimaa, & R. Anderson. “Recycling potential of post-consumer plastic packaging waste in Finland”. *Waste Management*, 71, 52–61, 2018.
- [24]. Koci, A., & Popari, G. B. *UV protection afforded by textile fabrics made of natural and regenerated cellulose fibres.* 228, 1229–1237, 2019.
- [25]. Haslinger, S., Hummel, M., Anghelescu-hakala, A., Määttänen, M., & Sixta, H. “Upcycling of cotton polyester blended textile waste to new man-made cellulose fibers”. *Waste Management*, 97, 88–96, 2019.
- [26]. Habibi, Y., Lucia, L. A., & Rojas, O. J. “Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications”. *Chemical Reviews*, 110(6), 3479–3500, 2010.
- [27]. Kondo, T., & Sawatari, C. A “Fourier transform infra-red spectroscopic analysis of the character of hydrogen bonds in amorphous cellulose”. *Polymer*, 37(3), 393–399, 1996.
- [28]. Kondo, T. “Hydrogen bonds in regioselectively substituted cellulose derivatives”. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 32(7), 1229–1236, 1994.
- [29]. D. Palma-Ramírez, & M. A. Domínguez-Crespo. “Data in Brief Experimental data in support of characterization of the CePO<sub>4</sub> dispersion into transparent PMMA / PU IPNs by the sequential route”. *Data in Brief*, 21, 2350–2359, 2018.
- [30]. Akram, D., Hakami, O., Sharmin, E., & Ahmad, S. “Progress in Organic Coatings Castor and Linseed oil polyurethane / TEOS hybrids as protective coatings: A synergistic approach utilising plant oil polyols, a sustainable resource”. *Progress in Organic Coatings*, 108, 1–14, 2017.
- [31]. Phuttachart, T., Kreua-ongarjnukool, N., Yeetsorn, R., & Phongaksorn, M. “PMMA / PU / CB Composite Bipolar Plate for Direct Methanol Fuel Cell”. *Energy Procedia*, 52(0), 516–524, 2014.
- [32]. Threepopnatkul, P., ChaninKulsetthanchalee. “Effect of sisal fiber on flexural and impact properties of PMMA-b-PU composites”. *Materials today; proceedings.* Vol. 17, 2002–2009, 2019.
- [33]. Rogovina, L. Z., Dembo, A. T., Sharma, P. R. S., Frisch, H. L., & Schulz, M. “Swollen interpenetrating polymer networks”. Vol. 41, pp. 2893–2898, 2000.

- [34]. Moradi, G., Nassiri, P., Ershad-Langroudi, A., & Reza, M. "Preparation of Sound Absorption Material Based on Interpenetrating Polymer Network (PU/PMMA IPN)", *Health Scope*. 8 (2): e64862. 2018.
- [35]. Bird, S. A., Clary, D., Jajam, K. C., Tippur, H. V., & Auad, M. L. "Synthesis and Characterization of High Performance, Transparent Interpenetrating" *Polymer Networks With P*, 2013.
- [36]. Gross, S., Camozzo, D., Di Noto, V., Armelao, L., & Tondello, E. "PMMA: A key macromolecular component for dielectric low- $\kappa$  hybrid inorganic-organic polymer films". *European Polymer Journal*, 43(3), 673–696, 2007.
- [37]. Xiao, Q., Wang, X., Li, W., Li, Z., Zhang, T., & Zhang, H. "Macroporous polymer electrolytes based on PVDF/PEO-b-PMMA block copolymer blends for rechargeable lithium ion battery". *Journal of Membrane Science*, 334(1–2), 117–122, 2009.
- [38]. Sargsyan, A., Tonoyan, A., Davtyan, S., & Schick, C. "The amount of immobilized polymer in PMMA SiO<sub>2</sub> nanocomposites determined from calorimetric data". *European Polymer Journal*, 43(8), 3113–3127, 2007.
- [39]. Silva, B. B. R., Santana, R. M. C., & Forte, M. M. C. "A solventless castor oil-based PU adhesive for wood and foam substrates". *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 30(7), 559–565, 2010.
- [40]. Tibério Cardoso, G., Claro Neto, S., & Vecchia, F. "Rigid foam polyurethane (PU) derived from castor oil (*Ricinus communis*) for thermal insulation in roof systems". *Frontiers of Architectural Research*, 1(4), 348–356, 2012.
- [41]. Li, Y., Noordover, B. A. J., Van Benthem, R. A. T. M., & Koning, C. E. "Bio-based poly(urethane urea) dispersions with low internal stabilizing agent contents and tunable thermal properties". *Progress in Organic Coatings*, 86, 134–142, 2015.
- [42]. Zhang, Y., Li, W., Wu, R., & Wang, W. "PU/PMMA composites synthesized by reaction-induced phase separation: A general approach to achieve a shape memory effect". *RSC Advances*, 7(54), 33701–33707, 2017.
- [43]. Park, J. M., Lee, Y. H., Park, H., & Kim, H. Do. "Preparation and properties of UV-curable fluorinated polyurethane acrylates". *Journal of Applied Polymer Science*, 131(16), 799–805, 2014.
- [44]. Chen, G. N., & Chen, K. N. "Self-curing behaviors of single pack aqueous-based polyurethane system". *Journal of Applied Polymer Science*, 63(12), 1609–1623, 1997.
- [45]. Athawale, V., & Kolekar, S. "Interpenetrating polymer networks based on polyol modified castor oil polyurethane and polymethyl methacrylate". *European Polymer Journal*, 34(10), 1447–1451, 1998.
- [46]. Speckhard, T. A., Hwang, K. K. S., Lin, S. B., & Tsay, S. Y. "Properties of UV-Curable Polyurethane Acrylates : Effect of Reactive Diluent". *Journal of applied polymer science*. Vol. 30. Issue 2. Pp. 647–666, 1985.
- [47]. Kim, J. H., & Kim, S. C. "Effect of PEO Grafts on the Surface Properties of PEO-Grafted PU / PS IPNs: AFM Study". *Macromolecules*. Vol. 36. Pp 2867–2872, 2003.
- [48]. Flask, S. E., Tube, S. E., & Crucibles, E. "Standard Test Method for Acid-Insoluble Lignin in Wood 1. 96", pp 83–84. (2019).
- [49]. NMX-E-232-SCFI-1999 "Industria del plástico - reciclado de plásticos - constitutivo de artículos de plástico - nomenclatura plastic industry" - *Recycled of plastics* - Symbology for identifying the polymer of plastic articles -.
- [50]. A. D6868-11, "Standard Specification for Labeling of End Items that Incorporate Plastics and Polymers as Coatings or Additives with Paper and Other Substrates Designed to", pp. 1–3, 2011.
- [51]. L. Xing, J. Gu, W. Zhang, D. Tu, Ch, Hu., "Cellulose I and II nanocrystals produced by sulfuric acid hydrolysis of Tetra Pack cellulose I", *Carbohydr Polym*. vol. 192, pp 184-192, 2018.



- [52]. N. Rosli, I. Ahmad, I. Abdullah, F. Hannan, F. Mohamed. "Hydrophobic modification of cellulose isolated from *Agave angustifolia* fibre by graft copolymerisation using methyl methacrylate". *Carbohydrate Polymers*, Vol. 125, Pp. 69-75, 2015.
- [53]. H. Okada, C. Zhao, Y. Mizuta, K. Yoshino, and R. Sugimoto, "Emulsion Graft Polymerization of Methyl Methacrylate onto Cellulose Nanofibers". *Green and Sustainable Chemistry*, vol. 11, pp. 9-22. 2021.
- [54]. K. Littunen, U. Hippi, L-S. Johansson, M. Österberg, T. Tammelin, J. Laine and J. Seppälä, "Free radical graft copolymerization of nanofibrillated cellulose with acrylic monomers". *Carbohydrate Polymers*. Vol. 84, Pp. 1039-1047. 2011.
- [55]. SA. Kedzior, L. Graham, C. Moorlag, BM. Dooley and ED. Cranston, "Poly(methyl methacrylate)-grafted cellulose nanocrystals: One-step synthesis, nanocomposite preparation, and characterization". *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. Vol. 94, Pp. 811-822. 2016.
- [56]. W. Zhang, Y. Zhang, H. Liang, D. Liang, H. Cao, Ch. Liu, Y. Qian, Q. Lu, Ch. Zhang, "High bio-content castor oil based waterborne polyurethane/sodium lignosulfonate composites for environmental friendly UV absorption application". *Industrial Crops & products*. Vol. 142, pp. 111836, 2019.
- [57]. S. Czlonka, M. F. Bertino, J. Ko, A. Str, y M. Mas, "Linseed oil as a natural modifier of rigid polyurethane foams", *Industrial Crops & Products*. Vol. 115, núm. pp. 40–51, 2018.
- [58]. D. Palma-Ramirez, M.A. Dominguez-Crespo, A.M. Torres-Huerta, V.A. Escobar-Barrios, H. Dorantes-Rosales, and Helen Willcock. "Dispersion of upconverting nanostructures of CePO<sub>4</sub> using rod and semi-spherical morphologies into transparent PMMA/PU IPNs by the sequential route". *Polymer*. Vol. 142, Pp. 356-374. 2018.
- [59]. Azkeland, D. R, "Ciencia e ingeniería de los materiales", ISBN 968-7529-36-9, pp, 5 – 9, 1998.
- [60]. M. Ashby, K. Johnson. "Materials and Design", Third edition. ISBN: 978-0-08-098205-2. pp, 352. Elsevier. 2002.
- [61]. W. Smith, J. Hashemi. "Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales" Cuarta edición. *McGraw Hill*. pp. 13-14, 2006.
- [62]. Liebau, F., Wang, X., & Liebau, W. "Stoichiometric valence and structural valence-two different sides of the same coin: Bonding power." *Chemistry - A European Journal*, vol. 15, núm. 12, pp. 2728–2737, 2009.
- [63]. M. Beltran, A. Marcilla. "Tecnología de polímeros". Universidad de alicante. servicio de publicaciones. ISBN 9788497172325, 2012.
- [64]. G. Odian. "Principles of polymerization". New Jersey, Wiley Interscience, John Wiley & sons, 2004. ISBN 0-471-27400-3.
- [65]. G. S. Kulkarni, "Introduction to Polymer and Their Recycling Techniques". Elsevier Inc., 2018.
- [66]. V., Popescu, C. Vasile., M. Brebu, G. L., Popescu, M. Moldovan, C. Prejmerean, L. Stanulet, C. Tris, C. TRisca-Rusu, I. Cojocar. "The characterization of recycled PMMA". *Journal of alloys and compounds*. Vol 483, pp 432 – 436, 2008
- [67]. N. Kiga, Nippon Enerugi Gakkaishi vol. 81, pp. 181–183. 2002
- [68]. H.H. Kondon, Nippon Enerugi Gakkaishi, vol. 81, pp. 81–87, 2002.

- [69]. M. V., Gómez, R. L., Vázquez, J. O., Jiménez, “Technological flow to separate and to pre wash containers of agricultural products post consumption”. *Revista ingeniería agrícola*. Vol. 4. No. 4. Pp. 39-40, 2014.
- [70]. C.A. Ambrose, R. Hooper, A.K. Potter, M.M 2002 “Diversion from landfill: quality products from valuable plastics”. *Resour Conserv Recycl*, vol. 36, núm. 4, pp. 309–318., 2002.
- [71]. Y. Pietrasanta, “Livre blanc sur le recyclage des matieres plastiques, Les impressions Dumas”, *Saint Etienes*, Pp. 1214, 1994.
- [72]. J. McMurry, “Química Orgánica, 7ma edición”, *Cornell University, Cengage Learning*. Pp. 1214. ISBN - 13: 978-607481349-4, 2008.
- [73]. Charles E. Carraher, J. Introduction to Polymer Chemistry (Fourth; T. & G. Francis, ed.). Boca ratón, 2017.
- [74]. S.W. Provencher, “Inverse problems in polymer characterization: Direct analysis of polydispersity with photon correlation spectroscopy”. *Makromol. Chem*. Vol. 180, pp. 201, 1979.
- [75]. J. R. Davis, Tensile Testing, 2nd Edition, ASM Intern. 2004.
- [76]. N. Rambabu, S. Panthapulakkal, M. Sain, y A. K. Dalai, “Production of nanocellulose fibers from pinecone biomass: Evaluation and optimization of chemical and mechanical treatment conditions on mechanical properties of nanocellulose films”, *Ind. Crops Prod.*, vol. 83, pp. 746–754, 2016.
- [77]. V. P. Ranjan, A. Joseph, & S. Goel, “Microplastics and other harmful substances released from disposable paper cups into hot water”. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 404, part B, 124118, 2020.
- [78]. American Society of Testing Materials, Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuel E871 - 82, American Society of Testing Materials Std., 2013.
- [79]. American Society of Testing Materials, Standard Test Method for Ethanol-Toluene Solubility of Wood D1107 - 96, American Society of Testing Materials Std., 2013.
- [80]. American Society of Testing Materials, Standard Test Method for Acid-Insoluble Lignin in Wood D1106 - 96, American Society of Testing Materials Std., 2013.
- [81]. American Society of Testing Materials, Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry D3418-15, American Society of Testing Materials Std., 2015.
- [82]. P. Saha, Ch. Khomlaem, H. Aloui and B. Soo Kim. “Biodegradable Polyurethanes Based on Castor Oil and Poly (3-hydroxybutyrate)”. *Polymers*, vol. 13, pp. 1387. 2021.
- [83]. Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 1: Principios generales. (ISO 527-1:2012).
- [84]. Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 2: Condiciones de ensayo de plásticos para moldeo y extrusión. (ISO 527-2:2012).
- [85]. American Society of Testing Materials, Standard Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials G154 - 16, American Society of Testing Materials Std., 2016.

- [86]. T.Y., Suman, WG., Li, S. Alif, et al. "Characterization of petroleum-based plastics and their absorbed trace metals from the sediments of the Marina Beach in Chennai", India. *Environmental Sciences Europe*, vol. 32, no. 110, 2020.
- [87]. V. Hospodarova, E. Singovszka, & N. Stevulova, "Characterization of Cellulosic Fibers by FTIR Spectroscopy for Their Further Implementation to Building Materials". *American Journal of Analytical Chemistry*, vol. 09, pp 303-310. 2018.
- [88]. H. Yang, R. Yang, H. Chen, D. Lee, C. Zheng. "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis". *Fuel first*, vol. 86, pp. 1781-1788, 2007.
- [89]. P. Halder, S. Kundu, S. Patel, R. Parthasarathy, B. Pramanik, J. Ferreira, K. Shah. "TGA-FTIR study on the slow pyrolysis of lignin and cellulose-rich fractions derived from imidazolium-based ionic liquid pre-treatment of sugarcane straw". *Energy Conversion and Management*, vol. 200, issue 112067, 2019.
- [90]. B. Jankovic. "The pyrolysis of coffee paper cup waste samples using non-isothermal thermo-analytical techniques. The use of combined kinetic and statistical analysis in the interpretation of mechanistic features of the process". *Energy Conversion and Management*, vol. 85, pp. 33-49, 2014.
- [91]. F. Meng, G. Wang, X. Du, Z. Wang, S. Xu, Y. Zhang. "Extraction and characterization of cellulose nanofibers and nanocrystals from liquefied banana pseudo-stem residue". *Composites part B*, vol. 160, pp. 341-347. 2019.
- [92]. S. C. Agwuncha, S. Owonubi, D. P. Fapojuwo, A. Abdulkarim, T. P. Okonkwo, & E. M. Makhatha. "Evaluation of mercerization treatment conditions on extracted cellulose from shea nut shell using FTIR and thermogravimetric analysis". *Materials Today: Proceedings*, 2020.
- [93]. A. Gholampour, T. Ozbakkaloglu, "A review of natural fiber composites: properties, modification and processing techniques, characterization, applications", *J Mater Sci*, vol. 55, pp. 829–892, 2020.
- [94]. E., Smiechowicz, P., Kulpinski, B. Niekraszewicz, et al. "Cellulose fibers modified with silver nanoparticles". *Cellulose*. Vol. 18, Pp. 975–985. 2011.
- [95]. E., Smiechowicz, B., Niekraszewicz, P., Kulpinski, & K. Dzitko. "Antibacterial composite cellulose fibers modified with silver nanoparticles and nanosilica". *Cellulose*, Vol. 25, Núm. 6, Pp. 3499–3517. 2018.
- [96]. E. H., Qua, P. R., Hornsby, H. S. S., Sharma, & G. Lyons. "Preparation and characterisation of cellulose nanofibres". *Journal of Materials Science*, Vol. 46, Num. 18, P.p. 6029–6045. 2011.
- [97]. B. Lee, J. Jeun, P. Kang, J. Choi, S. Hong, "Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from different precursor materials", *Fibers and polymers*, vol.18, issue 2, pp. 272-277, 2017.
- [98]. J. Reddy, J. Rhim, "Characterization of bionanocomposite films prepared with agar and papermulberry pulp nanocellulose", *Carbohydrate Polymers*, vol. 110, pp 480-488, 2014.
- [99]. J.T. Orasugh, N. Saha, G. Sarkar, D. Rana, D. Mondal, S. Ghosh, D. Chattopadhyay, "A facile comparative approach towards utilization of waste cotton lint for the synthesis of nano-crystalline cellulose crystals along with acid recovery", *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 109, pp. 1246-1252. 2017.

- [100]. S. Borysiak and A. Grzabka-Zasadzińska. “Influence of the polymorphism of cellulose on the formation of nanocrystals and their application in chitosan/nanocellulose composites”. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 133, Núm.3, 2016.
- [101]. R. Ergun, J. Guo, and B. Huebner-Keese, “Cellulose, in Encyclopedia of Food and Health”, ed by Caballero B, Finglas PM and Toldrá F. Academic Press, Oxford, pp. 694-702. 2016.
- [102]. JM. Juárez, MB. Gómez Costa and OA. Anunziata, “Synthesis and characterization of Pt-CMK-3 hybrid nanocomposite for hydrogen storage”. *International Journal Of Energy Research* Vol. 39, P.p. 128-139. 2015.
- [103]. U. Qasim, Z. Ali, MS. Nazir, S. Ul Hassan, S. Rafiq, F. Jamil, AaH. Al-Muhtaseb, M. Ali, MB. Khan Niazi, NM. Ahmad, S. Ullah, A. Mukhtar and S. Saqib, “Isolation of Cellulose from Wheat Straw Using Alkaline Hydrogen Peroxide and Acidified Sodium Chlorite Treatments: Comparison of Yield and Properties”. *Advances in Polymer Technology*. Vol. 9765950. 2020.
- [104]. Standards USNBo, Journal of Research of the National Bureau of Standards. U.S. Government Printing Office. 1929.
- [105]. SM. Sapuan, MNF. Norrrahim and RA. Ilyas, “Industrial Applications of Nanocellulose and Its Nanocomposites”. *Elsevier Science*. 2022.
- [106]. C. Yadav, A. Saini, W. Zhang, X. You, I. Chauhan, P. Mohanty and X. Li, “Plant-based nanocellulose: A review of routine and recent preparation methods with current progress in its applications as rheology modifier and 3D bioprinting”. *International Journal of Biological Macromolecules*. Vol. 166, Pp. 1586-1616. 2021.
- [107]. S. Sang, X. Zhuang, H. Chen, Y. Qin, J. Cao, F. Fan and T. Lan, “Effect of supramolecular structural changes during the crystalline transformation of cellulose on its enzymatic hydrolysis”. *Industrial Crops and Products*. Vol. 180, Pp. 114687. 2022.
- [108]. PK. Gupta, V. Uniyal and S. Naithani, “Polymorphic transformation of cellulose I to cellulose II by alkali pretreatment and urea as an additive”. *Carbohydrate Polymers*. Vol. 94, Pp. 843-849 2013.
- [109]. A. Merlini, VC. Souza, RM. Gomes, A. Coirolo, Simone, Merlini and RAF. Machado, “Effects Of Reaction Conditions On The Shape And Crystalline Structure Of Cellulose Nanocrystals”, *Cellulose Chemistry And Technology*. Vol. 52, Núm. 5-6, Pp. 325-335. 2018.
- [110]. B. Debnath, D. Haldar and MK. Purkait, “A critical review on the techniques used for the synthesis and applications of crystalline cellulose derived from agricultural wastes and forest residues”. *Carbohydrate Polymers*. Vol. 273, Pp. 118537. 2021.
- [111]. L. Xing, J. Gu, W. Zhang, D. Tu and C. Hu, “Cellulose I and II nanocrystals produced by sulfuric acid hydrolysis of Tetra pak cellulose I”. *Carbohydrate Polymers*. Vol. 192, Pp. 184-192. 2018.
- [112]. K. Nagarajan, A. Balaji, S. T. Rajan, N. Ramanujam. “Preparation of bio-eco based cellulose nanomaterials from used disposal paper cups through citric acid hydrolysis”. *Carbohydrate Polymers*, vol. 235, pp 115997, 2020.
- [113]. Ling Z, Zhang X, Yang G, Takabe K and Xu F, “Nanocrystals of cellulose allomorphs have different adsorption of cellulase and subsequent degradation”. *Industrial Crops and Products*. Vol. 112. Pp. 541-549. 2018.

- [114]. Hafid HS, Omar FN, Zhu J and Wakisaka M, “Enhanced crystallinity and thermal properties of cellulose from rice husk using acid hydrolysis treatment”. *Carbohydrate Polymers*. Vol. 260. Pp. 117789. 2021.
- [115]. Fockink DH, Andraeus J, Ramos LP and Łukasik RM, “Pretreatment of cotton spinning residues for optimal enzymatic hydrolysis: A case study using green solvents”. *Renewable Energy*. Vol. 145. Pp. 490-499. 2020.
- [116]. Z. Ling, X. Zhang, G. Yang, K. Takabe and F. Xu, “Nanocrystals of cellulose allomorphs have different adsorption of cellulase and subsequent degradation”. *Industrial Crops and Products*. Vol. 112, Pp. 541-549. 2018.
- [117]. EF. Sucinda, MS. Abdul Majid, MJM. Ridzuan, MTH. Sultan and AG. Gibson, “Analysis and physicochemical properties of cellulose nanowhiskers from *Pennisetum purpureum* via different acid hydrolysis reaction time”. *International Journal of Biological Macromolecules*. Vol. 155, Pp. 241-248. 2020.
- [118]. EG. Bacha, “Response Surface Methodology Modeling, Experimental Validation, and Optimization of Acid Hydrolysis Process Parameters for Nanocellulose Extraction”. *South African Journal of Chemical Engineering*. Vol. 40, Pp. 176-185. 2022.
- [119]. TS. Anirudhan and SR. Rejeena, “Poly(acrylic acid-co-acrylamide-co-2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid)-grafted nanocellulose/poly(vinyl alcohol) composite for the in vitro gastrointestinal release of amoxicillin”. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 131. Núm. 17. 2014.
- [120]. C. S., Herdocia-Lluberés, S., Laboy-López, S., Morales, T. J., Gonzalez-Robles, J. A., González-Feliciano, & E. Nicolau. “Evaluation of Synthesized Nanohydroxyapatite-Nanocellulose Composites as Biocompatible Scaffolds for Applications in Bone Tissue Engineering”. *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2015. Art. 310935. Pp. 1–9. 2015
- [121]. H.-D., Wang, R. D., Roeder, R. A., Whitney, P., Champagne, & M. F. Cunningham, “Graft modification of crystalline nanocellulose by Cu(0)-mediated SET living radical polymerization”. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 53, Núm. 24, Pp. 2800–2808. 2015
- [122]. JT. Orasugh, NR. Saha, G. Sarkar, D. Rana, D. Mondal, SK. Ghosh and D. Chattopadhyay, “A facile comparative approach towards utilization of waste cotton lint for the synthesis of nanocrystalline cellulose crystals along with acid recovery”. *International Journal of Biological Macromolecules*. Vol. 109, Pp. 1246-1252. 2018.
- [123]. A. Damla, OÖ. Duygu and Y. BikerÖvez, “Optimization and Characterization of Cellulose Nanocrystal Production from Aseptic Tetra Pak Food Packaging Waste”. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*. Vol. 9, Pp. 131-148. 2022.
- [124]. JH. Wiley and RH. Atalla, “Band assignments in the raman spectra of celluloses”. *Carbohydrate Research*. Vol. 160, Pp. 113-129. 1987.
- [125]. M., Chylińska, M., Szymańska-Chargot, & A. Zdunek. “Imaging of polysaccharides in the tomato cell wall with Raman microspectroscopy”. *Plant Methods*, Vol. 10, Núm.1, Pp. 14. 2014.
- [126]. N., Atykyan, V., Revin, & V., Shutova. “Raman and FTIR Spectroscopy investigation the cellulose structural differences from bacteria *Gluconacetobacter sucrofermentans* during the different regimes of cultivation on a molasses media”. *AMB Express*, Vol. 10, Núm. 1. 2020.

- [127]. A. P. P., Alves, L. P. Z., de Oliveira, A. A. N., Castro, R., Neumann, L. F. C., de Oliveira, H. G. M., Edwards, & A. C., Sant'Ana. "The structure of different cellulosic fibres characterized by Raman spectroscopy". *Vibrational Spectroscopy*, Vol. 86, Pp. 324–330. 2016.
- [128]. M. O., Adebajo, R. L., Frost, J. T., Kloprogge, & S., Kokot. "Raman spectroscopic investigation of acetylation of raw cotton". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 64, Núm. 2, Pp. 448–453. 2006.
- [129]. R., Fujisawa, T., Ohno, J. F., Kaneyasu, P., Leproux, V., Couderc, H., Kita, & H., Kano, "Dynamical study of the water penetration process into a cellulose acetate film studied by coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) microspectroscopy". *Chemical Physics Letters*, Vol. 655, Núm. 656, Pp. 86–90. 2016.
- [130]. K. Schenzel and S. Fischer, "NIR FT Raman Spectroscopy—a Rapid Analytical Tool for Detecting the Transformation of Cellulose Polymorphs". *Cellulose*. Vol. 8, Pp. 49-57. 2001.
- [131]. K. Kavkler and A. Demšar, "Examination of cellulose textile fibres in historical objects by micro-Raman spectroscopy". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 78, Pp. 740-746. 2011.
- [132]. Z. Li and M. Rabnawaz, "Fabrication of Food-Safe Water-Resistant Paper Coatings Using a Melamine Primer and Polysiloxane Outer Layer". *ACS Omega*. Vol. 3, Pp. 11909-11916. 2018.
- [133]. H. Zhao, JH. Kwak, Z. Conrad Zhang, HM. Brown, BW. Arey and JE. Holladay, "Studying cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis". *Carbohydrate Polymers*. Vol. 68, Pp. 235-241. 2007.
- [134]. P. Das, CN. Saikia and NN. Dass, "Thermal behavior of some homogeneously polymethyl methacrylate (PMMA)-grafted high  $\alpha$ -cellulose products". *Journal of Applied Polymer Science* Vol. 92, Pp. 3471-3478. 2004.
- [135]. C. Routray and B. Tosh, "Controlled grafting of MMA onto cellulose and cellulose acetate". *Cellulose*. Vol. 19, Pp. 2115-2139. 2012.
- [136]. Wan Z, Xiong Z, Ren H, Huang Y, Liu H, Xiong H, Wu Y and Han J, Graft copolymerization of methyl methacrylate onto bamboo cellulose under microwave irradiation. *Carbohydrate Polymers* 83: 264-269. 2011.
- [137]. M. Azadfallah, S. Mirshokraei, A. Latibari, "Photodegradation of Acidolysis Lignin from BCMP". *Molecules*, vol. 13, pp. 3129-3139, 2008.
- [138]. EH. Boutriouia, T. El Assimi, M. Raihane, R. Beniazza, HB. Youcef, M. Khoulood, MHV. Baouab, A. El Kadib and M. Lahcini, "Polymethyl methacrylate-g-carboxy-methylcellulose as an amphiphilic coating material for slow-release fertilizer". *Progress in Organic Coatings*. Vol. 172, Pp. 107102. 2022.
- [139]. Z. Zhang, X. Wang, KC. Tam and G. Sèbe, "A comparative study on grafting polymers from cellulose nanocrystals via surface-initiated atom transfer radical polymerization (ATRP) and activator re-generated by electron transfer ATRP". *Carbohydrate Polymers*. Vol. 205, Pp. 322-329. 2019.
- [140]. TN. Tran, U. Paul, JA. Heredia-Guerrero, I. Liakos, S. Marras, A. Scarpellini, F. Ayadi, A. Athanassiou and IS. Bayer, "Transparent and flexible amorphous cellulose-acrylic hybrids". *Chemical Engineering Journal*. Vol. 287, Pp.196-204. 2016.

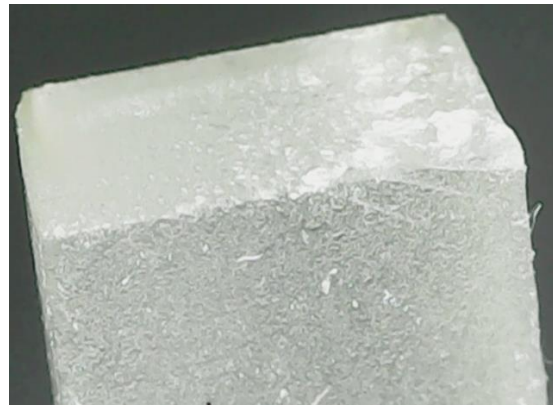
- [141]. G. Ferik, P. Krajnc, A. Hamler, A. Mertelj, F. Cebollada, M. Drofenik and D. Lisjak, “Monolithic Magneto-Optical Nanocomposites of Barium Hexaferrite Platelets in PMMA”. *Scientific Reports*. Vol. 5, Pp. 11395. 2015.
- [142]. XT. Cao, LG. Bach, MR. Islam and KT. Lim, “A Simple Synthesis, Characterization, and Properties of Poly(methyl methacrylate) Grafted CdTe Nanocrystals”. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. Vol. 618, Pp. 111-119. 2015.
- [143]. J., Zhang, MC., Li, X., Zhang, et al. “Surface modified cellulose nanocrystals for tailoring interfacial miscibility and microphase separation of polymer nanocomposites”. *Cellulose*, vol.26, pp. 4301–4312. 2019.
- [144]. E. Shahrousvand, & M. Shahrousvand. “Preparation of polyurethane/poly (2-hydroxyethyl methacrylate) semi-IPNs containing cellulose nanocrystals for biomedical applications”. *Materials Today Communications*, vol. 27, pag. 102421. 2021.
- [145]. E. Shahrousvand, M. Shahrousvand, “Preparation of polyurethane/poly (2-hydroxyethyl methacrylate) semi-IPNs containing cellulose nanocrystals for biomedical applications”. *Materials today communications*. vol. 27, pp. 102421. 2021.
- [146]. A. Santmarti, J. W. Teh, and K.-Yang Lee. “Transparent Poly(methyl methacrylate) Composites Based on Bacterial Cellulose Nanofiber Networks with Improved Fracture Resistance and Impact Strength”. *ACS Omega*. vol. 4. Pp.9896-9903. 2019.
- [147]. S. Tanpichai, S. Biswas, S. Witayakran, H. Yano. “Optically transparent tough nanocomposites with a hierarchical structure of cellulose nanofiber networks prepared by the Pickering emulsion method.” *Composites Part A. Applied Science and Manufacturing*. vol. 132. Pp. 105811. 2020.
- [148]. S. Wohlhauser, T. Kuhnt, W. Meesorn, L. Montero de Espinosa, J. O. Zoppe, & C. Weder. “One-Component Nanocomposites Based on Polymer-Grafted Cellulose Nanocrystals”. *Macromolecules*. 2020.
- [149]. G. S. Vankayalapati, E. Kaplan, L. M. Lallo, N. Victor, C. M. Clemons, J. M. Considine, and K. T. Turner. “Toughening Poly(methyl methacrylate) via Reinforcement with Cellulose Nanofibrils”. *ACS Applied. Polymer. Materials*. vol. 3, pp. 6102–6110. 2021.
- [150]. J. Zhang, M.-C. Li, X. Zhang, S. Ren, L. Dong, S. Lee, Q. Wu. “Surface modified cellulose nanocrystals for tailoring interfacial miscibility and microphase separation of polymer nanocomposites”. *Cellulose*. 2019.
- [151]. C.-W. Tu, F.-C. Tsai, C.-J. Chang, C.-H. Yang, S.-W. Kuo, J. Zhang, C.-F. Huang. “Surface-Initiated Initiators for Continuous Activator Regeneration (SI ICAR) ATRP of MMA from 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxy (TEMPO) Oxidized Cellulose Nanofibers for the Preparations of PMMA Nanocomposites”. *Polymers*, vol. núm. 11(10), pp. 1631. 2019.
- [152]. Y. Zhang, X. Wang, Y. Li, J. Li. “Cellulose nanocrystals composites with excellent thermal stability and high tensile strength for preparing flexible resistance strain sensors”. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*. Vol. 3, pp. 100214. 2022.
- [153]. I. T. Garces, S. Aslanzadeh, Y. Boluk, & C. Ayranci, “Cellulose nanocrystals (CNC) reinforced shape memory polyurethane ribbons for future biomedical applications and design”. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 33, núm. 3, pp. 377-392. 2020.
- [154]. X. Feng, Z. Wu, Y. Xie, y S. Wang. “Reinforcing 3D print methacrylate resin/cellulose nanocrystal composites: Effect of cellulose nanocrystal modification”, *BioRes*. Vol. 14, núm. 2, pp. 3701-3716. 2019.

- [155]. M. Eben, K. Cithuraj, S. Justus, J. Bhagavathsingh, "Synthesis and characterization of stretchable IPN polymers from biodegradable resins incorporated with styrene and methyl methacrylate monomers for enhanced mechanical strength", *European Polymer Journal*, Vol. 138, pp. 109957, ISSN 0014-3057, 2020.
- [156]. A. Kumar, Y. Singh-Negi, V. Choudhary, N. Kant-Bhardwaj. Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid-Hydrolysis from Sugarcane Bagasse as Agro-Waste. *Journal of Materials Physics and Chemistry*, Vol. 2, No. 1, Pp. 1-8. 2014.
- [157]. L. Klaai, D. Hammiche, A. Boukerrou, V. Pandit. "Thermal and structural analyses of extracted cellulose from olive husk". *Materials today Proceedings*. Vol. 52. Part. 1. Pp. 104-107. 2022.
- [158]. L. Klaai, D. Hammiche, A. Boukerrou, F. Ezzahra. "Assessment of natural cellulosic fibers derived from agricultural by-product". *Materials today Proceedings*. Vol. 53. Part. 1. Pp. 260-264. 2022.
- [159]. M. S. Nazir, B. A. Wahjoedi, A. W. Yusof, and M. A. Abdullah. "Eco-Friendly Extraction and Characterization of Cellulose from Oil Palm Empty Fruit Bunches". *Bioresources*. Vol. 8. No. 2. Pp. 2161-2172. 2013.
- [160]. N. Stevulova, J. Cigasova, A. Estokova, E. Terpakova, A. Geffert, F. Kacik, E. Singovszka and M. Holub. "Properties Characterization of Chemically Modified Hemp Hurds". *Materials*. Vol. 7. Pp. 8131-8150. 2014.
- [161]. A. Nabili, A. Fattoum, R. Passas, and E. Elaloui. "Extraction and characterization of cellulose from date palm seeds (*Phoenix dactylifera* L.)". *Cellulose chemistry and technology*. Vol. 50. No. 9-10. Pp. 1015-10230. 2016.
- [162]. F. Jiang, and Y.-L. Hsieh, "Cellulose nanocrystal isolation from tomato peels and assembled nanofibers", *Carbohydrate Polymers*, vol. 122, pp. 60-68, 2015.
- [163]. J. Mc Murry. "Química orgánica", septima edicion, Pag. 1212. ISBN: 607481349-3. 2008.

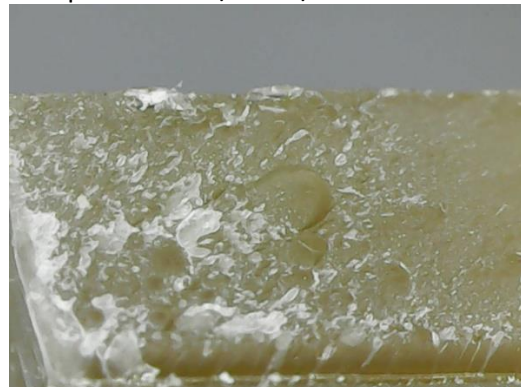
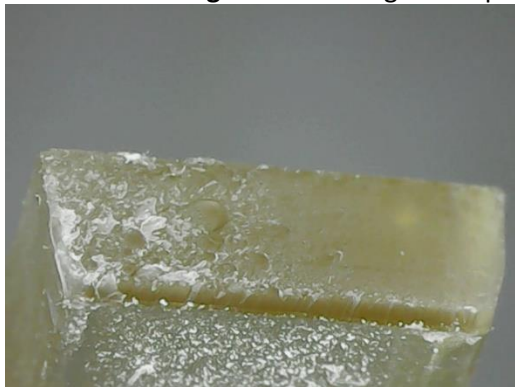


# ANEXO A

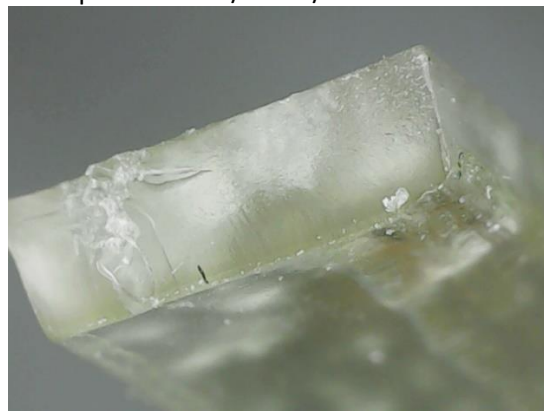
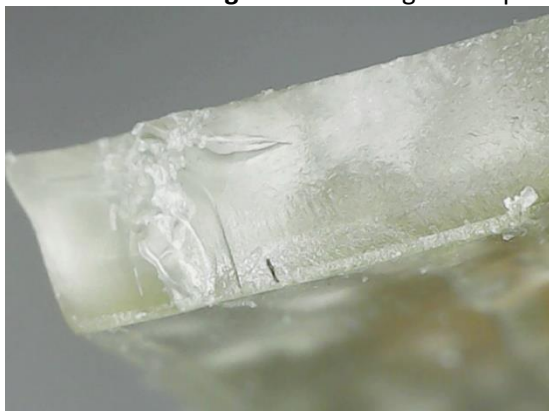
**Anexo A.** Micrografías obtenidas mediante microscopía óptica de la ruptura de las probetas durante el ensayo de tensión de las diferentes proporciones de las redes interpenetradas.



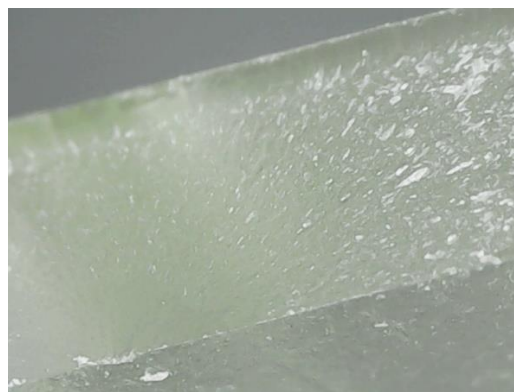
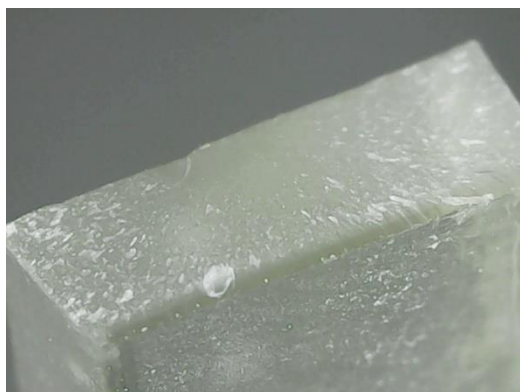
**Figura A1.** Micrografías ópticas de la ruptura PMMA/PU 50/50



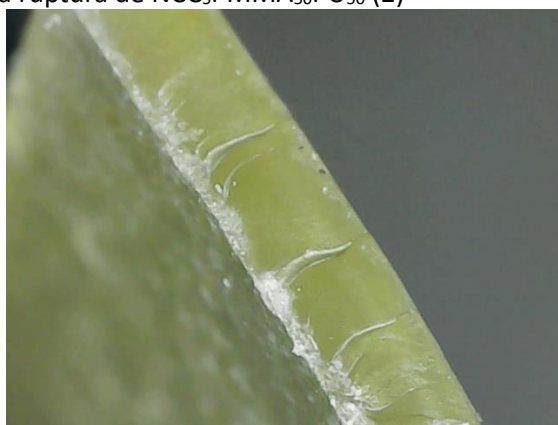
**Figura A2.** Micrografías ópticas de la ruptura PMMA/PU 80/20



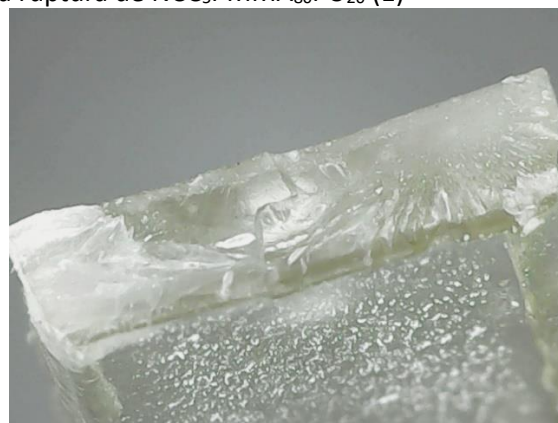
**Figura A3.** Micrografías ópticas de la ruptura de NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub> (1)



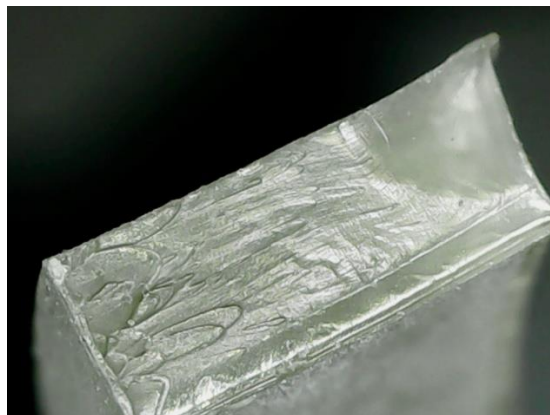
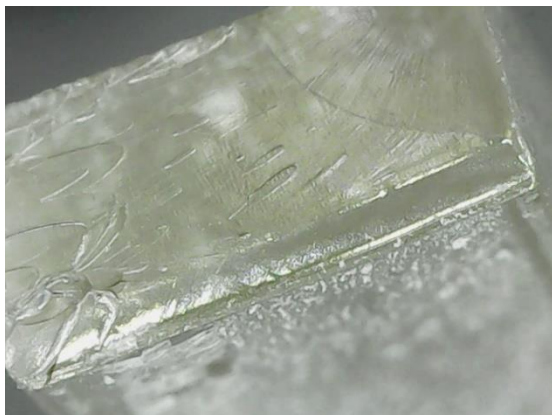
**Figura A4.** Micrografías ópticas de la ruptura de NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub> (2)



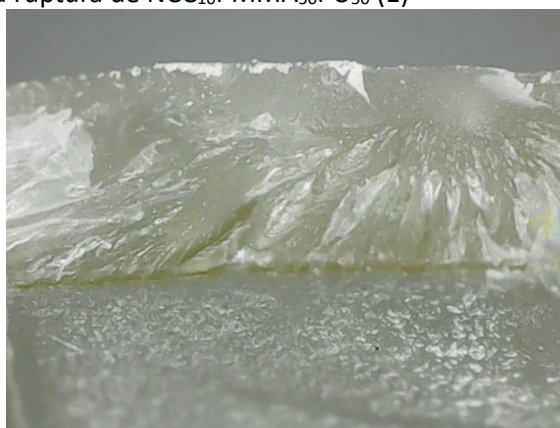
**Figura A5.** Micrografías ópticas de la ruptura de NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>80</sub>PU<sub>20</sub> (1)



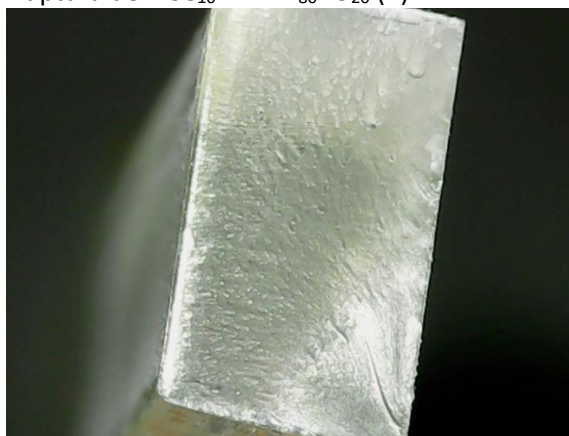
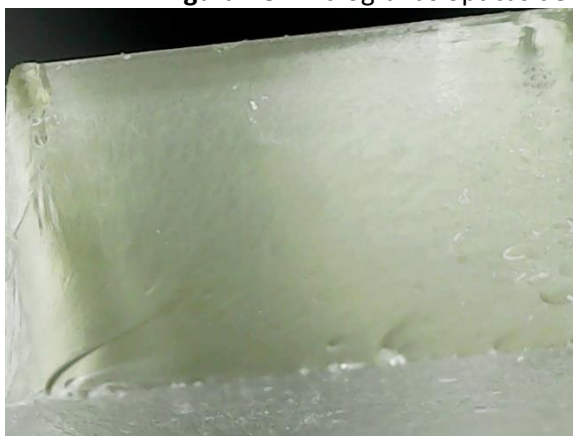
**Figura A6.** Micrografías ópticas de la ruptura de NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>80</sub>PU<sub>20</sub> (2)



**Figura A7.** Micrografías ópticas de la ruptura de NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>50</sub>PU<sub>50</sub> (1)

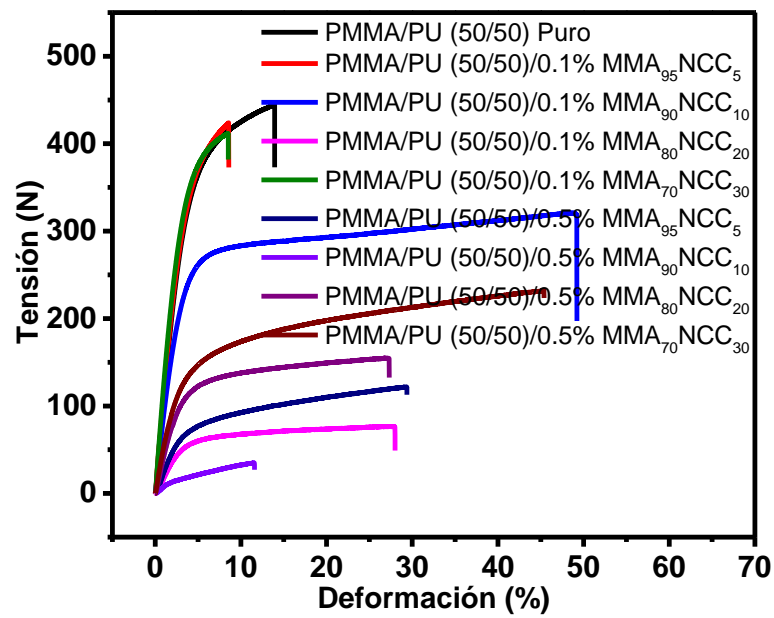


**Figura A8.** Micrografías ópticas de la ruptura de NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>80</sub>PU<sub>20</sub> (1)

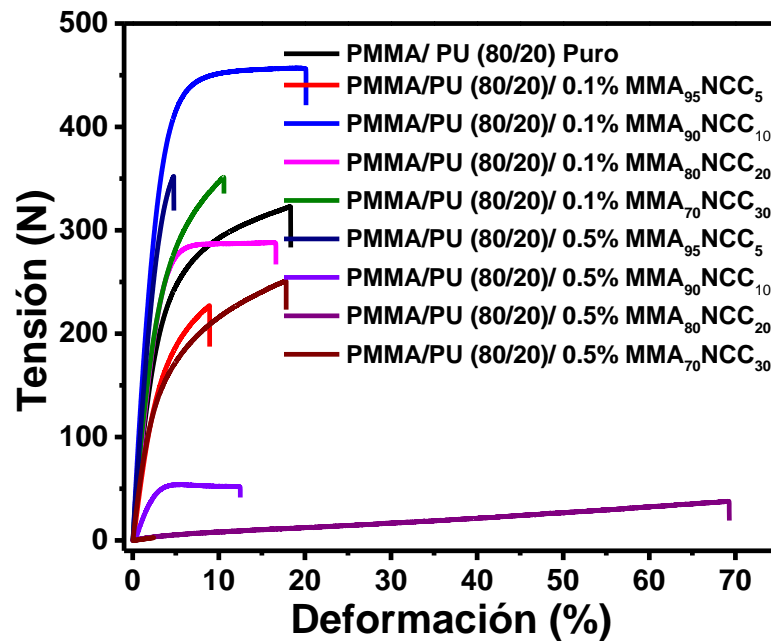


**Figura A9.** Micrografías ópticas de la ruptura de NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>80</sub>PU<sub>20</sub> (2)

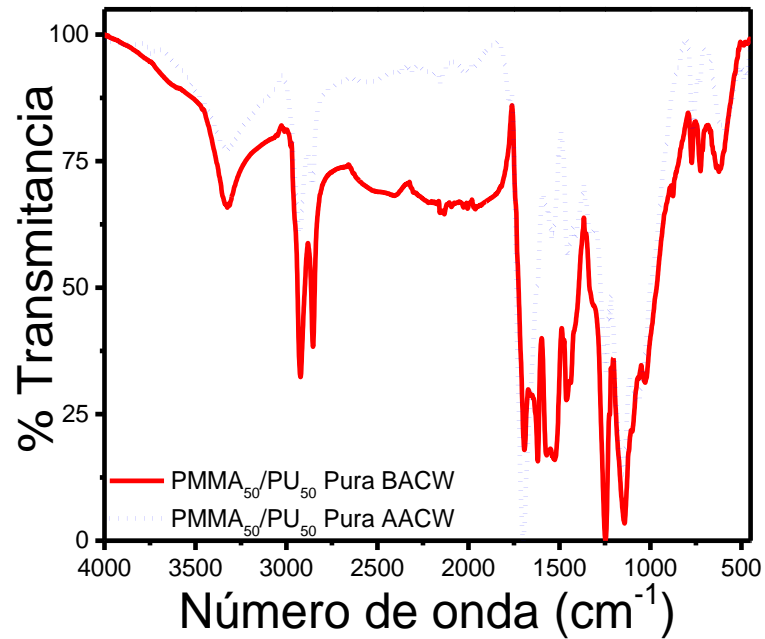
# ANEXO B



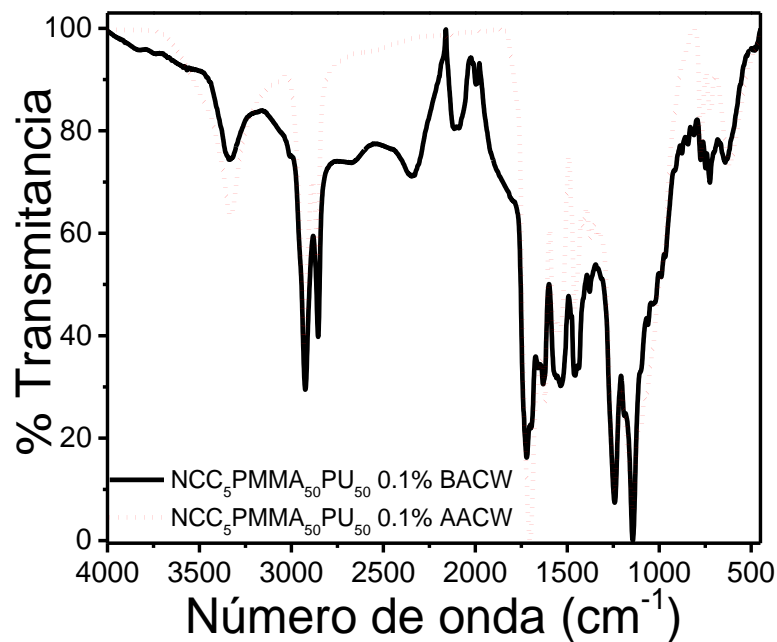
**Figura B1.** Curvas tensión vs. deformación del refuerzo de las muestras de redes interpenetradas de PMMA/PU (50/50) con la adición de agentes PMMA-g-NCC (NCC<sub>64%</sub>, MMA<sub>95</sub>NCC<sub>5</sub>, MMA<sub>90</sub>NCC<sub>10</sub>, MMA<sub>80</sub>NCC<sub>20</sub> y MMA<sub>70</sub>NCC<sub>30</sub>) al 0.1 y 0.5%.



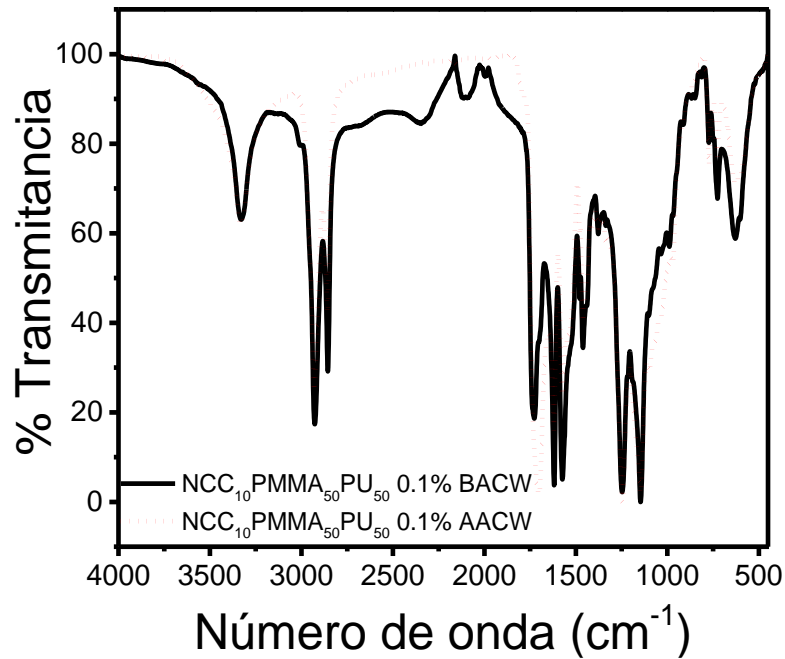
**Figura B2.** Curvas tensión vs. deformación del refuerzo de las muestras de redes interpenetradas de PMMA/PU (80/20) con la adición de agentes PMMA-g-NCC (NCC<sub>64%</sub>, MMA<sub>95</sub>NCC<sub>5</sub>, MMA<sub>90</sub>NCC<sub>10</sub>, MMA<sub>80</sub>NCC<sub>20</sub> y MMA<sub>70</sub>NCC<sub>30</sub>) al 0.1 y 0.5%.



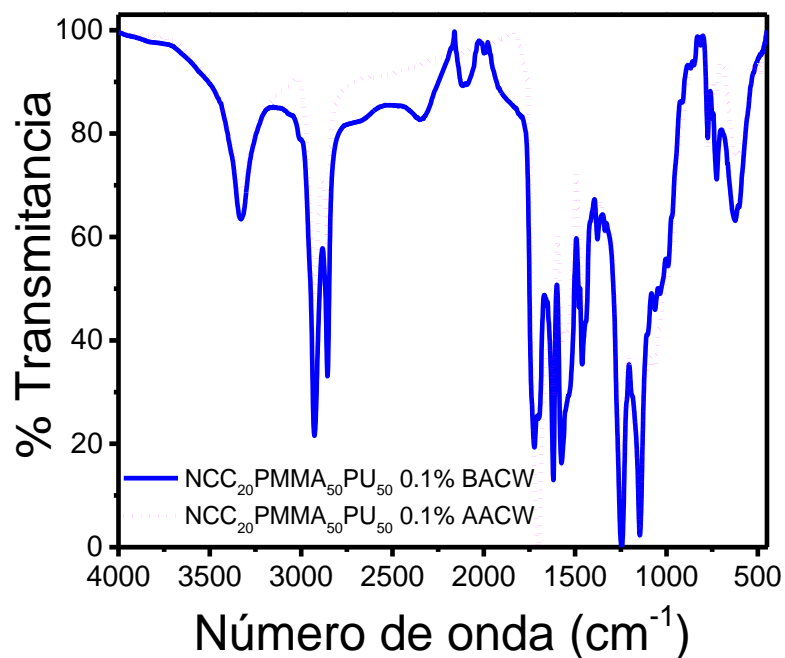
**Figura B3.** Espectro FTIR del espécimen de la red interpenetrada PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> (pura) antes y después de intemperismo.



**Figura B4.** Espectro FTIR del espécimen de la red interpenetrada con 0.1% en peso de NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> antes y después de intemperismo.

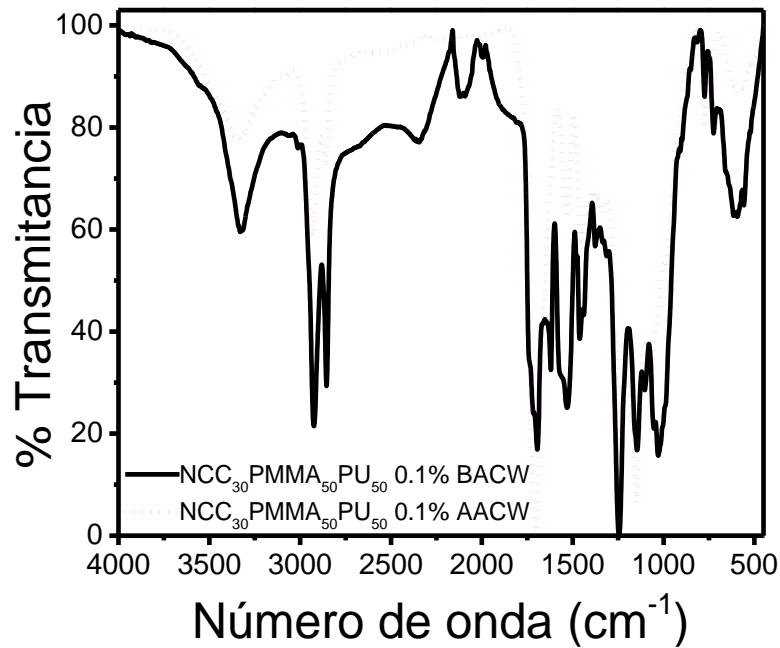


**Figura B5.** Espectro FTIR del espécimen de la red interpenetrada con 0.1% en peso de NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> antes y después de intemperismo.

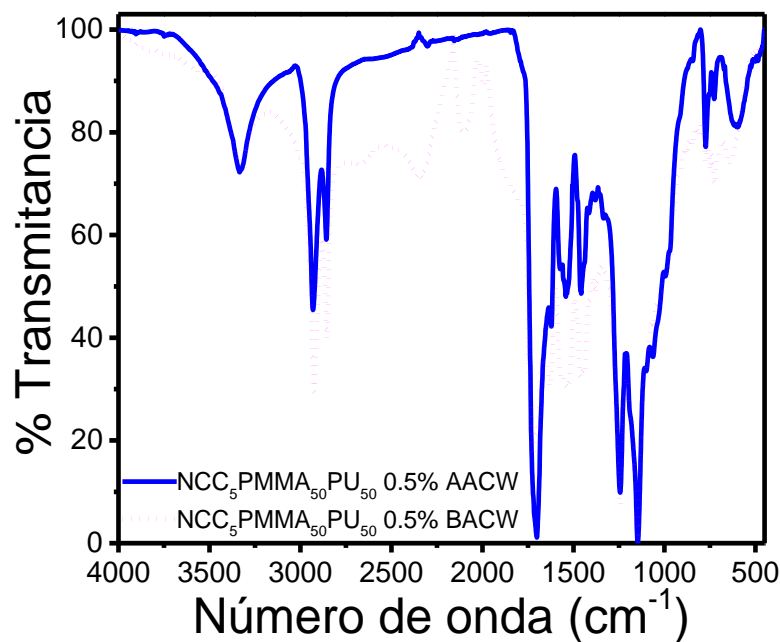


**Figura B6.** Espectro FTIR del espécimen de la red interpenetrada con 0.1% en peso de NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> antes y después de intemperismo.

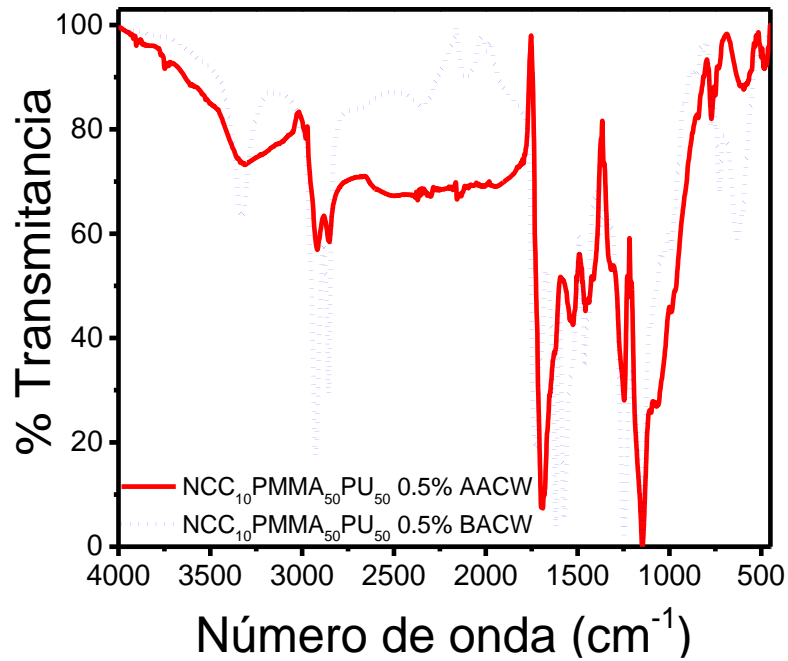




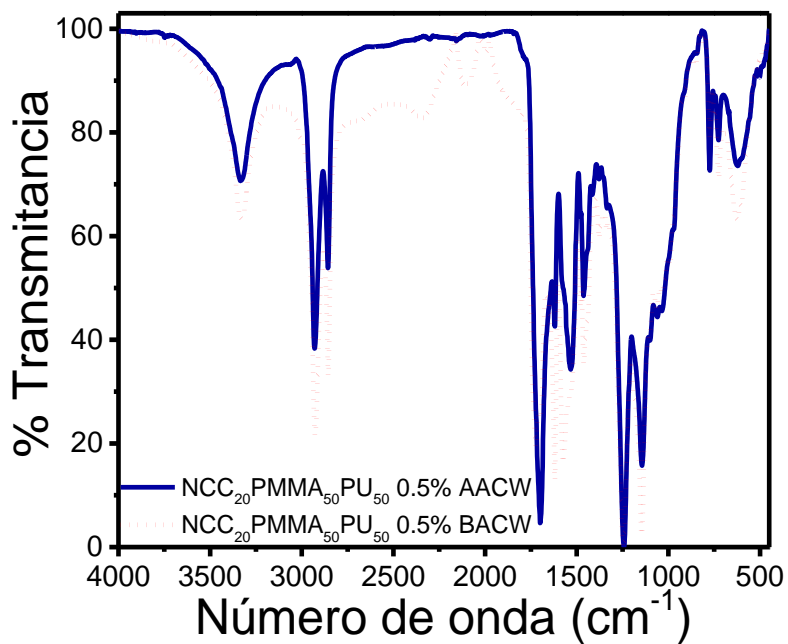
**Figura B7.** Espectro FTIR del espécimen de la red interpenetrada con 0.1% en peso de NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> antes y después de intemperismo.



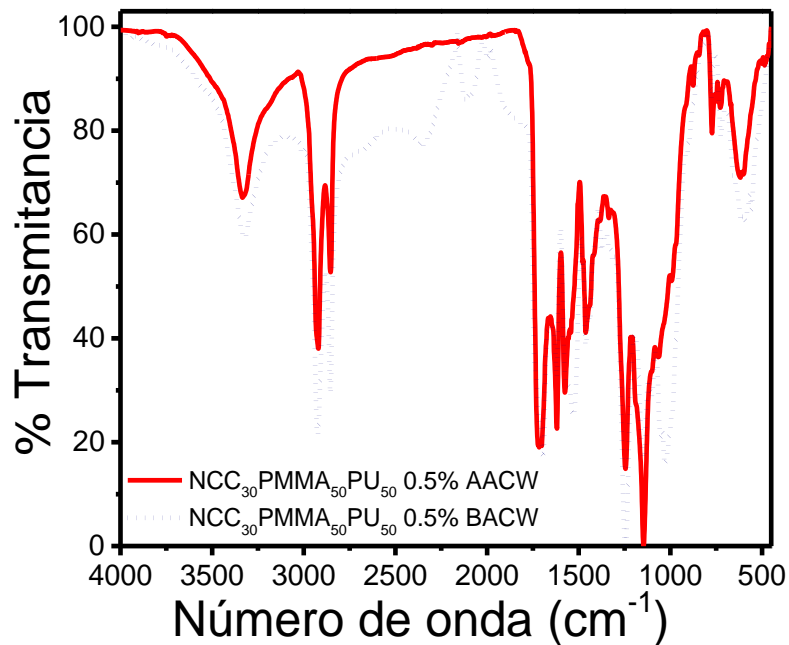
**Figura B8.** Espectro FTIR del espécimen de la red interpenetrada con 0.5% en peso de NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> antes y después de intemperismo.



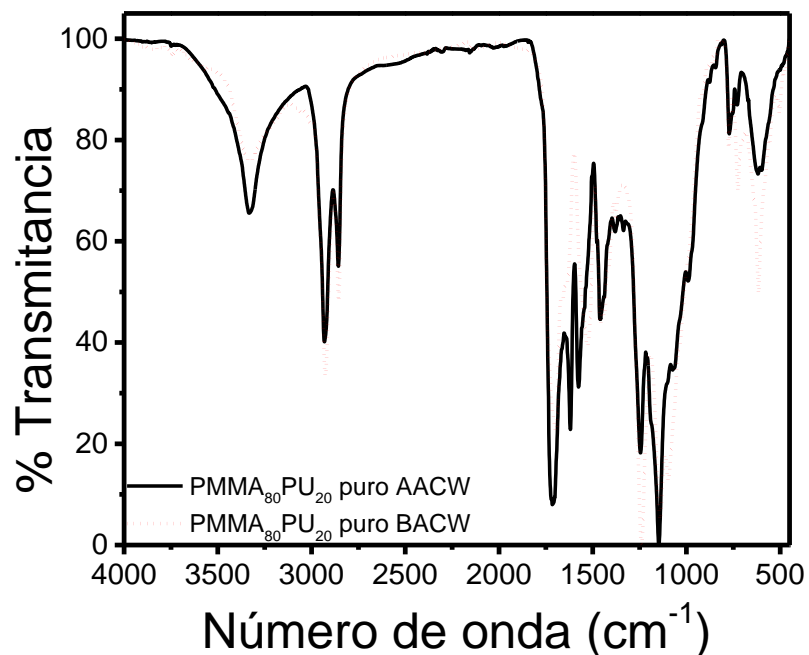
**Figura B9.** Espectro FTIR del espécimen de la red interpenetrada con 0.5% en peso de NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> antes y después de intemperismo.



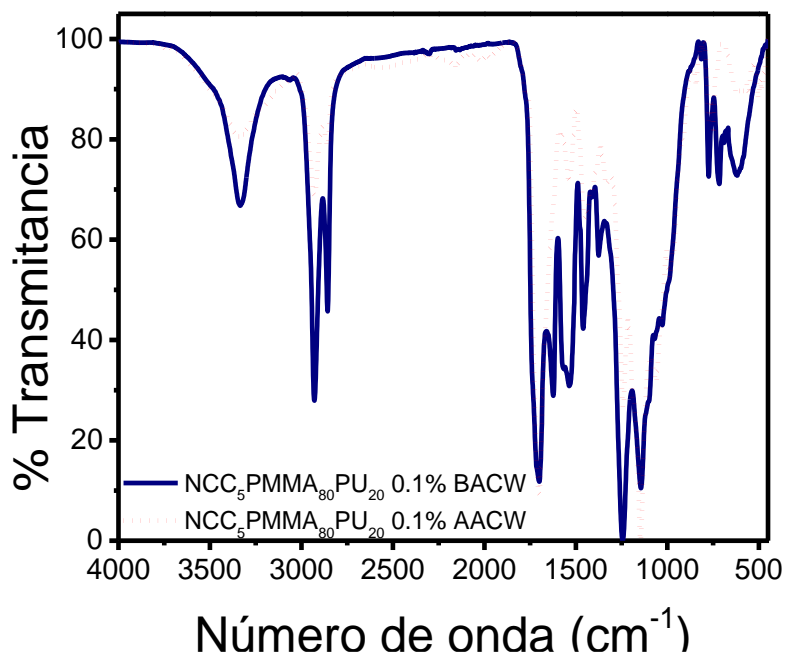
**Figura B10.** Espectro FTIR del espécimen de la red interpenetrada con 0.5% en peso de NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> antes y después de intemperismo.



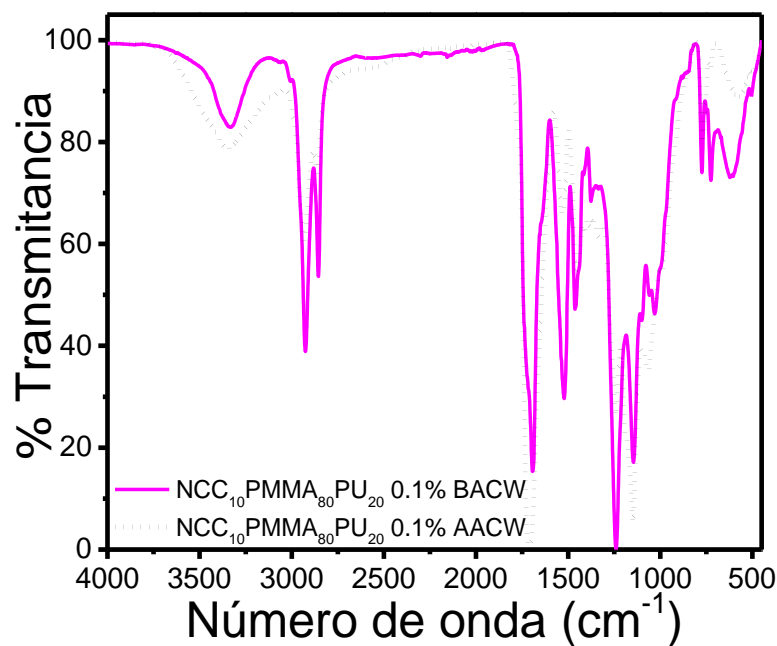
**Figura B11.** Espectro FTIR del espécimen de la red interpenetrada con 0.5% en peso de NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>50</sub>/PU<sub>50</sub> antes y después de intemperismo.



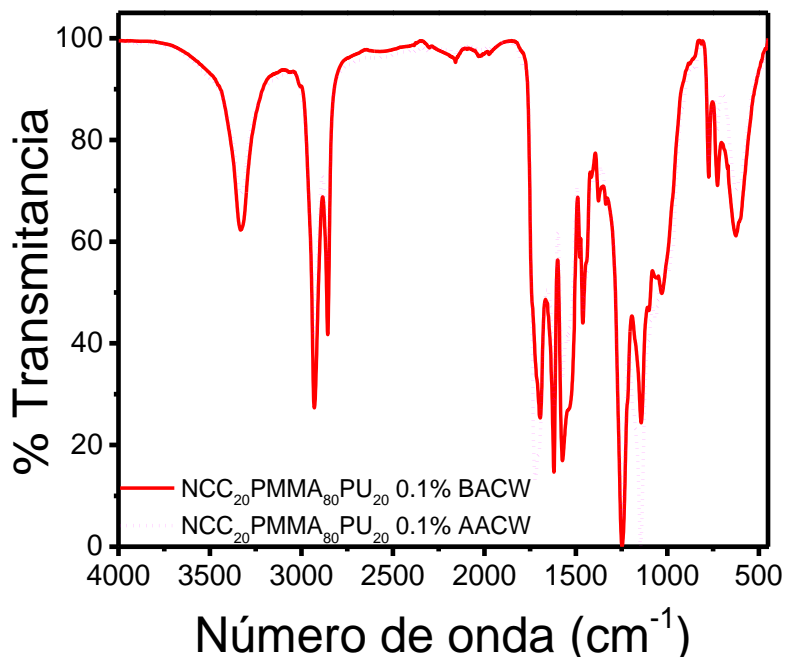
**Figura B12.** Espectro FTIR del espécimen de la red interpenetrada PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> pura, antes y después de intemperismo.



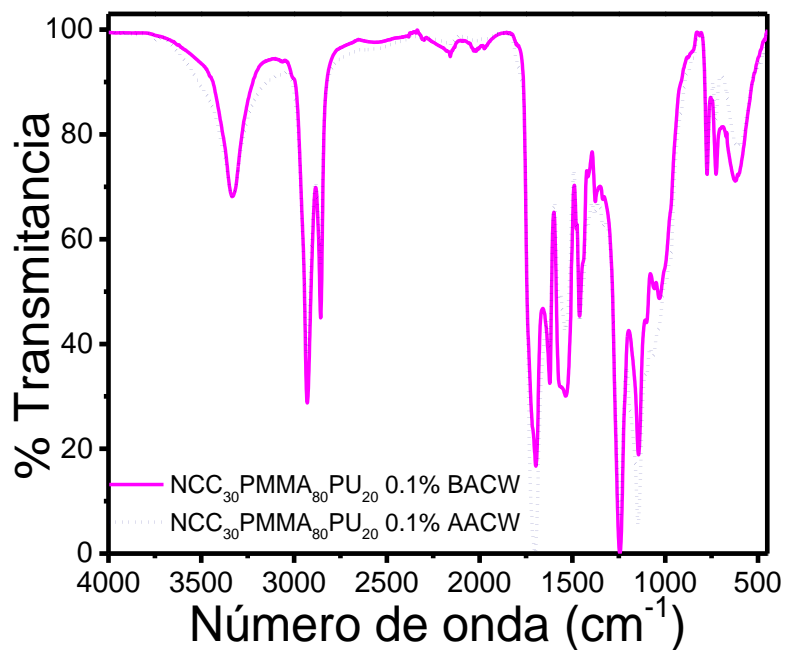
**Figura B13.** Espectro FTIR del espécimen de la red interpenetrada con 0.1% en peso de NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> antes y después de intemperismo.



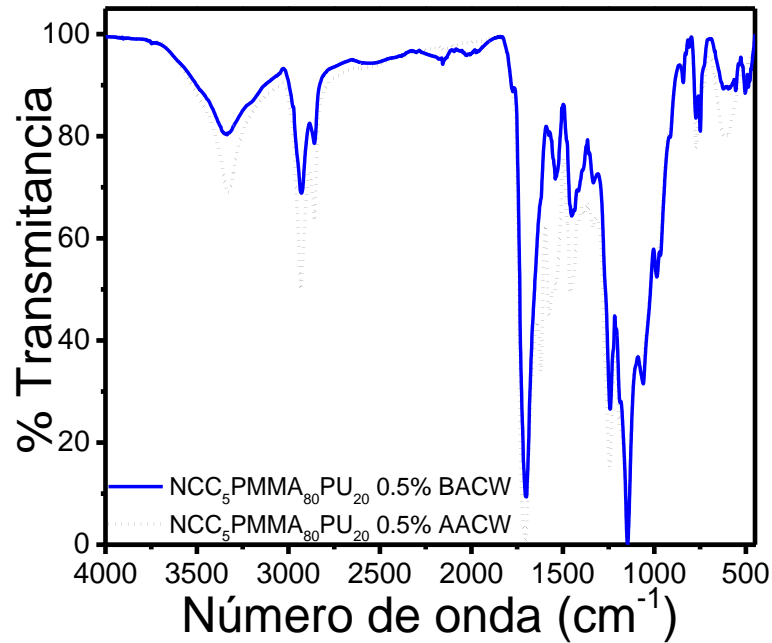
**Figura B14.** Espectro FTIR del espécimen de la red interpenetrada con 0.1% en peso de NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> antes y después de intemperismo.



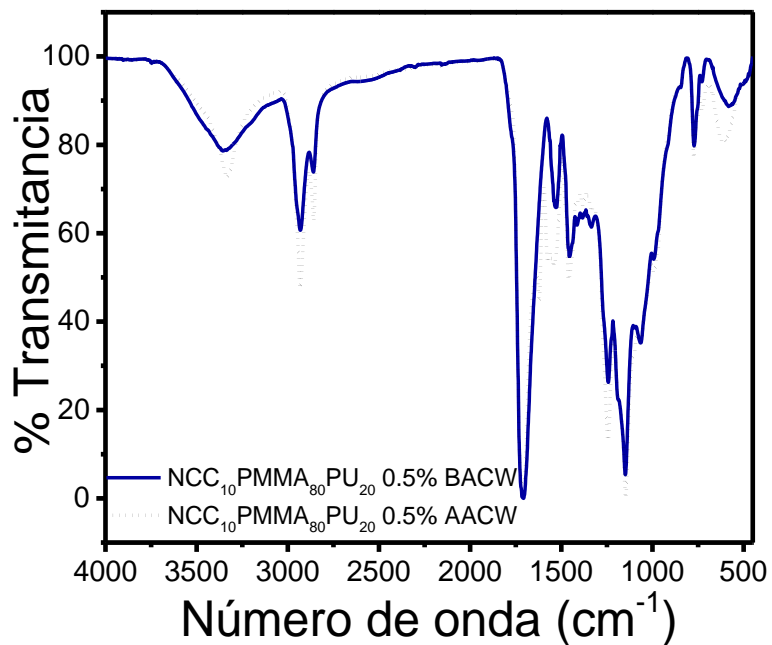
**Figura B15.** Espectro FTIR del espécimen de la red interpenetrada con 0.1% en peso de NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> antes y después de intemperismo.



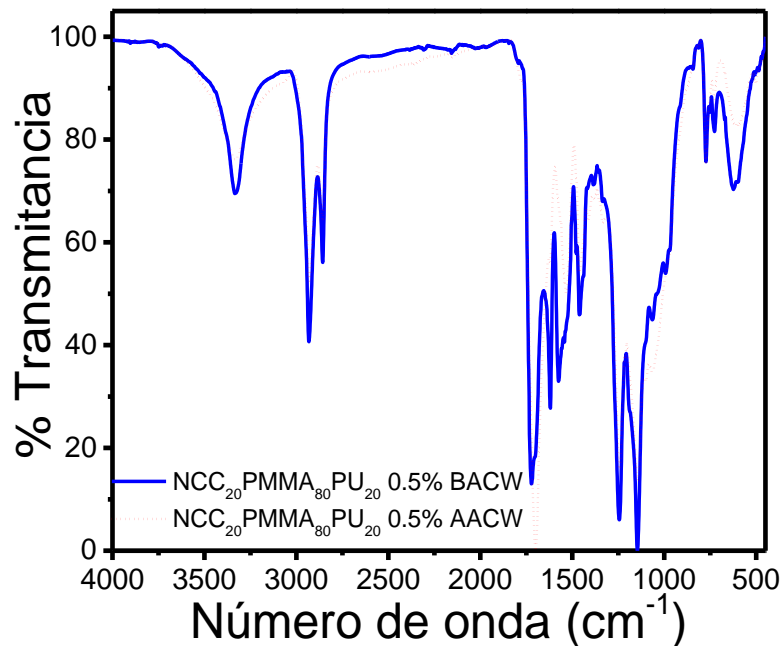
**Figura B16.** Espectro FTIR del espécimen de la red interpenetrada con 0.1% en peso de NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> antes y después de intemperismo.



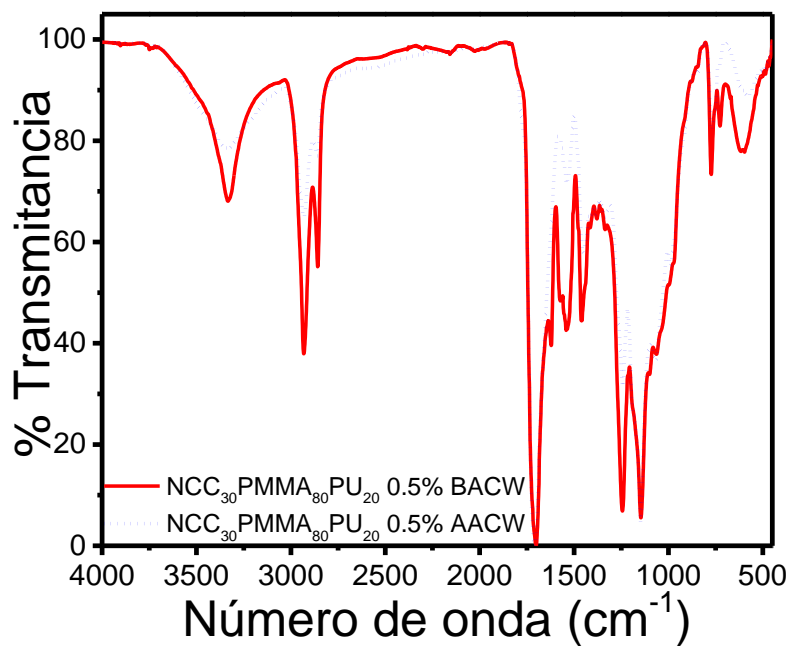
**Figura B17.** Espectro FTIR del espécimen de la red interpenetrada con 0.5% en peso de NCC<sub>5</sub>PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> antes y después de intemperismo.



**Figura B18.** Espectro FTIR del espécimen de la red interpenetrada con 0.5% en peso de NCC<sub>10</sub>PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> antes y después de intemperismo.



**Figura B19.** Espectro FTIR del espécimen de la red interpenetrada con 0.5% en peso de NCC<sub>20</sub>PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> antes y después de intemperismo.



**Figura B20.** Espectro FTIR del espécimen de la red interpenetrada con 0.5% en peso de NCC<sub>30</sub>PMMA<sub>80</sub>/PU<sub>20</sub> antes y después de intemperismo.

---

Espécimen

PMMA (cm<sup>-1</sup>)

PU

		C=O (1710)	CO (1243)	NH (3327)	COC (1140)	C=N (2345- 2114)
	PMMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>		<input checked="" type="checkbox"/>
0.1% en peso	NCC <sub>5</sub> MMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub>			<input checked="" type="checkbox"/>		<input checked="" type="checkbox"/>
	NCC <sub>10</sub> MMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub>	<input checked="" type="checkbox"/>				<input checked="" type="checkbox"/>
	NCC <sub>20</sub> MMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub>	<input checked="" type="checkbox"/>		<input checked="" type="checkbox"/>		<input checked="" type="checkbox"/>
0.5% en peso	NCC <sub>30</sub> MMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>		<input checked="" type="checkbox"/>
	NCC <sub>5</sub> MMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub>		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>		
	NCC <sub>10</sub> MMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub>	<input checked="" type="checkbox"/>		<input checked="" type="checkbox"/>		<input checked="" type="checkbox"/>
	NCC <sub>20</sub> MMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub>		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>		<input checked="" type="checkbox"/>
0.1% en peso	NCC <sub>30</sub> MMA <sub>50</sub> /PU <sub>50</sub>		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
	PMMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>		
	NCC <sub>5</sub> MMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub>			<input checked="" type="checkbox"/>		<input checked="" type="checkbox"/>
	NCC <sub>10</sub> MMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>		
	NCC <sub>20</sub> MMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub>		<input checked="" type="checkbox"/>		<input checked="" type="checkbox"/>	
0.5% en peso	NCC <sub>30</sub> MMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub>	<input checked="" type="checkbox"/>			<input checked="" type="checkbox"/>	
	NCC <sub>5</sub> MMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub>			<input checked="" type="checkbox"/>		<input checked="" type="checkbox"/>
	NCC <sub>10</sub> MMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub>			<input checked="" type="checkbox"/>		
	NCC <sub>20</sub> MMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub>	<input checked="" type="checkbox"/>				
	NCC <sub>30</sub> MMA <sub>80</sub> /PU <sub>20</sub>			<input checked="" type="checkbox"/>		

Reducción de intensidad

Desplazamiento en el número de onda





# Study of cellulose extraction from disposable cups for potential application as a reinforcement of engineering polymers

M. E. Juárez-Méndez<sup>1</sup> · D. Palma-Ramírez<sup>2</sup> · S. B. Brachetti-Sibaja<sup>1</sup> · A. M. Torres-Huerta<sup>3</sup> · M. A. Domínguez-Crespo<sup>3</sup> · A. I. Flores-Vela<sup>2</sup>

Received: 13 September 2021 / Accepted: 27 October 2021  
© The Author(s), under exclusive licence to The Materials Research Society 2021

## Abstract

The principal component that can be valorized from waste cups is cellulose fiber since it comprises 95% of bulk. Cellulose can be extracted and processed to obtain high crystallinity degree and improve mechanical properties providing stiffness and strength in polymer matrixes. For this reason, this work contemplates the structural identification of disposable cups, the study of the separation and recovery of components, fiber and polyolefin, while studying three methods (stirring, stirring followed by sonication and grinding) and selecting an optimal method. Poly(ethylene) (PE) and cellulose were structurally identified and recovered by optimal stirring method. Infrared spectroscopy and thermal analysis corroborated the extraction of cellulose free of PE coating, which can be processed to obtain a high crystallinity degree and to be proposed for reinforcing bio-, conventional and engineering polymers such as poly (methyl methacrylate)/poly (urethane).

## Introduction

The increasing consumption of single-use plastics (SUP) and inadequate disposal cause negative effects on the environment. SUP wastes can either remain in landfills or spread throughout the ecosystem. As a result of fragmentation, micro- or nanoplastic, can be generated leading to pollution [1]. Cups used for carbonated drinks are an example of SUP products. They are fiber-based products coated with polyolefin on both sides through thermoforming process [2]. This type of product is not normally recycled because it is difficult to separate both components, which leads to motivate the study of recovery and recycling methods [3, 4].

The main component of single-use cups is cellulose (95%), a linear biopolymer of great importance in the fabrication of paper, cardboard and different types of textile fibers. The properties of cellulose depend mainly of the structure, composition, origin, size, morphology and crystallinity [5, 6]. Therefore, there is currently great interest in studying cellulose as a reinforcing agent for bio- or conventional composites to obtain better mechanical properties than single matrixes [7]. Cellulose has the advantage of providing recyclability and biodegradability of the final products. For this reason, it has been proposed to structurally modify conventional monomers and obtain bio-based polymers [8, 9].

The goal of this study is to identify the main polymer used as coating on fiber of cups and evaluate three recovering and separation methods of cellulose; stirring, stirring/sonication and grinding. To reach this objective, a quantity of waste cups was analyzed. Results are presented in terms of structural and thermal properties. The final properties of extracted cellulose were also analyzed to determine the potential to be proposed as reinforcing agent for engineering polymer networks, such as poly(methyl methacrylate) (PMMA)/poly(urethane) (PU). Then, this research contributes to resolve the recycling problem of laminates packaging whereas its novelty is the proposal of high crystalline cellulose fibers with the potential to improve mechanical properties in engineering polymers such as interpenetrating polymer networks.

✉ D. Palma-Ramírez  
dpalmar@ipn.mx

<sup>1</sup> Tecnológico Nacional de México, Centro de Investigación en Petroquímica, División de Estudios de Posgrado e Investigación, Prolongación Bahía de Aldair, Parque de la Pequeña y Mediana Industria, Ave. De las Bahías, C.P. 89600 Altamira, Tamaulipas, Mexico

<sup>2</sup> Instituto Politécnico Nacional, Centro Mexicano Para la Producción Más Limpia (CMP+L), Av. Acueducto s/n, La Laguna Ticomán, C.P. 07340 Ciudad de México, Mexico

<sup>3</sup> Instituto Politécnico Nacional, UPIIH, km. 1+500, Carretera Pachuca-Actopan, C.P. 42162 San Agustín Tlaxiaca, Hgo, Mexico

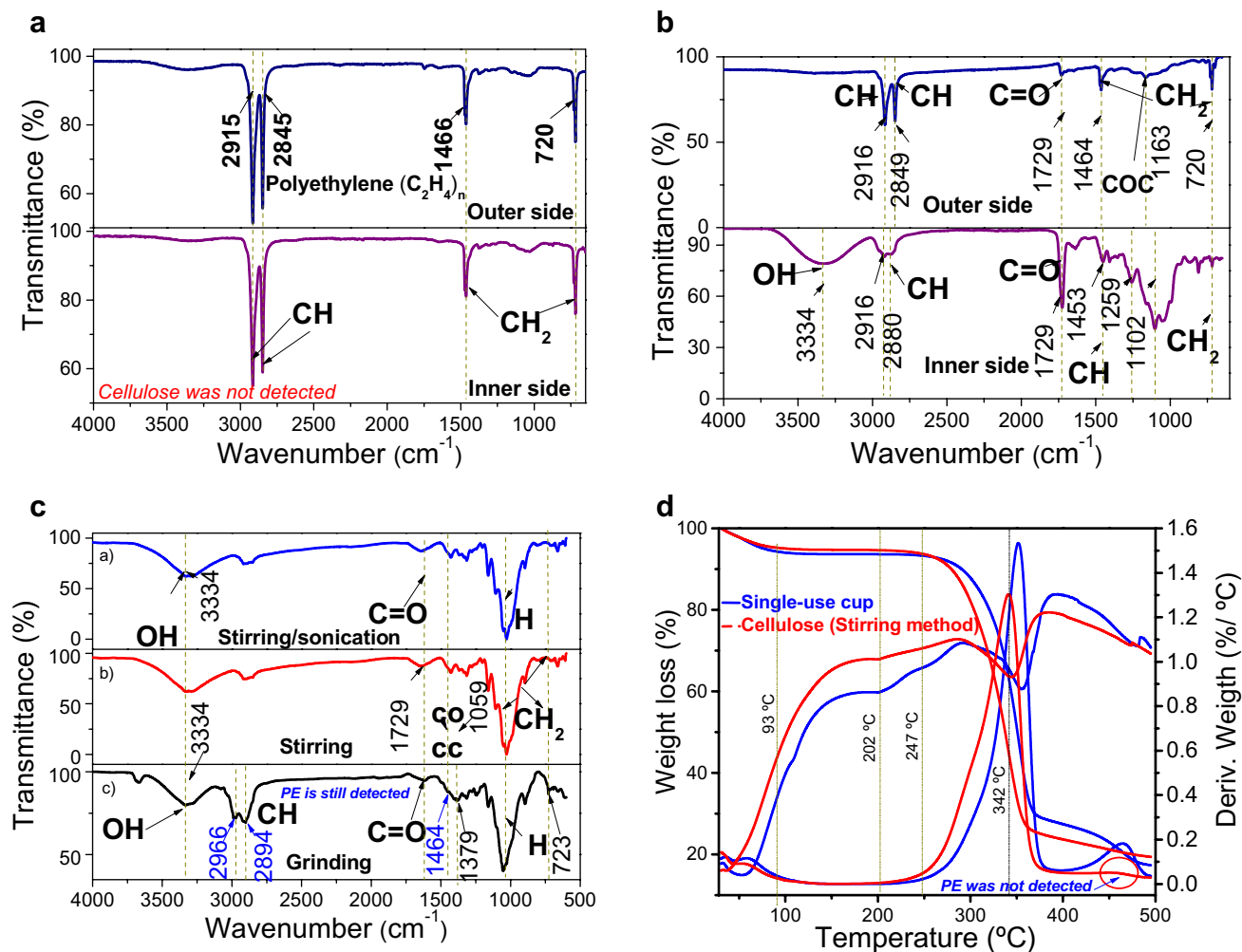
## Materials and methods

Cups of carbonated drinks (ICEE S.A. de C.V.) were collected from an entertainment establishment, then, washed, cut ( $5 \times 5$  cm), dried and studied by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy (Perkin Elmer Spectrum one,  $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ ), X-ray diffraction (XRD) (Bruker D8 Advance,  $10\text{--}60^\circ$ ) and thermogravimetric analysis (TGA)/differential thermogravimetry (DTG)/differential scanning calorimetry (DSC) (TA Instrument, SDT Q600 V20.9 Build 20, from  $30$  to  $500^\circ\text{C}$ ). Subsequently, the fiber/plastic separation and recovery was studied using three methods: (i) stirring (24 h at 5000 rpm), (ii) stirring followed by sonication (24 h at 5000 rpm/30 min at  $30^\circ\text{C}$ , 8 h) and (iii) grinding (FOSS Cyclotec CT 293,  $0.5\text{ mm}$ ,  $4\text{ g/s}$ ; and immersion in water at  $90^\circ\text{C}$ , for 4 h). Samples were filtered to separate fiber from plastic and

dried at  $110^\circ\text{C}$  in an oven until constant weight. Samples were structural- and thermally characterized to identify the functional groups of the separated fiber and verify the thermal transitions through FTIR spectroscopy and TGA/DTG/DSC techniques, respectively. Selected cellulose sample, separated using stirring method, was analyzed through XRD to verify the crystallinity degree after being processed with sulfuric acid ( $64\% \text{H}_2\text{SO}_4$ ) at  $45^\circ\text{C}$  for 45 min and dialyzed against deionized water ( $12,000\text{--}14,000\text{ Da}$ ).

## Results and discussion

The identification of the coating on both sides of cups was performed through FTIR spectroscopy to identify the functional groups (Fig. 1a). Assignments correspond to asymmetric and symmetric stretching of CH groups at  $2916\text{ cm}^{-1}$



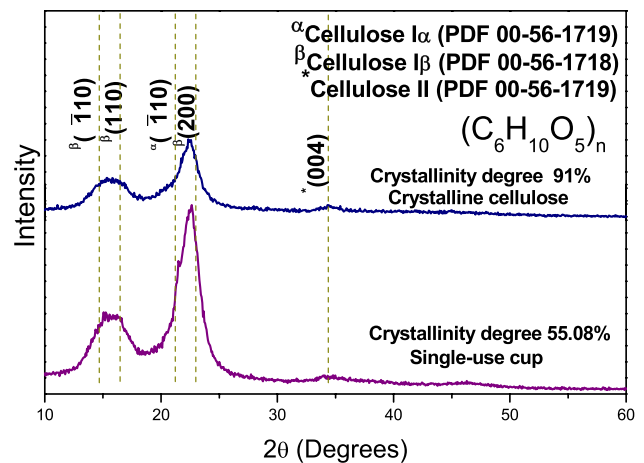
**Fig. 1** FTIR spectra of (a) both sides, (b) cross-section at both sides of waste cups, (c) fiber separated using three separation methods and (d) TGA/DSC/DTG thermograms of the cellulose fiber separated by stirring method

and  $2849\text{ cm}^{-1}$ , respectively, bending vibration of  $\text{CH}_2$  at  $1466\text{ cm}^{-1}$  and bending of  $\text{CH}_2$  at  $720\text{ cm}^{-1}$ , functional groups characteristic of poly(ethylene) (PE) [10]. In this case, there was no evidence of the presence of lignocellulosic functional groups. For this reason, a cut on both sides of cup was done (Fig. 1b). Both spectra show the signals belonging to PE and cellulose as follows: OH stretching at  $3334\text{ cm}^{-1}$ , followed by the C=O stretching band at  $1729\text{ cm}^{-1}$ , C–OH in-plane bending at  $1453\text{ cm}^{-1}$ , OH stretching in-plane at  $1407\text{ cm}^{-1}$ , CO stretching of  $\beta$ -glucopyranose ring at  $1350\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ , asymmetric stretching of cyclic C–O–C at  $810\text{ cm}^{-1}$  [11]. Cellulose signals were found more intense in the spectrum of the inner side than that of the outer side. Then, cups consist mainly of cellulose coated with the PE as polyolefin.

The spectra of fiber separated through three methods are observed in Fig. 1c. By comparing the three methods, grinding method did not allow separation of cellulose from PE. As consequence, there are still present the bands of polyolefin. Stirring and stirring followed by sonication methods allow separating cellulose from PE. Based on the FTIR results, the stirring method was the optimal. It does not require an additional step, such as sonication. The separation time and the cost of the electrical energy employed decrease.

Extracted fibers by stirring method were analyzed through their thermal transitions and compared with the cup in bulk (Fig. 1d). Cup TGA/DTG/DSC thermograms display exothermic signals at  $109\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $355\text{ }^\circ\text{C}$  and  $486\text{ }^\circ\text{C}$  because of humidity evaporation, cellulose and PE/lignin decompositions, respectively [12]. Cellulose fiber displays a weight loss from the beginning of the test up to  $94\text{ }^\circ\text{C}$  attributable to humidity (5%). This sample is stable up to  $248\text{ }^\circ\text{C}$ . The first degradation stage is observed between  $249$  and  $366\text{ }^\circ\text{C}$  with a residue of 75% corresponding to the cellulose fiber [13]. The second degradation stage, observed at  $366\text{ }^\circ\text{C}$ , ends at  $500\text{ }^\circ\text{C}$  with a residue of 20%. According to P. Halder et al., lignin degradation occurs between  $300$  and  $550\text{ }^\circ\text{C}$  [14]. DTG curve corroborates the start and end of the decomposition temperatures at each stage. For example, evaporation of moisture at  $94\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{DTG}_{\text{max}} = 94\text{ }^\circ\text{C}$ ) and hemicellulose and cellulose decompositions at  $249\text{--}366\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{DTG}_{\text{max}} = 342\text{ }^\circ\text{C}$ ) are observed. The DSC curve shows an exothermic signal at  $200\text{ }^\circ\text{C}$  that is due to the evaporation of moisture. Another endothermic signal corresponding to CO and  $\text{CO}_2$  is observed at  $290\text{ }^\circ\text{C}$ . Similarly, there are two signals at  $345\text{ }^\circ\text{C}$  and  $473\text{ }^\circ\text{C}$  that are due to the decomposition of the fiber and lignin, respectively. It is important to mention that the curve of polyethylene was not observed, corroborating the appropriated separation among components.

The structural properties were also analyzed to identify the polymorphous type of the extracted cellulose and evaluate the crystallinity degree after being processed with  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Figure 2 shows the XRD patterns of disposable cups



**Fig. 2** XRD patterns of single-use cup and cellulose extracted by stirring method and processed through acid hydrolysis

and crystalline cellulose. Crystalline structures of cellulose type I $\alpha$ , I $\beta$  and II, according to the crystallographic PDF # 00-56-1719, PDF # 00-56-1718 and PDF # 00-56-1719 charts, respectively, were verified. It was possible to associate the plane  $(\bar{1}10)$  with the polymorphous type I $\alpha$  of triclinic structure and  $(\bar{1}10)$ ,  $(110)$ ,  $(200)$  planes to I $\beta$ . There is also a low intensity  $(004)$  plane belonging to cellulose type II of monoclinic structure. Crystalline degree shows that there is an increase from 55.08 to 91% after the acid hydrolysis. In this context, it is important to clarify that crystallinity degree estimated was calculated considering the cup in bulk, including the PE phase.

These preliminary results of valorizing waste cups to extract crystalline cellulose indicate that it can be potentially employed as reinforcing agents for bio-, conventional, and interpenetrated polymers. Studies are in progress to evaluate the final mechanical properties of engineering polymers.

## Conclusions

The identification of functional groups and the association with thermal properties of single-use cups permitted identifying the polyolefin employed for fiber coating, which in this case was PE on cellulose fiber. FTIR and TGA/DTG/DSC curves of fiber separated through stirring showed to be the optimal method for cellulose recovery free of PE film. This recovered and processed cellulose, through acid hydrolysis, is of high crystallinity. Thus, this study demonstrates the importance of valorizing, recycling and processing the waste cups into biodegradable materials with high potential for reinforcing engineering polymers such as those of PMMA/PU or even to modify monomers to impart the feature of biodegradability.

**Acknowledgements** Mayra Elizabeth Juárez Méndez is grateful for her postgraduate fellowship through CONACyT. Authors are also grateful for the financial support provided by Tecnológico Nacional de México—Instituto Tecnológico de Ciudad Madero and Instituto Politécnico Nacional through the SIP2021-0693, -2070, -0691, -0664 and -1379 projects and SNI-CONACyT.

**Data availability** The datasets analyzed are available from the corresponding author on reasonable request.

## Declarations

**Conflict of interest** Authors declare no conflicts of interest.

## References

1. Y. Chen, A.K. Awasthi, F. Wei, Q. Tan, J. Li, *Sci. Total Environ.* **752**, 141772 (2021)
2. M.Z. Al-Gharrawi, W. Jinwu, D.W. Bousfield, *BioResources* **16**(2), 3285–3297 (2021)
3. W. Poortinga, L. Whitaker, *Sustainability* **10**(3), 873 (2018)
4. D. Cottafava, M. Costamagna, M. Baricco, L. Corazza, D. Miceli, L.E. Riccardo, *Sustain. Prod. Consum.* **27**, 247 (2021)
5. K.J. Nagarajan, A.N. Balaji, S.T. Kasi Rajan, N.R. Ramanujam, *Carbohydr. Polym.* **235**, 115997 (2020)
6. Y. Habibi, L.A. Lucia, O.J. Rojas, *Chem. Rev.* **110**(6), 3479 (2010)
7. P.G. Gan, S.T. Sam, M.F.B. Abdullah, M.F. Omar, *J. Appl. Polym. Sci.* **137**(11), 48544 (2020)
8. A. Anžlovar, M. Huskić, E. Žagar, *Cellulose* **23**(1), 505 (2016)
9. H. Abushammala, J. Mao, *Molecules* **24**(15), 2782 (2019)
10. J.V. Gulmine, P.R. Janissek, H.M. Heise, L. Akcelrud, *Polym. Test.* **21**(5), 557 (2002)
11. S.C. Agwuncha, S. Owonubi, D.P. Fapojuwo, A. Abdulkarim, T.P. Okonkwo, E.M. Makhatha, *Mater. Today: Proc.* **38**, 958 (2021)
12. B. Janković, *Energy Convers. Manag.* **85**, 1162 (2014)
13. H. Yang, R. Yan, H. Chen, D.H. Lee, C. Zheng, *Fuel* **86**(12), 1781 (2007)
14. P. Halder, S. Kundu, S. Patel, R. Parthasarathy, B. Pramanik, J. Paz-Ferreiro et al., *Energy Convers Manag* **200**, 112067 (2019)

# CNCs extraction from single-use cups: effects of grafting it onto MMA monomer

M. E. Juárez-Méndez,<sup>a</sup>  D. Palma-Ramírez,<sup>b,c,\*</sup>  S. B. Brachetti-Sibaja,<sup>a\*</sup>   
 A. M. Torres-Huerta,<sup>c</sup>  M. A. Domínguez-Crespo,<sup>c</sup>  D. S. García Zaleta,<sup>d</sup>   
 H. J. Dorantes-Rosales<sup>e</sup>  and F. Gutiérrez-Galicia<sup>c</sup> 



## Abstract

**BACKGROUND:** The difficulty of separating fiber from polyolefin coatings of single-use plastic (SUP) cups for cold (carbonated) or hot (coffee) drinks, has led us to investigate a recycling method to obtain new high-performance materials. The present work relates to valorization of ICEE S.A. de C.V. cups into crystalline nanocellulose (CNC), while studying the effects on the structural, thermal, morphological and particle size properties in dependence of the acid hydrolysis concentration (40 and 64% v/v) employing sulfuric acid to remove amorphous cellulose.

**RESULTS:** On the basis of results, optimal CNC was found at 64% v/v concentration obtaining ribbon-like morphologies rich in cellulose types I $\alpha$  (27%) and II (45.1%) of triclinic and monoclinic structures, respectively, high crystallinity percentage (91%) and nanosize scale (26.70 nm). CNC was successfully grafted through the C<sub>2</sub> in cellulose onto the methyl methacrylate (MMA) monomer to obtain PMMA-g-CNC, considering different concentrations (5, 10, 20 and 30 wt%) of CNC. A reduction of crystallinity % was found when CNC is grafted onto MMA owing to the amorphous nature of the poly(methyl methacrylate) (PMMA). However, this is not a limitation.

**CONCLUSIONS:** PMMA-g-CNC samples displayed high thermal stability (345 °C) and nanometric scale (165–260 nm), which have potential to be studied as reinforcement agents for incompatible polymers such as PMMA and poly(urethane) (PU) through Interpenetrating Polymer Networks. Preliminary mechanical studies indicated that PMMA-g-CNC systems are able to reinforce the tensile properties becoming the PMMA/PU into ductile materials. Specially, the MMA<sub>90</sub>CNC<sub>10</sub> system improved the strain four-fold compared to the pure PMMA/PU IPN.

© 2023 Society of Chemical Industry (SCI).

Supporting information may be found in the online version of this article.

**Keywords:** SUP cups; ICEE cups; crystalline nanocellulose (CNC); grafted CNC onto MMA monomer; PMMA-g-CNC

## INTRODUCTION

The use of single-use plastics (SUPs) has increased continuously over time mainly because they are accessible in our daily lives as a consequence of their low cost of processing and functionality during their use. For example, SUP cups for cold or hot beverages are fabricated with the aim of using them just once in order to prevent transmission of harmful micro-organisms among humans. SUP cups thus prevent the spread of infectious diseases, keeping the product in good condition for longer, making the transport and consumption of a drink more comfortable. These products are processed through spraying a polyolefin-based film on either the inner or outer surface of paper, or both, depending on the application; if cup is used for cold purposes, both surfaces (inner and outer) are sprayed with the polyolefin whereas if it is for hot applications, the coating is just applied on the inner surface.<sup>1,2</sup>

In the plastic recycling field, only 13.7% of SUP cups are recycled because there are limited collecting, sorting and processing schemes around the world.<sup>3</sup> This is a consequence of the fact that the coating is difficult and costly to separate from the paper<sup>2,4</sup> owing to the strong bonding between fibers and coating.<sup>5</sup> In consequence, if there is an incorrect disposal of SUP cup waste,

\* Correspondence to: D. Palma-Ramírez, Instituto Politécnico Nacional, Centro Mexicano para la Producción más Limpia (CMP+L), Av. Acueducto S/N, Ticomán, Ciudad de México, Gustavo A. Madero, 07340, México. E-mail: [dpalmar@ipn.mx](mailto:dpalmar@ipn.mx); S.B. Brachetti-Sibaja, TecNM, Instituto Tecnológico de Cd. Madero, Ave. Primero de Mayo S/N, Col. Los Mangos, Cd. Madero, Tamaulipas. C.P. 89440, México. E-mail: [bbrachetti@hotmail.com](mailto:bbrachetti@hotmail.com)

a TecNM, Instituto Tecnológico de Cd. Madero, Ave. Primero de Mayo S/N, Col. Los Mangos, Cd. Madero, Tamaulipas, México.

b Instituto Politécnico Nacional, Centro Mexicano para la Producción más Limpia (CMP+L), Av. Acueducto S/N, Ticomán, Cd. de México, Del. Gustavo A. Madero, México.

c Instituto Politécnico Nacional, UPIIH, Carretera Pachuca - Actopan Kilómetro 1 +500, San Agustín Tlaxiaca, Hidalgo, México.

d Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica Multidisciplinaria de Jalpa de Méndez, Carretera estatal libre Villahermosa comalcalco KM 27 S/N, Ranchería, Jalpa de Méndez, Tabasco, México.

e Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Depto. de Metalurgia, Av. Instituto Politécnico Nacional, Del. Gustavo A. Madero, Ciudad de México, CDMX, México.

environmental problems such as damage to biodiversity and public health are occasioned.<sup>6</sup> In fact, most SUP cup waste (of the produced 12 000 million t total) end in landfills<sup>7,8</sup> causing contamination of water bodies such as lakes, rivers and seas.<sup>9,10</sup> Microplastics from SUP cups are released into the environment from landfill.<sup>1</sup> Waste cups also may be incinerated for energy recovery, yet this generally causes greenhouse gas (GHG) emissions.<sup>11</sup> Owing to the drawbacks of SUP waste disposal, valorization of these products is necessary to identify new materials taking advantage of their composition delivering added value to SUP cups.

Carbonated beverage cups consist of fiber rich in cellulose (95 wt %), an important structural biopolymer, which is the most abundant natural resource<sup>12–14</sup> around the world, and a polyolefin-based coating (5 wt%). The polyolefin typically is composed of either low-density poly(ethylene) (LDPE) or poly(propylene) (PP)<sup>5,15</sup> which represents a great opportunity to valorize the 500 billion of SUP cups produced annually<sup>16</sup> into new materials. For example, if cellulose based-fiber from cups is recycled, it has extensive applications in renewable and sustainable nanomaterials<sup>17</sup> used in environmental remediation,<sup>18</sup> biomedicine,<sup>19</sup> nanomaterials streams,<sup>20</sup> energy storage,<sup>21</sup> textile industry<sup>22</sup> and oil fields.<sup>23</sup> However, recovered cellulose fibers need to meet some property requirements. For example, they need to be structurally free of C=O and COOH functional groups since their presence represents the molecule oxidation. Also, they need to be free of lignin and hemicellulose biopolymers, since their presence can provoke cellulose oxidation. Likewise, it is recommended that cellulose has a type I-alpha or II polymorph content to be employed as reinforcing agent, the property of interest in this work. Additionally, to give more added value, crystalline nanocellulose (CNC) in the nanosize scale (5–70 nm), can be considered because it provides good distribution and better reinforcement properties.<sup>24,25</sup> The required properties to obtain CNC include >50% crystallinity, free from oxidative groups, high thermal stability (*ca.* 350 °C), and ribbon, rectangle or elliptical morphologies.<sup>24,26,27</sup>

Cellulose from SUP cups could be used to reinforce the mechanical properties of other polymers,<sup>28</sup> whereas LDPE can be reprocessed during extrusion with virgin LDPE to obtain new products.<sup>29</sup> Thus, to reuse or recycle the cellulose fiber into a raw material to produce new materials and products can be of great interest.<sup>30</sup> This work is focused on valorizing fiber from SUP cups typically used for cold carbonated drinks. This will be through extracting and chemically modifying the CNC to obtain a mechanical reinforcing agent for a specific polymer, a transparent sustainable interpenetrating polymer network (IPN) based on poly(methyl methacrylate) (PMMA) / poly(urethane) (PU) with potential uses in the bulletproof glass and ultra-durable self-cleaning surfaces fields.<sup>31,32</sup> The rationale for chemical modification of CNC is that it is highly hydrophilic and high interfacial energy surface which could impart null compatibility if added into PMMA/PU IPN, *i.e.* low miscibility among phases on molecular scale, leading to poor mechanical properties. The interfacial energy can be reduced through chemical modification to provide good dispersion into an IPN.<sup>33</sup>

Grafting copolymers previously have been proposed to improve the compatibility of polymer blends and therefore, to improve interfacial energy.<sup>34</sup> For example, grafting maleic anhydride onto high-density poly(ethylene) (HDPE) has improved the dispersibility of cellulose nanocrystals (CNC) and ZnO nanofillers,<sup>35</sup> as well as grafting of poly(lactic acid) (PLA) / poly(caprolactone) (PCL) / microcrystalline cellulose (MCC)<sup>36</sup> or grafting of epoxidized rubber onto CNCs.<sup>37</sup> Following those ideas, one approach of this work is to

modify the extracted CNC from SUP cups through grafting with a monomer which could have affinity to the PMMA/PU system such as methyl methacrylate (MMA).

The literature related to this approach is summarized in the following. CNCs from cotton pulp have been grafted to methacrylic acid (MAA) for use in photocurable resin.<sup>38</sup> Likewise, PMMA-grafted CNC powder has been used to obtain a transparent film for UV shielding and oil/water separation membrane applications.<sup>39</sup> However, to the best of our knowledge, there is no study considering grafting CNCs from SUP cups onto a MMA monomer to obtain PMMA-g-CNCs. The majority of related studies perform the inverse, grafting a small amount of MMA onto a large amount of cellulose.<sup>40–42</sup> MMA grafts on cellulose to obtain hydrophobic properties have been reported,<sup>43,44</sup> this reduces the percentage of crystallinity of the graft, but it obtains better adhesion to the polymeric matrices<sup>43</sup> and surface modification of cellulose.<sup>45</sup> In this work, we seek to obtain a nanometric size of CNC to achieve the grafting of cellulose on MMA and analyze final properties before proposing this approach for improving the tensile properties of PMMA/PU IPNs. In this regard, a requirement is to generate bonds between the C<sub>2</sub> of cellulose and the C<sub>1</sub> of MMA. It is also necessary to evaluate if the thermal stability of CNC after grafting the MMA is maintained, because if PMMA-g-CNC particles are proposed to reinforce PMMA/PU IPN, then it should not be thermally stable <300 °C.<sup>46</sup> An additional requirement is using nanosized particles, because at the nanoscale (< 100 nm)<sup>47,48</sup> particles are thought to produce better a interface among incompatible polymers.<sup>49,50</sup>

This work seeks to improve the tensile properties of a PMMA/PU IPN reaching higher values of Young's modulus and tensile strength of 389.26 and 4.63 MPa, respectively.<sup>51</sup> The latter will help to determine whether in future these systems could be proposed to improve compatibility among PU and PMMA phases.

The processing to separate fiber from polyolefin was evaluated previously by comparing three methods, stirring, stirring followed by sonication, and grinding, of which the former was found to be optimal.<sup>52</sup> Using this method, the extracted cellulose from carbonated SUP cups was used to obtain CNC, through acid hydrolysis, considering two concentrations of sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Structural, thermal and morphological properties as well as the particle size were evaluated, focusing on crystallinity % and polymorphous content, to select the final optimal CNC sample. The grafting of the CNC onto the MMA monomer is here studied via analyzing the chemical interaction among them and determining the effects of grafting four different amounts of CNC (5, 10, 20 and 30 wt%) based on structural, thermal and particle size features. Techniques such as Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), simultaneous thermogravimetric/differential analysis (TGA/DTG), X-ray diffraction (XRD), dynamic light scattering (DLS), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and solid state nuclear magnetic resonance (NMR) were used to achieve this evaluation. Mechanical properties of the synthesized PMMA/PU IPN in a 50/50 ratio were compared to those of the proposed reinforced form (PMMA-g-CNC).

## MATERIALS AND METHODS

### Experimental procedure.

Discarded SUP cups for carbonated drinks (ICEE S.A. de C.V., Mexico City, Mexico) were collected from an entertainment establishment and stirred to obtain separated cellulose from polyolefin films, as reported previously.<sup>52</sup> The extracted cellulose fiber from

SUP cups was treated with ethanol/toluene to remove extractives such as pigments and wax in a Soxhlet apparatus, because extractives were found to be  $9.38 \pm 1.31\%$  (ASTM D1107). Then, 10 mL of a 1.5% wt/v solution of sodium chlorite ( $\text{NaClO}_2$ , 80% purity; Sigma Aldrich, St Louis, MO, USA) activated with 0.2 mL acetic acid  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (99.7% purity; Sigma Aldrich) solution was prepared to remove hemicellulose and lignin remnants; cellulose was neutralized with distilled water (Quimicron, Mexico city, Mexico). This step was performed to the fiber from SUP cups because the holo-cellulose (ASTM D1104) and insoluble lignin (ASTM D1106) were  $93.37 \pm 6.54\%$  and  $7.11 \pm 1.77\%$ , respectively. Therefore, extractives removal was key to avoid cellulose oxidation.

Two concentrations of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  to remove the amorphous cellulose were evaluated. Then, the extracted cellulose was treated through acid hydrolysis using a 40 and 64% v/v  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution (98% purity; Fermont) at proportions of  $8.75 \text{ mL g}^{-1}$  at 45 °C for 45 min on a hot plate. Then, the mixture was diluted with ice-cold deionized water using a 1:10 ratio to stop the hydrolysis reaction. The mixture was centrifuged to obtain a gel at 5000 rpm for 15 min at 5 °C. Then, the gel was sonicated in an ice bath for 30 min and again centrifuged at 5000 rpm for 15 min. This step was to separate the CNC solid residue from supernatant. Then, the CNC was dialyzed (tubing 12 000–14 000 Da; Carolina Biological Supply Company, Burlington, NC, USA) to separate low molecular weight molecules based on diffusion changing the deionized water every day until reaching pH 7. The CNC samples were stored in centrifuge tubes at 4 °C for further analysis.

#### Characterization of CNC samples.

FTIR spectroscopy. Cellulose fiber and cellulose treated with  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at 40 and 64% v/v were dried at 100 °C for 24 h. Samples were analyzed using a Spectrum 1 model (Perkin Elmer, Waltham, MA, USA) with a diamond attenuated total reflection (ATR) accessory in the region from 4000 to 450  $\text{cm}^{-1}$ , with 30 scans per spectrum and a resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$ , to identify the functional groups present.

Raman spectroscopy. A LabRAM HR800 confocal micro-Raman spectrometer (Horiba, Kyoto, Japan) coupled to an BX41 microscope (Olympus, Tokyo, Japan) and a FTIR spectrometer was employed for measurements, using wavelength from 4000 to 100  $\text{cm}^{-1}$  using 600 lines  $\text{mm}^{-1}$  grating. A laser diode with emission of 785 nm and a spectral resolution of 2  $\text{cm}^{-1}$  was used. Spectra were acquired at an exposure time from 4 to 60 s, scanned 10–20 times at room temperature (RT), to obtain information about the chemical bond vibrations.

XRD measurements. To determine the crystalline structure, a D8 Advanced diffractometer (Bruker, Billerica, MA, USA) was used taking the data at RT in the  $2\theta$  range from 10 to 40° employing  $K_{\alpha\text{Cu}} = 0.154 \text{ nm}$ , a step size of 0.02 and time of 10 min.

TGA/DTG analysis. To characterize the thermal stability as a function of temperature, a TGA Instrument (SDT Q600 V20.9 Build 20; TA Instruments, New Castle, DA, USA) was used with a temperature rise from 35 to 600 °C at 20 °C  $\text{min}^{-1}$ , under a nitrogen ( $\text{N}_2$ ) atmosphere at 100  $\text{mL min}^{-1}$  employing an alumina crucible.

Dynamic light scattering (DLS) analysis. One milligrams of sample was diluted twice into 10 mL of high performance liquid chromatography (HPLC) grade water and sonicated for 15 min. To obtain the hydrodynamic diameter and polydispersity index (PDI) of the samples, a dynamic light scattering particle analyzer Litesizer 500 (Anton Paar, Graz, Austria) was used at 25 °C.

Scanning electron microscopy (SEM) study. To observe the morphological features, a dry sample on a conductive tape was

evaluated in a high-resolution SEM (JSM-6701F; JEOL, Tokyo, Japan) using a voltage of 5.0 kV at 25 °C.

#### Procedure of CNC grafting onto methyl methacrylate (MMA) monomer to obtain PMMA-g-CNC.

In order to carry out the reaction of the grafting of CNC on the MMA monomer, 1 g of cellulose was dispersed into 50 mL distilled water in a three-neck flask equipped with a reflux condenser, with a separatory funnel and a gas inlet system under constant stirring and  $\text{N}_2$  bubbling for 1 h at 45 °C; the flask was immersed into a water bath. Then  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  of ceric ammonium nitrate (99.99% purity; Sigma Aldrich) was added into a 0.3 N of nitric acid ( $\text{HNO}_3$ , 70% purity; Fermont) solution under stirring for 15 min. The MMA monomer was added to the above solution at 5, 10, 20 or 30 wt% of CNC. Then, it was stirred for 3 h at 45 °C to perform the grafting. These samples were named  $\text{MMA}_{95}\text{CNC}_5$ ,  $\text{MMA}_{90}\text{CNC}_{10}$ ,  $\text{MMA}_{80}\text{CNC}_{20}$  and  $\text{MMA}_{70}\text{CNC}_{30}$ . The PMMA-g-CNC products were sequentially washed with deionized water and acetone (99.5% purity; Civeq) for 24 h. Finally, samples were dried in an oven until obtaining a constant weight at 40 °C and stored for further characterization.

#### Characterization of PMMA-g-CNC samples.

Solid-state NMR analysis. To perform the elucidation of the PMMA-g-CNC molecules, a  $^{13}\text{C}$  solid-state NMR study was performed in a 400 MHz Bruker equipment with a size of 4096 points, spectral width 30 241.936 Hz, 40 scans and a temperature of 21 °C.

The FTIR, DLS and XRD procedures were performed using the methodology described above.

#### Synthesis and tensile properties evaluation of PMMA/PU IPN and PMMA/PU/PMMA-g-CNC systems.

Pure PMMA/PU IPN in 50/50 ratio was obtained as follows: 9.5 mL of castor oil ( $\leq 100\%$  purity; Sigma Aldrich) was mixed with 0.97 g of 1,1,1-tris(hydroxymethyl)propane ( $\leq 100\%$  purity; Sigma Aldrich) for 1 h at 80 °C on a hot plate. Then, this mixture, known as prepolymer, was allowed to cool down at RT for 30 min. After this, 28.32 mL of methyl methacrylate ( $\geq 98.5\%$  purity; Sigma Aldrich), 1.65 mL of trimethylolpropane trimethacrylate ( $\leq 100\%$  purity; Sigma Aldrich), 0.5 g of 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone (99% purity; Sigma Aldrich), 5.98 mL of hexamethylene diisocyanate ( $\geq 98\%$  purity; Sigma Aldrich), were added and mixed for 2 h at RT to reach homogeneity. Finally, four drops of the dibutyltin dilaurate catalyst (95% purity; Sigma Aldrich) was added and stirred for 5 min. Then, the solution was poured into a PTFE mould and left for 12 h for PU phase curing. The mould was subjected to UV light for PMMA polymerization. This procedure also was performed with the addition of 0.1 wt% of the proposed reinforcement agents, the PMMA-g-CNC in their different ratios, which were dispersed by mechanical stirring for 3 h on a hot-plate at RT.

The mechanical properties of the PMMA/PU IPN and PMMA/PU/PMMA-g-CNC systems were analyzed through a tensile test. The determination of tensile properties was according to the EN ISO 527-2 standard considering the dimensions of the type IB specimen. The tests were performed on a AGS-X Series equipment (Shimadzu, Kyoto, Japan) with a 50 kN load at a constant speed of 20  $\text{mm min}^{-1}$ . Young's modulus, tensile strength and strain (%) were estimated from the stress-strain plots.

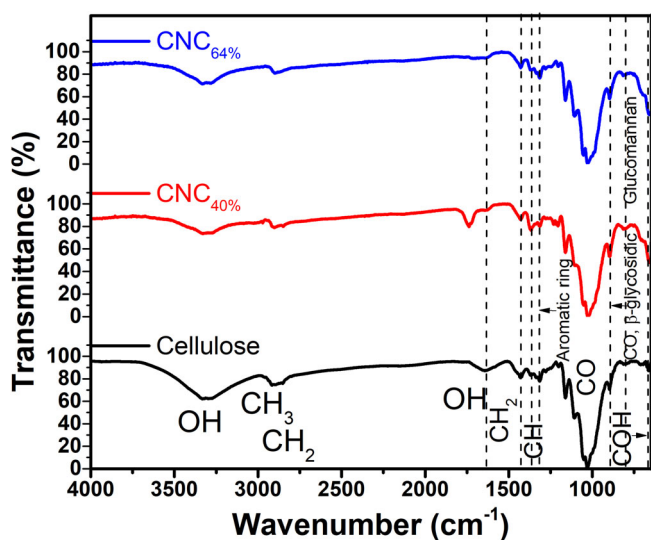
## RESULTS AND DISCUSSION

### Crystalline nanocellulose (CNC) extraction from single-use cups.

Functional groups monitoring through Fourier transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopy.

The cellulose extracted from SUP cups was structurally characterized to ensure that it was free of the polyolefin film removed previously. Figure 1 displays the FTIR spectrum of extracted cellulose in which the following assignments were associated to its functional groups: O–H stretching vibration of hydrogen (H)-bound hydroxyl groups (3400–3000  $\text{cm}^{-1}$ ),<sup>53</sup> methyl and methylene groups in aliphatic bonds ( $-\text{CH}_3$  and  $-\text{CH}_2$  at 2920 and 2850  $\text{cm}^{-1}$ ),<sup>54</sup> OH bending of absorbed water (1645  $\text{cm}^{-1}$ ),<sup>54</sup>  $\text{CH}_2$  bending in crystalline cellulose (1430  $\text{cm}^{-1}$ ),<sup>55,56</sup> CH bending of polysaccharides in crystalline cellulose (1370  $\text{cm}^{-1}$ ),<sup>56</sup> aromatic ring of cellulose (1335  $\text{cm}^{-1}$ ),<sup>57</sup> CO groups in the polysaccharide structure (1180–820  $\text{cm}^{-1}$ ),<sup>55</sup> CO– stretching and  $\beta$ -glycosidic linkages between the sugar units (1028 and 897  $\text{cm}^{-1}$ ), asymmetric stretching of cyclic C–O–C in mannans (810  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>58</sup> and C–OH out-of-plane bending (665  $\text{cm}^{-1}$ ).<sup>57</sup> Marin *et al.* reported FT-IR bands corresponding to pure cellulose at 1430, 1059 and 987  $\text{cm}^{-1}$ ; data from the present study appeared on this spectrum.<sup>53</sup>

The structural features after being hydrolyzed with 40 and 64% v/v of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  were also monitored as shown in Fig. 1. It is notable that both spectra display a slight decrease of OH intensity bands located at 3400–3000 and 1645  $\text{cm}^{-1}$  which is derived from the amorphous cellulose removal. As indicated by Kommula *et al.*, the decrease of OH intensity bands of cellulose is due to the decrease in concentration of those groups.<sup>59</sup> These changes of OH groups in amorphous zones also were corroborated by Ahmadzadeh *et al.*<sup>60</sup> With respect to the other functional groups, the majority decreased slightly in intensity after the hydrolysis without modification of their chemical environment. This implies that there were no changes to the chemical basic structure of cellulose. The only observation is a new band arising at 1740  $\text{cm}^{-1}$  on the hydrolyzed cellulose, CNC<sub>40%</sub> (40% v/v of  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), due to the esterification reaction that employed acetic acid during the pretreatment.<sup>61</sup> Nagarajan *et al.* also reported a high intensity



**Figure 1.** FTIR spectra of extracted cellulose from SUP cups, hydrolyzed CNC<sub>40%</sub> and CNC<sub>64%</sub> samples.

band at 1735  $\text{cm}^{-1}$  but in that case it was derived from the substitution of hydroxyl groups with the carboxylic groups because they employed citric acid to hydrolyze it.<sup>62</sup> Therefore, these observations reveal that both CNC<sub>64%</sub> and CNC<sub>40%</sub> maintain the typical functional groups of cellulose, with the only difference being the C=O groups for CNC<sub>40%</sub>.

Raman spectra of CNC<sub>40%</sub> and CNC<sub>64%</sub> are shown in Fig. 2. The OH stretching vibrations can be found between 3500 and 3200  $\text{cm}^{-1}$ ,<sup>63</sup> and in the present study signals were detected at 3480, 3320, 3264 and 3220  $\text{cm}^{-1}$ . The 3320  $\text{cm}^{-1}$  signal is assigned to OH stretching from water migration into macromolecule.<sup>64</sup> Additionally, there is also a signal at low wavenumber (1070  $\text{cm}^{-1}$ ) of OH stretching.<sup>65</sup> It is noticeable that those signals are higher in intensity for CNC<sub>40%</sub> than CNC<sub>64%</sub>, which may be associated with more OH groups being removed during acid hydrolysis in the former.<sup>65,66</sup> In the Raman spectra, CH and  $\text{CH}_2$  also are evident in the 3060–2700  $\text{cm}^{-1}$  region of carbohydrates.<sup>67,68</sup> There are two signals of low intensity in the spectrum which have not been reported in literature, yet they were observed in the spectra reported by Atykian *et al.* for bacterial cellulose.<sup>69</sup> Table 1 shows that at the main Raman band frequencies, at 2330  $\text{cm}^{-1}$ , there is a very low signal corresponding to a CC triple bond which could be derived from oxidative processes.<sup>70</sup> In the 1790–1730  $\text{cm}^{-1}$  region, C=O stretching corresponding to acetylation is observed.<sup>71</sup> The presence of the OH bending mode is observed at 1700  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>72</sup> The OH bending vibration derived from H-bonded penetrated water and H-bonded OH groups in pyranose rings are detected at 1660  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>72</sup> Also, HCC and HOC bending at 1445  $\text{cm}^{-1}$ , HCC, HCO and HOC bending at 1383  $\text{cm}^{-1}$ , HCC and HCO bending at 1325  $\text{cm}^{-1}$ ,<sup>67</sup> cellulose II at 1260  $\text{cm}^{-1}$ ,<sup>73</sup> glycosidic bonds at 700  $\text{cm}^{-1}$ ,<sup>67</sup> CCH bending at 600  $\text{cm}^{-1}$ ,<sup>74</sup> COC glycosidic of cellulose II at 491  $\text{cm}^{-1}$ , CCC, CCO ring deformation at 430  $\text{cm}^{-1}$ ,<sup>73</sup> of type I cellulose, were detected.

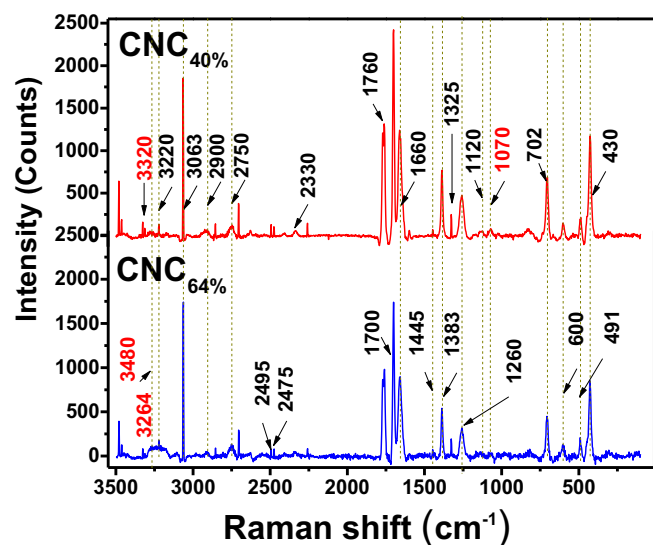
Raman spectra for CNC<sub>40%</sub> and CNC<sub>64%</sub> corroborated the FTIR spectroscopic observations. The only difference with the FTIR spectra is that Raman spectra showed the presence of carbonyl (C=O) groups in both CNC<sub>40%</sub> and CNC<sub>64%</sub> samples. However, this is not a limitation, *i.e.* the presence of carbonyl groups, to evaluate if the celluloses can be grafted onto MMA monomer.

### Structural analysis from X-ray diffraction (XRD)

X-ray diffraction analysis was considered to evaluate the contribution of the polymorphous after hydrolyzing it with  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . This feature is very important because there are four polymorphous of cellulose (I, II, III and IV) which can be used for different purposes. For example, type I is used for wound dressing and reinforcing agents, type II as raw material for bioethanol and pharmaceutical tablets, type III as stabilizer and type IV for aerogels.<sup>75–78</sup> This work only investigates types I and II polymorphs because III and IV are obtained with other type of chemicals and treatments (anhydrous ethylamine or liquid ammonia at high temperature)<sup>79</sup> which are not employed here.

Fig. 3 shows the XRD patterns of the extracted and hydrolyzed celluloses at 40 and 64% v/v (CNC<sub>40%</sub> and CNC<sub>64%</sub>). Cellulose patterns display a mixture of diffraction planes corresponding to  $\alpha$  and  $\beta$ , and II polymorphs, which were identified as follows: (100), (0 $\bar{1}$ 0), (010), (1 $\bar{1}$ 0), (110) and (011) of triclinic structure ( $\alpha$ ); (101), (1 $\bar{1}$ 0), (110), (200), (211), (031), (004), (1 $\bar{3}$ 1) and (131) of monoclinic structure ( $\beta$ ) and (101), (002), (102), (111) and (021) of monoclinic structure (II) according to PDFs # 00-056-1719, # 00-056-1718 and # 00-056-1717 charts, respectively. It is



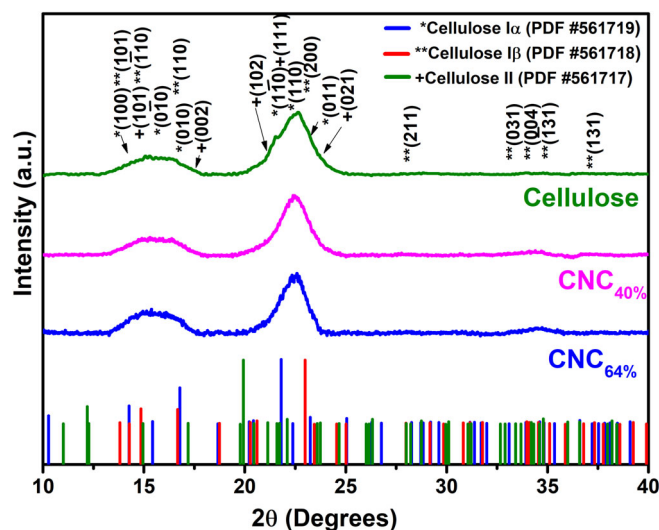


**Figure 2.** Raman spectrum of CNC<sub>40%</sub> and CNC<sub>64%</sub> samples.

apparent that after hydrolyzation, the reflections remain very similar at the two concentrations of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. In fact, the diffraction signals are very broad and highly dispersion due apparently to the nanometric size.<sup>80</sup> Those signals could be overlapping reflections of the different polymorphs. For this reason, the XRD signals of cellulose and hydrolyzed celluloses (CNC<sub>40%</sub> and CNC<sub>64%</sub>) were separated through deconvolution to identify the contribution of each polymorph (Fig. 4). Data details of the deconvolution can be found in Table S1 of the supplementary information. The main peak deconvolution of cellulose [Fig. 4(a)] indicates the presence of the (102) and (110) plane of type II and I $\alpha$ , respectively; whereas CNC<sub>40%</sub> and CNC<sub>64%</sub> signals [Fig. 4(b), (c)] were found to be variables. Both display the same signals mentioned previously: (101) and (102) (II); (110), ( $\bar{1}$ 31) (I $\beta$ ), (110) (I $\alpha$ ). However, CNC<sub>40%</sub> displays the (021) of type II, and (031), (211) and (131) of I $\beta$ , planes which are not present in CNC<sub>64%</sub>. Finally, CNC<sub>64%</sub> shows the ( $\bar{1}$ 10) plane which is overlapped at the main diffraction peak. Thus,

**Table 1.** Main Raman band frequencies of the CNC<sub>40%</sub> and CNC<sub>64%</sub> samples

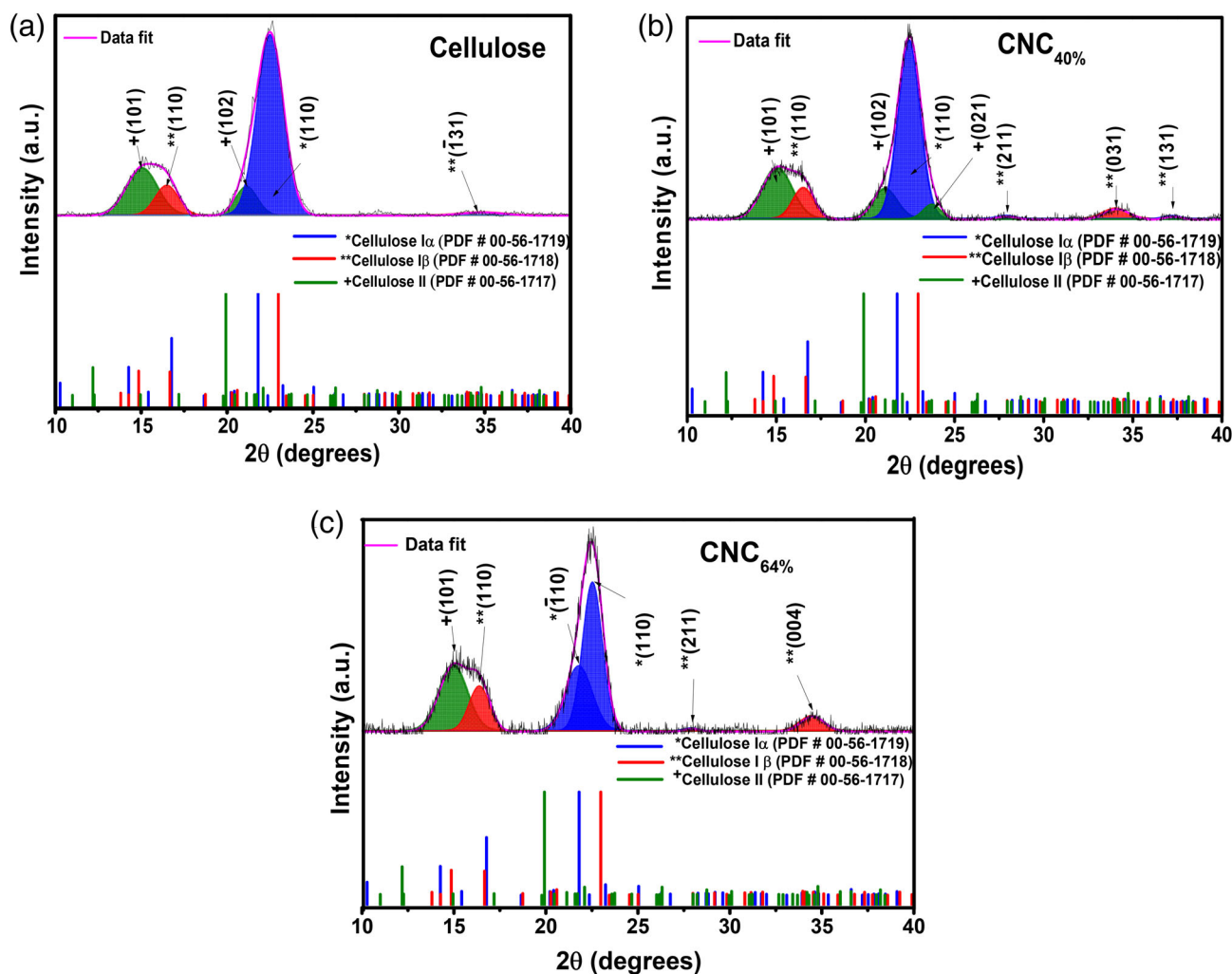
Raman shift (cm <sup>-1</sup> )	Assignment
3500–3200	OH stretching
3060–2700	CH and CH <sub>2</sub> of carbohydrate
2330	CC triple bond from oxidative
1790–1730	C=O stretching
1700	OH bending
1660	OH in pyranose rings
1445	HCC and HOC bending
1383	HCC and HCO and HOC bending
1325	HCC HCO bending
1260	Cellulose II
1070	OH stretching
700	Glycosidic bonds
600	CCH bending
491	COC glycosidic of cellulose II
430	Ring deformation of cellulose I



**Figure 3.** XRD patterns of extracted cellulose, CNC<sub>40%</sub> and CNC<sub>64%</sub> samples.

deconvolution gives an idea of the polymorph present in each sample. In this sense, it is important to know not only the presence of polymorphs, but also the quantification. The quantification of I ( $\alpha$  and  $\beta$ ) and II is important because it will give an idea of the final application of the CNC<sub>40%</sub> and CNC<sub>64%</sub>. Quantification data are given in Table 2.

The polymorphous composition indicates that initially the extracted cellulose contains a high percentage of type I $\alpha$  cellulose (67.6%), followed by type I $\beta$  (28.6%) and type II (3.8%). As reported by Qasim *et al.*, the acidified sodium chlorite and alkaline hydrogen peroxide did not generate the transformation from type I to II polymorphs,<sup>81</sup> which explains why the content of type II from the cups is very low. The pretreatment only transforms 28.6% of type I $\alpha$  into I $\beta$  cellulose, which was expected because most results in the literature contain a high content of type I $\alpha$ .<sup>82,83</sup> The metastable type I $\alpha$  form can be converted into I $\beta$  in dependence of the medium or temperature.<sup>84</sup> After being hydrolyzed with 40% v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, there is no remarkable change in form because the percentage of each is maintained. However, there is a remarkable transformation from type I $\alpha$  into type II which is the most common transformation when 64% v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> is used to hydrolyze it. In comparison to other works, for example, Sang *et al.* performed a transformation from type I to II cellulose employing the mercerization process, although it is important to notice that the authors did not specify if type I of cellulose was  $\alpha$  or  $\beta$ .<sup>85</sup> The similar work of Gupta *et al.* transformed cotton type I cellulose into type II using sodium hydroxide (NaOH). In that study, there was little transformation (*ca.* 5%) using 10 wt% NaOH, yet increasing the NaOH concentration up to 15 wt% produced 84% transformation.<sup>86</sup> Also, Merlini *et al.* have observed an increase of the cellulose type II percentage with more severe hydrolysis conditions (*i.e.* increased time and concentration). This observation coincides with this work because the increase in concentration from 40 to 64% v/v of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> produced an evident increase of cellulose type II content.<sup>87</sup> In addition to the percentage of crystalline structures present in the samples, another important parameter to consider is the crystallinity percentage (Cr%). Crystallinity provides mechanical and thermal stability related to the structural rigidity of cellulose which is key to imparting its final load-bearing or



**Figure 4.** Deconvolution of main signal from XRD patterns of (a) extracted cellulose from SUP cups (b) CNC<sub>40%</sub> and (c) CNC<sub>64%</sub> samples.

reinforcement properties in polymers.<sup>88</sup> The extracted cellulose contains 42.46 Cr%. As expected, the low H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration of acid hydrolysis generates 43 Cr% whereas increasing up to 64% v/v, 91 Cr% can be reached. The Cr% values found herein were higher than those for other similar works such as that of Xing *et al.* who found an increase from 56.6 Cr% (raw Tetrapak) to 69.8–83 Cr%. This mismatch of Cr% is a consequence of the process employed because authors differ on the raw materials used (toluene/ethanol, NaClO<sub>2</sub> and KOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysis).<sup>89</sup> Likewise Nagarajan *et al.* obtained a slight increase from bleached- $\alpha$ -pulp of used disposal paper cups (UDPCs) (73.5 Cr%) to hydrolyzed cellulose with citric acid (83.4–81.8 Cr%).<sup>62</sup> The estimated Cr% values herein were higher than those reported for other raw materials: for example, CF

and CNCs of *Eucalyptus urophilla* (70.8–75.5%),<sup>89</sup> CNCs of cotton fiber pulp with type I, II and III structures (62.2, 63.03 and 68.36%),<sup>90</sup> cotton fiber microcrystalline types I, II and III (69.84, 66.19 and 64.36%),<sup>90</sup> hydrolyzed with HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rice husk (79.29 and 72.88%),<sup>91</sup> and enzymatic hydrolysis of cotton (79.5–82.2%).<sup>92</sup> Ling *et al.*<sup>90</sup> reported Cr% specifying the type of cellulose polymorphs (I, II and III) but did not evaluate the contribution of each one. Therefore, a mixture of polymorphs in each reported samples may be possible.

Thus, structural analysis through XRD demonstrates that the employed process to extract CNCs from SUP cups is appropriate to obtain a high degree of crystallinity in a sample with a high amount of type II polymorph. The Cr% parameter is of great importance because when CNC is modified through grafting with MMA, an understanding of the modification degree associated with it can be achieved.

#### Thermal stability through TGA/DTG analysis

The thermal stability of cellulose after being hydrolyzed (CNC) was verified through TGA and DTG analyses [see Fig. 5(a), (b)]. The TGA profile of cellulose extracted from SUP cups indicates a first weight loss from the beginning up to 250 °C corresponding to physically adsorbed water in the sample (4.89%). Beyond that

**Table 2.** Polymorphs and crystallinity percentage (Cr%)

Sample	I $\alpha$	I $\beta$	II	Rp factor	Cr%
Extracted cellulose from SUP cups	67.6	28.6	3.8	8.4	42.46
CNC <sub>40%</sub>	73	26.8	0.2	8.4	43
CNC <sub>64%</sub>	27.2	27.8	45.1	13.3	91

temperature, the second degradation stage occurs, through an intermediate, derived from the dehydrogenation and decarbonization reactions. This is due to the rupture of intermolecular and intramolecular H-bonds, a process through which water also is generated. Then, devolatilization apparently occurs generating levoglucosan and oligosaccharides.<sup>93</sup> This is the main degradation stage of the cellulose<sup>94</sup> finishing at 365 °C; weight loss of this stage is 76.68%. Finally, passive devolatilization generates volatiles and char (5.62%) which is reported due to the aromatization reaction and cracking of C—H and C—O bonds.<sup>95</sup> The corresponding DTG curve of cellulose indicates a single symmetric decomposition of its pyrolysis [Fig. 5(b)].

After acid hydrolysis to obtain CNC<sub>40%</sub> and CNC<sub>64%</sub>, the TGA profiles are very similar during the first dehydration stage, with weight losses of 6.53% and 3.83%, respectively, at 250 °C. However, the CNCs differ at the beginning of the second stage. Here, the most stable sample was CNC<sub>64%</sub> which did not contain the C=O groups (observed through FTIR) with a weight loss of 65.96%; the CNC<sub>64%</sub> weight loss was 67.61%. The passive devolatilization is shown different among the three studied samples because the final char is higher for CNC<sub>64%</sub> than for CNC<sub>40%</sub> with weight losses of 26% and 19% (respectively) compared with extracted cellulose (13%). Compared to extracted cellulose, the low char in CNC<sub>64%</sub> and CNC<sub>40%</sub> has been associated with the dehydrating action of sulfate groups generating oxygen-deficient char which is susceptible to form volatiles.<sup>96</sup> Finally, the DTG curves were found to be very similar even if CNC<sub>64%</sub> and CNC<sub>40%</sub> are compared to extracted cellulose [Fig. 5(b)].

It is remarkable that the thermal behavior of CNC from SUP cups is even better than that reported for CNC from paperboard of multilayer packaging reported by Uruña *et al.*<sup>97</sup> CNCs were found to have similar stability to CNCs (Tetrapak) of Akgün *et al.*<sup>98</sup> and CNCs from disposable paper cups.<sup>62</sup> In the case of other sources such as cotton and plant-based CNC, the thermal degradation of CNCs is reported in the ranges of 192–345 °C<sup>99</sup> and 200–300 °C,<sup>100</sup> respectively. Also, commercial hydrolyzed CNC (Synth Brazil) differs from these CNCs as a consequence of their low thermal stability which is detected from the beginning of the analyzed temperature (*ca.* 25 °C).<sup>101</sup> CNC<sub>40%</sub> and CNC<sub>64%</sub> also are comparable to those CNCs obtained through enzymatic hydrolysis using sugarcane bagasse as a source<sup>102</sup> and the obtained CNC from Date Palm waste.<sup>103</sup>

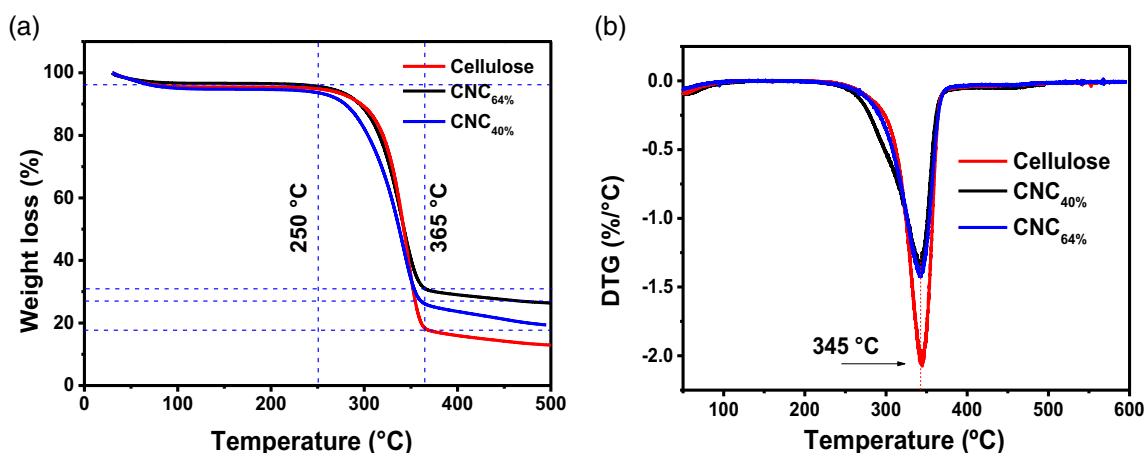
Therefore, the extracted CNC from SUP cups behaves in a very similar way to CNC which has been used for nanocomposites<sup>97</sup> including food packaging films, biomedical equipment, thermal resistive materials,<sup>103</sup> protecting and delivering microbial inoculants for agricultural applications<sup>101</sup> with improved properties;<sup>102</sup> this is the reason why herein this CNC is proposed to be grafted onto MMA monomer.

#### Morphology through scanning electron microscopy (SEM) study

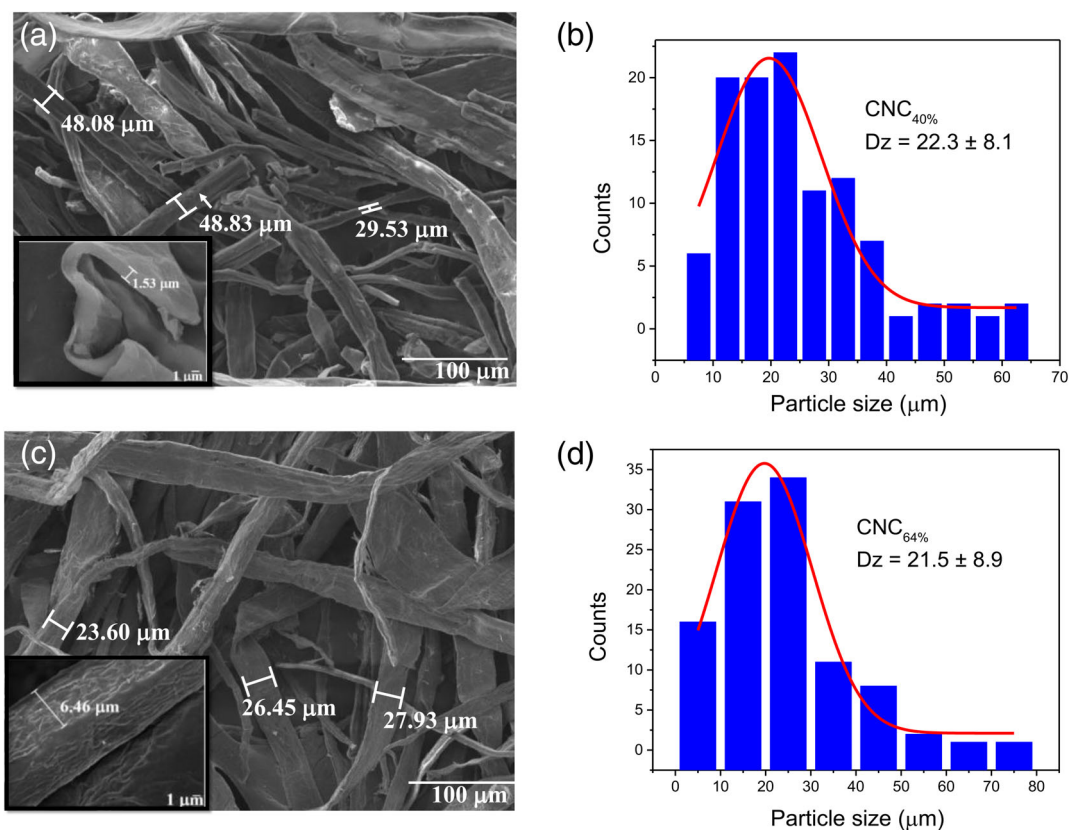
The morphology of the delignified cellulose fibers without impurities such as waxes, fat and pigments, treated with sodium chlorite and acetic acid, to remove hemicellulose and lignin remnants and subsequently hydrolyzed with 40 and 64% v/v of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, was verified through SEM analysis. The cup paper previously had been reported to comprise a network of cellulosic fibers of various diameters.<sup>89</sup> In this case, the SEM micrographs [Fig. 6(a), (c)] and histogram of the particle size distributions [Fig. 6(b), (d)] of CNC<sub>40%</sub> and CNC<sub>64%</sub>, respectively, show a ribbon-like morphology (*i.e.* a mixture of fibers with apparently different length, width and thickness). Figure 6(a) shows CNC<sub>40%</sub> displaying widths from 22.8 to 114.4 μm and different lengths; in the inserted SEM micrograph, a fiber with a thickness of 1.53 μm is shown. Likewise, the CNC<sub>40%</sub> micrograph displays sizes in diameter from 5 to 64 μm with a mean size of 22.3 ± 8.1 μm. However, the width range of CNC<sub>64%</sub> in Fig. 6(c) varies from 20.47 to 40.16 μm; the inserted SEM micrograph displays a fiber *ca.* 6.46 μm width and 5.27 μm thick. The light lines are the steps formed during acid hydrolysis. Zhao *et al.* propose that these changes result from the removal of amorphous cellulose on the surface.<sup>104</sup> The histogram of CNC<sub>64%</sub> shows sizes from 1 to 80 μm with a mean of 21.5 ± 8.9 μm. Therefore, it can be concluded that the concentration of the acid treatment does not affect the size of the fiber.

#### Particle size distribution by dynamic light scattering (DLS)

The DLS was evaluated to know the statistical distribution of the particles in solution (*i.e.* the hydrodynamic diameter), specifically in water. This can be observed for CNC<sub>64%</sub> and CNC<sub>40%</sub> in Fig. 7(a), (b), respectively. It is well-known that the DLS technique is only an approximation because it assumes a spherical shape for the measured particles.<sup>105</sup> As observed by SEM technique, the observed particles were found to have a ribbon-like shape. For this reason, the accuracy of CNCs measurements decreases<sup>106–109</sup> leading to an incorrect size determination.<sup>110</sup> Despite this,



**Figure 5.** (a) TGA and (b) DTG curves of extracted cellulose, CNC<sub>40%</sub> and CNC<sub>64%</sub> from SUP cups.

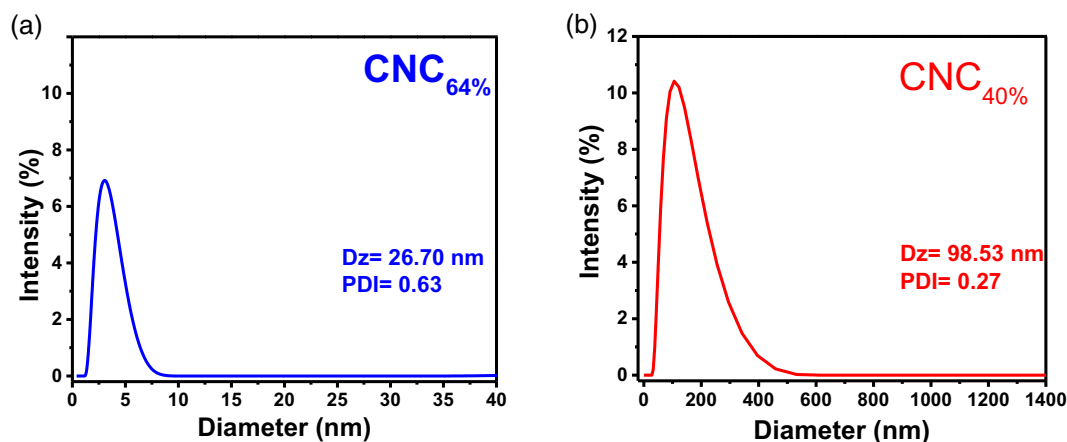


**Figure 6.** SEM micrographs and particle size histograms of (a, b) CNC<sub>40%</sub> and (c, d) CNC<sub>64%</sub> samples.

DLS has been well-employed in other nonspherical particles.<sup>111</sup> Therefore, the hydrodynamic CNC particle sizes considering only the length dimensions for the ribbon-like particles, is described below.

Both types of CNC particles were found in the nanosize scale. CNC<sub>64%</sub> and CNC<sub>40%</sub> showed sizes around 26.70 and 98.53 nm, respectively. The polydispersity index (PDI) of these samples indicates higher polydispersity for CNC<sub>40%</sub> (0.27) than CNC<sub>64%</sub> (0.63) samples. This relates to the presence of large particles resulting from aggregation.<sup>112</sup> However, it is clear that CNC<sub>64%</sub> and CNC<sub>40%</sub> can be classified as polydisperse because the PDI values

were <0.1.<sup>113</sup> In comparison to other reported works, this parameter is not of advantage because lower PDIs have been reported for CNC. However, there are other PDIs reported to be higher than processed samples: teff straw (PDI = 0.047; 101.6 nm),<sup>113</sup> *Imperata Brasiliensis* (PDI = 0.361–0.305; 10–2000 nm), sawdust (PDI = 0.522; 80.3 and 358.2 nm),<sup>114</sup> processed at University of Maine Process and Development Center ((PDI = 0.30; 142.3 nm),<sup>115</sup> (PDI = 0.22–0.41; 153–171 nm),<sup>116</sup> napier grass of *Pennisetum purpureum* (PDI = 0.7–0.4; 303.1–70.81 nm),<sup>112</sup> microcrystalline cellulose Avicel® (PDI = 0.13 and 0.35; 503 and 224 nm)<sup>117</sup> and cotton lint (PDI = 0.506; 359.9 nm).<sup>99</sup> Also, it is



**Figure 7.** DLS graphs corresponding to particle size distribution of (a) CNC<sub>64%</sub> and (b) CNC<sub>40%</sub> samples.

notable that the hydrodynamic particle size of hydrolyzed celluloses from Tetrapaks and paper cups (similar materials) have not been reported.<sup>97,98</sup> Thus, the found intermediate polydispersity of CNC<sub>64%</sub> and CNC<sub>40%</sub> is not considered a restriction to evaluate the grafting of CNC onto MMA.

Based on results from structural, thermal, optical and morphological properties of CNC samples, the CNC<sub>64%</sub> sample was selected as optimal to be grafted onto the MMA. It provides the required properties defined above: higher thermal stability (350 °C), crystallinity percentage (91 Cr%) and amount of cellulose type I $\alpha$  (27.2%) and II (45.1%) and small particle size (26.70 nm). Then, continuing with the study of grafting, the structural (<sup>13</sup>C NMR, FT-IR and XRD), thermal (TGA/DTG) and particle size (DLS) effects are dependent on the amount of CNC grafted onto MMA, which are discussed below and compared to similar research.

### Grafting of CNC onto methyl methacrylate (MMA) monomer

Structural analysis through Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and <sup>13</sup>C solid-state nuclear magnetic resonance (<sup>13</sup>C NMR)

Functional groups of the extracted cellulose and MMA monomer were monitored through analyzing the spectra of different additions of CNC<sub>64%</sub> (5, 10, 20 and 30 wt%) into MMA. This was focused especially on the C=C of MMA and C=O of CNC<sub>64%</sub>, which are the susceptible groups for reaction. Figure 8(a) displays the FTIR spectra for extracted cellulose from SUP cups, MMA monomer, and MMA<sub>95</sub>CNC<sub>5</sub>, MMA<sub>90</sub>CNC<sub>10</sub>, MMA<sub>80</sub>CNC<sub>20</sub> and MMA<sub>70</sub>CNC<sub>30</sub> to obtain the PMMA-g-CNC<sub>64%</sub> systems. The MMA monomer spectrum displays the functional characteristic groups which are listed on Table 3,<sup>8</sup> whereas the four PMMA-g-CNC samples display the functional groups of the PMMA and cellulose mentioned above.

All PMMA-g-CNC systems compared to CNC<sub>64%</sub> differ in only two bands: CNC<sub>64%</sub> does not present the C=O groups at 1720 cm<sup>-1</sup> and it shows a low intensity signal of the OH groups at 1640 cm<sup>-1</sup>. With respect to the MMA monomer after performing the grafting, the main observations were the disappearance of the conjugated C=C vinyl bonds located at 1640 cm<sup>-1</sup> and 815 cm<sup>-1</sup> bands. The last one is due to the reaction with the C<sub>1</sub> in CNC as well as the increase of the C=O group intensity. When C=C groups react with C<sub>1</sub>, it probably produces the oxidation of the C<sub>2</sub> atom of the cellulose molecule. In addition to this increase of intensity, there is another observation related to the C=O bonds. Initially, it is located at 1720 cm<sup>-1</sup> but then shifts into higher wavenumbers (low frequency range, ca. 1730 cm<sup>-1</sup>). It is well-known that the C=O surrounding PMMA-g-CNC is different from that of the monomer [see Fig. 8(b)]. These FTIR observations confirm the grafting of the CNC onto MMA monomer. In comparison to similar processes, Okada *et al.* observed the appearance of the signal detected at 1738 cm<sup>-1</sup> corresponding to the C=O stretching, and confirming the grafting of the MMA onto commercial cellulose nanofibers (Chuetsu Pulp & paper Co., Ltd) during emulsion polymerization.<sup>123</sup> Also, Rosli *et al.* observed the presence of the 2995, 1738, 1440 and 845 cm<sup>-1</sup> signals confirming the PMMA phase in the grafted cellulose from *Agave angustifolia* fibers.<sup>43</sup>

The chemical environment also was analyzed through <sup>13</sup>C NMR [Fig. 8(c)]. The grafting of CNC onto MMA was verified and confirmed through the following signals: 180 and 108–99 ppm of

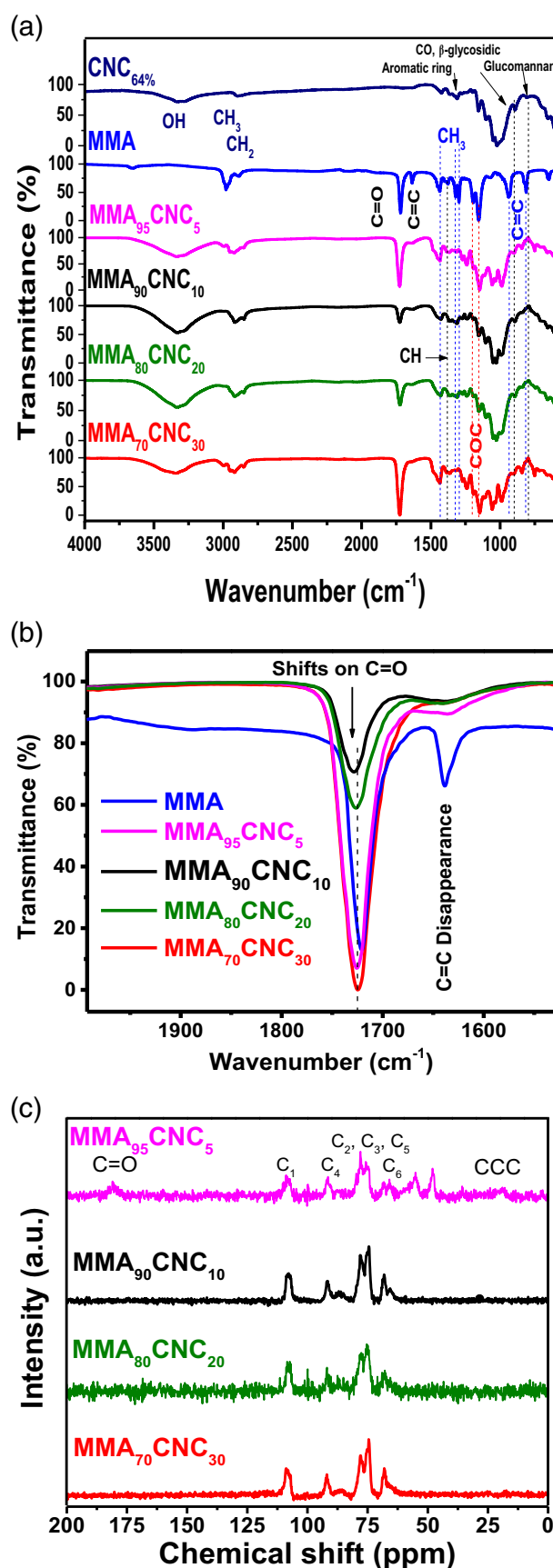


Figure 8. (a–b) FTIR and (c) <sup>13</sup>C NMR spectra of grafting cellulose onto MMA to obtain PMMA-g-CNC samples.

**Table 3.** FTIR assignments of MMA monomer

Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	Functional group assignment
3100	=CH sp <sup>2</sup> <sup>118</sup>
3000–2900	CH sp <sup>3</sup> <sup>118</sup>
1720	C=O stretching <sup>118</sup>
1640	Conjugated C=C (vinyl) stretching <sup>118</sup> the disappearance of this peak in network spectra confirms the consumption of the vinyl bond to form a polymer
1450	CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> <sup>118</sup>
1380	CH Bending <sup>119</sup>
1325 and 1300	CH <sub>3</sub> bending <sup>118,120</sup>
1195	CH <sub>2</sub> twisting <sup>120</sup>
1158	COC stretching <sup>118</sup>
1072	C=O stretching <sup>121</sup>
945	rocking vibration of α (CH <sub>3</sub> ) <sup>122</sup>
815	Conjugated C=C <sup>118</sup>

C=O ester and C<sub>1</sub> bound to two oxygens, 91–86 ppm to C<sub>4</sub>, 78–74 ppm to C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> and C<sub>5</sub>, 68–66 ppm to C<sub>6</sub> because of amorphous and crystalline states, 48 ppm quaternary in PMMA, 18 ppm of CCC aliphatic and methyl group of PMMA.<sup>124,125</sup> Specifically, signals in the C<sub>2</sub> site in which the CNC is bound to MMA display a slight modification of the Raman shifting because they are variable in dependence of the amount of grafted CNC: MMA<sub>95</sub>CNC<sub>5</sub> (77.8 and 75.03 ppm), MMA<sub>90</sub>CNC<sub>10</sub> (77.8 and 74.24 ppm), MMA<sub>80</sub>CNC<sub>20</sub> (77.37 and 75.22 ppm) and MMA<sub>70</sub>CNC<sub>30</sub> (78.19 and 74.24 ppm), respectively.

Based on structural observations, the reaction mechanism of ceric ammonium nitrate on cellulose and MMA monomer can be appreciated in Fig. 9. First, in the presence of CNC (a), a complex exists among the Ce<sup>4+</sup> ions with the oxygen of the C<sub>3</sub> and OH of C<sub>2</sub> in CNC (b). Secondly, complex dissociates producing radicals between the C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub> (c). Oxidation of C-OH at the C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub> converts it into a carbonyl (d). Then, the MMA monomer, specifically the C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> (double bonds), reacts with the C<sub>2</sub> of CNC,

generating a reduction from Ce<sup>+3</sup> to Ce<sup>+4</sup> and the grafting reaction of CNC onto the MMA monomer (e, f).

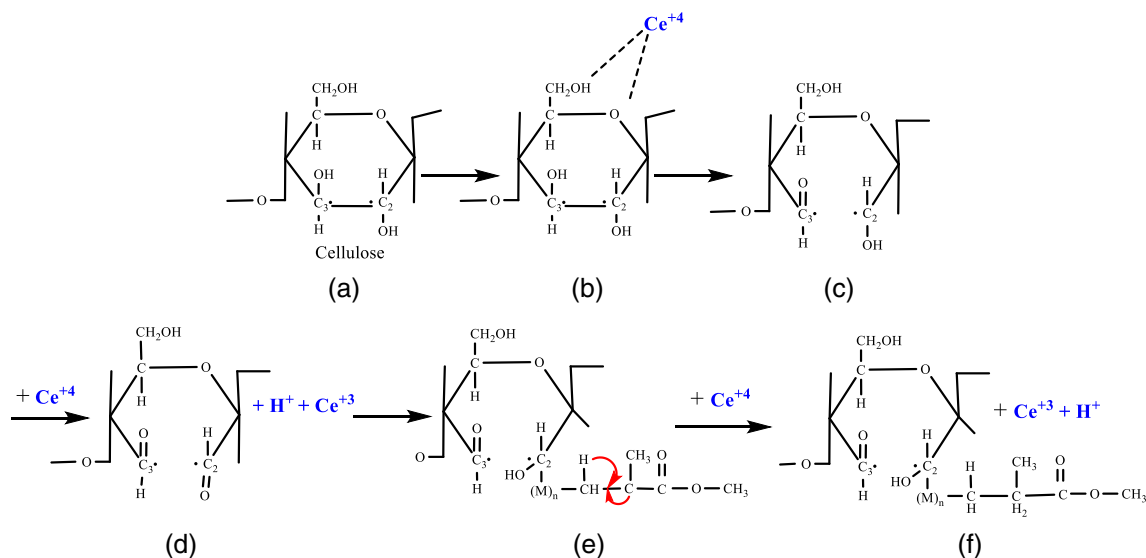
#### Structural analysis through X-Ray diffraction analysis

The XRD analysis was analyzed to evaluate the effect of CNC grafting onto MMA monomer (Fig. 10). In this case, the main observed signals correspond to the cellulose fibers because the PMMA spectrum is mostly of an amorphous nature. Therefore, an increment of the amorphous phases was expected. In fact, the only detected feature was the crystallinity which decreased from CNC<sub>64%</sub> (91%) to 49.74%, 34.39%, 21.56% and 43.00% for MMA<sub>95</sub>CNC<sub>5</sub>, MMA<sub>90</sub>CNC<sub>10</sub>, MMA<sub>80</sub>CNC<sub>20</sub> and MMA<sub>70</sub>CNC<sub>30</sub>, respectively. Thus, it is unclear whether the reduction of crystallinity of PMMA-g-CNC weakens or improves its mechanical properties.

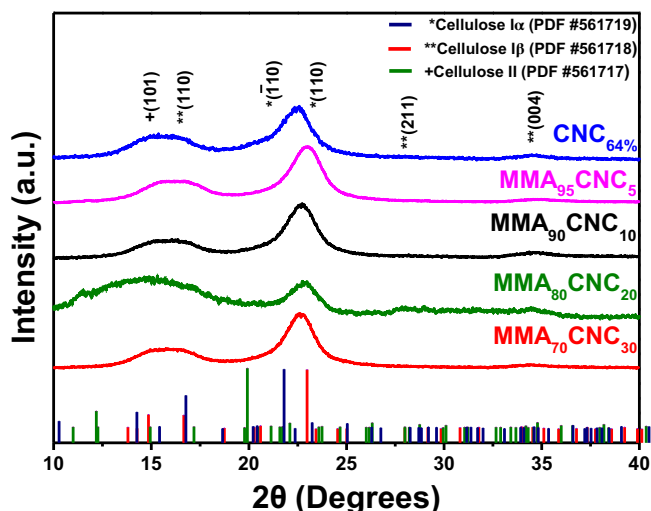
As observed, there was not a clear tendency with respect to the amount of grafted CNC onto MMA. Previous related work, which performed the inverse process of this work, (*i.e.* grafting of MMA onto cellulose fibers) are outlined below. For example, Das *et al.* performed a graft of MMA onto α-cellulose. They indicated a decrease of peak intensity because of a decrease in crystallinity, yet only assumed this fact because the crystallinity degree was not estimated.<sup>126</sup> Likewise, grafting MMA onto *Agave angustifolia* fibers demonstrated a reduction of crystallinity from 80.14% to 67.68%.<sup>43</sup> Likewise, Routray *et al.* observed the broadening of the XRD signals indicating completely amorphous samples.<sup>41</sup> Crystallinity also was decreased through grafting down to values of 48%, 45% and 42% when MMA is grafted onto bamboo cellulose.<sup>127</sup> Therefore, the PMMA-g-CNCs were found to be lower in crystallinity than the CNC<sub>64%</sub> due to the PMMA nature.

#### Thermal stability of the PMMA-g-CNC analysis

The TGA and DTG profiles of samples corresponding to the grafting of CNC onto MMA are shown in Fig. 11(a, b); CNC<sub>64%</sub> graphs are included for better understanding. The thermal stability of MMA<sub>95</sub>CNC<sub>5</sub> display three degradation stages in the TGA curves: first in the 252 °C–313 °C range (DTG = 295 °C), second in the 313–400 °C range (DTG = 380 °C) and third in the 400–600 °C range (DTG = 470 °C). The TGA profiles of MMA<sub>90</sub>CNC<sub>10</sub> and MMA<sub>80</sub>CNC<sub>20</sub> display two degradation stages in the 250–320 °C (DTG = 300 and 313 °C) and 330–600 °C (DTG = 465 °C both) ranges, respectively. Finally, MMA<sub>70</sub>CNC<sub>30</sub> displays one



**Figure 9.** Reaction mechanism of CNC grafting onto MMA to obtain PMMA-g-CNC.



**Figure 10.** XRD patterns of  $\text{CNC}_{64\%}$ ,  $\text{MMA}_{95}\text{CNC}_5$ ,  $\text{MMA}_{90}\text{CNC}_{10}$ ,  $\text{MMA}_{80}\text{CNC}_{20}$  and  $\text{MMA}_{70}\text{CNC}_{30}$  samples.

degradation stage from 250 to 600 °C (DTG = 380 °C). The degradation amount in the ranges 250–320 °C and 350–430 °C result from the degradation of terminal vinyl chain-end units and the cleavage of C–C bonds in the PMMA chains,<sup>128</sup> which are overlapped with the main degradation of cellulose.

In comparison to  $\text{CNC}_{64\%}$ , the PMMA-g-CNC samples display intermediate thermal stability of the corresponding  $\text{CNC}_{64\%}$  ( $T_d = 250$  °C) and PMMA homopolymer which has been reported to start to be degraded from ~150 °C<sup>129</sup> and 200 °C.<sup>130</sup> It is noticed that high grafting of CNC onto MMA generates a more stable material than the single as the amount of cellulose increases in those systems. In other reports, it has been reported a low thermal stability when the grafting is higher.<sup>126</sup> Compared to other works in which MMA is grafted onto  $\alpha$ -cellulose, the synthesized samples here are found higher in thermal stability than the thermograms of PMMA-grafted with high  $\alpha$ -cellulose. Those systems apparently started to be degraded from 50 °C<sup>126</sup> but, they have a similar thermal behavior to cell-g-PMMA which starts degrading *ca.* 250 °C.<sup>43</sup>

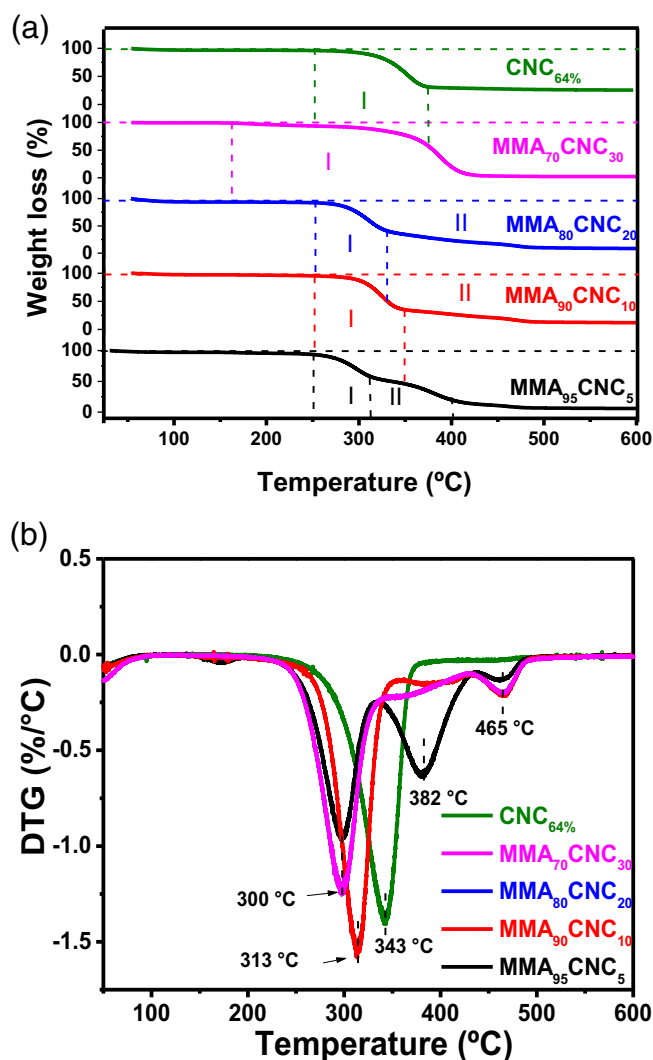
Thus, the thermal stability of the PMMA-g-CNCs will be thermally compatible when dispersing them in the PMMA/PU IPNs to reinforce the tensile properties.

#### Particle size of the PMMA-g-CNC.

The DLS technique was employed to estimate the hydrodynamic diameter (Fig. 12); for comparison,  $\text{CNC}_{64\%}$  also was included. The estimated values indicate a significant increase from the initial 26.70 nm (a) of  $\text{CNC}_{64\%}$  until 92 nm ( $\text{MMA}_{95}\text{CNC}_5$ ) (b), 118 nm ( $\text{MMA}_{90}\text{CNC}_{10}$ ) (c), 65 nm ( $\text{MMA}_{80}\text{CNC}_{20}$ ) (d) and 260 nm ( $\text{MMA}_{70}\text{CNC}_{30}$ ) (e). There was no clear tendency for the hydrodynamic size with the amount of grafted CNC. However, it is important to notice that these sizes were found to be lower than those grafting of PMMA from methyl cellulose (1.56–6.42  $\mu\text{m}$ )<sup>131</sup> or in systems such as PS-g-CNC (747–880 nm).<sup>132</sup> In this case, the <100 nm particle size of PMMA-g-CNC samples required to probably generate a better interface among PMMA and PU polymers, was successfully reached.

#### Reinforcement properties of PMMA/PU IPNs with the incorporation of PMMA-g-CNC through tensile test

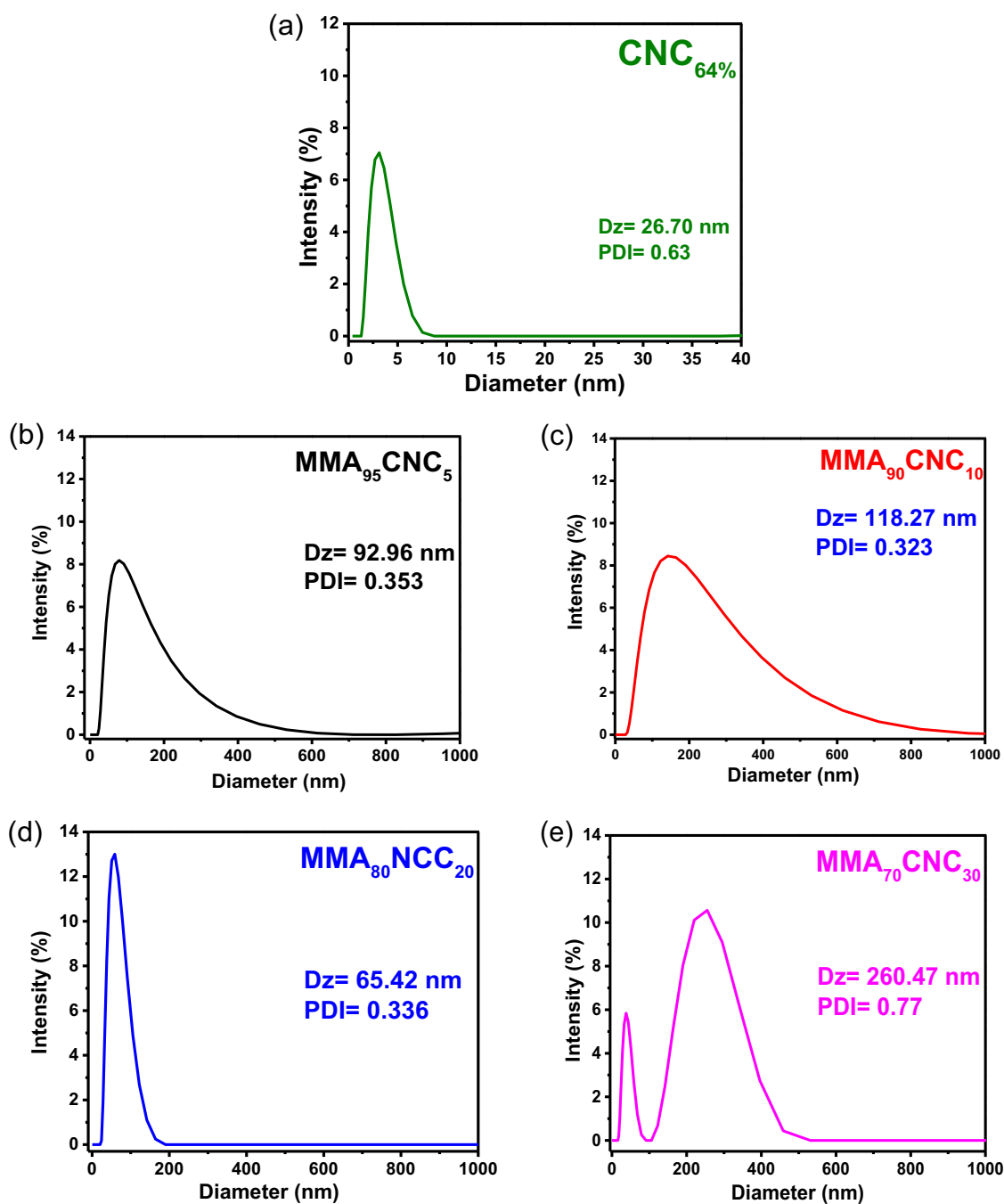
The stress–strain curves and the tensile data corresponding to Young's modulus, tensile strength and deformation are



**Figure 11.** (a) TGA and (b) DTG profiles of  $\text{CNC}_{64\%}$ ,  $\text{MMA}_{95}\text{CNC}_5$ ,  $\text{MMA}_{90}\text{CNC}_{10}$ ,  $\text{MMA}_{80}\text{CNC}_{20}$  and  $\text{MMA}_{70}\text{CNC}_{30}$  samples.

appreciated in Fig. 13 and Table 4. Pure PMMA/PU IPNs display a rigid behavior with a tensile strength of 395 N, Young's modulus of 104 MPa and a strain of 10%. After adding 0.1 wt% of  $\text{MMA}_{95}\text{CNC}_5$  into PMMA/PU 50/50 ratio, the sample becomes ductile increasing the strain at 33% and reducing the Young's modulus (25 MPa) and tensile strength (154 N). A similar behavior was found when adding 0.1 wt%  $\text{MMA}_{80}\text{CNC}_{20}$  which slightly reduced the tensile strength (97 N) and strain (26%) compared to  $\text{MMA}_{95}\text{CNC}_5$ . This system generated a similar Young's modulus (24 MPa) to  $\text{MMA}_{95}\text{CNC}_5$ . However, on increasing the amount of CNC ( $\text{MMA}_{70}\text{CNC}_{30}$ ), the curves are close to the pure PMMA/PU displaying a low value of tensile strength (239 N) and Young's modulus (48 MPa), and high strain (19%) compared to the pure IPN. Dispersing a system with an intermediate amount of CNC (*i.e.* 0.1 wt%  $\text{MMA}_{90}\text{CNC}_{10}$  system) resulted in sufficiently optimal tensile properties to be considered as reinforcement agent of these systems. In this case, the Young's modulus and tensile strength were slightly reduced to values of 73 MPa and 285 N. Also, it is notable how the strain reaches up to 52% which is four-fold that of the initial value of pure PMMA/PU.

Compared to the tensile strength ( $4.63 \pm 0.19$  MPa) and Young's modulus ( $389.26 \pm 36.85$  MPa) of a previous similar pure PMMA/



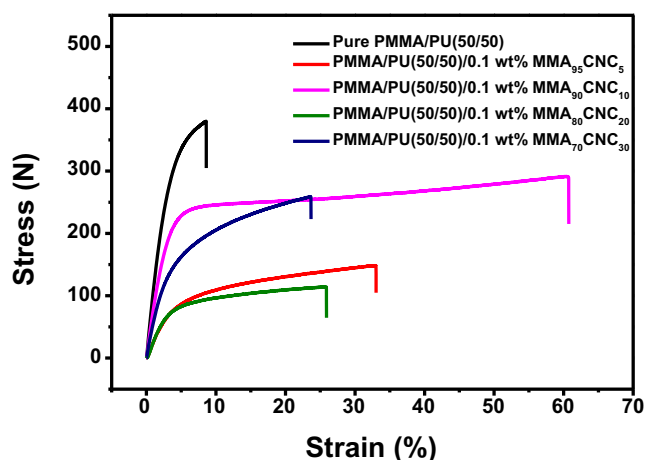
**Figure 12.** DLS graphs of (a)  $\text{CNC}_{64\%}$ , (b)  $\text{MMA}_{95}\text{CNC}_5$ , (c)  $\text{MMA}_{90}\text{CNC}_{10}$ , (d)  $\text{MMA}_{80}\text{CNC}_{20}$  and (e)  $\text{MMA}_{70}\text{CNC}_{30}$  including the hydrodynamic diameter.

PU IPN in a 1:1 ratio,<sup>51</sup> the PMMA-g-CNC systems reinforced this polymer making it more ductile, as detected by decreasing the Young's modulus. Also, it is important to notice that the tensile strength was significantly increased.

Thus, the tensile test demonstrated that the addition of all of the proposed reinforcement agents based on PMMA-g-CNC increased the ductility (seen through the strain) and reduced the tensile strength and Young's modulus compared to the synthesized PMMA/PU polymer. However, it is important to notice that the differences among tensile behavior in samples can be due to the degree of dispersion which needs to be evaluated further.

Discarded SUP cups for cold beverages are an important source of biomass rich in cellulose which can be correctly valorized into new materials through a mixing process between 85 and 90 °C during 24 h. The above results demonstrate the efficacy of the pretreatment and hydrolysis of extracted cellulose from cups to obtain CNC with ribbon-like morphology of 26 nm as well as high crystallinity (91 Cr%), high content of monoclinic polymorph of type  $\alpha$  (27%) and II (45%) and thermal stability (345 °C). The employed methodology was adequate to produce grafting of CNC on MMA to obtain copolymers of PMMA-g-CNC which according to the studied tensile properties can be proposed as reinforcement agents for PMMA/PU IPNs in a 50/50 ratio.





**Figure 13.** Stress versus strain curves of the reinforcement of PMMA/PU IPNs with the addition of PMMA-g-CNC (CNC64%, MMA<sub>95</sub>CNC<sub>5</sub>, MMA<sub>90</sub>CNC<sub>10</sub>, MMA<sub>80</sub>CNC<sub>20</sub> and MMA<sub>70</sub>CNC<sub>30</sub>) samples.

**Table 4.** Data from stress–strain curves of proposed PMMA-g-CNC as reinforcement agents to improve tensile properties in pure PMMA/PU IPN (50/50)

Sample	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (N)	Strain (%)
Pure PMMA/PU in 50/50 ratio	104.96 ± 5.52	395.47 ± 25.33	10.17 ± 2.78
Samples of PMMA/PU in 50/50 ratio with 0.1 wt% reinforcement agent			
MMA <sub>95</sub> CNC <sub>5</sub>	25.24 ± 4.19	154.63 ± 5.99	33.50 ± 4.98
MMA <sub>90</sub> CNC <sub>10</sub>	73.83 ± 8.58	285.40 ± 39.97	52.27 ± 7.24
MMA <sub>80</sub> CNC <sub>20</sub>	24.90 ± 3.59	97.36 ± 18.79	26.03 ± 1.78
MMA <sub>70</sub> CNC <sub>30</sub>	48.66 ± 5.61	239.30 ± 15.33	19.75 ± 4.64

## CONCLUSIONS

The present work demonstrates that SUP cups for carbonated drinks are a great source of cellulose to obtain nanosized value-added materials for applications in polymer fields.

The extraction parameters to obtain nanosized materials of CNC indicated that the concentration of the acid hydrolysis (64% v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) is key to obtain an esterified-CNC of high quality (free of lignin and hemicellulose) which was corroborated through FTIR and Raman spectroscopies. Extracted CNC<sub>64%</sub> of high crystallinity percentage (91%) is structurally constituted by a combination of polymorphous type I $\alpha$  (27%) and II (45%) of triclinic and monoclinic structures, respectively. CNC<sub>64%</sub> showed a ribbon-like morphology of different agglomerated particle sizes (1–80  $\mu$ m;  $D_z = 21.5 \pm 8.9 \mu$ m) with a thermal stability of 345 °C appropriate to potentially be proposed as a reinforcement agent in PMMA/PU IPNs.

CNC<sub>64%</sub> was further and successfully grafted onto MMA monomer to produce PMMA-g-CNC copolymers and structurally analyzed, corroborating the chemical interaction and the crystalline structure which was modified thermally through their decomposition temperatures.

Pure PMMA/PU interpenetrating polymer networks in a ratio of 50/50 was achieved and compared through tensile properties when 0.1 wt% dispersed-PMMA-g-CNC (MMA<sub>95</sub>CNC<sub>5</sub>, MMA<sub>90</sub>CNC<sub>10</sub>,

MMA<sub>80</sub>CNC<sub>20</sub> and MMA<sub>70</sub>CNC<sub>30</sub>) were added into it. The proposed reinforcement agents tend to convert the PMMA/PU 50/50 ratio IPN into ductile materials reducing the tensile strength and Young's modulus. In this case, the optimal sample was MMA<sub>90</sub>CNC<sub>10</sub>.

Further studies will be conducted analyzing the dispersion of the proposed reinforcement agents into (PMMA-g-CNC) the PMMA/PU IPNs and studying the physical and chemical interactions as well as thermal stability to determine possible applications in the bullet-proof glass and ultra-durable self-cleaning surfaces fields.

## ACKNOWLEDGEMENTS

Mayra Elizabeth Juárez Méndez is grateful for her postgraduate fellowship through CONACyT. The authors also are grateful for the financial support provided by Tecnológico Nacional de México - Instituto Tecnológico de Ciudad Madero and Instituto Politécnico Nacional through SIP 20230843, 20221111, 20230839, 20230842 projects, as well as SNI CONACyT.

## CONFLICT OF INTEREST

Authors declare no conflicts of interest.

## DATA AVAILABILITY STATEMENT

The datasets analyzed are available from the corresponding author on reasonable request.

## SUPPORTING INFORMATION

Supporting information may be found in the online version of this article.

## REFERENCES

- Zhou G, Wu Q, Tang P, Chen C, Cheng X, Wei X-F *et al.*, How many microplastics do we ingest when using disposable drink cups? *J Hazard Mater* **441**:129982 (2023).
- Triantafillopoulos N and Koukoulas AA, The future of single-use paper coffee cups: current progress and outlook. *BioRes* **15**:7261 (2020).
- Schoukens G, Breen C, Baschetti MG, Elegir G, Vähä-Nissi M, Liu Q *et al.*, Complex packaging structures based on wood derived products: actual and future possibilities for 1-way food packages. *J Mater Sci Res* **3**:59 (2014).
- Sidhu M, Mehrotra K and Hu K, Single-Use Items Reduction: Disposable Cups. (2018).
- Mitchell J, Vandepierre L, Dvorak R, Kosior E, Tarverdi K and Cheeseman C, Recycling disposable cups into paper plastic composites. *Waste Manag* **34**:2113–2119 (2014).
- Hahladakis JN, Velis CA, Weber R, Iacovidou E and Purnell P, An overview of chemical additives present in plastics: migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *J Hazard Mater* **344**:179–199 (2018).
- Geyer R, Jambeck JR and Law KL, Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci Adv* **3**:e1700782 (2017).
- Epps TH III, Korley LTJ, Yan T, Beers KL and Burt TM, Sustainability of synthetic plastics: considerations in materials life-cycle management. *JACS Au* **2**:3–11 (2022).
- Jiang B, Chen C, Liang Z, He S, Kuang Y, Song J *et al.*, Lignin as a wood-inspired binder enabled strong, water stable, and biodegradable paper for plastic replacement. *Adv Funct Mater* **30**:1906307 (2020).
- Lebreton LCM, van der Zwet J, Damsteeg J-W, Slat B, Andrady A and Reisser J, River plastic emissions to the world's oceans. *Nat Commun* **8**:15611 (2017).
- Dintcheva NT, Infurna G and D'Anna F, End-of-life and waste management of disposable beverage cups. *Sci Total Environ* **763**:143044 (2021).

- 12 Li T, Chen C, Brozena AH, Zhu JY, Xu L, Driemeier C et al., Developing fibrillated cellulose as a sustainable technological material. *Nature* **590**:47–56 (2021).
- 13 Muqet M, Mahar RB, Gadhi TA and Ben Halima N, Insight into cellulose-based-nanomaterials - a pursuit of environmental remedies. *Int J Biol Macromol* **163**:1480–1486 (2020).
- 14 Yao C, Yin X, Yu Y, Cai Z and Wang X, Chemically functionalized natural cellulose materials for effective triboelectric nanogenerator development. *Adv Funct Mater* **27**:1700794 (2017).
- 15 Vargas González AP and Garzón Cortés GP, Experiencias internacionales del aprovechamiento sostenible del vaso desechable de papel. *Prod + Limpia* **13**:37–54 (2018).
- 16 Nicolau JL, Stadthanner KA, Andreu L and Font X, Explaining the willingness of consumers to bring their own reusable coffee cups under the condition of monetary incentives. *J Retail Consum Serv* **66**:102908 (2022).
- 17 Yang L, Liu X, Zhang X, Chen T, Ye Z and Rahaman MS, High performance nanocomposite nanofiltration membranes with polydopamine-modified cellulose nanocrystals for efficient dye/salt separation. *Desalination* **521**:115385 (2022).
- 18 Wang Q, Liu S, Liu J, Sun J, Zhang Z and Zhu Q, Sustainable cellulose nanomaterials for environmental remediation - achieving clean air, water, and energy: a review. *Carbohydr Polym* **285**:119251 (2022).
- 19 Abdelhamid HN and Mathew AP, Cellulose-based nanomaterials advance biomedicine: a review. *Int J Mol Sci* **23**:5405 (2022).
- 20 Tian D, Shen F, Hu J, Huang M, Zhao L, He J et al., Complete conversion of lignocellulosic biomass into three high-value nanomaterials through a versatile integrated technical platform. *Chem Eng J* **428**:131373 (2022).
- 21 Lokhande PE, Singh PP, Vo D-VN, Kumar D, Balasubramanian K, Mubayi A et al., Bacterial nanocellulose: green polymer materials for high performance energy storage applications. *J Environ Chem Eng* **10**:108176 (2022).
- 22 Chakrabarty S and Jasuja K, Applications of nanomaterials in the textile industry, in *Nanoscale Engineering of Biomaterials: Properties and Applications*, ed. by Pandey LM and Hasan A. Springer Nature Singapore, Singapore, pp. 567–587 (2022).
- 23 Liu K, Du H, Liu W, Liu H, Zhang M, Xu T et al., Cellulose nanomaterials for oil exploration applications. *Polym Rev* **62**:585–625 (2022).
- 24 Yucl S, Moon RJ, Johnston LJ, Yucl B and Kalidindi SR, Semi-automatic image analysis of particle morphology of cellulose nanocrystals. *Cellul* **28**:2183–2201 (2021).
- 25 Jenol MA, Norrahim MNF and Nurazzi NM, 17 - Nanocellulose nanocomposites in textiles, in *Industrial Applications of Nanocellulose and Its Nanocomposites*, ed. by Sapuan SM, MNF N, Ilyas RA and Soutis C. Woodhead Publishing, United Kingdom, pp. 397–408 (2022).
- 26 Zakani B, Entezami S, Grecov D, Salem H and Sedaghat A, Effect of ultrasonication on lubrication performance of cellulose nanocrystalline (CNC) suspensions as green lubricants. *Carbohydr Polym* **282**:119084 (2022).
- 27 Restiawaty E, Culsum NT, Nishiyama N and Budhi YW, Preparation, characterization, and surface modification of cellulose nanocrystal from lignocellulosic biomass for immobilized lipase. *Fibers* **10**:33 (2022).
- 28 Mishra T, Mandal P, Rout AK and Sahoo D, A state-of-the-art review on potential applications of natural fiber-reinforced polymer composite filled with inorganic nanoparticle. *Compos Part C: Open Access* **9**:100298 (2022).
- 29 Sud D, Singla AK and Gupta MK, *Nanomaterials in Manufacturing Processes*. CRC Press, Boca Raton (2022).
- 30 Jia P, Ji X, Zheng B, Wang C, Hao W, Han W et al., Eco-friendly and complete recycling of waste bamboo-based disposable paper cups for value-added transparent cellulose-based films and paper plastic composites. *Polymers* **14**:1589 (2022).
- 31 Jajam KC, Bird SA, Auad ML and Tippur HV, Tensile, fracture and impact behavior of transparent interpenetrating polymer networks with polyurethane-poly(methyl methacrylate). *Polym Test* **32**:889–900 (2013).
- 32 Wong WSY, Stachurski ZH, Nisbet DR and Tricoli A, Ultra-durable and transparent self-cleaning surfaces by large-scale Self-assembly of hierarchical interpenetrated polymer networks. *ACS Appl Mater Interfaces* **8**:13615–13623 (2016).
- 33 Canché-Escamilla G, Rodríguez-Laviada J, Cauich-Cupul JI, Mendizábal E, Puig JE and Herrera-Franco PJ, Flexural, impact and compressive properties of a rigid-thermoplastic matrix/cellulose fiber reinforced composites. *Compos A: Appl Sci Manuf* **33**:539–549 (2002).
- 34 Self JL, Zervoudakis AJ, Peng X, Lenart WR, Macosko CW and Ellison CJ, Linear, graft, and beyond: multiblock copolymers as next-generation compatibilizers. *JACS Au* **2**:310–321 (2022).
- 35 Vahidi G, Bajwa DS, Shojaeiarani J and Stark NM, Experimental investigation into the direct feeding of coupling agent, cellulose nanocrystals, and nano zinc oxide in high-density polyethylene. *Compos Part C: Open Access* **8**:100287 (2022).
- 36 Ye G, Li Z, Chen B, Bai X, Chen X and Hu Y, Performance of polylactic acid/polycaprolactone/microcrystalline cellulose biocomposites with different filler contents and maleic anhydride compatibilization. *Polym Compos* **43**:5179–5188 (2022).
- 37 Ojogbo E, Tzoganakis C and Mekonnen TH, Batch mixing for the in situ grafting of epoxidized rubber onto cellulose nanocrystals. *ACS Sustainable Chem Eng* **10**:8743–8753 (2022).
- 38 Wang Q, Liu X, Qiang Z, Hu Z, Cui X, Wei H et al., Cellulose nanocrystal enhanced, high dielectric 3D printing composite resin for energy applications. *Compos Sci Technol* **227**:109601 (2022).
- 39 Liu Y, Zhou L, Wang L, Pan X, Wang K, Shu J et al., Air-dried porous powder of polymethyl methacrylate modified cellulose nanocrystal nanocomposite and its diverse applications. *Compos Sci Technol* **188**:107985 (2020).
- 40 Coskun M and Temüz MM, Grafting studies onto cellulose by atom-transfer radical polymerization. *Polym Int* **54**:342–347 (2005).
- 41 Routray C and Tosh B, Controlled grafting of MMA onto cellulose and cellulose acetate. *Cellulose* **19**:2115–2139 (2012).
- 42 Zhang J, Li M-C, Zhang X, Ren S, Dong L, Lee S et al., Surface modified cellulose nanocrystals for tailoring interfacial miscibility and micro-phase separation of polymer nanocomposites. *Cellulose* **26**:4301–4312 (2019).
- 43 Rosli NA, Ahmad I, Abdullah I, Anuar FH and Mohamed F, Hydrophobic modification of cellulose isolated from Agave angustifolia fibre by graft copolymerisation using methyl methacrylate. *Carbohydr Polym* **125**:69–75 (2015).
- 44 Li G, Yu HP and Liu YX, Hydrophobic modification of natural cellulose fiber with MMA via surface-initiated ATRP. *Adv Mat Res* **221**:90–94 (2011).
- 45 Carlsson L, Fall A, Chaduc I, Wågberg L, Charleux B, Malmström E et al., Modification of cellulose model surfaces by cationic polymer latexes prepared by RAFT-mediated surfactant-free emulsion polymerization. *Polym Chem* **5**:6076–6086 (2014).
- 46 Palma-Ramírez D, Domínguez-Crespo MA, Torres-Huerta AM, Escobar-Barrios VA, Dorantes-Rosales H and Willcock H, Dispersion of upconverting nanostructures of CePO4 using rod and spherical morphologies into transparent PMMA/PU IPNs by the sequential route. *Polymer* **142**:356–374 (2018).
- 47 Ramu P, Jaya Kumar CV and Palanikumar K, Mechanical characteristics and terminological behavior study on natural fiber nano reinforced polymer composite – a review. *Mater Today: Proc* **16**:1287–1296 (2019).
- 48 Lönnberg H, Larsson K, Lindström T, Hult A and Malmström E, Synthesis of polycaprolactone-grafted microfibrillated cellulose for use in novel bionanocomposites—influence of the graft length on the mechanical properties. *ACS Appl Mater Interfaces* **3**:1426–1433 (2011).
- 49 Zhang X and Zhang Y, Reinforcement effect of poly(butylene succinate) (PBS)-grafted cellulose nanocrystal on toughened PBS/polylactic acid blends. *Carbohydr Polym* **140**:374–382 (2016).
- 50 Zare Y and Rhee KY, Tensile modulus prediction of carbon nanotubes-reinforced nanocomposites by a combined model for dispersion and networking of nanoparticles. *J Mater Res Technol* **9**:22–32 (2020).
- 51 Palma-Ramírez D, Domínguez-Crespo MA, Torres-Huerta AM, Dorantes-Rosales H, Andraca-Adame JA and de la Cruz-Terrazas EC, Effect of CePO4 nanostructures in transparent PMMA/castor-oil based PU IPNs on thermal stability, optical and mechanical properties. *J Polym Res* **24**:136 (2017).
- 52 Juárez-Méndez ME, Palma-Ramírez D, Brachetti-Sibaja SB, Torres-Huerta AM, Domínguez-Crespo MA and Flores-Vela AI, Study of cellulose extraction from disposable cups for potential application as a reinforcement of engineering polymers. *MRS Adv* **6**:881–884 (2021).
- 53 Marim BM, Mantovan J, Giraldo GA and Mali S, Environmentally friendly process based on a combination of ultrasound and peracetic acid treatment to obtain cellulose from orange bagasse. *J Chem Technol Biotechnol* **96**:630–638 (2021).
- 54 Mahendiran B, Muthusamy S, Selvakumar R, Rajeswaran N, Sampath S, Jaisankar SN et al., Decellularized natural 3D cellulose

- scaffold derived from *Borassus flabellifer* (Linn.) as extracellular matrix for tissue engineering applications. *Carbohydr Polym* **272**: 118494 (2021).
- 55 Hamad H, Bailón-García E, Morales-Torres S, Carrasco-Marín F, Pérez-Cadenas AF and Maldonado-Hódar FJ, Physicochemical properties of new cellulose-TiO<sub>2</sub> composites for the removal of water pollutants: developing specific interactions and performances by cellulose functionalization. *J Environ Chem Eng* **6**:5032–5041 (2018).
  - 56 Dávila I, Remón J, Gullón P, Labidi J and Budarin V, Production and characterization of lignin and cellulose fractions obtained from pretreated vine shoots by microwave assisted alkali treatment. *Bioresour Technol* **289**:121726 (2019).
  - 57 Matykiewicz D, Barczewski M, Mysiukiewicz O and Skórczewska K, Comparison of various chemical treatments efficiency in relation to the properties of flax, hemp fibers and cotton trichomes. *J Nat Fibers* **18**:735–751 (2021).
  - 58 Jungnikl K, Paris O, Fratzl P and Burgert I, The implication of chemical extraction treatments on the cell wall nanostructure of softwood. *Cellulose* **15**:407–418 (2008).
  - 59 Kommula VP, Reddy KO, Shukla M, Marwala T, Reddy EVS and Rajulu AV, Extraction, modification, and characterization of natural ligno-cellulosic fiber strands from napier grass. *Int J Polym Anal Charact* **21**:18–28 (2016).
  - 60 Ahmadzadeh S, Nasirpour A, Harchegani MB, Hamdami N and Keramat J, Effect of electrohydrodynamic technique as a complementary process for cellulose extraction from bagasse: crystalline to amorphous transition. *Carbohydr Polym* **188**:188–196 (2018).
  - 61 Wang H, Xie H, Du H, Wang X, Liu W, Duan Y *et al.*, Highly efficient preparation of functional and thermostable cellulose nanocrystals via H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> intensified acetic acid hydrolysis. *Carbohydr Polym* **239**: 116233 (2020).
  - 62 Nagarajan KJ, Balaji AN, Kasi Rajan ST and Ramanujam NR, Preparation of bio-eco based cellulose nanomaterials from used disposal paper cups through citric acid hydrolysis. *Carbohydr Polym* **235**: 115997 (2020).
  - 63 Szymańska-Chargot M, Cybulska J and Zdunek A, Sensing the structural differences in cellulose from apple and bacterial cell wall materials by Raman and FT-IR spectroscopy. *Sensors* **11**:5543–5560 (2011).
  - 64 Talik P, Moskal P, Proniewicz LM and Weselucha-Birczyńska A, The Raman spectroscopy approach to the study of water–polymer interactions in hydrated hydroxypropyl cellulose (HPC). *J Mol Struct* **1210**: 128062 (2020).
  - 65 Agarwal UP, 1064 nm FT-Raman spectroscopy for investigations of plant cell walls and other biomass materials. *Front Plant Sci* **5**:3 (2014).
  - 66 Foster EJ, Moon RJ, Agarwal UP, Bortner MJ, Bras J, Camarero-Espinosa S *et al.*, Current characterization methods for cellulose nanomaterials. *Chem Soc Rev* **47**:2609–2679 (2018).
  - 67 Wiley JH and Atalla RH, Band assignments in the raman spectra of celluloses. *Carbohydr Res* **160**:113–129 (1987).
  - 68 Chylińska M, Szymańska-Chargot M and Zdunek A, Imaging of polysaccharides in the tomato cell wall with Raman microspectroscopy. *Plant Methods* **10**:14 (2014).
  - 69 Atkyan N, Revin V and Shutova V, Raman and FT-IR spectroscopy investigation the cellulose structural differences from bacteria *Gluconacetobacter sucrofermentans* during the different regimes of cultivation on a molasses media. *AMB Express* **10**:84 (2020).
  - 70 Alves APP, de Oliveira LPZ, Castro AAN, Neumann R, de Oliveira LFC, HGM E *et al.*, The structure of different cellulosic fibres characterized by Raman spectroscopy. *Vib Spectrosc* **86**:324–330 (2016).
  - 71 Adebajo MO, Frost RL, Klopogge JT and Kokot S, Raman spectroscopic investigation of acetylation of raw cotton. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **64**:448–453 (2006).
  - 72 Fujisawa R, Ohno T, Kaneyasu JF, Leproux P, Couderc V, Kita H *et al.*, Dynamical study of the water penetration process into a cellulose acetate film studied by coherent anti-stokes Raman scattering (CARS) microspectroscopy. *Chem Phys Lett* **655–656**:86–90 (2016).
  - 73 Schenzel K and Fischer S, NIR FT Raman spectroscopy—a rapid analytical tool for detecting the transformation of cellulose polymorphs. *Cellulose* **8**:49–57 (2001).
  - 74 Kavkler K and Demšar A, Examination of cellulose textile fibres in historical objects by micro-Raman spectroscopy. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **78**:740–746 (2011).
  - 75 Borysiak S and Grzabka-Zasadzińska A, Influence of the polymorphism of cellulose on the formation of nanocrystals and their application in chitosan/nanocellulose composites. *J Appl Polym Sci* **133**:3 (2016).
  - 76 Mahmud MM, Perveen A, Jahan RA, Matin MA, Wong SY, Li X *et al.*, Preparation of different polymorphs of cellulose from different acid hydrolysis medium. *Int J Biol Macromol* **130**:969–976 (2019).
  - 77 de Souza AG, Junqueira MT, de Lima GF, Rangari VK and Rosa DS, A new proposal of preparation of different polymorphs of nanocellulose from *Eucalyptus citriodora*. *J Polym Environ* **28**:1150–1159 (2020).
  - 78 Liebner F, Haimer E, Wendland M, Neouze M-A, Schlufner K, Miethe P *et al.*, Aerogels from unaltered bacterial cellulose: application of scCO<sub>2</sub> drying for the preparation of shaped, ultra-lightweight cellulose aerogels. *Macromol Biosci* **10**:349–352 (2010).
  - 79 Ergun R, Guo J and Huebner-Keese B, Cellulose, in *Encyclopedia of Food and Health*, ed. by Caballero B, Finglas PM and Toldrá F. Academic Press, Oxford, pp. 694–702 (2016).
  - 80 Juárez JM, Gómez Costa MB and Anunziata OA, Synthesis and characterization of Pt-CMK-3 hybrid nanocomposite for hydrogen storage. *Int J Energy Res* **39**:128–139 (2015).
  - 81 Qasim U, Ali Z, Nazir MS, Ul Hassan S, Rafiq S, Jamil F *et al.*, Isolation of cellulose from wheat straw using alkaline hydrogen peroxide and acidified sodium chlorite treatments: comparison of yield and properties. *Adv Polym Technol* **2020**:9765950 (2020).
  - 82 Standards USNBo, Journal of Research of the National Bureau of Standards. U.S. Government Printing Office (1929).
  - 83 Sapuan SM, Norrahim MNF and Ilyas RA, *Industrial Applications of Nanocellulose and its Nanocomposites*. Elsevier Science, United States (2022).
  - 84 Yadav C, Saini A, Zhang W, You X, Chauhan I, Mohanty P *et al.*, Plant-based nanocellulose: a review of routine and recent preparation methods with current progress in its applications as rheology modifier and 3D bioprinting. *Int J Biol Macromol* **166**:1586–1616 (2021).
  - 85 Sang S, Zhuang X, Chen H, Qin Y, Cao J, Fan F *et al.*, Effect of supramolecular structural changes during the crystalline transformation of cellulose on its enzymatic hydrolysis. *Ind Crops Prod* **180**:114687 (2022).
  - 86 Gupta PK, Uniyal V and Naithani S, Polymorphic transformation of cellulose I to cellulose II by alkali pretreatment and urea as an additive. *Carbohydr Polym* **94**:843–849 (2013).
  - 87 Merlini A, Souza VC, Gomes RM, Coirolo A, Merlini S and RAF M, Effects of reaction conditions on the shape and crystalline structure of cellulose nanocrystals. *Cellulose Chem Technol* **52**:325–335 (2018).
  - 88 Debnath B, Haldar D and Purkait MK, A critical review on the techniques used for the synthesis and applications of crystalline cellulose derived from agricultural wastes and forest residues. *Carbohydr Polym* **273**:118537 (2021).
  - 89 Xing L, Gu J, Zhang W, Tu D and Hu C, Cellulose I and II nanocrystals produced by sulfuric acid hydrolysis of tetra pak cellulose I. *Carbohydr Polym* **192**:184–192 (2018).
  - 90 Ling Z, Zhang X, Yang G, Takabe K and Xu F, Nanocrystals of cellulose allomorphs have different adsorption of cellulase and subsequent degradation. *Ind Crops Prod* **112**:541–549 (2018).
  - 91 Hafid HS, Omar FN, Zhu J and Wakisaka M, Enhanced crystallinity and thermal properties of cellulose from rice husk using acid hydrolysis treatment. *Carbohydr Polym* **260**:117789 (2021).
  - 92 Fockink DH, Andraeus J, Ramos LP and Łukasik RM, Pretreatment of cotton spinning residues for optimal enzymatic hydrolysis: a case study using green solvents. *Renew Energy* **145**:490–499 (2020).
  - 93 Yeo JY, Chin BLF, Tan JK and Loh YS, Comparative studies on the pyrolysis of cellulose, hemicellulose, and lignin based on combined kinetics. *J Energy Inst* **92**:27–37 (2019).
  - 94 Nurazzi NM, Asyraf MRM, Rayung M, Norrahim MNF, Shazleen SS, Rani MSA *et al.*, Thermogravimetric analysis properties of cellulosic natural fiber polymer composites: a review on influence of chemical treatments. *Polymers* **13**:2710 (2021).
  - 95 Wang S, Liu Q, Luo Z, Wen L and Cen K, Mechanism study on cellulose pyrolysis using thermogravimetric analysis coupled with infrared spectroscopy. *Front Energy Power Eng China* **1**:413–419 (2007).
  - 96 Börjesson M, Sahlin K, Bernin D and Westman G, Increased thermal stability of nanocellulose composites by functionalization of the sulfate groups on cellulose nanocrystals with azetidinium ions. *J Appl Polym Sci* **135**:45963 (2018).

- 97 Duarte Uruña G, Ribeiro KC, Prestes E, Pinheiro LA and Carvalho BM, Extraction of cellulose nanocrystal from multilayer packaging residues composed of a mixture of eucalyptus and pine fibers. *Waste Biomass Valorization* **12**:5763–5777 (2021).
- 98 Damla A, Duygu OÖ and Bıkm Özveç Y, Optimization and characterization of cellulose nanocrystal production from aseptic tetra Pak food packaging waste. *J Turk Chem Soc Sec A: Chem* **9**:131–148 (2022).
- 99 Orasugh JT, Saha NR, Sarkar G, Rana D, Mondal D, Ghosh SK *et al.*, A facile comparative approach towards utilization of waste cotton lint for the synthesis of nano-crystalline cellulose crystals along with acid recovery. *Int J Biol Macromol* **109**:1246–1252 (2018).
- 100 Gan PG, Sam ST, MFb A and Omar MF, Thermal properties of nanocellulose-reinforced composites: a review. *J Appl Polym Sci* **137**:48544 (2020).
- 101 Brondi M, Florencio C, Mattoso L, Ribeiro C and Farinas C, Encapsulation of *Trichoderma harzianum* with nanocellulose/carboxymethyl cellulose nanocomposite. *Carbohydr Polym* **295**:119876 (2022).
- 102 Pula B, Ramesh S, Pamidipati S and Doddipatla P, A comparative study of greener alternatives for nanocellulose production from sugarcane bagasse. *Bioresour Bioprocess* **8**:132 (2021).
- 103 Raza M, Abu-Jdayil B, Banat F and Al-Marzouqi AH, Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from date palm waste. *ACS Omega* **7**:25366–25379 (2022).
- 104 Zhao H, Kwak JH, Conrad Zhang Z, Brown HM, Arey BW and Holladay JE, Studying cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis. *Carbohydr Polym* **68**:235–241 (2007).
- 105 Dangre PV and Mahapatra DK, *Nutraceutical Delivery Systems: Promising Strategies for Overcoming Delivery Challenges*. Apple Academic Press, India (2022).
- 106 Krishnan A and Chuturgoon A, *Integrative Nanomedicine for New Therapies*. Springer International Publishing, Switzerland (2020).
- 107 Chen X-Q, Pang G-X, Shen W-H, Tong X and Jia M-Y, Preparation and characterization of the ribbon-like cellulose nanocrystals by the cellulase enzymolysis of cotton pulp fibers. *Carbohydr Polym* **207**:713–719 (2019).
- 108 Rezaei A, Katouezadeh E and Zabarjad SM, Investigation of the parameters affecting the morphology of zinc oxide (ZnO) nanoparticles synthesized by precipitation method. *Mater Today Chem* **26**:101239 (2022).
- 109 De Corrado JM, Fernando JFS, Shortell MP, Poad BLJ, Blanksby SJ and Waclawik ER, ZnO colloid crystal facet-type determines both Au photodeposition and photocatalytic activity. *ACS Appl Nano Mater* **2**:7856–7869 (2019).
- 110 Rahimi F and Bitan G, *Non-fibrillar Amyloidogenic Protein Assemblies - Common Cytotoxins Underlying Degenerative Diseases*. Springer, Netherlands (2012).
- 111 Poltarak P, Poltarak A, Artemkina S, Podlipskaya T, Asanov I and Fedorov V, ZrS<sub>3</sub>: from crystalline samples to colloid dispersions. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* **579**:123667 (2019).
- 112 Sucinda EF, Abdul Majid MS, Ridzuan MJM, Sultan MTH and Gibson AG, Analysis and physicochemical properties of cellulose nanowhiskers from *Pennisetum purpureum* via different acid hydrolysis reaction time. *Int J Biol Macromol* **155**:241–248 (2020).
- 113 Bacha EG, Response surface methodology modeling, experimental validation, and optimization of acid hydrolysis process parameters for nanocellulose extraction. *South Afr J Chem Eng* **40**:176–185 (2022).
- 114 Anirudhan TS and Rejeena SR, Poly(acrylic acid-co-acrylamide-co-2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid)-grafted nanocellulose/poly(vinyl alcohol) composite for the in vitro gastrointestinal release of amoxicillin. *J Appl Polym Sci* **131**:40699 (2014).
- 115 Herdocia-Lluberés CS, Laboy-López S, Morales S, Gonzalez-Robles TJ, González-Feliciano JA and Nicolau E, Evaluation of synthesized nanohydroxyapatite-nanocellulose composites as biocompatible scaffolds for applications in bone tissue engineering. *J Nanomater* **2015**:Article 6 (2015).
- 116 Wang H-D, Roeder RD, Whitney RA, Champagne P and Cunningham MF, Graft modification of crystalline nanocellulose by Cu(0)-mediated SET living radical polymerization. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* **53**:2800–2808 (2015).
- 117 Novo LP, Bras J, García A, Belgacem N and Curvelo AAS, Subcritical water: a method for green production of cellulose nanocrystals. *ACS Sustainable Chem Eng* **3**:2839–2846 (2015).
- 118 Makvandi P, Nikfarjam N, Sanjani NS and Qazvini NT, Effect of silver nanoparticle on the properties of poly(methyl methacrylate) nanocomposite network made by in situ photoiniferter-mediated photopolymerization. *Bull Mater Sci* **38**:1625–1631 (2015).
- 119 Ciccola A, Guiso M, Domenici F, Sciubba F and Bianco A, Azopigments effect on UV degradation of contemporary art pictorial film: a FTIR-NMR combination study. *Polym Degrad Stab* **140**:74–83 (2017).
- 120 Nadiyah NS, Mahipal YK, Numan A, Ramesh S and Ramesh K, Efficiency of supercapacitor using EC/DMC-based liquid electrolytes with methyl methacrylate (MMA) monomer. *Ionics* **22**:107–114 (2016).
- 121 Bashtani E, Amiri A and Baghayeri M, A nanocomposite consisting of poly(methyl methacrylate), graphene oxide and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as a sorbent for magnetic solid-phase extraction of aromatic amines. *Microchim Acta* **185**:14 (2017).
- 122 Sayyah SM, Khalil AB, El-Shafey ZA and Barsoum BN, Infrared studies on poly(methyl methacrylate) doped with a sulphur-containing ligand and its cobalt (II) complex during gamma radiolysis. *Int J Polym Mater Polym Biomater* **54**:445–466 (2005).
- 123 Okada H, Zhao C, Mizuta Y, Yoshino K and Sugimoto R, Emulsion graft polymerization of methyl methacrylate onto cellulose nanofibers. *Green Sustainable Chem* **11**:9–22 (2021).
- 124 Littunen K, Hippel U, Johansson L-S, Österberg M, Tammelin T, Laine J *et al.*, Free radical graft copolymerization of nanofibrillated cellulose with acrylic monomers. *Carbohydr Polym* **84**:1039–1047 (2011).
- 125 Kedzior SA, Graham L, Moorlag C, Dooley BM and Cranston ED, Poly(methyl methacrylate)-grafted cellulose nanocrystals: one-step synthesis, nanocomposite preparation, and characterization. *Can J Chem Eng* **94**:811–822 (2016).
- 126 Das P, Saikia CN and Dass NN, Thermal behavior of some homogeneously polymethyl methacrylate (PMMA)-grafted high  $\alpha$ -cellulose products. *J Appl Polym Sci* **92**:3471–3478 (2004).
- 127 Wan Z, Xiong Z, Ren H, Huang Y, Liu H, Xiong H *et al.*, Graft copolymerization of methyl methacrylate onto bamboo cellulose under microwave irradiation. *Carbohydr Polym* **83**:264–269 (2011).
- 128 Tran TN, Paul U, Heredia-Guerrero JA, Liakos I, Marras S, Scarpellini A *et al.*, Transparent and flexible amorphous cellulose-acrylic hybrids. *Chem Eng J* **287**:196–204 (2016).
- 129 Ferk G, Krajnc P, Hamler A, Mertelj A, Cebollada F, Drofenik M *et al.*, Monolithic magneto-optical nanocomposites of barium hexaferrite platelets in PMMA. *Sci Rep* **5**:11395 (2015).
- 130 Cao XT, Bach LG, Islam MR and Lim KT, A simple synthesis, characterization, and properties of poly(methyl methacrylate) grafted CdTe nanocrystals. *Mol Cryst Liq Cryst* **618**:111–119 (2015).
- 131 Boutrouia EH, El Assimi T, Raihane M, Beniazza R, Youcef HB, Khouloud M *et al.*, Polymethyl methacrylate-g-carboxymethylcellulose as an amphiphilic coating material for slow-release fertilizer. *Prog Org Coat* **172**:107102 (2022).
- 132 Zhang Z, Wang X, Tam KC and Sèbe G, A comparative study on grafting polymers from cellulose nanocrystals via surface-initiated atom transfer radical polymerization (ATRP) and activator re-generated by electron transfer ATRP. *Carbohydr Polym* **205**:322–329 (2019).

# Remoción de Hemicelulosa y Lignina para la Obtención de Nanopartículas de Celulosa mediante Hidrólisis de Ácido Cítrico a Partir de Fibra de Vasos Desechables de Café

Katia Lizbeth Delgado Ramos<sup>1</sup>, Diana Palma Ramírez<sup>2</sup>, Silvia Beatriz Brachetti Sibaja<sup>3</sup>,  
Mayra Elizabeth Juárez Méndez<sup>4</sup>, Ricardo García Alamilla<sup>5</sup>, David Salvador García Zaleta<sup>6</sup>

**Resumen**— En este trabajo se presentan los resultados de una investigación relacionada al proceso de separación, recuperación y reciclaje de fibras de celulosa a partir de vasos de café de un sólo uso. Se presenta un método de pretratamiento amigable con el medio ambiente, libre de cloro, para eliminar hemicelulosa y lignina de la fibra separada de los vasos de café, empleando simultáneamente peróxido de hidrógeno al 50% e hidróxido de sodio/peróxido de hidrógeno 50/50 (% V/V), para posteriormente realizar la hidrólisis de las zonas amorfas de la celulosa con ácido cítrico (AC) al 64% para obtener nanopartículas de celulosa. Se presentan los resultados del monitoreo de los grupos funcionales a través de los tratamientos empleados mediante espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) y la determinación del diámetro hidrodinámico de partícula mediante dispersión dinámica de luz (DLS), con lo cual se comprueba la obtención de las nanopartículas de celulosa.

**Palabras clave**— Hidrólisis de ácido cítrico, fibra de celulosa de vasos de café, lignina, hemicelulosa.

## Introducción

Los plásticos son uno de los materiales más versátiles a nivel mundial, quienes han hecho nuestra vida diaria más fácil, dado que los utilizamos para una gran variedad de aplicaciones. Son fáciles de procesar, de alta transparencia y costo efectivo. Los plásticos han reemplazado otros materiales a lo largo de los años, como lo es el vidrio o la cerámica desde la primera mitad del siglo pasado [1]. Un ejemplo de ello, es el reemplazo de los vasos comunales por vasos de plástico a base de laminados, que, a la fecha, son fabricados y usados como vasos desechables de café o bebidas carbonatadas. Dichos vasos han causado controversia dado que aparentemente son reciclables, sin embargo, la realidad es otra ya que, debido a su composición de fibra y poliolefina, la separación de sus componentes no es tan fácil, por lo que es de gran interés estudiarlos y evaluar potenciales aplicaciones.

Los vasos de café se componen principalmente de 95% de celulosa y 5% de un recubrimiento a base de poliolefinas, los cuales no son tan fáciles de separar. Específicamente, la celulosa es una fibra natural y de las más abundantes en la tierra [2], la cual puede o no contener cierta cantidad remanente de hemicelulosa y lignina, por lo que es necesario remover dichos componentes antes de procesarla a través del tratamiento de hidrólisis ácida; normalmente se realiza con ácido sulfúrico con el objetivo de remover las zonas amorfas de la celulosa, el cual puede ser reemplazado con ácidos orgánicos que sean más amigables con el medio ambiente, como lo es el ácido cítrico.

En consideración del desarrollo de materiales y productos más sustentables para prevenir la contaminación, mitigar el cambio climático y permitir la economía circular, el presente trabajo se enfoca en una alternativa de reciclaje de la fibra de celulosa extraída de los vasos de café y su procesamiento en partículas de nanocelulosa empleando un método de pretratamiento e hidrólisis amigable con el medio ambiente. Como resultado, se muestra la evaluación estructural por FTIR de los tratamientos empleados para la remoción de pigmentos, lignina (L) y hemicelulosa (H) y la evaluación del tamaño de partícula empleando diferentes tiempos de reacción durante la hidrólisis de celulosa con ácido cítrico.

<sup>1</sup> Ing. Katia Lizbeth Delgado Ramos es estudiante de Maestría en el TecNM, I.T. de Cd. Madero, Cd. Madero, Tamaulipas. [G13072014@cdmadero.tecnm.mx](mailto:G13072014@cdmadero.tecnm.mx)

<sup>2</sup> Dra. Diana Palma Ramírez es Profesora Investigadora del Instituto Politécnico Nacional, Cd. de México, CDMX. [dpalmar@ipn.mx](mailto:dpalmar@ipn.mx) (autor correspondiente).

<sup>3</sup> Dra. Silvia Beatriz Brachetti Sibaja es Profesora Investigadora del TecNM, I.T. de Cd. Madero, Cd. Madero, Tamaulipas. [silvia.bs@cdmadero.tecnm.mx](mailto:silvia.bs@cdmadero.tecnm.mx)

<sup>4</sup> M.C. Mayra Elizabeth Juárez Méndez es alumna de Doctorado en el TecNM, I.T. de Cd. Madero, Cd. Madero, Tamaulipas. [D97070689@cdmadero.tecnm.mx](mailto:D97070689@cdmadero.tecnm.mx)

<sup>5</sup> Dr. Ricardo García Alamilla es Profesor Investigador del TecNM, I.T. de Cd. Madero, Cd. Madero, Tamaulipas. [ricardo.ga@cdmadero.tecnm.mx](mailto:ricardo.ga@cdmadero.tecnm.mx)

<sup>6</sup> Dr. David Salvador García Zaleta es Profesor Investigador de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Villahermosa, Tabasco. [david.garcia@ujat.mx](mailto:david.garcia@ujat.mx)

## Descripción del Método

### *Separación de la fibra de la poliolefina*

Se caracterizó mediante espectroscopia FTIR una muestra de un vaso de café nuevo, usado y lavado con agua caliente, empleando un espectrofotómetro marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, para conocer los grupos funcionales presentes. Posteriormente, se redujo el tamaño de las muestras, cortándolos en trozos de aproximadamente 4 cm. Se realizó un tratamiento con agua caliente para separar la fibra del recubrimiento. Se secó y procesó en un molino (malla de 5 mm) para disminuir su tamaño de partícula.

### *Eliminación de hemicelulosa y lignina*

Se realizó un tratamiento simultáneo en la cual se prepararon dos soluciones en un matraz de 100 mL; una de hidróxido de sodio (NaOH) al 10% y otra a partir de una solución de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) al 50%, se preparó  $H_2O_2$  al 15% para 5 g de fibra. Posteriormente, en un vaso precipitado se colocó la fibra y las soluciones mezcladas, colocándolo en agitación magnética durante 2 h a una temperatura de 60 °C, se filtró y neutralizó con una mezcla de etanol/agua destilada bajo agitación durante 1 h. Se repitió el proceso dos veces, finalmente se introdujo en un horno de secado durante 2 h. La muestra fue caracterizada mediante FTIR para identificar sus grupos funcionales.

### *Hidrólisis de ácido cítrico al 64%*

Posteriormente, se procedió a realizar la hidrólisis ácida para la obtención de nanopartículas de celulosa (NC) con ácido cítrico (AC) al 64%. Se procesó 5 g de la muestra de fibra de celulosa con una solución en AC al 64%, bajo agitación a diferentes tiempos de 30, 60 y 90 min. Posteriormente, se centrifugó a 400 rpm durante 15 min y se colocó en un baño ultrasónico durante 10 min. Se filtró y se realizó una diálisis hasta alcanzar un pH de 5, con la finalidad de separar los compuestos de bajo peso molecular. De la misma manera, dichas muestras fueron analizadas mediante FTIR para conocer sus grupos funcionales.

### *Dispersión dinámica de luz (DLS)*

La preparación de las muestras posterior a la hidrólisis se realizó dispersando 10 mg de la muestra en 100 mL de agua inyectable, las cuales fueron asistidas mediante un baño ultrasónico de marca Crest Ultrasonic, modelo 1200D durante 10 min. Posteriormente, las muestras fueron filtradas usando un filtro de 250  $\mu$ m. Se realizó las mediciones en un analizador de partículas marca Anton Paar, modelo TM 500.

## Comentarios Finales

### *Pretratamiento de separación fibra/recubrimiento y eliminación de hemicelulosa y lignina*

En la Figura 1a se observan los vasos de café cortados, mientras que en la Figura 1b se presenta evidencia del tratamiento con agua caliente para remover la fibra del recubrimiento de poliolefina.

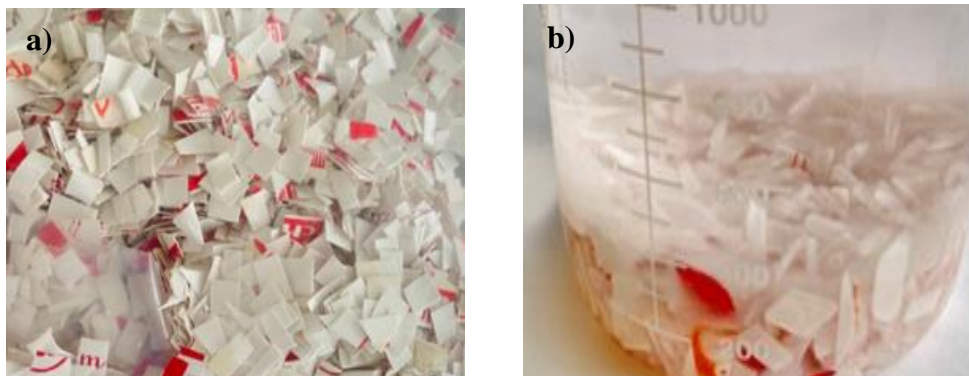


Figura 1. Imágenes de a) vasos cortados en trozos, b) separación del polietileno y la celulosa.

En la Figura 2a, se presentan los espectros del vaso de café nuevo (V.N.), del cual partimos para observar la presencia de los grupos funcionales. Las señales detectadas fueron las siguientes: estiramiento OH ( $3313\text{ cm}^{-1}$ ), estiramiento de CH de grupos  $\text{CH}_2$  y estiramiento  $\text{CH}_3$  de poliolefinas traslapados con aquellos de la fibra ( $2919\text{ cm}^{-1}$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$ ), vibración de  $\text{C}=\text{O}$  ( $1791$ ,  $1660$  y  $1730\text{ cm}^{-1}$ ) por grupos en injertos en LDPE y por oxidación del mismo, flexión de  $\text{CH}_2$  ( $1400\text{ cm}^{-1}$ ) en poliolefinas [3], estiramiento del enlace glicosídico COC ( $1190$ - $880\text{ cm}^{-1}$ ) y vibración del  $\text{CH}_2$  que confirma la estructura del polietileno de baja densidad (PEBD) ( $716\text{ cm}^{-1}$ ) como recubrimiento[4]. Adicionalmente, existe una señal de gran intensidad que probablemente se deba a los grupos CH del pigmento empleado en el recubrimiento. La Figura 2b muestra el espectro de la fibra de celulosa separada del recubrimiento, en el cual ya no se observa las señales del PEBD, debido a la separación realizada. Adicionalmente, se observa una señal en  $1640\text{ cm}^{-1}$  debido al agua adsorbida [5], una flexión de aleteo en el plano del grupo CH en  $1431\text{ cm}^{-1}$ , aleteo del CH en número de onda de  $1317\text{ cm}^{-1}$ , balanceo de  $\text{CH}_2$  ( $710\text{ cm}^{-1}$ ), flexión de  $\text{CH}_2$  en  $660\text{ cm}^{-1}$  y deformación de CCC en celulosa ( $610\text{ cm}^{-1}$ ).

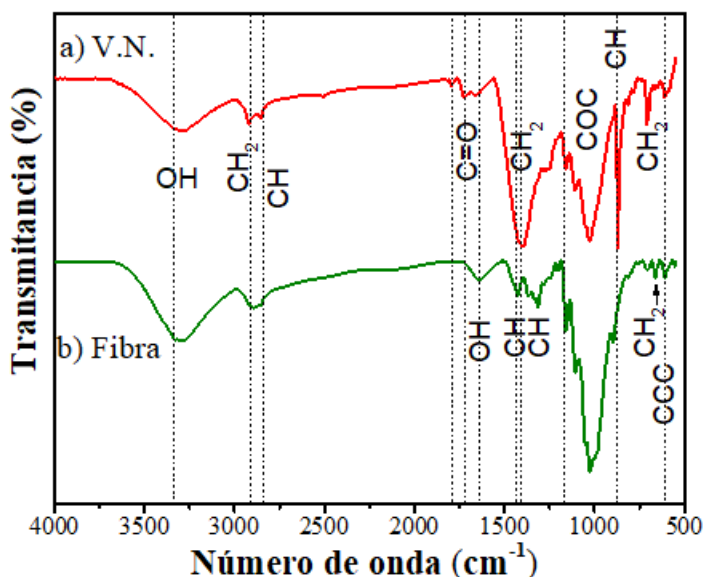


Figura 2. Espectro de FTIR de a) vaso nuevo de café (V.N.) y b) la fibra obtenida posterior a la separación del LDPE.

#### *Pretratamiento e hidrólisis ácida de celulosa extraída de vasos de café*

En la Figura 3a-d, se muestran los espectros FTIR posterior a que la fibra fuera pretratada e hidrolizada con ácido cítrico. Los principales cambios después del pretratamiento para eliminar hemicelulosa, lignina y pigmentos (Figura 3a), es la disminución en intensidad de los grupos CCC ( $610\text{ cm}^{-1}$ ) [6],  $\text{CH}_2$  ( $660\text{ cm}^{-1}$ ), la desaparición del  $\text{CH}_2$  ( $710\text{ cm}^{-1}$ ) [7] y la aparición de una señal en  $555\text{ cm}^{-1}$  debida a la vibración fuera del plano de grupos CH en celulosa. No se detectaron los grupos funcionales de lignina y hemicelulosa, probablemente por la baja cantidad de remanentes contenidos en la fibra. Sin embargo, es importante mencionar que el pretratamiento se realizó debido a que al realizar la hidrólisis ácida, se observó que la fibra comenzaba a tornarse de color violeta, lo cual es representativo de la presencia de lignina remanente. Típicamente, el límite de detección de un FTIR es del 5%, por lo que es probable que los grupos funcionales de la lignina y hemicelulosa se encuentren, ya sea traslapados con los de la celulosa o bien, no se detecten debido al límite de detección. El pretratamiento también se realizó con el objetivo de eliminar el pigmento de color rojo que contenía el vaso en el etiquetado.

El efecto del tiempo sobre la hidrólisis ácida utilizando AC indica que, durante 30 y 60 min no se producen cambios significativos en los grupos funcionales. Sin embargo, a los 90 min, se destaca la aparición de una nueva señal que corresponde al estiramiento de los grupos C=O, la cual se deriva de la sustitución de los grupos OH por grupos carboxílicos provenientes del AC. Esta observación ha sido reportada por K.J. Nagarajan *et al.* en vasos de un sólo uso durante 240 min a 100 °C [8].

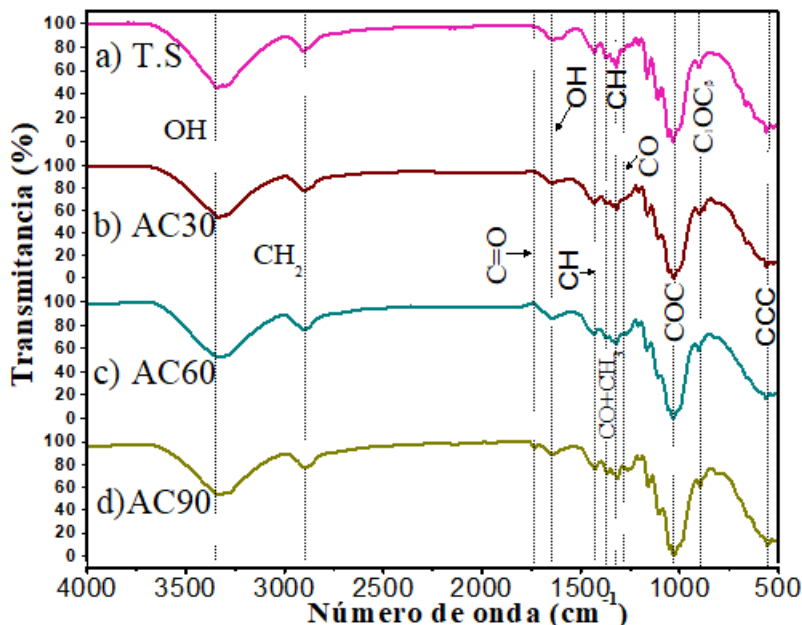


Figura 3. Muestras de celulosa en ácido cítrico en diferentes tiempos a) 30, b) 60, c) 90 min.

#### Dispersión dinámica de Luz

Los gráficos obtenidos de la técnica de DLS de las muestras hidrolizadas con AC se observan en la Figura 4 y en la Tabla 1.

El efecto del tiempo sobre la hidrólisis indica que conforme aumenta el tiempo desde 30 a 90 min, el tamaño de partícula incrementa ligeramente. La Figura muestra curvas estrechas, lo que nos da una idea de la alta polidispersidad de los sistemas. Típicamente, la celulosa cristalina a nivel nanométrico se ha reportado con valores de 20 – 30 nm en diámetro y 250 – 450 nm de longitud [9]. Dicha técnica y la preparación mediante ultrasonido permitió llevar a cabo una buena dispersión, vale la pena señalar que cuando los nanomateriales de ingeniería se suspenden en medios líquidos y soluciones biológicas; la dispersión de luz es el método de elección para una medición de alto rendimiento de su diámetro hidrodinámico en tiempo real [10]. Por lo tanto, se logró comprobar que existen nanopartículas al diluir las partículas de celulosa cristalina.



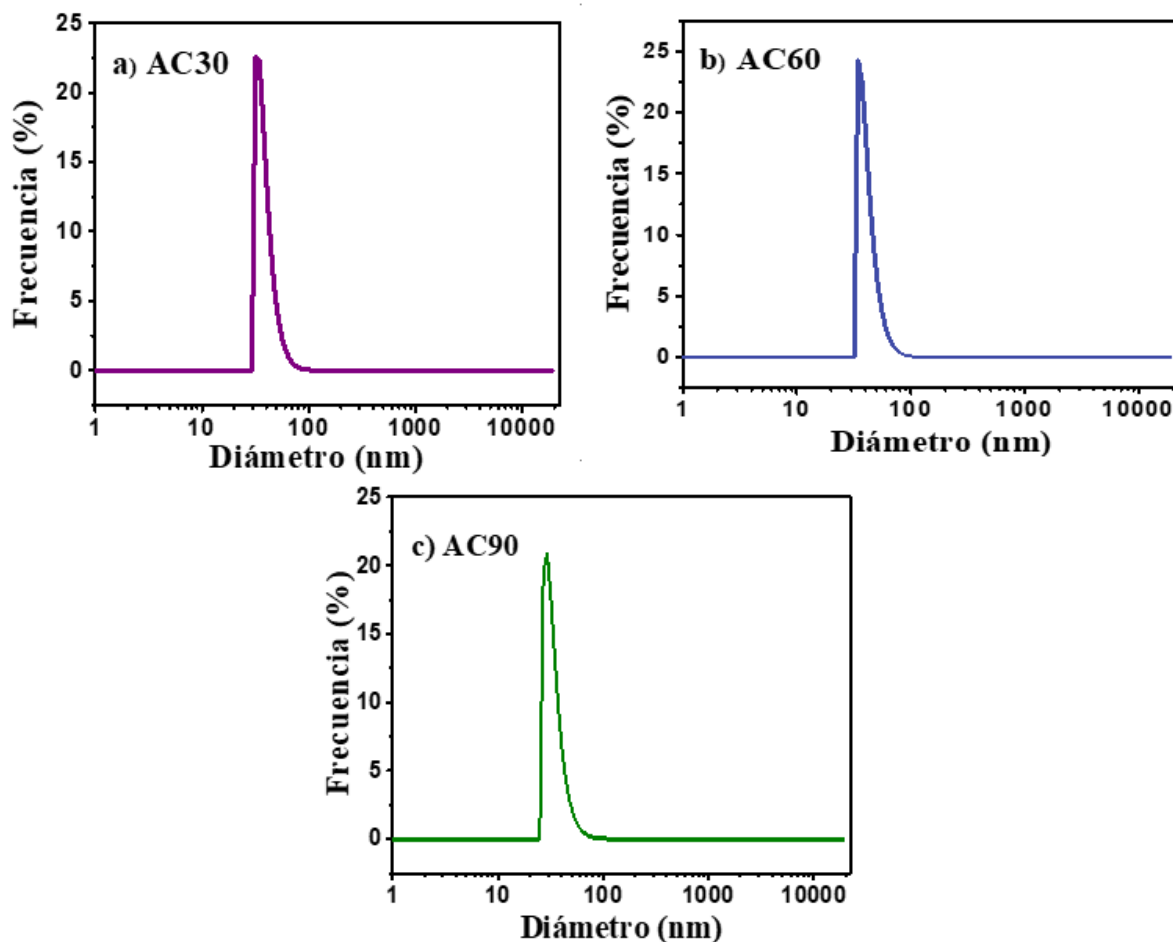


Figura 4. DLS muestras en ácido cítrico en diferentes tiempos a) AC30, b) AC60, c) AC90.

Tabla 1. Diámetro hidrodinámico de muestras hidrolizadas de celulosa cristalina.

Muestra	Diámetro hidrodinámico (nm)
AC30	62.99
AC60	71.87
AC90	80.07

### Conclusiones

Los componentes de los vasos de café laminados, fibra y polietileno, pueden ser separados y aprovechados a través de un proceso de separación y reciclaje, utilizando agua caliente y un pretratamiento. Los resultados demuestran la eliminación del pigmento, la hemicelulosa y la lignina remanentes, a base de un tratamiento sostenible, así como la obtención de nanopartículas de celulosa a través de hidrólisis de ácido cítrico, el cual es un compuesto menos dañino que aquellos base cloro, es más económico y renovable, permitiendo mejorar el blanqueamiento de la fibra del vaso de café. La incorporación de las partículas de celulosa en soluciones utilizando el método de ultrasonido es esencial para una adecuada dispersión y correcta estimación del diámetro hidrodinámico de partículas. Dichas nanopartículas pueden tener un mejor alcance y se pueden utilizar para la mejora de otras propiedades otros materiales, como lo es mejorar propiedades mecánicas y térmicas de polímeros biodegradables o convencionales.

### Recomendaciones

Para la parte de diluir las partículas de celulosa mediante de DLS y poder comprobar su tamaño, es importante mencionar que el tiempo en que se somete a ultrasonido ayuda a dispersar el material de una mejor forma.

### Referencias

- [1] B. Heublein, D. Klemm y H.P Fink, Bohn, "A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material", *Angew. Chem.*, Vol 44, p. 3358–3393, 2005, doi: 10.1002/anie.200460587.
- [2] A. M. Schrand, J. J. Schlager, L. Braydich-Stolle, R. C. Murdock y S. M. Hussain, "Characterization of nanomaterial dispersion in solution prior to in vitro exposure using dynamic light scattering technique", *Toxicol. Sci.*, Vol. 101, no. 2, p. 239–253, 2008, doi: 10.1093/toxsci/kfm240.
- [3] E. Brendler, K. Schenzel y S. Fischer, "New Method for Determining the Degree of Cellulose I Crystallinity by Means of FT Raman Spectroscopy", *Cellulose* Vol.12, p. 223–231, 2005), doi: 10.1007/s10570-004-3885-6.
- [4] A. Demšar, K. Kavkler, "Examination of cellulose textile fibers in historical objects by micro-Raman spectroscopy", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 78, p. 740-746, 2011, doi: 10.1016/j.saa.2010.12.006.
- [5] L.Y. Yarullin, F.N. Shamsetdinov y F.M., Gumerov, "Effect of treatment in supercritical CO<sub>2</sub> on the composition and structure of tealeaf and cellulose", *Russ. J. Phys. Chem. B*, Vol 5, p. 1167–1172, 2011. doi:10.1134/S1990793111070141.
- [6] A.J. Thompson, B.P Rocky, "Analyses of the Chemical Compositions and Structures of Four Bamboo Species and their Natural Fibers by Infrared, Laser, and X-ray, Spectroscopies". *Fibers Polym* Vol.22, p. 916–927, 2021. doi: 10.1007/s12221-021-0303-8.
- [7] L. Cabrales, H.A Candace y H, A. Noureddine, "Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy", *Carbohydrate Polymers*, Vol. 100, p.9-16, 2014, doi: 10.1016/j.carbpol.2013.01.074.
- [8] A. N. Balaji, K. J. Nagarajan, N. R. Ramanujam y S. T. Kasi Rajan, "Preparation of bio-eco based cellulose nanomaterials from used disposal paper cups through citric acid hydrolysis," *Carbohydr. Polym.*, Vol. 235, p. 115997, 2020, doi: 10.1016/j.carbpol.2020.115997.
- [9] H.Tingting, J. Hui, X. Zhouyang "Strategy towards one-step preparation of carboxylic cellulose nanocrystals and nanofibrils with high yield, carboxylation and highly stable dispersibility using innocuous citric acid", *Green Chemistry, The Royal Society of Chemistry*, Vol.8, p. 1463-9262, 2019, doi: 10.1039/C8GC03493A.
- [10] A. Madbulay, K. P. Fattah, M. M. Mortula y S. Atabay, K. P. Fattah, "Leachability of microplastic from different plastic materials," *J. Environ. Manage.*, Vol. 294, no. November 2020, p. 112995, 2021, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.112995.

## EXTRACCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CELULOSA A PARTIR DE VASOS DE CAFÉ

### EXTRACTION AND CHARACTERIZATION OF CELLULOSE FROM COFFEE CUPS

Delgado-Ramos K. L.<sup>1</sup>, Moreno-Covarrubias D.<sup>2</sup>, Juárez-Méndez M. E.<sup>1</sup>, Hernández- Leal R.<sup>1</sup>, Brachetti-Sibaja S. B.<sup>1</sup>, Palma-Ramírez D.<sup>3,4</sup>.

<sup>1</sup>TecNM-IT de Ciudad Madero, Av. 1o. de Mayo esq. Sor Juana Inés de la Cruz s/n Col. Los Mangos C.P.89440, Cd. Madero, Tamps.

<sup>2</sup>Estudiante del TecNM-IT de Altamira, Carr. Tampico-Mante km. 24.5, C.P. 89602, Altamira, Tamps.

<sup>3</sup>Instituto Politécnico Nacional, CMP+L, Av. Acueducto S/N, Ticomán, Gustavo A. Madero, C.P. 07340 Ciudad de México, CDMX.

<sup>4</sup>Instituto Politécnico Nacional, UPIIH, Carr. Pachuca - Actopan km 1+500, C.P. 42162 Hgo. silvia.bs@cdmadero.tecnm.mx, dpalmar@ipn.mx.

#### RESUMEN

Desde la mitad del siglo pasado, los polímeros han reemplazado materiales como el vidrio, cerámicos, metales, entre otros, debido al mejoramiento de sus propiedades. Sin embargo, el uso excesivo de estos ha provocado una contaminación especial debido a la incorrecta disposición de sus desechos y al tiempo que transcurre de su total descomposición. Un caso en específico son los vasos de café usados, menos del 1% son reciclados, debido a la dificultad para separar sus componentes, como la fibra de celulosa (95%) del polietileno (5%). Normalmente estos son quemados o llegan a vertederos, desintegrándose lentamente, convirtiéndose en microplásticos que quedan atrapados en

el suelo o son arrastrados a cuerpos de agua hasta llegar al mar, generando efectos negativos en el medio ambiente. Actualmente ha surgido una alternativa sostenible para reutilizar la fibra de celulosa obtenida de vasos desechables de café. Este trabajo presenta los resultados de la identificación de la estructura química de la fibra, mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), incluyendo el estudio del tratamiento para obtener celulosa cristalina. Inicialmente, se realizó un tratamiento amigable con el medio ambiente libre de cloro, de NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para obtener la condición óptima de blanqueamiento, así como eliminar la hemicelulosa y lignina. Posteriormente, la celulosa obtenida fue tratada mediante

hidrólisis con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 64% volumen por 10 min, el producto fue caracterizado a través de FTIR, corroborando una disminución de la intensidad de los grupos funcionales de hemicelulosa y lignina; dispersión dinámica de luz (DLS), determinando el tamaño de partícula, identificándose partículas de tamaño nanométrico.

**PALABRAS CLAVE:** Blanqueamiento; medio ambiente, nanocelulosa, sostenible.

## ABSTRACT

Since the middle of the last century, polymers have replaced materials such as glass, ceramics, metals, among others, due to the improvement of their properties. However, the excessive use of these has caused a special contamination due to the incorrect disposal of their waste and the time that elapses of its total decomposition. A specific case is used coffee cups, less than 1% are recycled, due to the difficulty of separating its components, such as cellulose fiber (95%) from polyolefin (5%). Normally, these are burned or deposited in landfills, slowly disintegrating, becoming microplastics, remaining trapped in the ground or dragging into bodies of water until they

reach the sea, producing negative effects on the environment. Currently, a sustainable alternative has emerged to reuse the cellulose fiber extracted from disposable coffee cups. A specific case is used coffee cups, less than 1% are recycled, due to the difficulty in separating their components, such as cellulose fiber (95%) from polyethylene (5%). Normally these are burned or reach landfills, slowly disintegrating, becoming microplastics that are trapped in the soil or are dragged into bodies of water until they reach the sea, generating negative effects on the environment. Currently, a sustainable alternative has emerged to reuse cellulose fiber obtained from disposable coffee cups. This work presents the results of the identification of the chemical structure of the fiber, by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), including the study of the treatment to obtain crystalline cellulose. Initially, an environmentally friendly treatment free of chlorine, NaOH / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was carried out to obtain the optimal bleaching condition, as well as eliminate hemicellulose and lignin. Subsequently, the cellulose obtained was treated by hydrolysis with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 64% volume for 10 min, the product was characterized through FTIR, corroborating a decrease in

the intensity of the functional groups of hemicellulose and lignin, dynamic light scattering (DLS), determining the particle size, identifying nano-sized particles.

**Keywords:** Environment, nanocellulose, sustainable, bleaching.

## INTRODUCCIÓN

Actualmente se busca el desarrollo de productos sostenibles para disminuir la contaminación a nivel mundial, la cual ha ido incrementando, debido al uso y consumo de plásticos derivados del petróleo que a lo largo del tiempo han remplazado a otros materiales, algunos ejemplos son el vidrio, la madera, el metal, entre otros [1]; sin embargo, la mayoría de estos plásticos no se degradan con facilidad, por lo cual la mayoría de las compañías suelen enviarlos a vertederos, provocando al paso de los años la formación de microplásticos secundarios, lo cual se genera debido a la degradación del plástico [2], dentro de los diferentes tipos de plástico, están el polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), policarbonato (PC), tereftalato de polietileno (PET), cloruro de polivinilo (PVC), poliuretano (PU), entre otros. El polietileno es uno de los materiales plásticos de fabricación más económica y

simple, por lo que se generan aproximadamente unos 80 millones de toneladas anuales en el mundo entero. Los plásticos son utilizados para la fabricación de productos de uso cotidiano, tales como envases de bebidas, desechables, productos para construcción y protección, automóviles, juguetes y muebles entre otros; sin embargo, la magnitud del consumo de plásticos en nuestras sociedades da como resultado una alta huella de carbono relacionada con la producción, grandes volúmenes de desechos, contaminación persistente, daños a la vida silvestre y al ecosistema. De la misma manera suelen ser enviados directamente a la quema para la producción de energía, formando gases como metano y etileno que provocan efectos negativos para el entorno en el que se vive. En este trabajo se presenta una alternativa de sostenibilidad enfocada en vasos de café, compuestos de celulosa y polietileno, el cual sirve de revestimiento para retener el calor y repeler líquidos, debido a su resistencia térmica, este producto es utilizado y desechado diariamente, generando un problema ambiental por amplio uso, se requiere darle tratamiento adecuado a este tipo de producto de uso común. Por esta misma

razón, la finalidad de este proyecto es determinar las propiedades óptimas para la recuperación de celulosa y nanocelulosa utilizando como materia prima los vasos desechables, y así, ofrecerles una aplicación mediante el aprovechamiento de redes interpenetradas y posteriormente ser utilizadas para el reforzamiento de propiedades mecánicas de polímeros que permitan darle un aprovechamiento en diversas industrias como las de transporte, obteniendo productos con valor agregado, mejores propiedades, sostenible, además, su utilización contribuirá a mejorar la calidad del medio ambiente.

## METODOLOGÍA

Los vasos de café son obtenidos después de ser usados en diversos establecimientos, cafeterías, centros comerciales, expendios entre otros, posteriormente se lavan para eliminar residuos de la bebida que contenían.

### Separación de la película de polietileno.

Se caracterizó mediante espectroscopia FTIR una muestra de un vaso de café nuevo, usado y lavado con agua caliente, empleando un espectrofotómetro marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, para

conocer los grupos funcionales presentes. Posteriormente, se redujo el tamaño de las muestras, cortándolos en trozos de aproximadamente 4 cm. Se realizó un tratamiento con agua caliente para separar la fibra del recubrimiento. Se secó y procesó en un molino (malla de 5 mm) para disminuir su tamaño de partícula.

Posteriormente, se realizó una serie de tratamientos para la eliminación de las tintas de color, de los sellos impresos en los vasos de café, así como la hemicelulosa y lignina, presente en las fibras obtenidas, **Tabla 1**, con la finalidad de obtener un tratamiento óptimo para la eliminación de estos compuestos.

**Tabla 1.** Tratamientos utilizados para eliminar, tintas, hemicelulosa y lignina.

Tratamiento	NaClO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 50%	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O H/H <sub>2</sub> O	NaOH/ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 30%	NaOH/ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 50%
T1		X		X		
T2	X					
T3	X			X	X	
T4		X		X	X	
T5			X	X		X

### Eliminación de tintas, hemicelulosa y lignina.

Después del tratamiento de eliminación de la película de polietileno, se tomaron 5 g de fibra para cada uno de los tratamientos propuestos en la Tabla 1. Después, en un vaso de precipitado se colocó la fibra y las soluciones mezcladas de cada tratamiento (T1, T2, T3, T4 y T5), con un tiempo de reacción de 2 h, una

temperatura de 60 °C con agitación magnética, pasado este tiempo la muestra se filtra y neutraliza con una mezcla de etanol/agua destilada en agitación durante 1 h. Este proceso se repite dos veces, finalmente se introduce en un horno de secado durante 2 h. Las muestras se caracterizan mediante FTIR para identificar sus grupos funcionales.

Se realizó un tratamiento simultáneo en el cual se prepararon dos soluciones en un matraz de 100 mL; una de hidróxido de sodio (NaOH) al 10% y otra a partir de una solución de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) al 50%, se preparó H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 15% para 5 g de fibra. Posteriormente, en un vaso precipitado se colocó la fibra y las soluciones mezcladas, colocándolo en agitación magnética durante 2 h a una temperatura de 60 °C, se filtró y neutralizó con una mezcla de etanol/agua destilada bajo agitación durante 1 h. Se repitió el proceso dos veces, finalmente se introdujo en un horno de secado durante 2 h. La muestra fue caracterizada mediante FTIR para identificar sus grupos funcionales.

**Hidrólisis de ácido sulfúrico al 64%.** Se procedió a realizar la hidrólisis ácida para la obtención de nanopartículas de celulosa (NC) con ácido sulfúrico (AS) al 64%. Se procesó 5 g de la muestra de fibra de

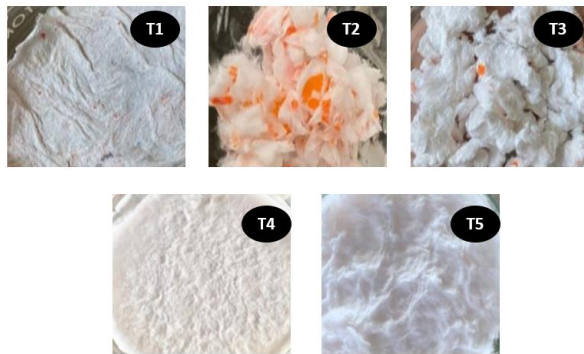
celulosa con una solución en AS al 64%, bajo agitación a 10 min, terminado este proceso, se centrifugó a 6000 rpm durante 15 min y se colocó en un baño ultrasónico durante 10 min. Se filtró y se realizó una diálisis hasta alcanzar un pH de 5, con la finalidad de separar los compuestos de bajo peso molecular. De la misma manera, dichas muestras fueron analizadas mediante FTIR para conocer sus grupos funcionales y corroborar la presencia de celulosa y eliminación de componentes no deseados.

**Dispersión dinámica de luz (DLS).** La preparación de las muestras posterior a la hidrólisis se realizó dispersando 10 mg de la muestra en 100 mL de agua inyectable, las cuales fueron asistidas mediante un baño ultrasónico de marca Crest Ultrasonic, modelo 1200D durante 10 min. Posteriormente, las muestras fueron filtradas usando un filtro de 250 µm. Se realizó las mediciones en un analizador de partículas marca Anton Paar, modelo TM 500.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Eliminación de tintas, hemicelulosa y lignina.** Los resultados obtenidos durante el proceso de remoción de tintas, hemicelulosa y lignina, muestran a simple

vista que los tratamientos T1, T2 y T3, no son eficientes, ya que se observan pigmentos de color rojo, característicos de la tinta del sello impreso de la marca en los vasos de café, los tratamientos T4 y T5 permiten visualizar fibras de vasos de café sin tintas color rojo, con el T4 se observa una coloración beige y en el tratamiento T5 el resultado final de las fibras es de una coloración blanca en su totalidad, como se muestra en la **Figura 1**.



**Figura 1.** Fibras obtenidas después de los diferentes tratamientos.

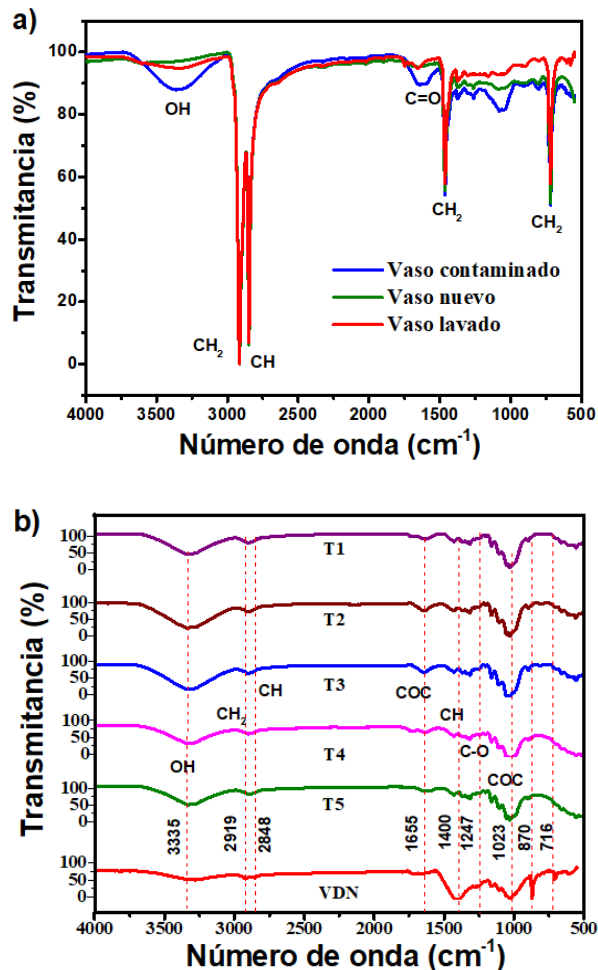
**Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).** En la **Figura 2a**, se pueden observar los espectros de FTIR, en la cual se realizó una comparación de los espectros del interior de un vaso desechable; uno nuevo (V.N.), uno contaminado (V.C.), también otro contaminado y posteriormente lavado (V.L.), con la finalidad de confirmar si ambas capas contienen polietileno (PE), así como la remoción de los grupos

funcionales del producto (café). Los tratamientos de T4 y T5, muestran disminución del color al aumentar la concentración de peróxido de hidrógeno del 30 al 50%. Se observó el T5 utilizando peróxido al 50% que elimina por completo el colorante, a diferencia de los demás tratamientos. Los espectros FTIR de las fibras obtenidas después de los tratamientos para la eliminación de tintas se observan en la **Figura 2b**, las identificaciones de cada banda; se incluye el vaso de café (V.D.N.) para poder realizar la comparación. En los espectros se observó la disminución de intensidad o eliminación de las señales en 1400 [3], 1247, 870 y 716 [4]  $\text{cm}^{-1}$ , con el fin de confirmar la eliminación o disminución de señales de hemicelulosa y lignina residual, así como la disminución y eliminación de la banda ubicada en 2919  $\text{cm}^{-1}$  del grupo funcional  $\text{CH}_2$  atribuido a las tintas o colorantes de los sellos de impresión de las marcas en los vasos.

En la **Figura 3a** se puede observar el espectro con los resultados obtenidos con esta técnica, donde se realiza la comparación con el tratamiento óptimo de los tratamientos (T5), para la muestra a) celulosa con polietileno, se logró detectar la presencia de la fibra de celulosa en



1023  $\text{cm}^{-1}$  [4]. Se observa la contribución de los grupos funcionales orgánicos tanto como el polietileno de baja densidad en 1273  $\text{cm}^{-1}$ , presente en el interior del vaso de café el cual ayuda a evitar que los líquidos se filtren.



**Figura 2.** Asignación de grupos funcionales en los espectros de FTIR de a) un vaso de café contaminado, nuevo y lavado; b) los tratamientos realizados y del vaso desechable nuevo.

Para la celulosa blanqueada, se detectaron las vibraciones de estiramiento de los grupos OH en 3318  $\text{cm}^{-1}$  [5], mientras que el estiramiento del enlace

carbono-hidrógeno se localiza en 2981 y 2808  $\text{cm}^{-1}$  [5]. Del mismo modo, se observó la presencia del polietileno a partir de sus grupos funcionales característicos CH<sub>2</sub>, donde se observaron las bandas a distintos números de onda, en 1330  $\text{cm}^{-1}$ , el enlace glucosídico C-O-C en 1023  $\text{cm}^{-1}$  [4] y la deformación de CCC en celulosa en 555  $\text{cm}^{-1}$ .

En los resultados para la nanocelulosa, podemos identificar en los espectros la banda en 3002–3687  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a una tensión de O-H, como sabemos, esta banda es típica de los alcoholes, esto se da principalmente, por los puentes de hidrógeno presentes, también puede ser atribuida a las moléculas de agua [5]. De nuevo, se encuentra presente el grupo metilo en la señal a 2893  $\text{cm}^{-1}$ . El segmento de la huella dactilar está ubicado en el intervalo entre 1500 y 550  $\text{cm}^{-1}$ , presenta una serie de señales intensas, pero que difieren en posición al hacer una comparación entre ellas. Se puede ver en la señal más intensa la flexión de C-H y O-H, lo que representa la molécula de la glucosa que contiene el polisacárido.

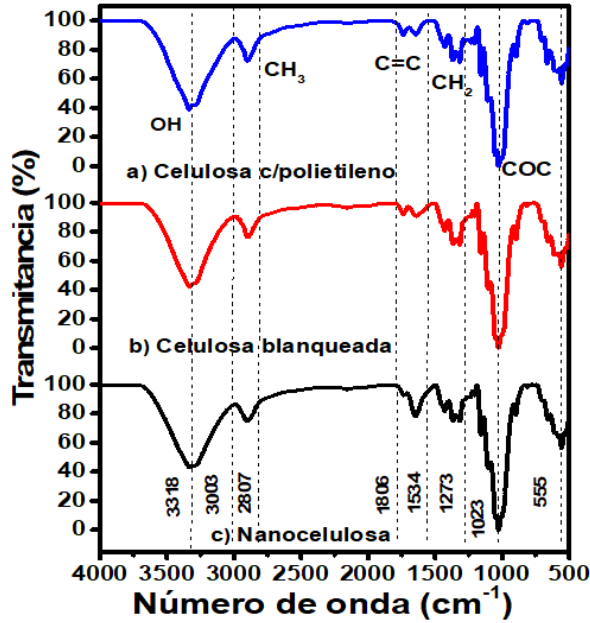


Figura 3. Espectros de FTIR obtenidos de a) celulosa c/polietileno, b) celulosa blanqueada y c) nanocelulosa.

Tabla 1. Asignación de grupos funcionales en las bandas de absorción del FTIR de las fibras obtenidas.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupos funcionales
3318-3303	Estiramiento asimétrico del grupo OH
2893	Estiramiento CH <sub>3</sub>
1643	Estiramiento de vibración C=C
1338	Flexión de CH <sub>2</sub>
1023	Flexión de C-O-C
555	Deformación de C-C-C

**Dispersión dinámica de luz (DLS).**

Después de los diversos tratamientos para la extracción de celulosa y obtener cristales de nanocelulosa mediante una hidrólisis ácida con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, la muestra se analizó mediante la técnica de DLS, la cual permite conocer el diámetro hidrodinámico de las partículas de celulosa extraída de

los vasos de café, estas partículas fueron dispersadas dentro de un baño ultrasónico y posteriormente se diluyeron en agua, para volverse a dispersar y su posterior lectura; en la **Figura 4** se observa que se pueden obtener partículas menores a 100 nm después de la hidrólisis ácida.

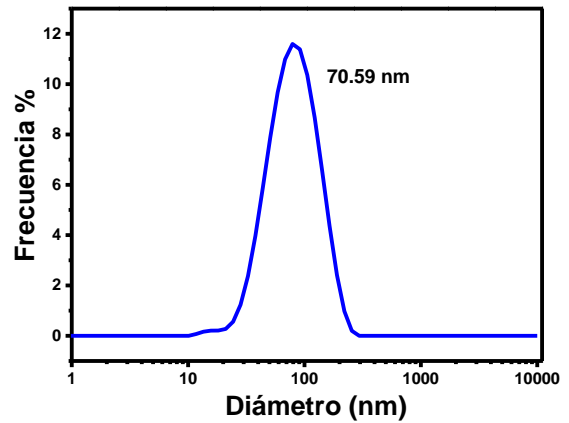


Figura 4. Dispersión de las partículas de nanocelulosa.

**CONCLUSIONES**

Después de los diversos tratamientos para la extracción de celulosa y obtener cristales de nanocelulosa mediante una hidrólisis ácida con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se analizaron grupos funcionales en los distintos espectros de un vaso nuevo, vaso contaminado y vaso lavado, de la parte interior en donde se visualizó la presencia del polietileno debido al recubrimiento interior que presenta el vaso. Se logró obtener la condición óptima con el tratamiento T5, de las diferentes

propuestas, el cual permitió obtener un mejor blanqueamiento de las fibras de celulosa y nanocelulosa obtenidas de los vasos de café, que incluye la tinta de los colorantes impresos en la superficie externa del mismo. Para ello, es importante el uso de un tratamiento amigable con el medio ambiente libre de cloro, simultáneo con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 50% y NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 50%. Asimismo, se logró corroborar la disminución de los grupos funcionales de hemicelulosa y lignina para la obtención de celulosa. Por DLS, se comprobó la extracción de nanocelulosa.

## REFERENCIAS

- [1] D. Klemm, B. Heublein, H. Peter Fink, A. Bohn. (2005) Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material, *Angewandte Chemie - International Edition*, 44 (22), 3358–3393.
- [2] M. M. Mortula, S. Atabay, K. P. Fattah, A. Madbuly (2021) Leachability of microplastic from different plastic materials, *J Environ Manage*, 294. 0301-4797.
- [3] K. Kavkler, A. Demšar. (2011) Examination of cellulose textile fibres in historical objects by micro-Raman spectroscopy, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 78, 740–746.
- [4] R. Alimohammadzadeh, A. A. Rafi, L. Goclik, C. W. Tai, A. Cordova, (2022) Direct organocatalytic thioglycolic acid esterification of cellulose nanocrystals: A simple entry to click chemistry on the surface of nanocellulose, *Carbohydrate Polymer Technol. Appl.*, 3. 100205.
- [5] A. Macías-Almazán, J.A. Lois Correa, M.A. Domínguez Crespo, A.B. López Oyama, A.M. Torres Huerta, S.B. Brachetti Sibaja, A.E. Rodríguez Salazar (2020) Influence of operating conditions on proton conductivity of nanocellulose films using two agroindustrial wastes: Sugarcane bagasse and pinewood sawdust, *Carbohydr Polym*, 238, 116171



## STRUCTURAL INTERACTIONS AND TENSILE PROPERTIES OF SUSTAINABLE PMMA/PU IPNs INCORPORATED WITH $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ PEROVSKITE PARTICLES.

A. C. Ferrel-Álvarez<sup>1</sup>, D. Palma-Ramírez<sup>2,3\*</sup>, A. M. Torres-Huerta<sup>2</sup>, M. A. Domínguez-Crespo<sup>2</sup>, S. B. Brachetti-Sibaja<sup>4</sup>, D. S. García-Zaleta<sup>5</sup>, M. E. Juárez Méndez<sup>4</sup>.

<sup>1</sup>Department of Materials Science and Engineering, National Corrosion and Materials Reliability Laboratory, Texas A&M University, College Station, TX 77840, USA.

<sup>2</sup>Instituto Politécnico Nacional-IPN, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería (UPIIH), San Agustín Tlaxiaca, México.

<sup>3</sup>Instituto Politécnico Nacional IPN, Centro Mexicano para la Producción más Limpia (CMP+L), Ciudad de México, México.

<sup>4</sup>Tecnológico Nacional de México, IT de Cd. Madero, Cd. Madero, Tamaulipas, México.

<sup>5</sup>Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. Carretera Estatal Libre Villahermosa-Comalcalco, km. 27 +000 s/n Ranchería Ribera Alta, Tabasco C.P. 86205, México.

Correspondence to \*[dpalmar@ipn.mx](mailto:dpalmar@ipn.mx)

### ABSTRACT.

$\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  perovskite particles have been actually highly studied in the optical, electrical and conductivity field with poor knowledge of structural interactions among the added components as well as their effects about mechanical properties. The addition of them into interpenetrating polymer networks (IPNs) to obtain coatings to improve anticorrosive properties is another aspect not well studied. For this reason, as previous study, sustainable interpenetrating polymer networks of poly(methyl methacrylate)/poly(urethane) based on castor oil and  $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  perovskite particles were fabricated by sequential condensation and free-radical polymerizations. The effect of the synthesis of perovskite (3 and 4 min) through microwave-assisted method and stoichiometry (Pr = 0.35 and 0.63) is discussed through structural infrared analysis to evaluate interactions as well as the effect on the tensile strength, Young's modulus and strain. Physical interactions and improvement of ductility of pure PMMA/PU IPNs (50/50 ratio), especially when  $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  synthesized at 5 min, were found.

### 1. INTRODUCTION.

Interpenetrating polymer networks (IPNs) are a class of synthesized polymer from two type of phases forming networks in which there is the possibility to generate crosslinks in at least one of phases. The idea of obtaining IPNs is to improve compatibility of polymers while reducing phase separation when the crosslinker creates the entanglements among them [1]. IPNs-based materials

have been prepared through either with crosslinks in both or one phases in either pure form or incorporated with particles such as  $\text{TiO}_2$  [2],  $\text{SiO}_2$  [3], Ag [4],  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [5] for different purposes. For example, poly(methyl methacrylate) (PMMA)/poly(urethane) (PU) (PMMA/PU) IPNs based on sustainable raw materials can be of interest as coatings since they can be highly transparent and provide mechanical performance.

The addition of perovskites has not been greatly studied in these systems, which opens the opportunity to study them. For example, C. Brahmi *et al.* developed hybrid perovskites ( $\text{Nd}_{0.9}\text{TiO}_3$  and  $\text{LaTiO}_3$ )/polymer samples for photodegradation of organic dyes having high rigidity and thermal stability [6]. Y. Juan el *et al.* incorporated inorganic perovskite particles to obtain composite films into luminescent based on  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  with well-dispersed and passivated inorganic perovskites within the polymeric matrix, presenting high luminescence and thermal and water stability. [7]. Y. Cheng *et al.* used luminescent nanometer-scale perovskites ( $\text{CsPbBr}_3$ ) as photoinitiators during the polymerization of high molecular weight vinyl monomers with good dispersion and stability against humidity for potential applications as down-converting phosphor films for displays and luminescent lighting [8]. Y. Liu *et al.* also obtained a luminescent perovskite ( $\text{CsPbBr}_3$ ) incorporated into a polymer matrix having good optical transparency, mechanical strength, stability against harsh environments, self-healing ability under aquatic conditions with a strain of up to 1300%. In particular, mechanical and optoelectronic properties remain stable after immersion in water, strong in acid and base media and salt water for months [9]. Based on this information, it is clear that most research are focused in polymer application at beginning, as a step to study the perovskites synthesis and later for improving the luminescent properties of perovskites in different types of polymers.

Specifically, manganites of  $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  formula (Ln = trivalent rare earth element, M = bivalent alkaline earth element) have been very well studied for magnetic and dielectric applications [10]. Systems of  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.28}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$  in PU [11] and  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  in poly(pyrrole) [12] systems showed synergistic properties due to presented interactions. It is of our interest to study if manganite perovskite based on  $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  which was previously reported for cathode material in the fabrication of solid oxide fuel cells (SOFCs) due to the cationic size of  $\text{Pr}^{+3}$  ion is smaller than  $\text{La}^{+3}$  in the Mn-O-Mn bond, can provide barrier properties for protection against corrosion on aluminum substrates. Then, this study is a snapshot of preliminary results related to incorporation of 0.1 wt% of  $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  particles into sustainable PMMA/PU IPNs in 50/50 ratio before being studied

as anticorrosive properties. Structural features through infrared spectroscopy after the sequential synthesis as well as tensile strength, strain % and Young's modulus are discussed in terms of varying the amount of Pr and La (Pr = 0.35 and 0.63) leaving Ca constant in the manganite stoichiometry.

## 2. MATERIALS AND METHODS.

Perovskites based on  $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  ( $\text{Pr} = 0.35$  and  $0.63$ ) were previously reported by A. C. Ferrel-Álvarez *et al.* [13] through microwave-assisted synthesis; this work contemplates the use of synthesized manganites at 4 and 5 min. Then, a mixture of 0.0012 eq. of castor oil (100%, Sigma Aldrich) with 0.012 eq. of 2-ethyl-2-(hydroxymethyl)propane-1,3-diol (90%, Sigma Aldrich) were homogenized at 80 °C for 1 h. Then, 0.1 wt% of  $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  particles were dispersed into the sequential procedure of PMMA/PU IPNs consisting on the following procedure: the previous mixture, 4.98 mL of 1,6-Diisocyanatohexane ( $\geq 98\%$ , Sigma Aldrich), 28.32 mL of methyl 2-methylpropenoate (99%, Sigma Aldrich), 1.6 mL of 2,2-bis(2-methylprop-2-enoyloxymethyl)butyl 2-methylprop-2-enoate (90%, Sigma Aldrich), 0.522 g of 1-hydroxycyclohexyl phenyl methanone (99%, Sigma Aldrich) and 198  $\mu\text{m}$  of [dibutyl(dodecanoyloxy)stannyl] dodecanoate (95%, Sigma Aldrich), were stirred for 1 h. After, this solution was casted into a poly(tetrafluoroethylene) mold and kept 12 h for PU curing and 3 h in a UV lamp (363 nm) for PMMA polymerization phase. The experimental was performed for a ratio of PMMA/PU 50/50. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy using a Perkin Elmer spectrometer (100 model) with attenuated total reflectance (ATR) accessory from 4000 to 650  $\text{cm}^{-1}$  was used to record the spectra. Polymers were cut into tensile specimens (EN ISO 527-2, Type IB specimen) to be evaluated in an AGS-X machine (Shimadzu) employing 50 kN at 20  $\text{mm min}^{-1}$ .

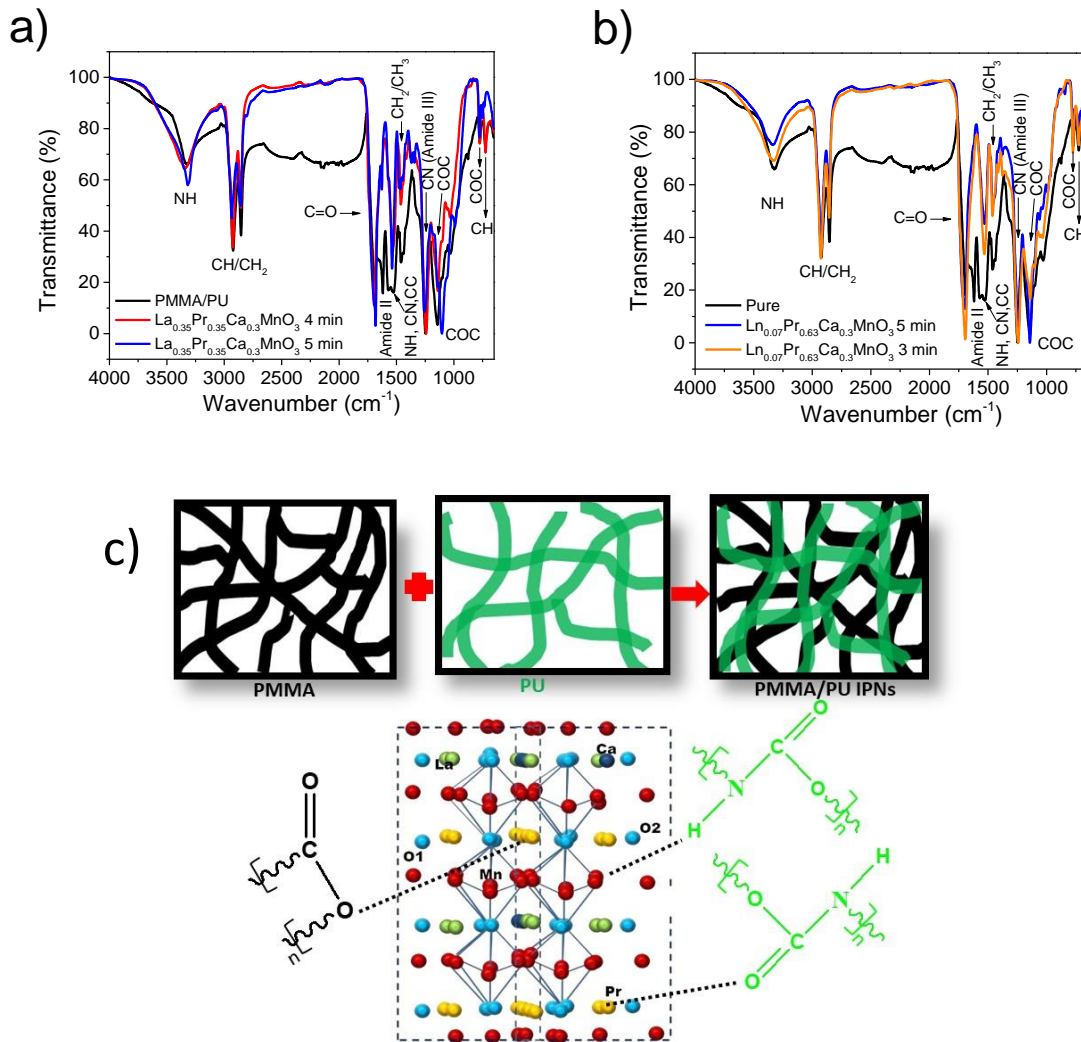
## 3. RESULTS AND DISCUSSION.

### 3.1. Structural analysis.

FTIR spectroscopy was performed to evaluate probable interactions of PMMA/PU IPNs with perovskite particles to analyze if there was an effect with respect to the stoichiometry and synthesis time of them when are dispersed into the polymer. Fig. 1a-b displays the spectra of pure PMMA/PU and  $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  particles. The signals identified for PMMA and PU in the IPNs are the following: the band located at 3327  $\text{cm}^{-1}$  is the stretching of NH, 2924 and 2853  $\text{cm}^{-1}$  the stretching of antisymmetric and symmetric of  $\text{CH}_2$ , 1691  $\text{cm}^{-1}$  is the carbonyl stretching of amide I, the bending vibration of NH at 1571  $\text{cm}^{-1}$  [14] and a coupling among the bending vibration of NH with stretching vibration of C-N in the C-NH group of PU (amide II), 1528  $\text{cm}^{-1}$  is the plane deformation of NH as well as CN and CC stretching, 1459  $\text{cm}^{-1}$  the scissoring of  $\text{CH}_2$  and deformation of  $\text{CH}_3$ , 1246  $\text{cm}^{-1}$  the stretching of CN in amide III, 775  $\text{cm}^{-1}$  is the amide IV, signals of PU phase whereas those at 1144  $\text{cm}^{-1}$ , the stretching of COC and 725  $\text{cm}^{-1}$ , bending of CH, correspond to PMMA phase [15, 16].



The probable physical interactions of perovskites with PMMA/PU are observed in Fig. 1a through the NH band at  $3327\text{ cm}^{-1}$  mainly with the oxygen present in perovskites which has been previously observed in PU interactions with oxygen of water [17]. In this region, it is observed a slight shifting into higher wavenumber when perovskites, in this case,  $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , is synthesized at 4 min ( $3341\text{ cm}^{-1}$ ); interactions of this perovskite is detected at lower wavenumber, *i.e.* at  $3320\text{ cm}^{-1}$ . Other interaction is with carbonyl region since there is also a shift into high wavenumber, for example that synthesized at 4 min is detected at  $1693\text{ cm}^{-1}$  whereas with 5 min is at  $1682\text{ cm}^{-1}$ . In this case, the most probable interactions of oxygen in C=O are with the praseodymium ions since compared with Mn, La and Ca, it has high electronegativity, therefore, more capacity to attract the free electrons of Pr. Additional evidence of perovskites interaction with PU phase is observed in the amide II band ( $1595\text{-}1485\text{ cm}^{-1}$ ) since the two initial signals of pure PMMA/PU becomes sharp with  $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  addition. It is observed higher interaction with synthesized at 4 min ( $1530\text{ cm}^{-1}$ ) than 5 min ( $1540\text{ cm}^{-1}$ ). This behavior has been observed by Guo *et al.* when obtaining nanocomposites of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PU}$  [18]. With respect to the COC in PMMA, a noticeable shifting into low wavenumber (from  $1444$  to  $1106\text{ cm}^{-1}$ ) is observed. For the addition of a perovskites with a high amount of Pr,  $\text{La}_{0.07}\text{Pr}_{0.63}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  synthesized at 3 and 5 min, the FTIR spectra in Fig. 1b corroborate the physical interactions observed before. Physical interactions can be distinguished in Fig. 1c. This study demonstrate that PU phase is more susceptible to generate more physical interactions than with PMMA phase.



**Fig. 1.** FTIR spectra of a)  $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , b)  $\text{La}_{0.07}\text{Pr}_{0.63}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  and c) physical interactions among perovskite and PMMA/PU IPNs

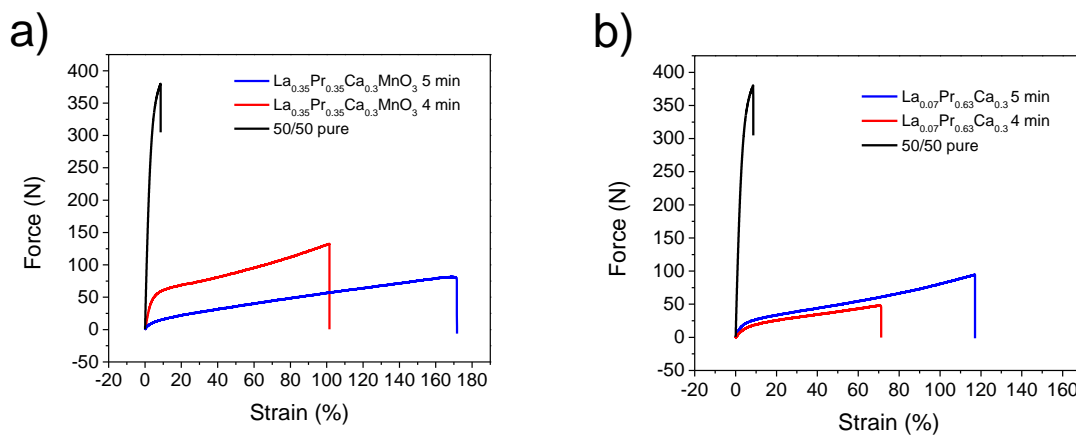
### 3.2. Mechanical properties analysis.

The stress vs. strain curves of incorporating 0.1 wt% of perovskites into PMMA/PU is appreciated in Fig. 2 whereas the estimated data for the Young's modulus, tensile strength and strain (%) is seen in Table 1. Pure PMMA/PU display a stress of 395 N with a strain % of 10.17% and a Young's modulus of 104.96 MPa. Comparison of adding particles synthesized at 4 and 5 min is discussed below.

The addition of  $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  synthesized by 5 min indicates a decrease of tensile strength (80 N) but an important increase of strain (171%) compared to pure PMMA/PU IPN. Compared to similar stoichiometry  $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  but synthesized at low time (4 min), the tensile properties

become reinforced in tensile strength (136 N) with a decrease of strain (101%). It is clear that these perovskites become ductile since Young's modulus were decreased up to 45 (4 min) and 4 MPa (5 min).

Having high amounts of Pr in the stoichiometry, *i.e.*, incorporation of  $\text{La}_{0.07}\text{Pr}_{0.63}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  samples in PMMA/PU produces similar behavior if compared to PMMA/PU IPN. In this case, the time of synthesis of perovskites also influences on the tensile properties but it was the opposite effect compared to  $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . For example, perovskites synthesized at 4 min displays higher tensile strength (94 N) and strain (120%) than 5 min; 116 N and 95%. For the case of Young's modulus, it is clear that the time also influences since the value for 4 min (9 MPa) was higher than 5 min (21 MPa).



**Fig. 2.** Stress vs. strain curves for incorporated perovskite into PMMA/PU systems a)  $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  and b)  $\text{La}_{0.07}\text{Pr}_{0.63}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , both synthesized at 4 and 5 min

**Table 1.** Tensile data for incorporated  $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  and  $\text{La}_{0.07}\text{Pr}_{0.63}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , both synthesized at 4 and 5 min, into PMMA/PU IPNs.

Sample	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (N)	Strain (%)
Pure PMMA/PU 50/50	104.96 ± 5.52	395.47 ± 25.33	10.17 ± 2.78
<b>Samples of PMMA/PU 50/50/0.1 wt% of perovskites</b>			
La <sub>0.07</sub> Pr <sub>0.63</sub> Ca <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub> 4 min	9.60692 ± 0.15264	94.21 ± 0.23	120 ± 20.64
La <sub>0.07</sub> Pr <sub>0.63</sub> Ca <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub> 5 min	21.17 ± 0.79	116 ± 2.60	95 ± 15.59
La <sub>0.35</sub> Pr <sub>0.35</sub> Ca <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub> 4 min	45.48 ± 1.44	136.98 ± 6.86	101.36 ± 17.98
La <sub>0.35</sub> Pr <sub>0.35</sub> Ca <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub> 5 min	4.06 ± 2.52	80.23 ± 5.92	171.71 ± 17.85

#### 4. CONCLUSIONS

- Structural analysis of addition of La<sub>0.7-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> perovskite particles did not interfere with the polymerization of phases in PMMA/PU IPNs.
- Structural analysis demonstrates that physical interactions through praseodymium and oxygen in La<sub>0.7-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> perovskites particles are achieved with the carbonyl groups and COC groups in PMMA/PU IPNs.
- Physical interactions led to the La<sub>0.7-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>/PMMA/PU IPNs to reinforce the ductility property more than the tensile strength.

**Acknowledgments.** Authors are grateful for financial support by Instituto Politécnico Nacional (IPN) through SIP20230843, SIP20230842 and SIP20230839 projects and SNI CONAHCYT.

#### Declarations

**Ethical Approval.** Not applicable.

**Competing interest.** The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper. There are no conflict of interest to declare.

**Authors' contributions.**

A. C. Ferrel-Álvarez: Methodology, Formal analysis. D. Palma-Ramírez: Validation, Resources, Writing – review & editing, Visualization, Formal analysis, Funding acquisition, Writing – original draft. A. M. Torres-Huerta: Visualization, Conceptualization, Resources, Funding acquisition. M.A. Domínguez-Crespo: Visualization, Conceptualization, Resources, Funding acquisition. S. B. Brachetti-Sibaja: Data curation, Writing – review & editing. D.S. García-Zaleta: Data curation, Writing – review & editing. M. E. Juárez Méndez: Characterization of samples.

**Funding.** Instituto Politécnico Nacional (IPN) through SIP20230843, SIP20230842 and SIP20230839 projects.

**Availability of data and materials.** Datasets are available from corresponding author on reasonable request.

## 5. REFERENCES.

1. S. Jana and S. Jana: Interpenetrating Polymer Network: Biomedical Applications, (Springer Nature Singapore 2020).
2. K.V. Gopal, K.R.V. Kumar, G. Suresh, V. Rajasekharan, P.K. Nagarajan and C.M. Meenakshi: Investigation of TiO<sub>2</sub> Nano Filler in Mechanical, Thermal Behaviour of Sisal/Jute Fiber Reinforced Interpenetrating Polymer Network (IPN) Composites. *Materials Research* **25** (2022).
3. S. Liu, S. Liu, Q. Wang, Z. Zuo and X. Liang: Design and synthesis of robust superhydrophobic coating based on epoxy resin and polydimethylsiloxane interpenetrated polymer network. *Progress in Organic Coatings* **175**, 107336 (2023).
4. J.F. Serrano-Claumarchirant, A.S.-D. Silva, J.F. Sánchez-Royo, M. Culebras, A. Cantarero, C.M. Gómez and R. Abargues: In Situ Synthesis of Polythiophene and Silver Nanoparticles within a PMMA Matrix: A Nanocomposite Approach to Thermoelectrics. *ACS Applied Energy Materials* **5**, 11067 (2022).
5. B.N.V.S.G. Gupta K, S. Patnaik, B.C. Ray, R.K. Rai and R.K. Prusty: Elevated temperature mechanical behavior of nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> embedded interpenetrating polymer network/glass fiber composites. **139**, e52991 (2022).
6. C. Brahmi, M. Benlifa, C. Vaulot, L. Michelin, F. Dumur, A. Airoudj, F. Morlet-Savary, B. Raveau, L. Bousselemi and J. Lalevée: New hybrid perovskites/polymer composites for the photodegradation of organic dyes. *European Polymer Journal* **157**, 110641 (2021).
7. Y. Wang, J. He, H. Chen, J. Chen, R. Zhu, P. Ma, A. Towers, Y. Lin, A.J. Gesquiere, S.-T. Wu and Y. Dong: Ultrastable, Highly Luminescent Organic–Inorganic Perovskite–Polymer Composite Films. **28**, 10710 (2016).
8. Y.-C. Wong, J. De Andrew Ng and Z.-K. Tan: Perovskite-Initiated Photopolymerization for Singly Dispersed Luminescent Nanocomposites. **30**, 1800774 (2018).
9. Y. Liu, T. Chen, Z. Jin, M. Li, D. Zhang, L. Duan, Z. Zhao and C. Wang: Tough, stable and self-healing luminescent perovskite-polymer matrix applicable to all harsh aquatic environments. *Nature Communications* **13**, 1338 (2022).

10. K. Gupta, P.T. Das, T. Nath, P. Jana and A. Meikap: Polymer Coated Manganites and Its Magnetic Properties. *ISSN*, 2231 (2012).
11. V.E. Salazar-Muñoz, S.A. Palomares-Sánchez, I. Betancourt, A.A. Torres-Castillo, J.G. Cabal Velarde and A. Lobo Guerrero: Magnetic and magnetocaloric properties of a foam composite based on substituted La-manganite in a polyurethane matrix. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **538**, 168296 (2021).
12. C.A. Amarnath, F. Ghamouss, B. Schmaltz, C. Autret-Lambert, S. Roger, F. Gervais and F. Tran-Van: Polypyrrole/lanthanum strontium manganite oxide nanocomposites: Elaboration and characterization. *Synthetic Metals* **167**, 18 (2013).
13. A.C. Ferrel-Alvarez, M.A. Domínguez-Crespo, H. Cong, A.M. Torres-Huerta, D. Palma-Ramírez and J.T.S. Irvine: Microwave irradiation synthesis to obtain La<sub>0.7-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> perovskites: Electrical and electrochemical performance. *Journal of Alloys and Compounds* **851**, 156882 (2021).
14. A. Bampouli, I. Tzortzi, A. Schutter, K. Xenou, G. Michaud, G. Stefanidis and T. Van Gerven: Insight Into Solventless Production of Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethanes (HEURs): The Role of Moisture Concentration, Reaction Temperature, and Mixing Efficiency. *ACS Omega* **7** (2022).
15. B.H. Stuart: Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, (Wiley2004).
16. Y. Ozaki and H. Sato: Spectroscopic Techniques for Polymer Characterization: Methods, Instrumentation, Applications, (Wiley2021).
17. Y. Zhang, J. Maxted, A. Barber, C. Lowe and R. Smith: The durability of clear polyurethane coil coatings studied by FTIR peak fitting. *Polymer Degradation and Stability* **98**, 527 (2013).
18. Z. Guo, S. Park, S. Wei, T. Pereira, M. Moldovan, A.B. Karki, D.P. Young and H.T. Hahn: Flexible high-loading particle-reinforced polyurethane magnetic nanocomposite fabrication through particle-surface-initiated polymerization. *Nanotechnology* **18**, 335704 (2007).