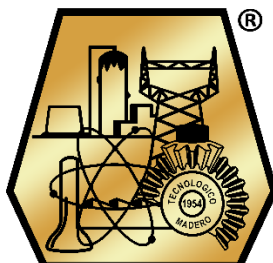




INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

TESIS

**ESTUDIO DE LA MODIFICACIÓN QUÍMICA DE PARTÍCULAS DE SARGAZO PARA USO
COMO MODIFICADOR DE UNA MATRIZ DE POLIPROPILENO**

Para obtener el grado de
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta

Ing. Jesús Daniel Aragón Vallejo

G21073001

No. CVU: 1106158

Director de Tesis

Dr. José Luis Rivera Armenta

No. CVU: 121513

Codirectora de Tesis

Dra. Beatriz Adriana Salazar Cruz

Ciudad Madero, Tamaulipas, 21/marzo/2023

Oficio No.: U.027/2023

Asunto: Autorización de impresión de tesis

C. JESÚS DANIEL ARAGÓN VALLEJO
No. DE CONTROL G21073001
P R E S E N T E

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

“ESTUDIO DE LA MODIFICACIÓN QUÍMICA DE PARTÍCULAS DE SARGAZO PARA USO COMO MODIFICADOR DE UNA MATRIZ DE POLIPROPILENO”


El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

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

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

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica
"Por mi patria y por mi bien"



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



c.c.p.- Archivo
MACG 'NPDZ'



Dedicatorias

A mis padres, Daniel y Aida, por siempre creer en mí y ser fuente de motivación para continuar superándome y siempre buscar el camino de la excelencia. No podría atreverme a soñar tan alto sin su apoyo y amor.

Al Dr. Hugo Eduardo de Alva Salazar y al Dr. Samuel Zapién Castillo por ser ejemplos de profesores excepcionales que, con su dedicación a la docencia y calidad humana, me inspiraron y aconsejaron para estudiar este posgrado de tipo investigación.

Quisiera agradecer a Sahori por haberme aconsejado sobre qué proyecto de investigación elegir para desarrollar esta tesis.

A mis compañeros Julissa, Montserrat, Paulina, Zaida, Sergio, Atziri, Arturo, Robert y Jessica; a mi prima Mariana; a mis colegas Lalo, Charlie, Vicky y Claudia; a mis amigos Paulín, Frank, Pepo, Erick, Zoraya, y David. A todos ellos, por haberle dado «me gusta» a un tweet.

Agradecimientos

Primeramente, quisiera agradecer el excelente trabajo de profesores que me acompañaron durante estos dos años:

A mi supervisor de Tesis, el Dr. José Luis Rivera Armenta, por su consejo y guía durante todo el proceso de experimentación y redacción. Por permitirme desarrollarme en un tema tan interesante y por ser un modelo a seguir dentro del mundo de la ciencia.

A mi codirectora de Tesis, la Dra. Beatriz Adriana Salazar Cruz, por ser el alma de la fiesta y mantenerme motivado con su carisma. Igualmente, por siempre estar atenta de cualquier duda o inquietud que tuviera respecto a este proyecto.

A la Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala por siempre estar disponible para brindar apoyo y consejo sobre cualquier tema relacionado al programa de posgrado.

Al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero por ofrecer valiosas oportunidades a ingenieros para desarrollar su potencial.

A la empresa Indelpro planta Altamira por la amable donación de las resinas utilizadas para la preparación de los compuestos en los que se basa este proyecto y por su apoyo para la realización de distintas pruebas experimentales.

Se agradece a la Mtra. Ana Cecilia Espíndola Flores del Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, unidad Altamira; por su apoyo para la realización de las caracterizaciones de DRX. De la misma manera, se hace el agradecimiento a la Dra. Marina Vega González, del Centro de Geociencias de la UNAM en Juriquilla, Querétaro; por su apoyo para realizar las caracterizaciones de SEM.

Finalmente, quiero agradecer al CONACyT (No. de beca 786568) por promover la curiosidad e interés en la ciencia a todos los mexicanos y por brindar el apoyo de manutención que permite a incontables personas realizar la noble tarea de generar nuevo conocimiento.

Índice

Índice.....	iii
Índice de Figuras.....	vi
Índice de Tablas.....	ix
Resumen.....	x
Abstract.....	xii
Introducción.....	1
Capítulo 1 Marco Teórico.....	3
1.1 Generalidades de materiales compuestos.....	3
1.1.1 Materiales Compuestos.....	3
1.1.2 Aspectos económicos de los materiales compuestos.....	3
1.1.3 Tipos de refuerzos.....	5
1.1.4 Tipos de matrices.....	7
1.1.5 Tipos de tratamiento en materiales orgánicos.....	10
1.2 Generalidades del Polipropileno.....	12
1.2.1 Aditivos usados para el PP.....	14
1.2.2 Catalizadores Ziegler-Natta.....	14
1.2.3 Polimerización Ziegler-Natta.....	16
1.2.4 Aplicaciones del PP.....	18
1.2.5 Copolímeros de PP.....	19
1.3 Generalidades del Sargazo.....	20
1.3.1 Tipos de Sargazo.....	20
1.3.2 Reproducción.....	21
1.3.3 Distribución y Origen.....	22
1.3.4 Usos y aplicaciones.....	23
1.3.5 Riesgos.....	23

1.3.6	Composición	24
1.3.7	Estudios previos	24
1.4	Generalidades de la Celulosa.....	25
1.4.1	Usos como bioplástico	25
1.4.2	Usos como refuerzo en compuestos	27
1.5	Antecedentes.....	28
Capítulo 2 Metodología.....		34
2.1	Materiales	34
2.1.1	Descripción del tratamiento aplicado al Sargazo	34
2.1.2	Descripción del Polipropileno.....	36
2.2	Preparación de mezclas.....	37
2.3	Técnicas de caracterización	39
2.3.1	Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	39
2.3.2	Análisis Dinámico Mecánico (DMA).....	40
2.3.3	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	41
2.3.4	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	42
2.3.5	Pruebas de Impacto IZOD	42
2.3.6	Difracción de Rayos X (DRX).....	43
2.3.7	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	44
Capítulo 3 Discusión de Resultados		45
3.1	FTIR	45
3.2	DMA	48
3.3	TGA.....	55
3.4	DSC	59
3.5	Prueba de Impacto.....	61
3.6	DRX	62

3.7 SEM	66
Capítulo 4 Conclusiones.....	76
Referencias Bibliográficas	79

Índice de Figuras

Figura 1.1. Polipropileno Isotáctico (Roymaplast, 2016).	13
Figura 1.2. Polipropileno Sindiotáctico (Roymaplast, 2016).	13
Figura 1.3. Polipropileno Atáctico (Roymaplast, 2016).	13
Figura 1.4. Fenómeno de replicación. A medida que el polímero crece, este asume la morfología del catalizador. (Malpass y Elliot, 2012).	15
Figura 1.5. Formación del centro activo de alquilo de titanio (Malpass y Elliot, 2012).	17
Figura 1.6. Formación del complejo pi y propagación de cadena polimérica (Malpass y Elliot, 2012).	17
Figura 1.7. Coordinación de alquilos de titanio y de aluminio e inserción del C ₃ H ₆ en el enlace Ti-C (Malpass y Elliot, 2012).	18
Figura 1.8 Sargassum Fluitans (Godínez-Ortega y col., 2021).....	21
Figura 1.9 Sargassum natans (Godínez-Ortega y col., 2021).	21
Figura 1.10 El Gran Cinturón del Sargazo Atlántico en Julio 2018 (NASA, 2019).....	23
Figura 1.11. Estructura química del hidrocólido alginato (Abdul Khalil y col., 2017).	26
Figura 1.12. Formación del gel alginato en el que se tiene una cavidad que funciona como un sitio de enlazamiento para los iones Calcio (Abdul Khalil y col., 2017).....	27
Figura 2.1. Tratamiento químico de partículas.	34
Figura 2.2. Filtrado al vacío.	35
Figura 2.3. Secado de partículas en estufa.	35
Figura 2.4. Molino IKA A11 Basic.	35
Figura 2.5. Polipropileno Profax 6231 en forma de pellet.	36
Figura 2.6. Cámara de mezclado Intelli-Torque Plasti-Corder Rheometer marca Brabender.	38
Figura 2.7. Prensa Hidráulica marca DAKE.	39
Figura 2.8. Probetas de las mezclas de PP con partículas de sargazo.	39
Figura 2.9. Espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum One.	40
Figura 2.10. ATR Pike MIRacle.....	40
Figura 2.11. Equipo de análisis dinámico mecánico TA Instrumetns Q800.	41
Figura 2.12. Equipo de análisis térmico simultáneo TA Instruments SDT Q600.	41

Figura 2.13 Equipo de Calorimetría Diferencial de Barrido Perkin Elmer DSC 8000.	42
Figura 2.14. Pendulum Impact Tester Tinius Olsen Modelo IT503.....	43
Figura 2.15 Equipo de Difracción de Rayos X Bruker D8 Advance.....	43
Figura 2.16 Equipo de Microscopía Electrónica de Barrido Hitachi TM-1000 Tabletop Microscope.....	44
Figura 3.1. Espectros de sargazo con modificación química y sin modificación.....	45
Figura 3.2. Espectros de mezclas PP-Sargazo sin tratamiento.....	46
Figura 3.3. Espectros de mezclas PP-Sargazo con tratamiento básico.....	47
Figura 3.4. Espectros de mezclas PP-Sargazo con tratamiento ácido.....	47
Figura 3.5. Termograma de módulo de almacenamiento vs Temperatura para mezcla sin tratamiento.	49
Figura 3.6. Termograma de módulo de almacenamiento vs Temperatura para mezcla con tratamiento básico (NaOH 5M).....	50
Figura 3.7. Termograma de módulo de almacenamiento vs Temperatura para mezcla con tratamiento ácido (H ₂ SO ₄ 5M).....	50
Figura 3.8. Termograma de Tan(δ) para mezcla sin tratamiento.	51
Figura 3.9. Termograma de Tan(δ) para mezcla con tratamiento básico (NaOH 5M).	51
Figura 3.10. Termograma de Tan(δ) para mezcla con tratamiento ácido (H ₂ SO ₄ 5M).	52
Figura 3.11. Termograma de pérdida de peso de mezclas PP-Sargazo sin modificación química.....	57
Figura 3.12. Termograma de pérdida de peso de mezclas PP-Sargazo con modificación básica (NaOH 5M).....	57
Figura 3.13. Termograma de pérdida de peso de mezclas PP-Sargazo con modificación ácida (H ₂ SO ₄ 5M).....	58
Figura 3.14 Termograma DSC del PP-SNM-2.	60
Figura 3.15. Resistencia al impacto para las mezclas a distintas concentraciones...	61
Figura 3.16 Difractograma de Rayos X de los compuestos con partículas sin tratar vs el PP puro.	63
Figura 3.17 Difractograma de Rayos X de los compuestos con partículas con tratamiento ácido (H ₂ SO ₄ 5M) vs el PP puro.....	63

Figura 3.18 Difractograma de Rayos X de los compuestos con partículas con tratamiento básico (NaOH 5M) vs el PP puro.....	64
Figura 3.19 Imagen SEM de PP puro.	67
Figura 3.20 Imagen SEM del compuesto PP-SNM-2.....	68
Figura 3.21 Imagen SEM del compuesto PP-SNM-10.....	69
Figura 3.22 Imagen SEM del compuesto PP-STA-2.....	70
Figura 3.23 Imagen SEM del compuesto PP-STA-10.....	71
Figura 3.24 Imagen SEM del compuesto PP-STB-2.....	72
Figura 3.25 Imagen SEM del compuesto PP-STB-10.....	73

Índice de Tablas

Tabla 1.1. Comparación de la composición y desempeño de las distintas generaciones de catalizadores Ziegler-Natta. (Syahrudin y Herlambang, 2020).....	16
Tabla 2.1. Propiedades Físicas del Profax 6231	36
Tabla 2.2. Diseño de Experimentos.	37
Tabla 3.1. Grupos funcionales del PP.....	45
Tabla 3.2. Principales grupos funcionales de sargazo.....	46
Tabla 3.3. Tg, Tan(δ), Módulos de almacenamiento en regiones rígidas y viscosas y Coeficiente de efectividad de relleno.	52
Tabla 3.4. Comparativa de la estabilidad térmica de los compuestos de PP con sargazo sin tratamiento, tratados con ácido sulfúrico y con hidróxido de sodio.....	55
Tabla 3.5. Valores de Temperatura de Fusión (Tm), Temperatura de Cristalización (Tc), Entalpía de Fusión (ΔH_m), Entalpía de Cristalización (ΔH_c) y Cristalinidad (Xc).	60
Tabla 3.6. Cálculo de grado de cristalinidad de los compuestos.....	65

Resumen

Los materiales poliméricos tienen diversas ventajas sobre otros materiales como el metal, la cerámica y el vidrio, sin embargo, para aplicaciones particulares estas propiedades parecían ser insuficientes para cumplir satisfactoriamente con las funciones para las que les eran requeridos. Entre estas se incluyen; bajo punto de fusión, baja resistencia, relativa menor rigidez, etc. Debido a esto, ha habido un incremento en las investigaciones realizadas para mejorar las propiedades térmicas y mecánicas de los materiales poliméricos.

El uso de materia orgánica para la creación de compuestos también se ha ampliado. Estos compuestos presentan mejoras en las propiedades debido a la incorporación de fibras y demás rellenos orgánicos. Adicionalmente, se ha generalizado la necesidad de fabricar productos sostenibles. La iniciativa de desarrollo de compuestos orgánicos-poliméricos representa una oportunidad para reducir el impacto y dependencia de los recursos a base de combustibles fósiles.

En el presente estudio se prepararon mezclas de Polipropileno (PP) con partículas de sargazo sin modificación química, mezclas de Polipropileno con partículas de sargazo con tratamiento básico y mezclas de Polipropileno con partículas de sargazo con tratamiento ácido. Las concentraciones de las partículas en la matriz polimérica fueron de 2, 4, 6, 8 y 10 PHR para cada una de las mezclas. A través de análisis IR se nota una más clara presencia de celulosa y hemicelulosa en las mezclas con tratamiento químico. Mientras que a través de SEM se confirma la modificación y una mejor unión entre la pared celulósica y la matriz polimérica a los compuestos a los que se les realizó tratamientos químicos, pudiendo notarse superficies claramente más lisas respecto a las de la resina base y el compuesto con partículas sin tratar. Mediante caracterización termo-mecánica también se encontró que hubo una adhesión satisfactoria de las partículas a la matriz polimérica, lo cual aumenta la rigidez del material compuesto. Mediante la caracterización térmica se encontró que la adición de las partículas tanto tratadas como sin tratar no afecta a las propiedades térmicas del compuesto a comparación con la resina base, permitiendo que se mantenga la estabilidad térmica del compuesto. Sin embargo, la prueba de impacto mostró que ninguno de los compuestos preparados lograba mejorar la resistencia al impacto de las probetas, y

que, en realidad, empeoraban su resistencia a medida que se agregaba mayor concentración de partículas. Esto también se nota en DRX, donde se observa que a medida que se aumenta la concentración de las partículas en los compuestos, estos tienden a reducir su cristalinidad. Esta misma tendencia también se observa en DSC, al aumentar la concentración de las partículas en los compuestos, su entalpía de fusión y cristalización disminuyen, afectando así la cristalinidad de los compuestos, lo que a su vez estaría relacionado con la disminución de la resistencia de los materiales.

De manera global, se concluye que la propuesta de la modificación de las partículas permite una mejor adición en la matriz polimérica. Sin embargo, la adición de estas partículas a la matriz solamente mejora la rigidez de los materiales, no teniendo ningún otro efecto significativo en el resto de sus propiedades térmicas (punto de fusión, punto de cristalización, temperatura de degradación); más bien haciendo estas partículas la función de relleno.

Abstract

Polymeric materials have several advantages over other materials such as metal, ceramics, and glass, however, for certain applications these properties seemed to be insufficient to successfully fulfill the functions for which they were required. These include; low melting point, low strength, relatively lower stiffness, etc. Because of this, there has been an increase in research to improve the thermal and mechanical properties of polymeric materials.

The use of organic matter for the creation of compounds has also expanded. These compounds have improvements in properties due to the incorporation of fibers and other organic fillers. In addition, the need to manufacture sustainable products has become widespread. The organic-polymeric compounds development initiative represents an opportunity to reduce the impact and dependence on fossil fuel-based resources.

In the present study, mixtures of Polypropylene (PP) with sargassum particles without chemical modification, mixtures of Polypropylene with sargassum particles with basic treatment and mixtures of Polypropylene with sargassum particles with acid treatment were prepared. The concentrations of the particles in the polymer matrix were 2, 4, 6, 8 and 10 PHR for each of the mixtures. Through IR analysis, the presence of cellulose and hemicellulose in the mixtures with chemical treatment is better noted. Whilst through SEM it is confirmed the modification and a better union between the cellulosic wall and the polymeric matrix to the composites to which a chemical treatment was carried out, it can be noted that the surfaces are clearly smoother in contrast with the base resin and the untreated composites. By thermo-mechanical characterization it was also found that there was a satisfactory adhesion of the particles to the polymer matrix, which increases the rigidity of the composite material. Through thermal characterization it was found that the addition of both treated and untreated particles does not affect the thermal properties of the compound compared to the base resin, allowing the thermal stability of the compound to be maintained. However, the impact test showed that none of the prepared compounds managed to improve the impact resistance of the mixes, and that they weakened their strength as higher concentrations of particles were added. This is also noted in XRD, where it is observed that as a higher

concentration of particles is added to the composites, these reduce their crystallinity. This tendency is also observed in DSC, where with the addition of chemically treated particles to the composites, its melting and crystallization enthalpies are decreased, thus hindering the crystallinity of the composites, which in turn would be related to the decrease in the resistance of the materials.

Overall, it is concluded that the proposal of the modification of the particles allows a better addition in the polymer matrix, however, the addition of these particles to the matrix only strengthens its rigidity but it doesn't have any other effect on the rest of its thermal properties (melting point, crystallization point, degradation temperature), rather having these particles the function of a filler.

Introducción

Los materiales poliméricos han sustituido el uso del metal, la cerámica y el vidrio en diversos campos debido a su disponibilidad, bajo peso, bajo costo, inercia química, resistencia y facilidad de procesamiento. Sin embargo, para aplicaciones particulares (resistentes y ligeros como para medios de transporte, ropa militar o el campo médico, entre otros), algunas propiedades térmicas, físicas y mecánicas de los materiales poliméricos parecían ser insuficientes. Como una forma de evitar estas limitaciones, la utilización del polímero como matriz con la incorporación de fibras y rellenos -sintéticos y/o naturales- para la creación de materiales compuestos se generalizó.

Estos materiales compuestos demuestran interesantes propiedades térmicas, fisicoquímicas, de barrera e hinchamiento, y características mecánicas con respecto a los materiales convencionales. Por otro lado, el rápido agotamiento de los recursos petroleros mundiales, junto con la conciencia de los problemas ambientales y de salud mundiales, así como los desafíos de eliminación al final de la vida útil, han demostrado que es necesario cambiar hacia materiales renovables y sostenibles.

En este sentido, los materiales de base biológica pueden formar la base de diversos productos ecoeficientes y sostenibles y así evitar la dependencia generalizada de los combustibles fósiles (Satyanarayana y col., 2009).

La comunidad académica está liderando los avances en el desarrollo, análisis y diseño de materiales para mejorar la efectividad de los materiales compuestos estructurales, aumentar su sostenibilidad y proporcionar una mejor orientación para el diseño y la instalación en aplicaciones estructurales. Tales iniciativas incluyen la investigación de polímeros y tipos de fibra alternativos y respetuosos con el medio ambiente. Dado que los polímeros se producen principalmente a partir de combustibles fósiles, investigaciones recientes se han centrado en el desarrollo de aglutinantes a base de plantas (madera, semillas, bambú, algodón, algas, hongos, entre otros.) que tienen características de rendimiento similares a las de sus contrapartes basadas en combustibles fósiles. Este desarrollo mejoraría la sostenibilidad de los materiales compuestos en general al eliminar la dependencia de los combustibles fósiles.

Un cronograma para los principales eventos internacionales relacionados con las estrategias y decisiones políticas para la sostenibilidad, la evolución de los conceptos y la participación de las partes interesadas se resumen de la siguiente manera:

- Estocolmo, 1972: Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente Humano
- 1987, Informe Bruntland
- 1992, Río de Janeiro: Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo
- 1997, Kyoto: Protocolo de Kyoto sobre el Desarrollo Sostenible
- 2000, Lisboa: Estrategia de Lisboa, 200 Competitividad
- 2002, Johannesburgo: Cumbre de la Tierra sobre el Desarrollo Sostenible
- 2012, Río de Janeiro: la Asamblea general de la ONU establece el Grupo Abierto de Trabajo (OWG) para preparar la propuesta de los 17 Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS)
- 2015, París: Cumbre de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático
- 2021, Glasgow: Países se comprometieron únicamente vender automóviles eléctricos para 2040; además de reducir la quema de carbón para generación de energía

Tomando en cuenta las tendencias globales por la fabricación de compuestos a partir de materia orgánica, este proyectó se enfocó en el desarrollo de un compuesto con base en una de las resinas poliméricas más comerciadas a nivel mundial, el PP.

Buscando mejorar las propiedades térmicas y mecánicas de esta resina, se optó por rellenar con una planta considerada plaga en el sur de Tamaulipas, el sargazo. Aunque ya se están realizando estudios para encontrar un uso a esta planta, en el sur de Tamaulipas aún no se ha dispuesto de ella para reducir su impacto ambiental y turístico.

El sargazo es una planta que está compuesta principalmente de celulosa, hemicelulosa y lignina, componentes que tienen alto grado de cristalinidad y que son capaces brindar mejorías en las propiedades de los polímeros.

Capítulo 1 Marco Teórico

1.1 Generalidades de materiales compuestos

1.1.1 Materiales Compuestos

Una definición proporcionada por Construinnova (2014), blog de tendencias en la construcción, es que un material compuesto está constituido por una combinación de dos o más constituyentes que difieren en forma y composición química y que son esencialmente insolubles entre sí, principalmente denominados fases continuas y discontinuas.

La importancia ingenieril de los materiales compuestos es muy grande ya que se combinan las propiedades y prestaciones de los materiales constituyentes cuando se diseña y se fabrica el material compuesto correctamente.

1.1.2 Aspectos económicos de los materiales compuestos

Los impulsores del mercado que determinan las mejores soluciones de eliminación de residuos de polímeros reforzados con fibras (FRP) son la oferta y la demanda, el aumento del costo de los vertederos, el aumento de la conciencia sobre el pensamiento de la economía circular, los mercados de productos reciclados, las políticas gubernamentales y las legislaciones sobre materiales compuestos de FRP reciclados (Amaechi y col., 2020). Sin embargo, el factor más importante en la viabilidad comercial de los materiales compuestos de polímero reforzado con fibra reciclada (rFRP) es la apertura de nuevos mercados. Actualmente, los fabricantes de automóviles también están investigando para aumentar el uso de compuestos en sus automóviles y también para usar materiales compuestos reciclados y biocompuestos.

De acuerdo con un estudio realizado para el departamento de energía de Estados Unidos en 2001, la mayoría de los análisis de costos de los materiales compuestos de polímeros son para aplicaciones de cuerpo en blanco (BIW) debido al importante potencial de reducción de peso que ofrecen.

La viabilidad de los materiales compuestos todavía se ve predominantemente en elementos no estructurales como los paneles exteriores atornillados de los vehículos

actuales, y la mayoría de los materiales compuestos son polímeros termoestables reforzados con fibra de vidrio como compuesto de moldeo de láminas (SMC) utilizados en vehículos de nicho de mercado con volúmenes de producción anuales de menos de 80,000. Incluso sobre una base de ciclo de vida, se estima que el costo de los materiales compuestos de polímeros es más alto que los cuerpos completos de acero.

Para que los materiales compuestos sean competitivos en costos para una sustitución parte por parte, es necesario mejorar los tiempos de ciclo y la utilización de materiales, que en algunos casos se ha estimado que actualmente contribuyen con el 60% y el 21%, respectivamente, del costo total de los termoplásticos reforzados con fibra de carbono. El costo del material juega un papel clave en la viabilidad económica de los materiales compuestos de polímeros, particularmente en mayores volúmenes de producción y para los materiales compuestos termoplásticos reforzados con fibra de carbono. El costo de la fibra de carbono debe reducirse en un 50% y se necesitan reducciones de costos más pequeñas en otros materiales termoplásticos para que los materiales compuestos sean económicamente viables.

El costo de manufactura de un producto compuesto es altamente dependiente del proceso de manufactura. Todas estas tecnologías están en una etapa avanzada y se espera que estén listas para producción en unos pocos años en adelante. Estas lograrán reducir el costo de los materiales de un 15 a 30% y el costo de manufactura en otro 15 a 20%.

Según reportan Krauklis y col. (2021), las industrias donde más se emplean los materiales compuestos son la aeroespacial, automotriz, marina y eólica. Los segmentos de alto crecimiento del mercado global de productos finales compuestos en este momento son Aeroespacial (aprox. \$8.9 mil millones), Construcción (aprox. \$14.7 mil millones) y Transporte (aprox. \$22.4 mil millones). La industria de materiales compuestos de aprox. \$40.2 mil millones consiste en compuestos de metal cerámico (aprox. \$3.5 mil millones), compuestos de matriz metálica (aprox. \$0.6 mil millones) y la parte más grande es compuestos de matriz polimérica (PMC).

La industria de productos finales de PMC se compone principalmente de productos polímero reforzado con fibra de carbono (CFRP) (aprox. \$25 mil millones), productos de polímero reforzado con fibra de vidrio (GFRP) (aprox. \$50 mil millones) y productos

FRP de fibra natural (aprox. \$5 mil millones). Amaechi y col. (2020) anticipan que el mercado mundial de materiales compuestos de productos finales alcanzará un estimado de \$114.7 mil millones para 2024.

1.1.3 Tipos de refuerzos

La mayor parte de los materiales compuestos están formados por dos o más fases, una matriz continua que rodea a las demás fases que se denominan fases dispersas y que se clasifican en función de su microestructura o geometría, dependiendo de los tipos, se distinguen en partículas y fibras (cortas o filamento).

En la guía de Materiales y materias primas (Ministerio de Educación de la República Argentina, 2011) se explica la clasificación de los materiales compuestos de acuerdo al refuerzo que estos posean.

Refuerzo con partículas:

A su vez estos materiales se clasifican en materiales reforzados con partículas grandes y otros consolidados por dispersión. El término “grande” se utiliza para indicar las interacciones entre la matriz y las partículas a un nivel macroscópico.

Algunos materiales poliméricos a los que se les ha añadido un aditivo de relleno se comportan como materiales compuestos reforzados con partículas grandes. Las partículas tienen una gran variedad de geometría, pero suelen tener aproximadamente las mismas dimensiones en todas las direcciones (equiaxiales) lo cual es la gran diferencia con las fibras.

El reforzamiento es más efectivo cuanto menor tamaño tienen las partículas y más homogéneamente distribuidas están en la matriz. Las propiedades mecánicas mejoran con el contenido en partículas o lo que es lo mismo con el incremento de la relación partículas/matriz.

Refuerzo con fibras:

La mayoría de los materiales compuestos reforzados con fibra consiguen una mejor resistencia a la fatiga, mejor rigidez y una mejor relación resistencia-peso, al incorporar fibras resistentes y rígidas, aunque frágiles, en una matriz más blanda y dúctil.

Los materiales compuestos de fibra reforzada son procesados de una manera similar a la de la matriz, por lo tanto, para moldeo, inyección y extrusión de termoplásticos, lo que permite la producción en masa de componentes. Las fibras han mostrado mejor potencial de reforzamiento que las fibras de vidrio y carbono en matrices de caucho termofijo. Una posible razón es que las fibras flexibles de celulosa se dañan en menor medida, durante el procesamiento, que las fibras de vidrio o carbono.

Bledzki y Faruk (2006) estudiaron el uso de compuestos de PP reforzados con fibras de madera y fueron los primeros en comparar el efecto de los métodos de procesamiento; inyección, extrusión y compresión, en las propiedades de los compuestos.

Un punto importante del procesamiento de compuestos reforzados por fibras es el secado antes del procesamiento, debido a que el contenido de agua en la fibra puede resultar en una pobre adhesión de la fibra al polímero o podría incluso crear huecos en el compuesto cuando el agua se evapora durante el proceso.

La fase dispersa de los materiales compuestos consta de fibras que es una microestructura muy anisotrópica, hilos o cilindros de 2-10 μm de diámetro y 1 mm de longitud. Mientras que el módulo de elasticidad no cambia con el tamaño del material, solo depende de la naturaleza de las fuerzas que unen los átomos, la resistencia mecánica si cambia con la forma de la muestra. La explicación se debe a que disminuye la probabilidad de encontrar defectos en la escala macro/microscópica que son principales responsables que aparezca la grieta y la fractura.

Biron y colaboradores (2018) detallan que los objetivos prácticos del refuerzo de fibra son:

- Aumentar el módulo y la resistencia.

- Para mejorar la temperatura de deflexión térmica (HDT).
- Para reducir la tendencia a la fluencia bajo carga continua.
- Para ahorrar costes disminuyendo el coste del material utilizado para obtener el mismo endurecimiento.
- Anisotropía debido a la orientación y asentamiento de la fibra, la colocación adecuada de las fibras permite el refuerzo en puntos específicos en la dirección correcta.

Las matrices poliméricas para los materiales compuestos reforzados con fibras suelen ser plásticos termoestables del tipo resinas de poliéster insaturadas o resinas epoxi. Las resinas epoxi son ahora más comunes por las ventajas que presentan: mayor resistencia, menores modificaciones en la etapa de curado, mejor adherencia a las fibras, y son procesables a temperaturas más altas que las resinas de poliéster. Las resinas epoxi son la base de los materiales compuestos basados en fibra de carbono o de poliaramida.

Polieteretercetona (PEEK), sulfuro de Polifenileno (PPS) y Polieterimida (PEI) se utilizan normalmente para materiales compuestos termoplásticos continuos reforzados con fibra, mientras que el PP es una resina de baja temperatura que se utiliza ampliamente en la industria automotriz como una forma de producto de lámina estampable de fibra de vidrio discontinua llamada termoplástico reforzado con estera de vidrio (GMT). Los termoplásticos de alto rendimiento, como PEEK, PPS y PEI, tienen altos valores de T_g con buenas propiedades mecánicas, mucho más altos que los termoplásticos convencionales, pero también son más costosos. Los termoplásticos de alto rendimiento suelen ser aromáticos, ya que contienen el anillo de benceno, en realidad el anillo de fenileno, que aumenta la T_g y proporciona estabilidad térmica (Campbell, 2004).

1.1.4 Tipos de matrices

Existen otra clasificación de materiales compuestos en función de la naturaleza de la matriz:

- Compuestos de matriz metálica (MMC)
- Compuestos de matriz cerámica (CMC)
- Compuestos de matriz polimérica (PMC)

Estos últimos son los de mayor importancia tecnológica principalmente cuando están reforzados con fibras.

Matriz Cerámica

Los materiales compuestos de matriz cerámica (CMC) son un subgrupo de materiales compuestos. Consisten en fibras cerámicas incrustadas en una matriz cerámica, formando así un material cerámico reforzado con fibra cerámica (CFRC). Entre las diversas técnicas para su procesamiento, la infiltración de lechada seguida de sinterización es el método de procesamiento más común para las CMC. Otras tecnologías para fabricar CMC son el proceso sol-gel, las reacciones químicas in situ, la pirólisis polimérica (que produce compuestos carbono-carbono), etc. (Ghosh y Dwivedi, 2020)

Los materiales CMC fueron diseñados para superar las principales desventajas, como la baja tenacidad a la fractura, la fragilidad y la resistencia limitada al choque térmico, a las que se enfrentan las cerámicas técnicas tradicionales (Basutkar y Kolekar, 2020).

Matriz Metálica

Los compuestos de matriz metálica (MMC) son materiales compuestos que contienen al menos dos partes constituyentes: un metal y otro material o un metal diferente. La matriz metálica se refuerza con el otro material para mejorar la resistencia y el desgaste. Cuando hay tres o más partes constituyentes presentes, se denomina compuesto híbrido. En aplicaciones estructurales, la matriz generalmente se compone de un metal más ligero como magnesio, titanio o aluminio. En aplicaciones de alta temperatura, las matrices de aleación de cobalto y cobalto-níquel son comunes.

En el libro de Processability of Polymeric Composites (Ghosh y Dwivedi, 2020) se describen algunos de los métodos típicos de fabricación de MMC:

- El apilamiento de fibras de refuerzo (Carburo de Silicio) y películas de matriz metálica (lámina de Aluminio) se colocan en el molde, y con la aplicación de calor y presión, se forma el MMC.
- La tecnología de sinterización utiliza una prensa isostática de alta temperatura para aplicar calor y presión para formar el MMC. Utiliza matriz metálica en forma de polvo fino y refuerzo en forma de fibra corta o filamentos finos.
- La pulverización de plasma o la deposición química de vapor (CVD) de la matriz metálica sobre las fibras de refuerzo produce un preimpregnado seguido de presionado este preimpregnado en una prensa isostática para obtener MMC.
- La coextrusión de fibras de refuerzo con una matriz metálica produce compuestos de preimpregnado continuo con alto conteo de filamentos. La fabricación de MMC se lleva a cabo colocando ese compuesto en el molde y presionándolo en prensa isostática.

El carbono continuo, el carburo de silicio o las fibras cerámicas son algunos de los materiales que tienen la capacidad de incrustarse en un material de matriz metálica (Behera y col., 2019).

Los MMC son resistentes al fuego, operan en un amplio rango de temperaturas, no absorben la humedad y poseen una mejor conductividad eléctrica y térmica. También han encontrado que las aplicaciones son resistentes al daño por radiación y no sufren de desgasificación. La mayoría de los metales y aleaciones son buenas matrices para aplicaciones compuestas (Purant y col., 2020).

Matriz Polimérica

Los materiales compuestos de matriz polimérica (PMC) se dividen en tres subclases; termoestable, termoplástico y caucho. El polímero es una molécula grande compuesta de unidades estructurales repetidas conectadas por enlaces químicos covalentes. Los PMC consisten en una matriz polimérica combinada con una fase dispersa de refuerzo fibroso de carácter natural o sintético. Son más baratos con métodos de fabricación más fáciles. Los PMC son menos densos que los metales o la cerámica, son capaces de resistir la corrosión atmosférica y otras formas de corrosión, y exhiben una resistencia superior a la conducción de la corriente eléctrica.

1.1.5 Tipos de tratamiento en materiales orgánicos

La principal desventaja que presentan las fibras vegetales frente a las sintéticas es su carácter hidrofílico lo que las hace incompatibles con el polímero en el momento de incorporarlas a la matriz polimérica, y que, por su misma característica química, fácilmente es degradada por acción de microorganismos. Mediante tratamientos físicos, químicos o enzimáticos es posible modificar la composición de la pared celular compuesta principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina (Belgacem y Gandini 2005), consecuentemente mejorando la adhesión a la superficie de la matriz polimérica y aumentando los valores de las propiedades mecánicas del nuevo material en algunos casos.

En la sección de tratamiento físico se incluye principalmente el uso de disolventes para extracción de diferentes sustratos con el fin de eliminar cualquier impureza o contaminante natural de los sustratos de celulosa. La característica más relevante relacionada con estos tratamientos es la eliminación de contaminaciones superficiales o recubrimientos naturales más ricos en carbono que de celulosa, es decir, materiales compuestos cerosos. Dada la naturaleza de estos estudios, el término "modificación", aplicado a estos tratamientos, es algo abusivo y la "purificación" parece más adecuada (Belgacem y Gandini 2005).

Los métodos de modificación química son los enfoques más ampliamente estudiados y utilizados para modificar las superficies de celulosa. Se clasifican en dos categorías principales: compatibilización superficial y copolimerización.

En la primera categoría, la idea principal es utilizar una reacción de acoplamiento simple entre los grupos hidroxilo superficiales en fibras de celulosa y agentes moleculares o macromoleculares que llevan uno o más grupos funcionales reactivos -OH. Estos agentes pueden tener una sola fracción reactiva o muchas a lo largo de una cadena de polímeros.

La copolimerización es la segunda categoría e incluye cuatro estrategias:

(1) Injerto con moléculas polimerizables. Este enfoque utiliza moléculas pequeñas que contienen dos grupos funcionales, uno de los cuales reacciona con el -OH sobre la celulosa, y el otro de los cuales se une covalentemente al polímero de la matriz.

Este método se puede aplicar tanto en polimerización de poliadición como en polimerización de policondensación.

- (2) El uso de moléculas rígidas planas. Este método utiliza moléculas con dos partes reactivas idénticas, una de las cuales reacciona con el grupo celulosa-hidroxi, pero la otra no debido a la estructura rígida y plana de la molécula y las condiciones de reacción. Por lo tanto, reacciona posteriormente con los polímeros de matriz. Este enfoque es adecuado para matrices formadas por reacciones de policondensación.
- (3) Activación directa de la superficie de celulosa para generar un centro activo, por ejemplo, un radical libre, para iniciar un monómero adecuado.
- (4) Reacción con organometálicos. Este método utiliza una idea similar a la de (1), pero utiliza organometálicos en su lugar para tratar las superficies de fibra.

En comparación con los métodos químicos, los métodos físicos y fisicoquímicos no necesitan reacciones químicas complicadas y el proceso de purificación para eliminar las sustancias no reaccionadas, por lo que son más limpios y simples que los métodos químicos. Además, la modificación de las fibras de celulosa a través de métodos físicos y fisicoquímicos se limitan a las superficies de celulosa para evitar cualquier daño al interior de la fibra, lo que disminuye las propiedades mecánicas de las fibras.

Sin embargo, los métodos físicos sólo ofrecen una mejora limitada de la compatibilidad entre las fibras y las matrices poliméricas, ya que no cambian esencialmente las propiedades superficiales de las fibras. Los métodos fisicoquímicos generalmente necesitan instrumentos especiales, que aumentan el costo y hacen que el enfoque no sea adecuado para la producción en masa a gran escala. Los métodos químicos son más específicos y numerosos. La selección de los métodos de modificación está determinada en gran medida por el costo, el tipo de fibras y matrices, y las condiciones de procesamiento de los materiales compuestos. (Miao, 2013)

Cuéllar y Muñoz (2010) estudiaron el efecto que tiene la fibra de la planta de guadua con tratamiento químico sobre las propiedades mecánicas de una matriz polimérica. Encontraron que, cuando la solución alcalina reacciona con los componentes de las fibras, procede a la destrucción de la estructura y la división de las fibras en filamentos, incrementando el área superficial disponible para la interacción con la resina, mejorando así la unión de la fibra con la matriz.

La importante modificación que se consigue con el tratamiento alcalino es la interrupción del enlace de hidrógeno en la estructura de la red, aumentando así la rugosidad de la superficie. Por el contrario, se ha reportado que un exceso de NaOH en la solución propicia una decadencia en las propiedades del compuesto esto se debe a que, a mayor concentración de álcali, se produce un exceso de deslignificación de la fibra natural lo que resulta en una fibra más débil o dañada.

Los pretratamientos con ácidos diluidos (normalmente HCl y H₂SO₄) a bajas temperaturas alteran la estructura cristalina, haciendo que el sustrato se vuelva esponjoso (efecto de hinchamiento) al facilitar la penetración de las moléculas de agua en los cristales de celulosa, ampliando así la superficie específica.

1.2 Generalidades del Polipropileno

En el libro de Introduction to Industrial Polypropylene: Properties, Catalysts Processes de Malpass y Elliot (2012) se da una descripción básica del PP, los catalizadores Ziegler-Natta y la polimerización Ziegler-Natta.

Aparte del etileno, el alqueno más simple es el propileno, pero se llama más comúnmente olefina. El propileno es polimerizado a través de la acción de catalizadores. Para obtener cantidades satisfactorias de PP estereorregular, la polimerización debe llevarse a cabo en condiciones adecuadas utilizando un catalizador de metal de transición y un cocatalizador de alquilo metálico. Otros catalizadores (radicales libres, catiónicos, etc.) suelen producir PP amorfo de bajo peso molecular que tiene un valor comercial limitado.

Si los grupos metilo están predominantemente orientados en la misma dirección, el polímero se designa isotáctico (Figura 1.1). El PP isotáctico es, con mucho, la forma más común de PP industrial y contiene un contenido cristalino sustancial.

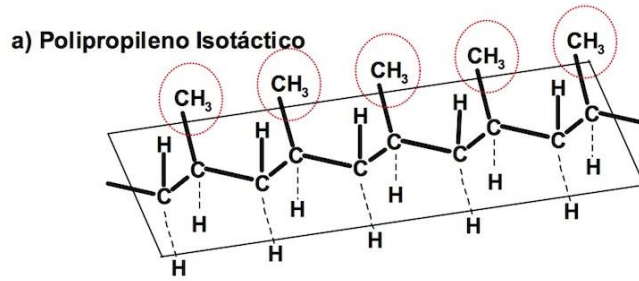


Figura 1.1. Polipropileno Isotáctico (Roymoplast, 2016).

Si el grupo metilo se alterna uniformemente de lado a lado a lo largo de la cadena del polímero, la forma estereoisomérica se denomina sindiotáctica (Figura 1.2) y, al igual que la isotáctica, también contiene un contenido cristalino sustancial.

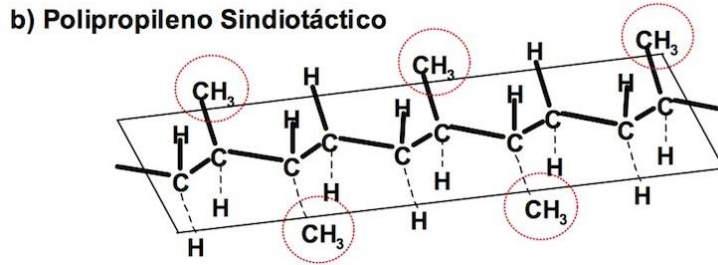


Figura 1.2. Polipropileno Sindiotáctico (Roymoplast, 2016).

Si el grupo metilo está orientado al azar, el polímero se denomina atáctico (Figura 1.3) y es un material gomoso, amorfo y pegajoso, generalmente considerado indeseable.

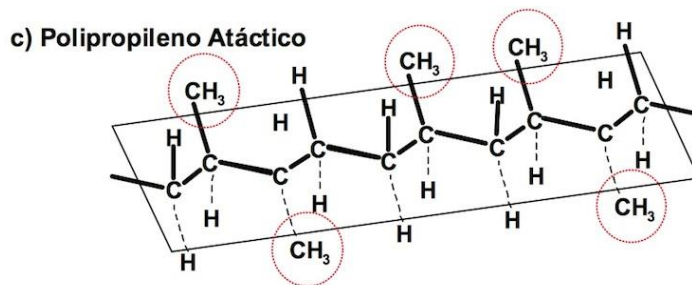


Figura 1.3. Polipropileno Atáctico (Roymoplast, 2016).

Aunque el polietileno (PE) es el menos costoso de los principales polímeros sintéticos, el PP tiene un T_m más alto y es más resistente (mayor módulo y resistencia a la tracción) y es utilizado en aplicaciones donde estos atributos hacen que el PP sea el material de elección.

Al igual que el PE, el PP estereorregular es un termoplástico con excelente resistencia química y que se puede procesar de varias maneras. El moldeo por inyección, la extrusión de fibra y la extrusión de película son métodos de fabricación que representan casi el 90% de todas las aplicaciones de PP.

1.2.1 Aditivos usados para el PP

Debido al átomo de carbono terciario, el PP es especialmente propenso al ataque del oxígeno en el aire ambiente, comúnmente denominado autoxidación. Para minimizar la degradación oxidativa, el polímero crudo generalmente se derrite inmediatamente después de la fabricación y se introduce un antioxidante. El producto fundido se forma en gránulos translúcidos y se suministra de esta forma a los procesadores. La peletización aumenta la densidad aparente de la resina, lo que resulta en un embalaje más eficiente y menores costos de envío. También reduce la posibilidad de explosiones de polvo durante la manipulación.

Los aditivos poliméricos como clarificadores, retardantes de llama, fibras de vidrio, minerales, rellenos conductores, lubricantes, pigmentos y muchos otros aditivos mejorarían aún más las propiedades físicas y/o mecánicas del PP. Por ejemplo, el PP tiene poca resistencia a los rayos UV, por lo tanto, los aditivos como las aminas obstaculizadas proporcionan estabilización de la luz y mejoran la vida útil en comparación con el PP no modificado (Omnexus, consultado 15 de febrero de 2022).

1.2.2 Catalizadores Ziegler-Natta

Los catalizadores Ziegler-Natta se definen ampliamente como combinaciones de un compuesto de metales de transición de los grupos 3-12 de la tabla periódica con un compuesto organometálico de los grupos 1, 2 o 13.

Se producen reacciones sustanciales entre los materiales compuestos organometálicos y de metales de transición. Por supuesto, no todas las combinaciones funcionan como catalizadores de polimerización, pero las solicitudes de patentes se hicieron muy amplias para maximizar la cobertura. La mayoría de los catalizadores comerciales de Ziegler-Natta son sólidos heterogéneos, pero algunos (principalmente los derivados de compuestos de vanadio) son homogéneos (solubles en hidrocarburos). Después de la polimerización, el catalizador se intercala en todo el

polímero y no se es posible aislarlo. Por lo tanto, el reciclaje de catalizadores Ziegler-Natta no es práctico.

Los catalizadores Ziegler-Natta son típicamente sólidos polvorientos o granulares de color (de violeta a gris a marrón). Muchos producen humo al exponerse al aire y son violentamente reactivos con el agua. Debido a que los catalizadores Ziegler-Natta se vuelven inactivos (envenenados) incluso por rastros de oxígeno y agua, deben manejarse bajo una atmósfera inerte (generalmente nitrógeno).

Una característica importante de los catalizadores heterogéneos de PP es el fenómeno de la replicación de partículas. La distribución del tamaño de partícula y la morfología de los catalizadores se reproducen en el polímero. Si el catalizador está finamente dividido, el polímero también será fino y su manejo será problemático.

Si el catalizador contiene aglomerados de partículas de gran tamaño, también lo hará el polímero. A medida que el polímero se acumula en la superficie de la partícula del catalizador y dentro de sus poros, el PP en crecimiento obliga al catalizador a desintegrarse en pequeños fragmentos. Estos fragmentos permanecen arrastrados en la partícula de polímero en crecimiento, y la fragmentación expone una nueva superficie de catalizador activo, acelerando el proceso de polimerización.

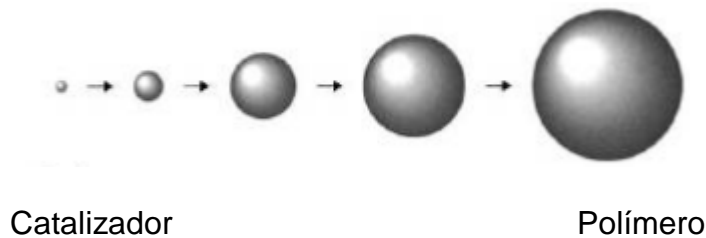


Figura 1.4. Fenómeno de replicación. A medida que el polímero crece, este asume la morfología del catalizador. (Malpass y Elliot, 2012).

El resultado final es que la forma de la partícula del catalizador es replicada por la partícula de polímero a mayor escala, con la partícula del catalizador dispersa por toda la partícula de polímero. Por lo tanto, idealmente cada partícula catalizadora produce una partícula de polímero mucho más grande (Figura 1.4).

Los catalizadores Ziegler-Natta (ver Tabla 1.1) son capaces de polimerizar olefinas en condiciones muy moderadas. Hay que considerar que las condiciones para la

polimerización de radicales libres de etileno a menudo requieren temperaturas >200 °C y presiones de >140 MPa. En contraste, el equipo de Ziegler demostró que los catalizadores de Ziegler-Natta son capaces de polimerizar el etileno a presión atmosférica y temperatura ambiente. En ocasiones, las polimerizaciones de PP también se realizan en condiciones relativamente moderadas; por ejemplo, las polimerizaciones de propileno a menudo se realizan a 70 °C y presiones inferiores a 500 psig.

Tabla 1.1. Comparación de la composición y desempeño de las distintas generaciones de catalizadores Ziegler-Natta. (Syahrudin y Herlambang, 2020).

Generación	Composición	Productividad (kg PP/ g Cat)	Isotacticidad (%)
Primera	TiCl ₃ + Al(C ₂ H ₅) ₂	N/A	90-94
Segunda	TiCl ₃ poroso + Al(C ₂ H ₅) ₂	10-15	94-97
Tercera	TiCl ₄ /EB/MgCl ₂ + Al(C ₂ H ₅) ₃ /MPT	15-30	90-95
Cuarta	TiCl ₄ /Ftalato/MgCl ₂ + Al(C ₂ H ₅) ₃ /Silano	30-60	95-99
Quinta	TiCl ₄ /Diéter/MgCl ₂ + Al(C ₂ H ₅) ₃	70-120	95-99
Sexta	TiCl ₄ /éster p-etoxi/MgCl ₂ + Al(C ₂ H ₅) ₃ /D _c	N/A	N/A

1.2.3 Polimerización Ziegler-Natta

La forma reducida de titanio es octaédrica y contiene sitios de coordinación abiertos (□) y ligandos de cloruro en los bordes cristalitos. La iniciación comienza por la formación de un centro activo, que se cree que es un alquilo de titanio. La alquilación por el co-catalizador Trietilaluminio (TEAL) produce un centro activo (Figura 1.5):

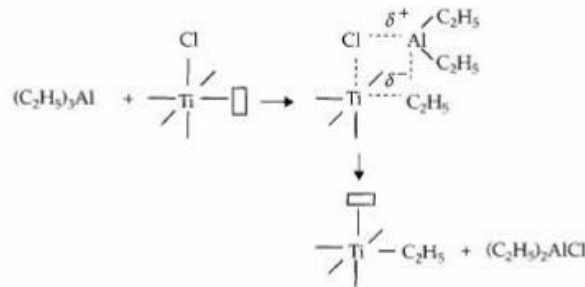


Figura 1.5. Formación del centro activo de alquilo de titanio (Malpass y Elliot, 2012).

El alquilo migra (se reorganiza) de tal manera que un sitio de coordinación abierto se mueve a una posición de borde cristalita. La coordinación del monómero de propileno se produce para crear un complejo π .

La adición posterior a través del propileno da como resultado la propagación de las especies (Figura 1.6):

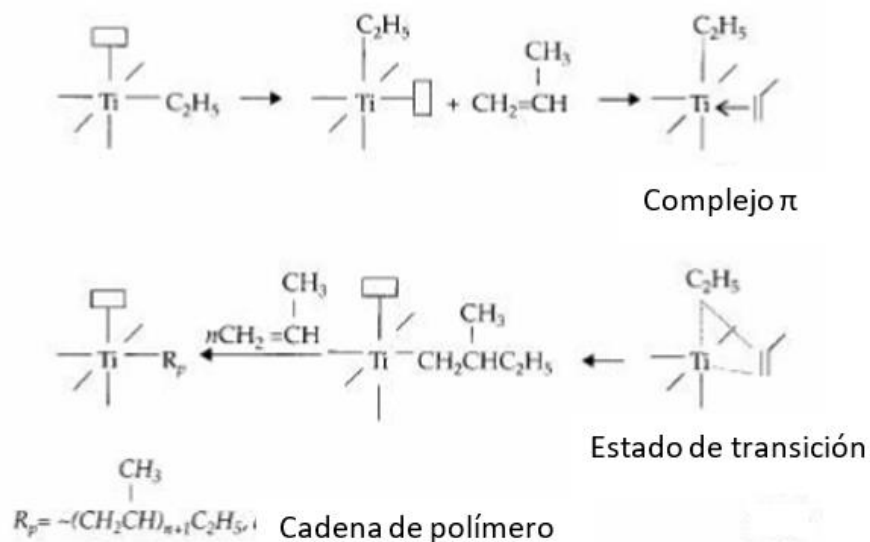


Figura 1.6. Formación del complejo π y propagación de cadena polimérica (Malpass y Elliot, 2012).

Debido a que se sabe que los enlaces α de titanio-carbono son inestables, se ha postulado un mecanismo diferente que invoca la coordinación del alquilo de aluminio con el alquilo de titanio (Figura 1.7). Se sugiere que el alquilo de titanio se estabiliza por asociación con el alquilo de aluminio. La coordinación también se adapta a la

conocida propensión de los alquilo de aluminio a asociarse. Esto se conoce como el "mecanismo bimetalico".

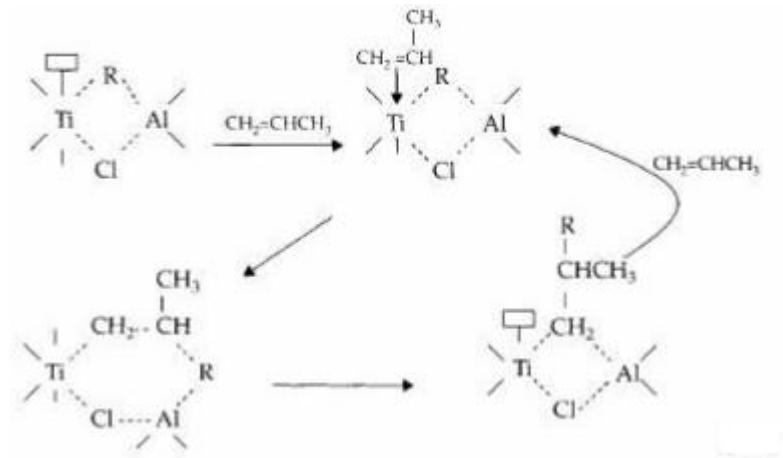


Figura 1.7. Coordinación de alquilo de titanio y de aluminio e inserción del C_3H_6 en el enlace Ti-C (Malpass y Elliot, 2012).

La terminación ocurre principalmente a través de la transferencia en cadena al hidrógeno, es decir, la hidrogenólisis del enlace R_p -Ti. El hidruro de titanio puede agregar propileno para producir otro centro activo para la polimerización.

En las reacciones de transferencia/terminación en cadena, el componente que contiene el metal de transición sigue siendo un catalizador activo. Por lo tanto, cada centro activo produce cientos o miles de cadenas de polímeros.

1.2.4 Aplicaciones del PP

El PP tiene aplicaciones tanto como plástico como fibra en:

- Industria automotriz
- Aplicaciones industriales
- Bienes de consumo
- Mercado del mueble

El homopolímero de PP es el grado de uso general más utilizado. Contiene solo monómero de propileno en forma sólida semi cristalina. Las principales aplicaciones incluyen embalaje, textiles, atención médica, tuberías, aplicaciones automotrices y eléctricas.

1.2.5 Copolímeros de PP

La familia de copolímeros de PP se divide en copolímeros aleatorios y copolímeros de bloque producidos por polimerización de propeno y eteno:

- El copolímero aleatorio de PP se produce polimerizando juntos etileno y propileno. Presenta unidades de eteno, generalmente de hasta un 6% en masa, incorporadas aleatoriamente en las cadenas de PP. Estos polímeros son flexibles y ópticamente transparentes, lo que los hace adecuados para aplicaciones que requieren transparencia y para productos que requieren una apariencia excelente.
- Mientras que, en el copolímero de bloque de PP, el contenido de etileno es mayor (entre el 5 y el 15%). Tiene unidades de co-monómero dispuestas en patrón regular (o bloques). Por lo tanto, el patrón regular hace que el termoplástico sea más resistente y menos frágil que el copolímero aleatorio. Estos polímeros son adecuados para aplicaciones que requieren alta resistencia, como usos industriales.

PP, copolímero de impacto (ICP): Los copolímeros en bloque, también conocidos como copolímeros de impacto, son empleados principalmente cuando se requiere un incremento en la tenacidad o en la resistencia al impacto. Son materiales bifásicos formados por una matriz de PP con partículas discretas de una fase etilénica. La mayor resistencia al impacto en este tipo de copolímeros también resulta en una pérdida de rigidez. A medida que el porcentaje de la segunda fase se incrementa en la resina del copolímero de impacto, la tenacidad aumenta mientras que la rigidez y la temperatura de distorsión térmica disminuye. Se sigue un porcentaje de etileno no mayor a 20% ya que por encima de este valor el polímero no es cristalino.

PP expandido (EPP) - Es una espuma de perlas de celda cerrada con densidad ultra baja. EL EPP se utiliza para producir productos de espuma de polímero tridimensional. La espuma de perlas EPP tiene una mayor relación resistencia-peso, excelente resistencia al impacto, aislamiento térmico y resistencia química y al agua. EPP se utiliza en diversas aplicaciones que van desde fabricación de automóviles, bienes de consumo y embalajes (Srivastava, V. y Srivastava, R., 2014).

Terpolímero de PP - Está compuesto por segmentos de propileno unidos por monómeros de etileno y butano (comonómero) que aparecen aleatoriamente a lo largo de la cadena del polímero. El terpolímero del PP tiene una mejor transparencia que el homopolímero del PP. Además, la incorporación de comonómeros reduce la uniformidad cristalina en el polímero, lo que lo hace adecuado para aplicaciones de película de sellado.

PP, alta resistencia a la fusión (HMS PP): es un material ramificado de cadena larga, que combina una alta resistencia a la fusión y extensibilidad en la fase de fusión. Los grados PP HMS tienen un amplio rango de propiedades mecánicas, alta estabilidad al calor, buena resistencia química. HMS PP se utiliza ampliamente para producir espumas blandas y de baja densidad para aplicaciones de envasado de alimentos, así como para las industrias automotriz y de la construcción.

1.3 Generalidades del Sargazo

En el libro de la historia natural de las especies de sargazo en México (2021) se detalla mucha información sobre los tipos de sargazo que proliferan en la México, además de la forma en la que este se distribuye desde su origen y algunas de las aplicaciones en las que ya se están trabajando para darle uso a esta planta.

1.3.1 Tipos de Sargazo

El sargazo es una macroalga café que vive flotando en el mar; sin estar fija a ningún sustrato, como otras especies de algas. Se ha estimado que, por su tipo de crecimiento, se duplica su volumen en menos de 20 días (León, 2019).

El género *Sargassum* ha recibido cada vez más atención desde 1985. Al principio, se reconocieron cuatro subgéneros: *Sargassum*, *Arthrophyucus*, *Bactrophyucus* y *Phyllotrichia*. El subgénero *Sargassum* es el más diverso, y se divide en tres secciones: *Zygocarpicae*, *Malacocarpicae* y *Acanthocarpicae*.

En 2015 surgen en México los lineamientos de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) que permiten disponer de las algas una vez recolectadas en la playa y evitar así los impactos ecológicos de enterrar o tirar estos residuos (León, 2019).

Las especies de sargazo que proliferan en las costas mexicanas son la *Sargassum Fluitans* (Figura 1.8) y la *Sargassum Natans* (Figura 1.9).



Figura 1.8 Sargassum Fluitans (Godínez-Ortega y col., 2021).



Figura 1.9 Sargassum natans (Godínez-Ortega y col., 2021).

1.3.2 Reproducción

Ni *Sargassum fluitans* ni *Sargassum natans* se han visto multiplicarse sexualmente. La reproducción vegetativa se produce por fragmentación de secciones de tallos viejos

(con epibiontes) que se desintegran rompiéndose, y los fragmentos recién formados vuelven a crecer.

El sargazo exhibe tasas de crecimiento más altas a temperaturas más altas (hasta 30 °C) y no sobrevive en aguas por debajo de 18 °C.

1.3.3 Distribución y Origen

Pequeñas u ocasionalmente mayores cantidades de sargazo del Mar de los Sargazos han estado llegando intermitentemente a las costas del Caribe mexicano y el Golfo de México cuando, debido a anomalías de alta presión, las algas de este mar fueron transportadas hacia el sur, y posteriormente introducidas en el Caribe, atrapadas por la Corriente de Yucatán y luego volviendo a entrar en el Mar de los Sargazos directamente a través del Estrecho de Florida o después de pasar por un bucle en el Golfo de México.

En 2011, se encontró una nueva área de concentración en la Región de Recirculación Ecuatorial del Norte (NERR). Desde entonces, el sargazo se ha introducido de forma intermitente en el sur del Caribe, para ser transportado hacia el norte por las corrientes del Caribe y Yucatán.

Como se aprecia en la Figura 1.10, esta nueva área de concentración de sargazo en el NERR, desde la costa oriental de África hasta Brasil, a través del Caribe y en el Golfo de México ha sido nombrada el Gran Cinturón del Sargazo Atlántico (GASB) por Wang y sus colaboradores (2019). En el mes pico de junio de 2018, el GASB cubrió 6000 km² con un estimado de 20 millones de toneladas de masa de algas, lo que lo convierte en la mayor floración de macroalgas jamás registrada.

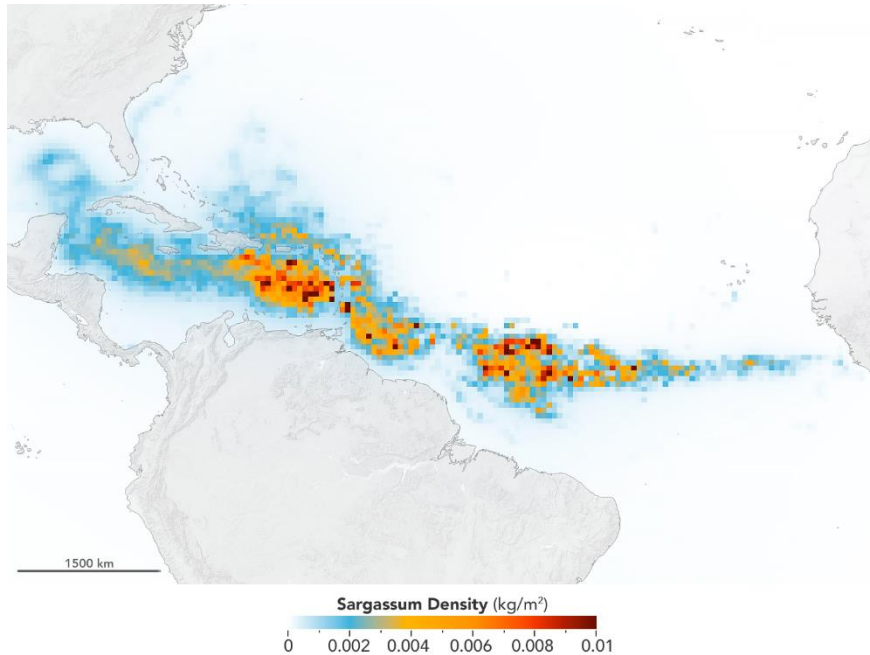


Figura 1.10 El Gran Cinturón del Sargazo Atlántico en Julio 2018 (NASA, 2019).

1.3.4 Usos y aplicaciones

El sargazo hundido contiene grandes cantidades de carbono y, por lo tanto, es un importante sumidero de carbono orgánico, ayudando a mitigar el cambio climático global.

Godínez-Ortega y colaboradores (2021), han resumido en una tabla los principales usos del sargazo en México, desde cosméticos, construcción, calzado, biocombustibles, etc., siendo de especial interés para este trabajo lo realizado por algunos centros de investigación que se enfocan en procesos de biorremediación y control de lixiviados como el Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA) y la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) o, en el caso del desarrollo de biopolímeros, la Universidad Abierta y a Distancia de México de Quintana Roo.

1.3.5 Riesgos

Sin embargo, a pesar del esfuerzo que se ha logrado en la región de México todavía existen algunas características del sargazo que dificultan o interfieren con algunos usos.

Se han reconocido dos efectos inmediatos a la salud, uno derivado de los organismos que viven sobre las propias algas (crustáceos diminutos parecidos a las pulgas o hidrozoarios, como anemonas o aguamalas), que, al contacto con la piel, y dependiendo de la sensibilidad de cada uno, producen picazón, alergias, salpullido; y el otro asociado con la descomposición de las algas que produce gases (metano y CO₂) y, sobre todo, ácido sulfhídrico, con efectos distintos de toxicidad e incomodidad.

Se sabe que las algas son excelentes para absorber metales pesados y otros contaminantes, particularmente arsénico. El sargazo del Caribe mexicano tiene altas concentraciones de arsénico (24-172 ppm), dependiendo de la región. Las concentraciones de arsénico son una preocupación tanto por la contaminación ambiental y de los acuíferos como por su uso como alimento o biofertilizante.

Se necesitan más estudios para averiguar qué especiación de arsénico es más tóxica (arsénico inorgánico u orgánico como el arseniato y el arsenito) e investigar qué partes del sargazo tienen más probabilidades de absorber arsénico (tallos, neumatóforos). Aparte del arsénico, el sargazo es alto en sal y cenizas. La eliminación de sal es costosa, ya que requiere el uso de grandes cantidades de agua dulce.

La desgracia que esta alga implicaba para el turismo hizo que el gobierno de Quintana Roo y el Fondo Nacional de Desastres Naturales (Fonden) declararan al Caribe mexicano como zona de desastre. (Martínez, 2018).

1.3.6 Composición

Según el estudio realizado por Saka y Rabemanolontsoa (2013), la composición de biomasa seca del sargazo está distribuida de la siguiente manera: celulosa 20.3%, hemicelulosa 42.8%, lignina 7.3%, proteínas 9.6%, otros 19.1%.

El resto de plantas que contienen celulosa están compuestas por aproximadamente 40-60% de celulosa, 20-30% de hemicelulosa y 10-25% de lignina. Por lo tanto, la celulosa es el principal constituyente de la fibra vegetal, y exhibe una amplia gama de cristalinidad (20-90%) (Abdul Khalil y col., 2017).

1.3.7 Estudios previos

Estudios de Análisis Termogravimetría (TGA) realizados por Seung-Soo Kim y col. (2013) reportaron que la mayoría de los materiales del sargazo, carbohidratos y proteínas, se descomponen en el rango de 200 a 350 °C utilizando flujos de calor de 5 a 20 °C/min. Estos estudios son consistentes con los realizados previamente por Ross y col. en 2008 para distintas macroalgas, entre ellas, incluidas el sargazo.

En 2018, Bhaskar y col. realizaron experimentos de licuefacción hidrotermal para la producción de biocombustible a partir de sargazo. Las pruebas de TGA son consistentes con los resultados de otros autores y los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) H¹ y Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) muestran la presencia de alcoholes, fenoles, esterres, éteres y alcanos en el biocombustible.

1.4 Generalidades de la Celulosa

La celulosa es la biomolécula orgánica más abundante ya que forma la mayor parte de la biomasa terrestres. La celulosa es un polisacárido compuesto exclusivamente de moléculas de glucosa; es un homopolisacárido (compuesto por un solo tipo de monosacárido); es rígido, insoluble en agua, y contiene desde varios cientos hasta varios miles de unidades de β-glucosa.

Tiene una estructura en la que se establecen múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas yuxtapuestas de glucosa, haciéndolas impenetrables al agua, lo que hace que sea insoluble en agua, y originando fibras compactas que constituyen la pared celular de las células vegetales. La pared de una célula vegetal joven contiene aproximadamente un 40% de celulosa; la madera un 50 %, mientras que el ejemplo más puro de celulosa es el algodón con un porcentaje mayor al 90%.

1.4.1 Usos como bioplástico

El polisacárido es un polímero comestible prometedor, ya que es barato, fácilmente disponible, biocompatible y respetuoso con el medio ambiente. La celulosa, el almidón y el quitosano son fuentes naturales renovables de polisacárido, que se ha aplicado comúnmente como una película comestible en productos agrícolas con el fin de prolongar la vida útil de las frutas y verduras frescas, reducir la absorción de aceite /

grasa en los alimentos fritos y dificultar la pérdida de sabor de los alimentos. (Wang, 2012)

La celulosa es un polisacárido comercialmente importante. Dado que la celulosa es capaz de formar hidrocoloides en un sistema de disolvente adecuado, es un excelente material para hacer películas. Además, también se mezcla con otros hidrocoloides, lo que amplía sus aplicaciones. Investigaciones anteriores han demostrado que la adición de celulosa y / o sus derivados en una matriz polimérica aumentan la resistencia a la tracción y la rigidez de la película (Sudharsan, 2016).

El alginato (Figura 1.11) es un ficocoloide que se extrae de las algas marrones como material de partida para la película bioplástica. Como agente gelificante, las soluciones de alginato forman rápidamente geles en presencia de varios cationes metálicos divalentes, como calcio, magnesio, manganeso, aluminio y hierro.

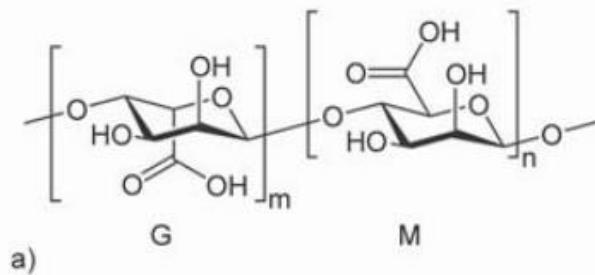


Figura 1.11. Estructura química del hidrocoloide alginato (Abdul Khalil y col., 2017).

La difusión de iones en la solución de alginato desencadena un proceso de intercambio aniónico, en el que el alginato soluble en agua intercambia sus iones de contador con Ca_2^+ , produciendo una transición de gel (Figura 1.12). Esta reticulación iónica forma rápidamente un gel estable al frío y al calor. (Abdul Khalil y col., 2017).

El polvo de alginato se disuelve en agua destilada con la cantidad correspondiente de sorbitol. El almidón de sagú se gelatiniza en un baño de agua. Luego, las soluciones poliméricas de alginato y almidón de sagú se mezclan y se mantienen con agitación constante, y después del secado, se obtiene la película fundida (Lim y col., 2018).

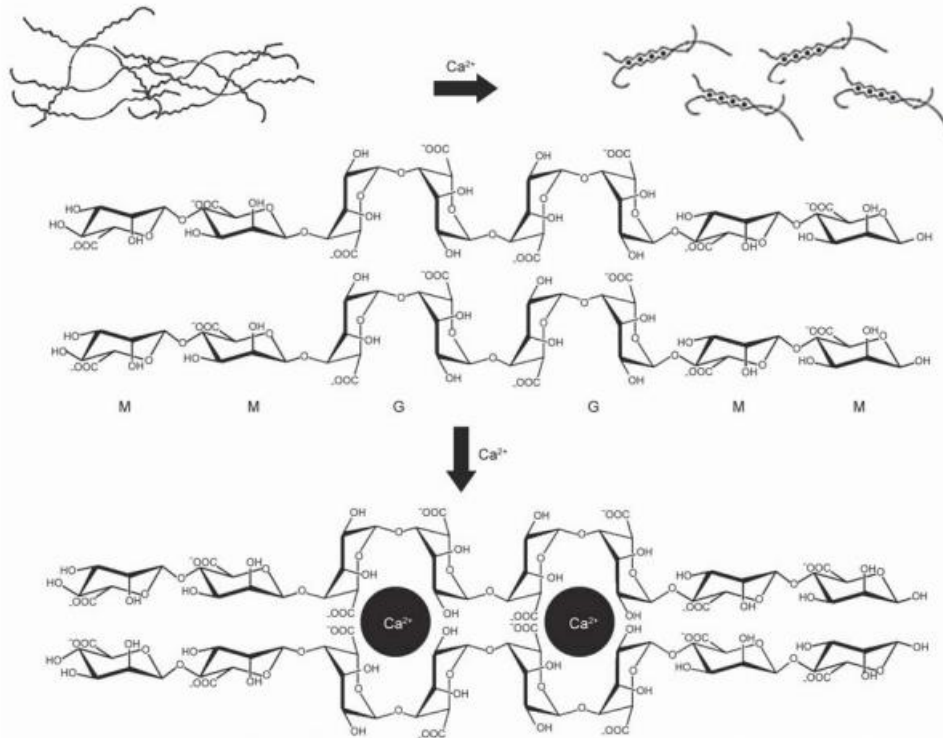


Figura 1.12. Formación del gel alginato en el que se tiene una cavidad que funciona como un sitio de enlazamiento para los iones Calcio (Abdul Khalil y col., 2017).

1.4.2 Usos como refuerzo en compuestos

En comparación con las fibras de vidrio, la sílice y el negro de humo, la celulosa microcristalina (MCC) en los materiales compuestos tiene muchas ventajas: bajo costo, baja densidad, poca abrasión al equipo, renovabilidad y biodegradabilidad (Ashori, 2010).

En general, la celulosa cristalina es mucho más fuerte y rígida que la celulosa amorfa. Por lo tanto, el MCC y la celulosa nanocristalina (NCC) se utilizan ampliamente para reforzar diversos materiales de biopolímeros, debido a su alta cristalinidad, que mejora las propiedades mecánicas de los biocompuestos resultantes. Tal mejora se espera cuando MCC o NCC refuerzan otra película de polisacáridos (es decir, almidón) debido a las similitudes químicas en ambas estructuras de polisacáridos, lo que fomenta la formación de enlaces de hidrógeno entre los componentes (Rico y col., 2016).

Las fibras naturales también son capaces de combinarse con otros refuerzos para formar lo que se conoce como compuestos híbridos para mejorar aún más las

propiedades generales. Thwe y Liao (2000) prepararon compuestos a base de PP reforzados con bambú y fibras de vidrio y estudiaron las propiedades mecánicas y los efectos de envejecimiento de estos compuestos. Llegaron a la conclusión de que la adición de fibras de vidrio muy probablemente significativamente las propiedades de los compuestos en comparación con el uso de fibras naturales solamente.

Otra opción para utilizar son las mezclas de fibras naturales. Por ejemplo, Tajvidi (2005) preparó compuestos de PP rellenos de harina de madera (WF) y fibras de kenaf (KF). Encontró que los compuestos KF y WF tenían las resistencias más altas y las más bajas, respectivamente, mientras que la resistencia de los compuestos híbridos estaba en el medio y determinada por la relación de WF a KF.

Aunque la mayoría de las fibras celulósicas aplicadas en los compuestos provienen de fuentes naturales, también se han estudiado las fibras de celulosa regenerada, el rayón. Gindl y col. (2007) caracterizaron un gran número de fibras de celulosa regeneradas mediante ensayos de tracción de una sola fibra y compararon los resultados con los de las fibras de vidrio y las fibras naturales de lino. Los resultados demostraron que los compuestos de fibra de celulosa regenerada tenían menos resistencia y módulo en comparación con los compuestos reforzados con fibra de vidrio, pero se desempeñaron bien en términos de trabajo para fracturar.

El refuerzo de fibra de lino supera a la celulosa regenerada en resistencia y rigidez, pero no en el trabajo para fracturarse (absorción de energía). Dado que las fibras de celulosa regeneradas tienen una composición química similar a las fibras naturales, también tienen problemas de compatibilidad con los termoplásticos, a menudo se hacen necesarios agentes de acoplamiento (Trejo-O'Reilly y col. 2004).

1.5 Antecedentes

Los termoplásticos reforzados con fibra tienen las ventajas típicas de los materiales compuestos de matriz polimérica, como alto ahorro de peso, alta resistencia, alta rigidez, resistencia a la corrosión, integración de piezas y absorción de energía. Además, tienen una vida útil indefinida, son reciclables y son factibles para el procesamiento automatizado de alto volumen con un potencial de fabricación rápida y de bajo costo. Sin embargo, el uso de termoplásticos es muy limitado hoy en día debido

a la falta de estabilidad dimensional y las bajas temperaturas de distorsión térmica que no son adecuadas para los hornos utilizados en las plantas de ensamblaje existentes (Hartmann y col., 1998).

Quizás la mayor ventaja de los materiales compuestos es su alta relación resistencia-peso. La fibra de carbono pesa alrededor del 25% tanto como el acero y el 70% tanto como el aluminio y es mucho más fuerte y rígida por peso que ambos materiales. Los ingenieros de autos de alta gama utilizan compuestos para disminuir el peso del vehículo hasta en un 60% al tiempo que mejoran la seguridad contra choques; los laminados compuestos multicapa absorben más energía que el acero tradicional de una sola capa. Aprovechar el poder de los materiales compuestos beneficia tanto a los fabricantes como a los consumidores.

Los materiales compuestos nunca se oxidan, independientemente de su entorno (aunque son propensos a la corrosión cuando se unen a piezas metálicas). Los materiales compuestos tienen menos tenacidad a la fractura que los metales, pero más que la mayoría de los polímeros.

Su alta estabilidad dimensional les permite mantener su forma, ya sea caliente o fría, húmeda o seca. Esto los convierte en un material popular para estructuras al aire libre como las palas de las turbinas eólicas. Los ingenieros eligen los materiales compuestos sobre los materiales tradicionales para reducir los costos de mantenimiento y garantizar la estabilidad a largo plazo, los principales beneficios para las estructuras que están diseñadas para durar décadas.

Los materiales compuestos ofrecen opciones de diseño que serían difíciles de lograr con materiales tradicionales. Los materiales compuestos permiten la consolidación de piezas; una sola pieza compuesta es capaz reemplazar un conjunto completo de piezas metálicas. Es posible modificar la textura de la superficie para simular una variedad de acabados, desde los más suaves hasta los más texturizados. Más del 90% de los cascos de embarcaciones de recreo se construyen a partir de materiales compuestos, en parte porque la fibra de vidrio se es moldeable en una amplia gama de formas de embarcaciones. Estos beneficios ahorran tiempo de producción y reducen los costos de mantenimiento a largo plazo.

En la actualidad, los estudios en torno a los materiales compuestos se enfocan en la creación de matrices naturales que ofrezcan un rendimiento óptimo y sean más económicas que las matrices sintéticas convencionales.

Se ha encontrado que las resinas de los recursos vegetales naturales proporcionan tales cualidades y sus compuestos monoméricos se entrecruzan para producir matrices de resina amigables con el medio ambiente que también son rentables y renovables.

Venegas-Martínez (2021) hizo uso de cáscaras de semilla de *Jatropha curcas* y cáscaras de pistache para modificar asfaltos y estudiar los cambios en sus propiedades. Encontraron que la viscosidad y temperatura de reblandecimiento aumentaron, lo que permite almacenar las mezclas asfálticas a altas temperaturas y evitar problemas de separación de fase. También encontraron que el módulo de almacenamiento aumentó, lo que indica que tienen comportamientos más elásticos que los asfaltos puros y se obtuvieron temperaturas de falla mayores.

Se ha estudiado el uso de distintas biomásas para preparar compuesto de PP. En estudios de morfología superficial se ha mostrado presencia de grietas y vacíos en la matriz de los especímenes fracturados (Sundarakannan y col., 2020), a pesar de que estos mostraran mejoras en las propiedades mecánicas de los compuestos.

Sin embargo, ha habido estudios que demuestran que los materiales compuestos con tratamiento químico tienen mejor adhesión entre la matriz y la fibra y una mayor fuerza de enlaces interfaciales que de los compuestos no tratados (Shraifah y Martin, 2013). Esto debido a que la presencia de humedad/agua en los compuestos tiende a desarrollar plasticidad en los materiales, reduciendo las propiedades mecánicas.

Cuando la lignocelulosa está presente en las matrices, algunas veces se tienen uniones interfaciales pobres, causando que se reduzca la movilidad de las cadenas del polímero y en consecuencia la habilidad para absorber energía durante la propagación de fractura (Părpăriță y col., 2014). Por este motivo, al realizar un tratamiento químico y removerlos del compuesto, se logran minimizar las uniones interfaciales pobres, permitiendo a los materiales compuestos de polímeros absorber mayor energía y aumentando su resistencia.

Salazar-Cruz y col. (2021) estudiaron las propiedades térmicas de compuestos preparados con la adición de partículas tratadas de cáscara de pistache. Obtuvieron resultados favorables sobre la rigidez de los compuestos, siendo estos más rígidos que el polímero virgen. Sin embargo, fueron más susceptibles a descomposición, a pesar de que la temperatura promedio de descomposición no se vio afectada por la presencia de las partículas.

Por otro lado, Rivera-Armenta y col. (2022) también estudiaron las propiedades térmicas de biocompuestos de polipropileno, utilizando partículas de *Jatropha curca*. Se aumentó la cristalinidad de los compuestos debido a un efecto de nucleación por parte de las partículas. La rigidez de los materiales compuestos se vio afectado a medida que se aumentaba la concentración de la *Jatropha*, reduciendo su módulo de almacenamiento. Sin embargo, esto podría ser indicativo de que la presencia de las partículas genera una mayor capacidad para disipar energía, lo cual, para ciertas aplicaciones, podría ser beneficioso.

En otras aplicaciones de los materiales compuestos, como en la fabricación de películas, se ha estudiado que la adición de nano cristales de celulosa, mediante nanocompuestos de algar marinas de kombu y sargazo (Whiteside y col., 2020), ha permitido una mejoría de solubilidad en agua; fuerza de tensión; propiedades mecánicas y de barrera al agua, oxígeno y luz; y estabilidad térmica.

Por otro lado, en 2020, Flores-Hernández y col. lograron por primera vez la manufactura en impresión 3D de un compuesto natural usando residuos agroindustriales. La investigación mostró que las propiedades termo mecánicas y la conductividad térmica del compuesto son mejoradas al usar pequeñas cantidades de queratina tratada con NaOH. El alto desempeño logrado está relacionado a una distribución adecuada en la extrusión de la impresora 3D debido a bajas concentraciones.

También se ha estudiado el efecto de la variación del tamaño de partícula en las características mecánicas de otros materiales compuestos, como el uso de semillas de mango y cáscaras de anacardo para formar briquetas (Huko y col., 2015). En estas se encontró que al aumentar el tamaño de partícula se reducía la densidad, el contenido de humedad, el contenido de ceniza e índice de durabilidad, sin embargo,

no hubo cambios significativos que los valores caloríficos de las briquetas. Por otro lado, en 2021, Rivera-Armenta y col. estudiaron el efecto del tamaño de partícula en las propiedades fisicoquímicas, reológicas y morfológicas de asfaltos modificados con sargazo, donde se aumentó la viscosidad y el módulo complejo de la mezcla respecto al asfalto de referencia. Se reveló que el tamaño de la partícula fue el factor de mayor importancia en el mejoramiento de las propiedades físicas y reológicas, adicionado con el uso de proporciones bajas de partículas en las mezclas.

La incompatibilidad entre la matriz polimérica y la materia orgánica también se debe a la diferencia de polaridad entre ellos. En este sentido, Barczewski y col. (2018) estudiaron el comportamiento de impacto de los compuestos de polietileno de alta densidad (HDPE) que tienen pasta de linaza como relleno de desechos agrícolas. Donde informaron que las propiedades mecánicas de los materiales compuestos naturales no solo dependen de las propiedades de los rellenos, sino que también dependen de la orientación, la geometría y la composición volumétrica de los rellenos.

Mediante el tratamiento químico, es posible mejorar algunas características de los materiales compuestos, como la resistencia a la tracción, el alargamiento en la ruptura y la resistencia al impacto; un ejemplo de esto es lo realizado por Hristov y col. (2003), donde dieron tratamiento con anhídrido maleico en compuestos de PP con partículas de harina de madera. Otro ejemplo es el de Cuellar y Muñoz (2010) donde lograron mejorar la resistencia en pruebas de compresión, flexión e impacto para compuestos de poliéster insaturado ortoftálico con fibra de bambú tratada con NaOH. No obstante, la flexibilidad podría verse afectada al emplear altas concentraciones de fibra orgánica tratada en los compuestos y dar una peor adhesión a la matriz (Ibrahim y col., 2010).

En 2017, Mittal y Sinha trataron materiales compuestos de fibra de bagazo de caña tratadas con NaOH y ácido acrílico. Estos encontraron que los materiales compuestos que habían sido tratados tenían una mayor estabilidad térmica que los compuestos no tratados. Eso es gracias a que, al remover cierta cantidad de lignina, aceites y ceras en la superficie de la fibra, se tienen más superficie disponible para adhesión entre la fibra y el polímero.

En 2020, Chun y col. confirman la remoción de contenido de lignina mediante el tratamiento con NaOH, en este caso para fibra de hoja de maíz. El tratamiento con H₂O₂ y NaOH ayuda a crear más adhesión entre la fibra y la matriz epoxi, lo que lleva a llenar los vacíos mínimos y mini vacíos en la estructura de las composiciones preparadas.

Capítulo 2 Metodología

2.1 Materiales

2.1.1 Descripción del tratamiento aplicado al Sargazo

Para el desarrollo del proyecto de investigación, se empleó Sargazo recolectado de la costa de la Playa Miramar en Ciudad Madero, Tamaulipas. Esta planta fue limpiada repetidamente con agua para remover las sales que esta pudiera tener, posteriormente se dejó secando. Una vez estando seco se trituró y se tamizó para tener un tamaño de partícula homogéneo con una Malla #80 (177 micras). Este procedimiento de preparación del sargazo es realizado por diferentes autores (Lim, 2018; Whiteside, 2020; Rivera-Armenta, 2021).

Estas partículas fueron tratadas químicamente (Figura 2.1) con solución básica de NaOH a 5M por una hora, con agitación magnética a temperatura ambiente, en una proporción de 100 mL de NaOH por cada 2 gr de sargazo. Whiteside y col. (2020), Cuellar y Muñoz (2010) y Ibrahim y col. (2010) realizaron tratamiento básico para remoción de impurezas, de acuerdo con lo escrito por Belgacem y Gandini (2005).



Figura 2.1. Tratamiento químico de partículas.

Al terminar el tiempo de mezclado, se realizó filtrado al vacío (Figura 2.2). Se realizaron hasta 3 lavados con agua destilada hasta que el líquido fuera incoloro o visiblemente más claro que al inicio.



Figura 2.2. Filtrado al vacío.

Después del filtrado se siguió el mismo procedimiento que se mencionó antes para secado, triturado y tamizado (Figuras 2.3 y 2.4).



Figura 2.3. Secado de partículas en estufa.



Figura 2.4. Molino IKA A11 Basic.

Se realizó un breve estudio para identificar si había algún efecto en los tratamientos de las partículas con respecto a la duración del tratamiento y no se encontró ningún

efecto significativo respecto a esta, por lo que se decidió en realizar los tratamientos solamente durante 1 hora. La concentración se fija a 5M debido a que, nuevamente, se realizó un breve estudio donde se notó que la modificación era más evidente que a una concentración fija de 1M. El tratamiento se realizó también con una solución de H_2SO_4 en las mismas condiciones y concentración.

2.1.2 Descripción del Polipropileno

El PP (Profax© 6231), ver Figura 2.5, utilizado es un homopolímero de alta de fluidez (25 g/10 min) con distribución de peso molecular angosta, diseñado para extrusión e inyección; es resistente al gas-fading lo que lo hace apropiado para producción de fibra. La resina fue obtenida por donación de la empresa Indelpro SA de CV planta Altamira. La presentación de la resina es en forma de pellet y cumple con los requerimientos de la Food and Drug Administration (FDA) contenidos en el código 21 CFR 177.1520. En la Tabla 2.1 se reportan los valores para diferentes propiedades físicas del material. Los principales usos que se le dan a este producto son: artículos de pared delgada, tapas, extrusión de fibras, multifilamentos continuos y procesos de inyección de ciclos rápidos.



Figura 2.5. Polipropileno Profax 6231 en forma de pellet.

Tabla 2.1. Propiedades Físicas del Profax 6231

Propiedades Físicas Típicas	Valor Típico	Método ASTM
-----------------------------	--------------	-------------

Índice de fluidez (MFR), g/10min	25	D1238
Resistencia a la tensión en el punto de cedencia, MPa	35	D638
Alargamiento en el punto de cedencia, %	9	D256A
Resistencia al impacto Izod con muesca a 23 °C, J/m	26.7	D638
Módulo de flexión, MPa	1400	D790A
Densidad, g/cm ³	0.9	D792A
Temperatura de deflexión a 0.46 MPa, °C	108	D648

2.2 Preparación de mezclas

En la Tabla 2.2 se detalla el diseño de experimento, donde se prepararon un total de 18 mezclas, las cuales se añadió modificador a distintas concentraciones de PHR, las cuales fueron las siguientes:

Tabla 2.2. Diseño de Experimentos.

Concentración partículas de sargazo	Partículas no modificadas	Partículas con tratamiento básico	Partículas con tratamiento ácido
0 PHR	PP		
2 PHR	PP-SNM-2	PP-STB-2	PP-STA-2
4 PHR	PP-SNM-4	PP-STB-4	PP-STA-4
6 PHR	PP-SNM-6	PP-STB-6	PP-STA-6
8 PHR	PP-SNM-8	PP-STB-8	PP-STA-8
10PHR	PP-SNM-10	PP-STB-10	PP-STA-10

Se prepararon mezclas, de 54g de PP con partículas de sargazo tratadas y otras sin tratar en concentraciones de 2-10 PHR (Salazar-Cruz y col., 2021), en una cámara de mezclado (Figura 2.6) para tener una distribución homogénea de las partículas en la matriz polimérica. Esta cámara de mezclado cuenta con 3 secciones con control de temperatura. La velocidad de mezclado permisible a utilizar en esta cámara es de entre 0.2 a 150 rpm, con un rango de medición de torque de 0 a 400 Nm.

Las condiciones de mezclado fueron de 180 °C a 80 rpm durante 15 minutos. La temperatura elegida fue tomando en consideración que fuera mayor a la temperatura de fusión del PP. Mientras que, la velocidad de mezclado elegida fue debido a que previamente se realizaron pruebas de torque en las que esa velocidad fue la óptima para manipulación del material (Salazar-Cruz y col., 2021).



Figura 2.6. Cámara de mezclado Intelli-Torque Plast-Corder Rheometer marca Brabender.

Posteriormente se comprimieron las mezclas en una prensa (Figura 2.7) con un molde para obtener probetas (Figura 2.8) que, por su forma, permiten su uso para las pruebas de caracterización. La compresión se realizó con incrementos de 5 ton de presión hasta 10 ton durante 5 minutos cada intervalo, comenzando en 0 ton de presión para permitir un reblandecimiento inicial. La temperatura de la prensa se mantuvo constante durante todo el tiempo a 420 °F.



Figura 2.7. Prensa Hidráulica marca DAKE.



Figura 2.8. Probetas de las mezclas de PP con partículas de sargazo.

2.3 Técnicas de caracterización

2.3.1 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Se realizó esta prueba con el fin de obtener información sobre los grupos funcionales presentes y los cambios generados por el tratamiento químico a las partículas, así como posibles interacciones entre la matriz polimérica y las partículas. El equipo que se utilizó fue un Perkin Elmer Spectrum One (Figura 2.9) equipado con un dispositivo de Reflectancia Total Atenuada (ATR) marca Pike con placa de ZnSe. El análisis se realizó con una resolución de 4 cm^{-1} , 12 barridos y un rango de $4000\text{ a }600\text{ cm}^{-1}$. Se tomaron películas de mezcla obtenidas en conjunto con las probetas, estas películas fueron las que se pusieron en contacto directo con el cristal del ATR (reflectancia total atenuada), ver Figura 2.10. Después de obtener la gráfica, se realizó la corrección de línea base y eliminación de ruido mediante el suavizado e la gráfica.



Figura 2.9. Espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum One.

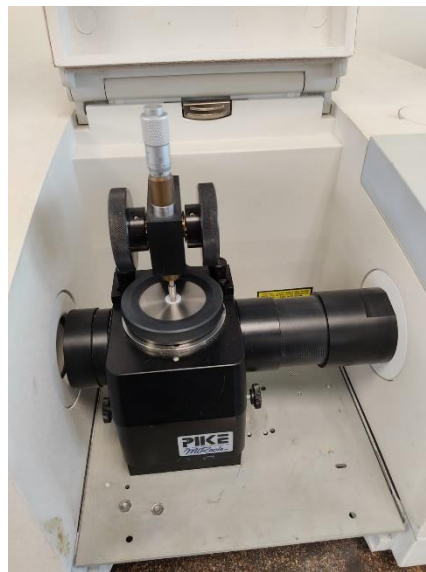


Figura 2.10. ATR Pike MIRacle.

2.3.2 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

Se realizó esta prueba con el fin de analizar las propiedades viscoelásticas en función de la temperatura. El equipo utilizado es un TA Instruments Q800 (Figura 2.11). Las probetas de mezcla obtenidas en la prensa hidráulica se utilizaron en este equipo. Se llevó la temperatura de la cámara del equipo hasta $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizando el sistema ACS3 para enfriamiento, donde después comenzó un calentamiento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura menor al punto de reblandecimiento del Polipropileno a una frecuencia de 1 Hz .

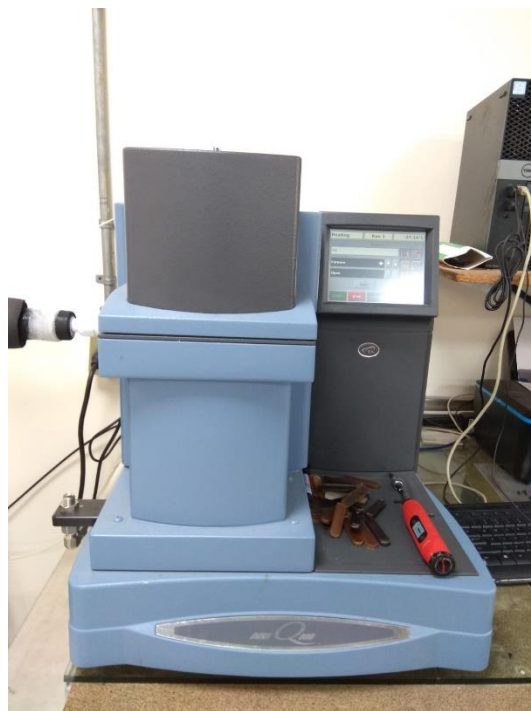


Figura 2.11. Equipo de análisis dinámico mecánico TA Instruments Q800.

2.3.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se realizó esta prueba con el fin de determinar la temperatura de descomposición de los materiales compuestos y el efecto de la adición de las partículas de sargazo modificadas sobre la estabilidad térmica del PP. El equipo utilizado fue un TA Instruments Q600 (Figura 2.12). Se analizaron muestras de 10 ± 2 mg, a una razón de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, desde temperatura ambiente hasta $600 \text{ }^\circ\text{C}$, empleando porta muestras de platino.

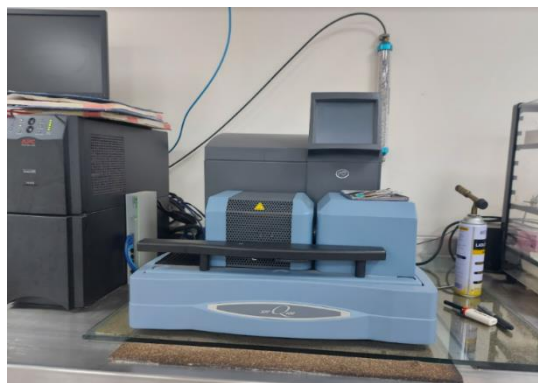


Figura 2.12. Equipo de análisis térmico simultáneo TA Instruments SDT Q600.

2.3.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Se realizó esta prueba con el fin de determinar las ΔH de fusión y cristalización, con estas se calculan el grado de cristalinidad de las muestras. El análisis se realizó bajo atmósfera de nitrógeno, con un proceso de calentamiento inicial de -30 a 250 °C a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, la temperatura se mantuvo constante durante 5 min para eliminar el historial térmico previo. Luego, la temperatura se redujo a -30 °C a una velocidad de enfriamiento de 20 °C/min, y esta temperatura se mantuvo constante durante 5 min. Finalmente, se realizó un segundo paso de calentamiento para aumentar la temperatura a 250 °C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, y se determinó el grado de cristalinidad (X_c). El equipo utilizado fue un Perkin Elmer DSC 8000 (Figura 2.13).



Figura 2.13 Equipo de Calorimetría Diferencial de Barrido Perkin Elmer DSC 8000.

2.3.5 Pruebas de Impacto IZOD

Esta prueba sirve para determinar la resistencia de impacto de las probetas obtenidas de los compuestos preparados. El equipo por utilizar es un Tinius Olsen IT503 (Figura 2.14). Existe la opción de agregar pesas al péndulo en los agujeros del mismo para aumentar la energía entregada por la caída de este. Se realizaron pequeños cortes al costado de las probetas (muescas) para facilitar el quiebre de estas. Se realizaron 4 pruebas para cada concentración de partículas de cada uno de los compuestos con tratamiento ácido, básico o sin tratamiento. Mediante el uso del peso del péndulo, se obtuvo la energía promedio requerida para fracturar las probetas y la desviación estándar entre las pruebas.

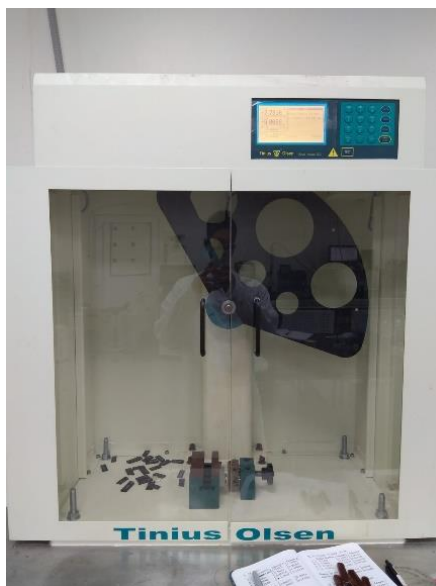


Figura 2.14. Pendulum Impact Tester Tinius Olsen Modelo IT503.

2.3.6 Difracción de Rayos X (DRX)

Las propiedades estructurales de los compuestos se evaluaron con un análisis de difracción de rayos X. Se realizó en un Bruker modelo D8 Advance (Figura 2.15), con un rango de 5° a 40° en la escala 2θ , con un tamaño de paso de 0.02, un voltaje de 40 kV, una corriente de 40 mA y una radiación de Ka desde Cu (0.15405 nm).



Figura 2.15 Equipo de Difracción de Rayos X Bruker D8 Advance.

2.3.7 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se realizó esta prueba para observar la morfología de los materiales compuestos. Con esta técnica se relaciona, a través de imágenes, los resultados obtenidos mediante las demás técnicas.

Esta caracterización se realizó en un TM-1000 Hitachi Tabletop Microscope con una aceleración de voltaje de 15 kV.



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

Capítulo 3 Discusión de Resultados

3.1 FTIR

Los espectros de las partículas de sargazo con diferentes tratamientos son mostrados en la Figura 3.1. Los espectros de las mezclas sin modificación, con tratamiento ácido y con tratamiento básico son mostrados en las Figuras 3.2, 3.3 y 3.4. Los picos característicos del PP puro se resumen en la Tabla 3.1. Los picos característicos de las partículas de sargazo con y sin modificación química se resumen en la Tabla 3.2.

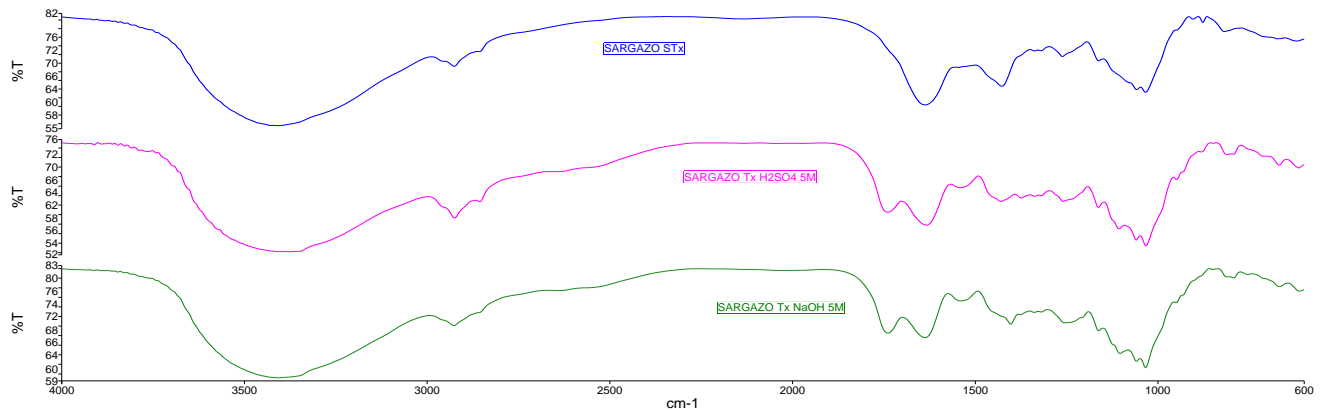


Figura 3.1. Espectros de sargazo con modificación química y sin modificación.

Tabla 3.1. Grupos funcionales del PP.

Número de Onda (cm^{-1})	Compuestos
2800-3000	Estiramiento de C-H
1450	Flexión de $-\text{CH}_2$
1370	Flexión de $-\text{CH}_3$
1160	Deformación simétrica de $-\text{CH}_3$
997	Balanceo de $-\text{CH}_3$
972	Balanceo de $-\text{CH}_2$

Tabla 3.2. Principales grupos funcionales de sargazo

Número de Onda (cm ⁻¹)	Compuestos
3000-3500	Grupos hidroxilo (-OH) de la celulosa, hemicelulosa y lignina
2900	Estiramiento de C-H
1750	Estiramiento del grupo carboxílico C=O en el grupo acetil de la hemicelulosa
1630	Estiramiento C=C de la hemicelulosa
1520	Estiramiento C=C de lignina
1420	Deformación de grupos CH ₂ de la celulosa o deformación de C-H de la lignina
1320-1380	Deformación de grupos C-H en la celulosa y hemicelulosa
1250	Grupos C-O del grupo acetil en la lignina
1000-1150	Grupos C-O-C y C-O de los principales carbohidratos de la celulosa y lignina
700-900	Vibración en grupo C-H de la lignina

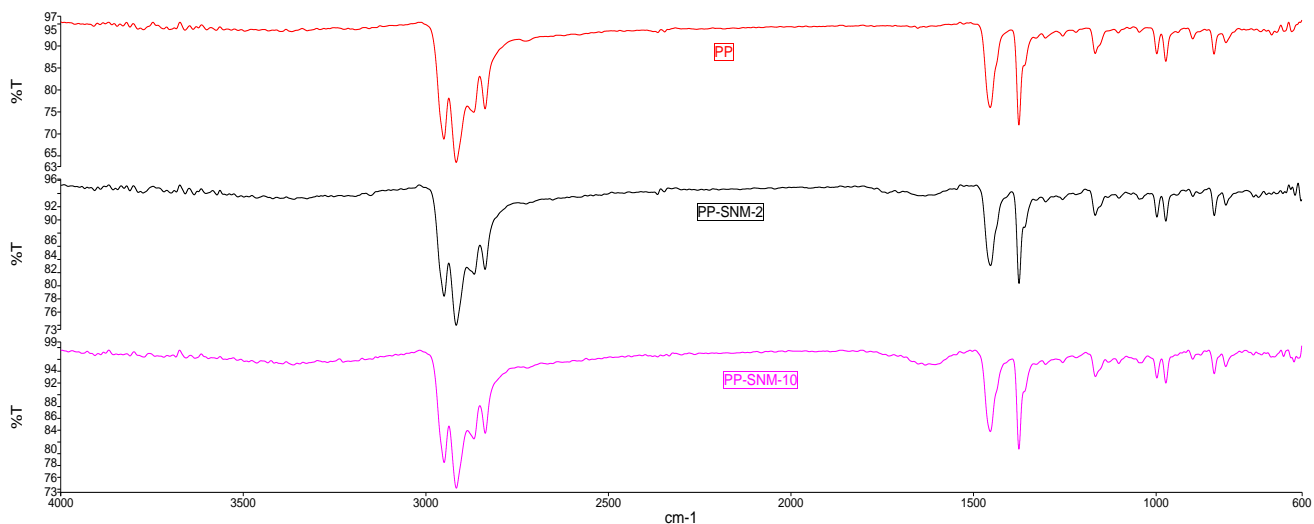


Figura 3.2. Espectros de mezclas PP-Sargazo sin tratamiento.

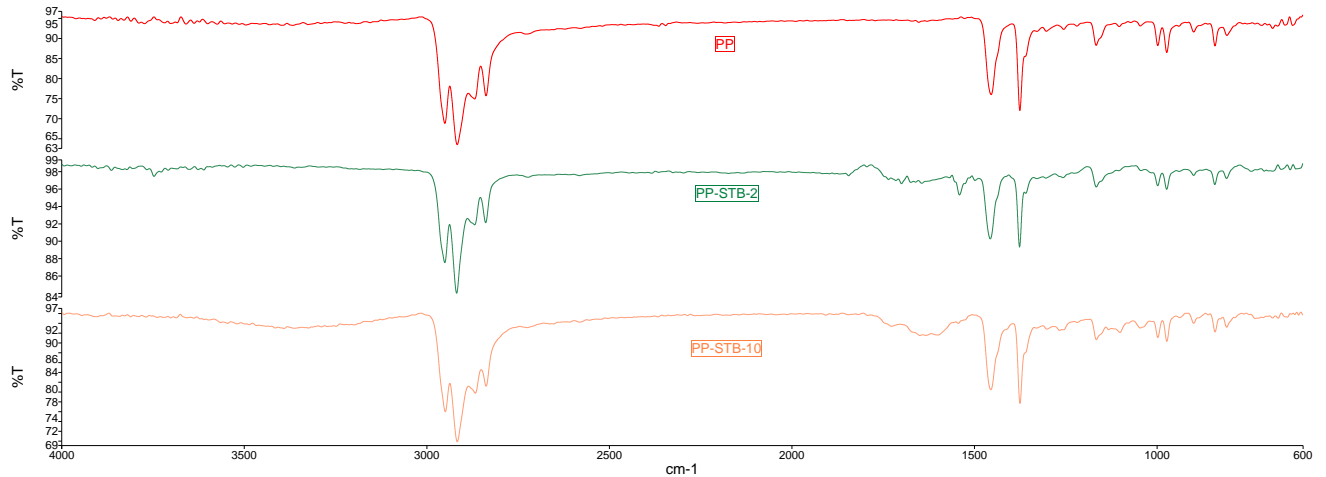


Figura 3.3. Espectros de mezclas PP-Sargazo con tratamiento básico.

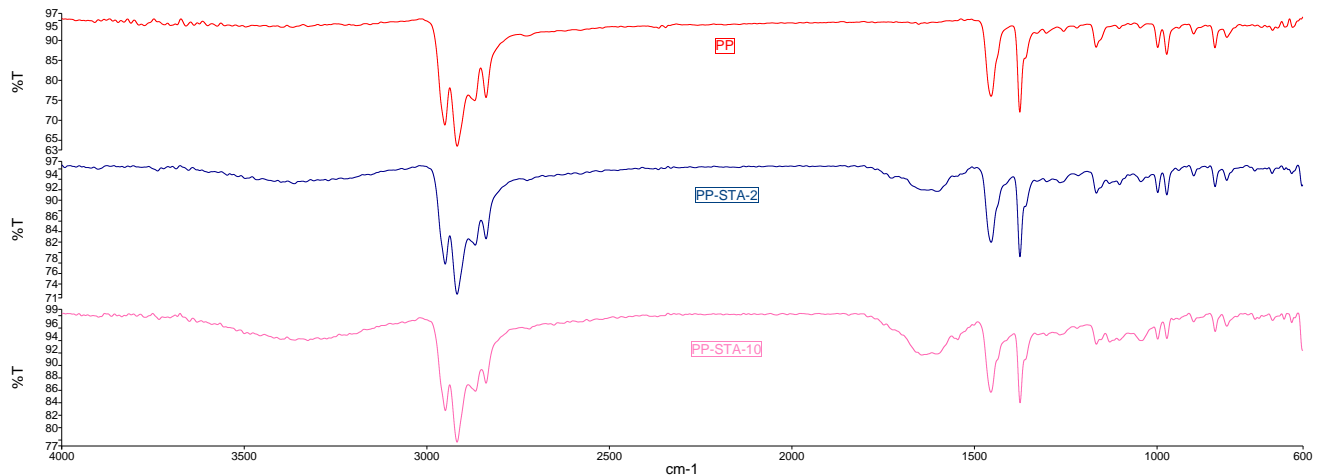


Figura 3.4. Espectros de mezclas PP-Sargazo con tratamiento ácido.

En la Figura 3.1 se visualizar que al realizar los tratamientos tanto básico como ácido se consigue remover algunas impurezas del sargazo, permitiendo que se noten grupos funcionales que previamente no eran visibles como en el caso de la región 1750 cm^{-1} donde se tiene un estiramiento del grupo $\text{C}=\text{O}$ relacionado con la hemicelulosa y en 1520 cm^{-1} en el que hay de igual forma estiramiento del grupo $\text{C}=\text{C}$ atribuido a la presencia de la lignina. Otros autores (Husseinsyah y col. 2016, Chun y col. 2013) reportan la presencia de estos grupos funcionales para diferentes materiales lignocelulósicos. Doh en 2020 propone la posibilidad de uso de películas de algas para empaque de alimentos, aquí estudia la composición del *Sargassum fluitans* y nano cristales de celulosa extraídos del mismo, él reporta que los principales grupos

funcionales del sargazo son los mismos que los de la celulosa y se encuentran en los rangos mostrados en la Tabla 3.2.

Mientras que en las Figuras 3.2, 3.3 y 3.4 se constata que con la adición de las partículas sin tratar tanto como con las que recibieron tratamiento, se logra observar la presencia de los grupos funcionales -OH en la región 3000-3500 cm^{-1} de la celulosa y hemicelulosa, C=C de la hemicelulosa en 1630 cm^{-1} . Se aprecia muy levemente el grupo funcional de C=O de la hemicelulosa en 1750 cm^{-1} para el tratamiento ácido de baja concentración y para el tratamiento básico de alta concentración. Por otro lado, los grupos de C-H en 2900 cm^{-1} y C-H de lignina en 1420 cm^{-1} no se logran apreciar ni en las mezclas con tratamiento ácido, ni como a las que se les aplicó un tratamiento básico.

La información sugiere que para el tratamiento ácido de H_2SO_4 se tiene una mayor intensidad en los espectros de los grupos funcionales atribuibles a la presencia de las partículas de sargazo en el compuesto. Aun así, los compuestos que recibieron tratamiento básico (NaOH 5M) también logran incorporar satisfactoriamente las partículas, aunque con menores intensidades en sus espectros. Además, que, como regla general, a mayor concentración de cualquier tipo de partícula en las mezclas, también se tiene una mayor presencia de las partículas de sargazo en los espectros de los compuestos.

3.2 DMA

En las Figuras se muestran la dependencia con la temperatura del módulo de almacenamiento (Figuras 3.5, 3.6, 3.7 y 3.11) y la $\tan(\delta)$ (Figuras 3.8, 3.9, 3.10 y 3.12) para los materiales compuestos de PP con sargazo sin modificación, con modificación básica y con modificación ácida. El módulo de almacenamiento es la componente sólida del compuesto a cualquier frecuencia particular y el módulo de pérdida es la componente líquida del compuesto, mientras que la $\tan(\delta)$ es la relación del módulo de pérdida dividido por el módulo de almacenamiento. El módulo de almacenamiento está relacionado con el módulo de Young y este determina la rigidez del material. La temperatura de transición vítrea (T_g) es la temperatura a la cual las propiedades físicas de un material cambian de las de uno cristalino a las de uno elástico. Se tomó como T_g promedio, la temperatura en el que hay un pico en la señal de $\tan(\delta)$, aunque

también se puede determinar con cualquiera de las demás señales generadas por esta técnica.

La efectividad de los rellenos en los módulos de los materiales compuestos se expresa mediante un coeficiente dado por:

$$C = \frac{(E'_g/E'_r)_{comp}}{(E'_g/E'_r)_{resina}}$$

Donde E'_g y E'_r son los módulos de almacenamiento en las regiones rígidas y viscosas, respectivamente. Un mayor valor del coeficiente indica una menor efectividad del relleno (Yang, 2007, Abdul Khalil, 2012, He, 2021). Las temperaturas que se tomaron para la medición de los módulos de almacenamiento obtenidos para este coeficiente fueron a -25 °C y 60 °C, temperaturas antes y después de la transición identificada con un pico en la señal de la $\tan(\delta)$.

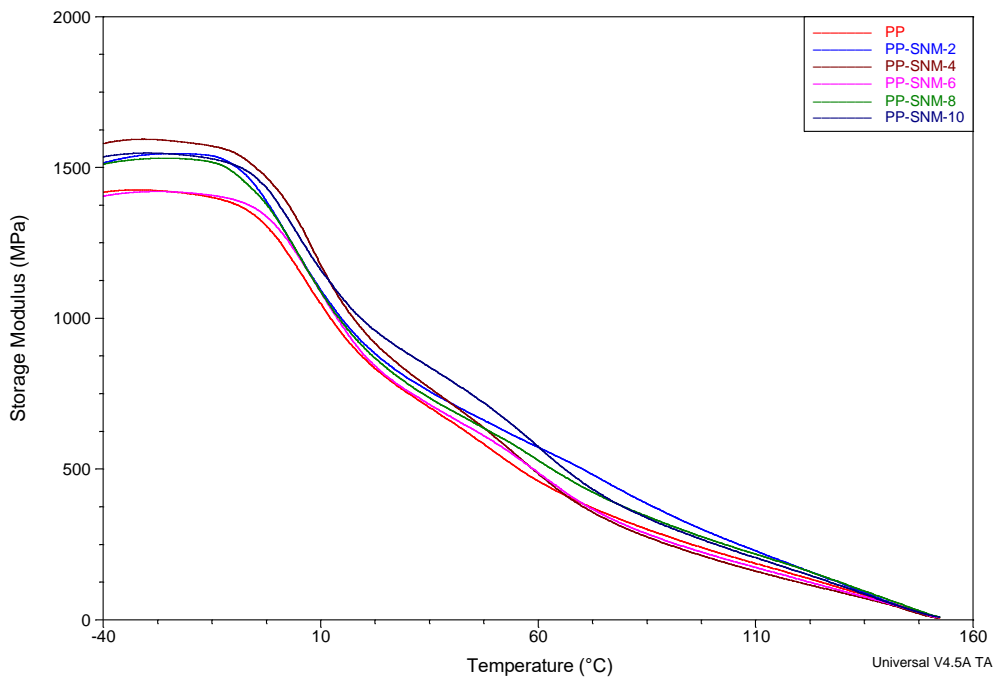


Figura 3.5. Termograma de módulo de almacenamiento vs Temperatura para mezcla sin tratamiento.

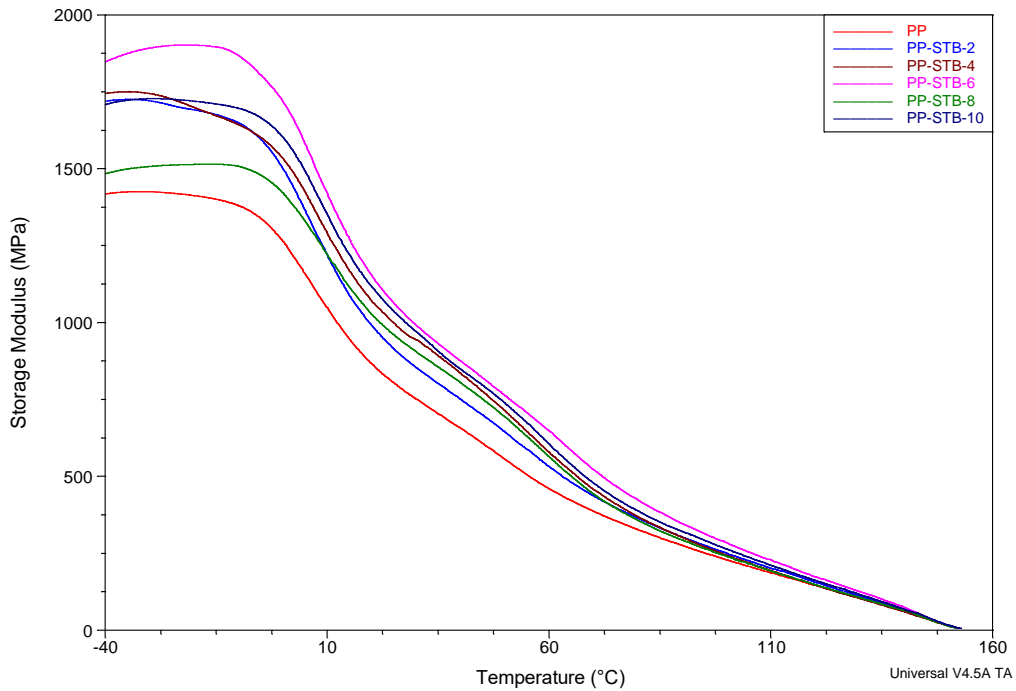


Figura 3.6. Termograma de módulo de almacenamiento vs Temperatura para mezcla con tratamiento básico (NaOH 5M).

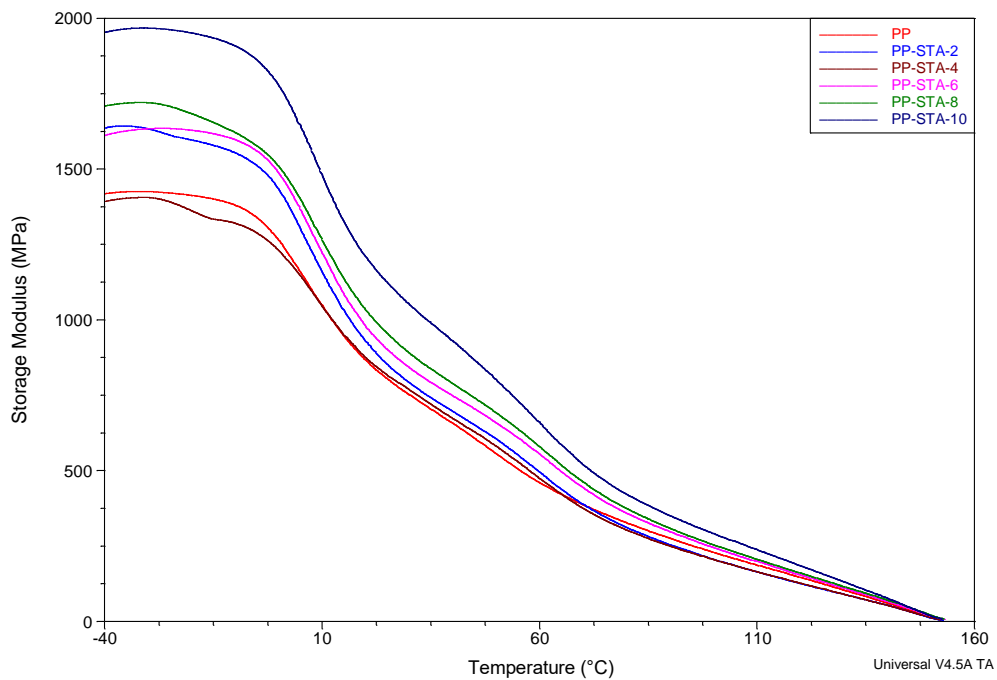


Figura 3.7. Termograma de módulo de almacenamiento vs Temperatura para mezcla con tratamiento ácido (H₂SO₄ 5M).

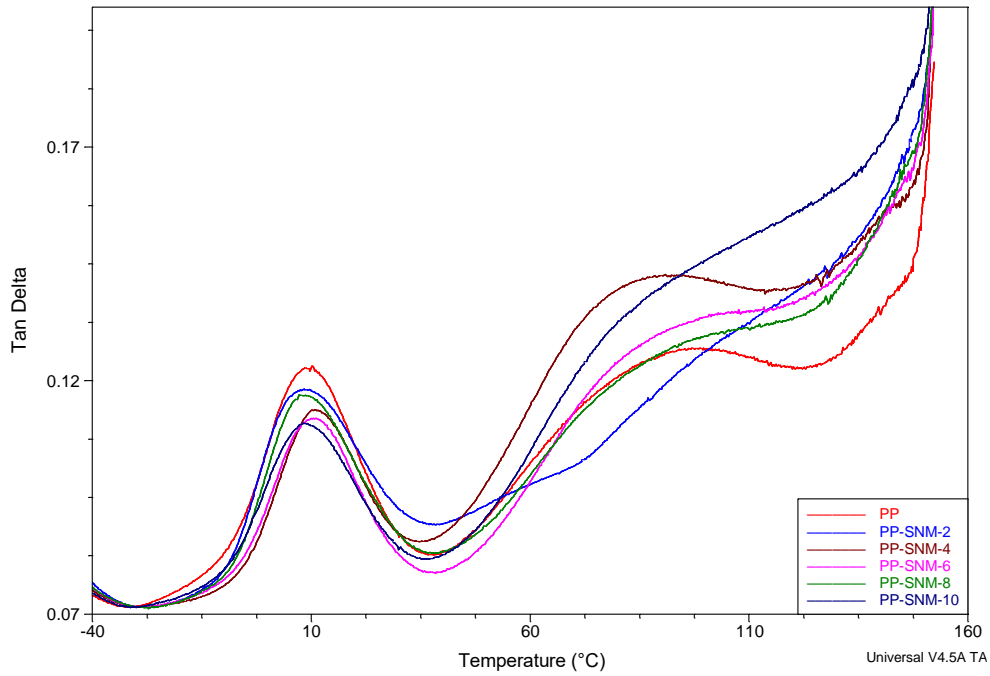


Figura 3.8. Termograma de $Tan(\delta)$ para mezcla sin tratamiento.

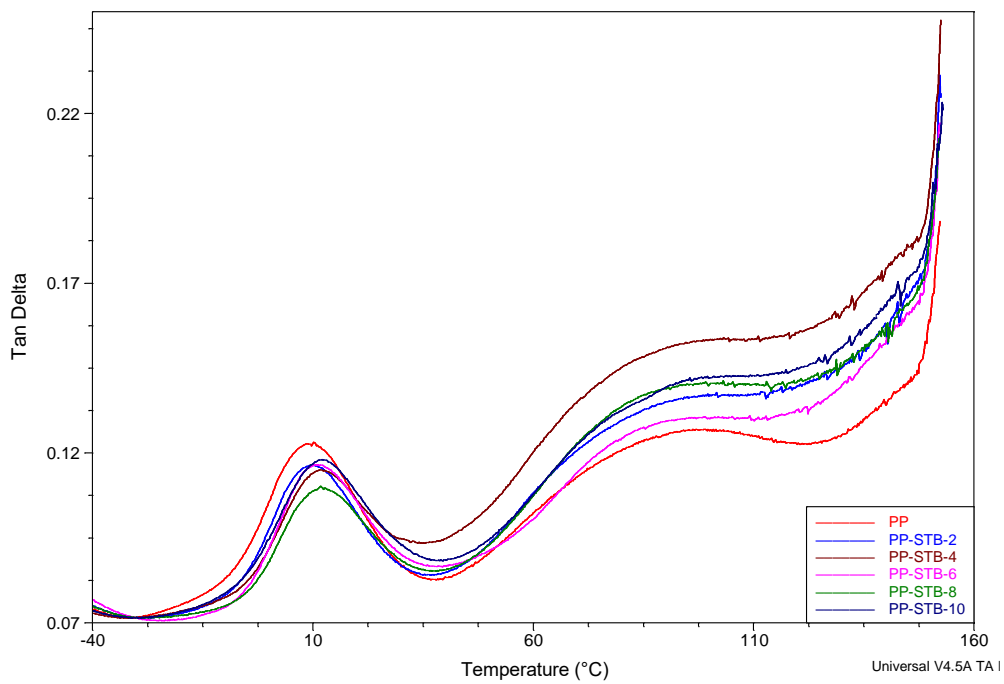


Figura 3.9. Termograma de $Tan(\delta)$ para mezcla con tratamiento básico (NaOH 5M).

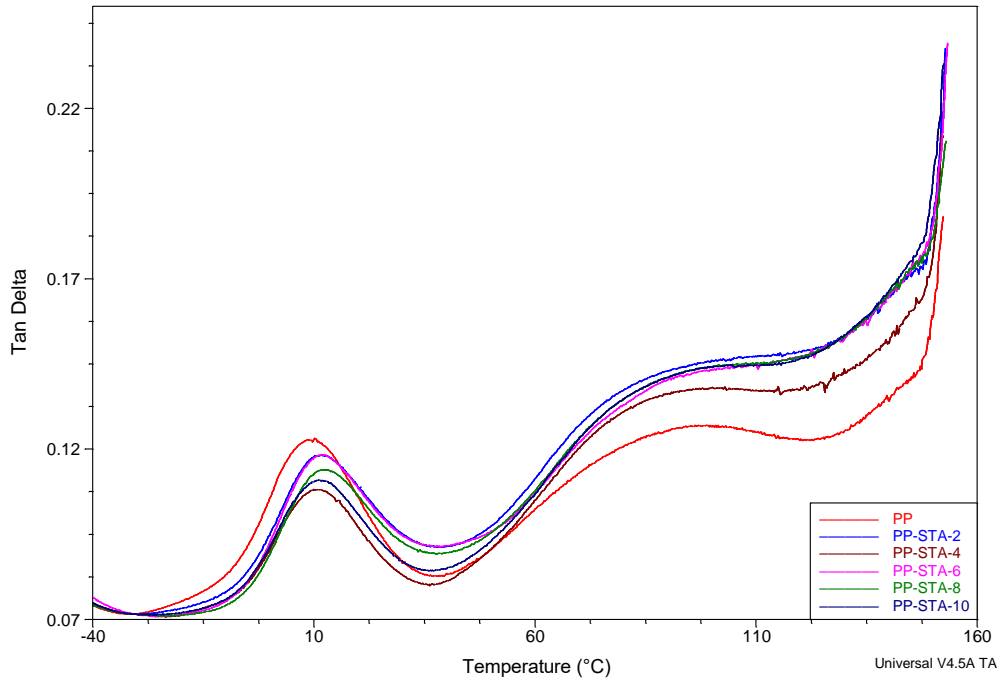


Figura 3.10. Termograma de $Tan(\delta)$ para mezcla con tratamiento ácido (H_2SO_4 5M).

Se observa que la $Tan(\delta)$ es relativamente baja a menores temperaturas de la T_g , lo que se explica por la rigidez de las cadenas moleculares debido a la baja temperatura en esta etapa, pero a medida que aumenta la temperatura este valor también aumenta hasta llegar a la región de transición para después disminuir en la región elástica formando un máximo y después volviendo a aumentar. Entonces, cuanto mayor sea el valor pico de la $Tan(\delta)$, mayor es el grado de movilidad de las moléculas. Se observa un segundo pico de relajación a alta temperatura que es pertinente atribuir a un mecanismo de deslizamiento laminar y a la rotación en la fase cristalina (Marcovich y col., 2002).

Tabla 3.3. T_g , $Tan(\delta)$, Módulos de almacenamiento en regiones rígidas y viscosas y Coeficiente de efectividad de relleno.

Compuesto	Tg (°C)	Tan(δ)	E' rígido (MPa)	E' viscoso (MPa)	Coefficiente
PP	10	0.123	1421	459.8	1
PP-SNM-2	7	0.104	1546	571.3	0.88
PP-SNM-4	10	0.095	1589	483.1	1.06
PP-SNM-6	10	0.094	1420	486.3	0.94
PP-SNM-8	7	0.101	1531	527.7	0.94
PP-SNM-10	8	0.092	1546	572.2	0.87
PP-STA-2	10	0.084	1612	493.8	1.06
PP-STA-4	10	0.089	1391	473.2	0.95
PP-STA-6	11	0.087	1635	553.9	0.96
PP-STA-8	11	0.082	1707	578	0.96
PP-STA-10	11	0.083	1962	658.4	0.96
PP-STB-2	10	0.092	1706	532.2	1.04
PP-STB-4	11	0.074	1726	578.9	0.96
PP-STB-6	10	0.100	1901	648.2	0.95
PP-STB-8	12	0.086	1512	563.9	0.87
PP-STB-10	11	0.089	1726	605.4	0.92

En todos los casos, la Tg no sufre un cambio significativo en su valor. Esto quiere decir que, para este caso, la adición de las partículas de sargazo tanto con cualquier tratamiento como sin tratamiento, estas no tienen ningún efecto en el valor de la Tg. Un desplazamiento de la Tg hacia valores menores de temperatura denota una reducción en su densidad de reticulación, mientras que, para un desplazamiento hacia mayores valores de Tg, su densidad de reticulación se vería incrementada (Yang y col., 2007). Un incremento en la Tg del compuesto podría considerarse como una medida de la interacción interfacial, a un mayor Tg se tiene una mayor adhesión partícula-matriz. (Rajan y col., 2018).

El valor del cociente de la de tan(δ) para todos los compuestos se reducen a comparación del PP puro. Al incorporar las partículas de sargazo al PP, estas actúan como barreras y restringen la movilidad la cadena polimérica, reduciendo su

flexibilidad, dando como resultado lo observado en las Figuras y descrito previamente, que se obtienen valores de los picos de $\tan(\delta)$ menores que para la resina pura. La reducción de estos picos también son indicativos de una mejor adhesión de las partículas con la matriz. En la región del segundo pico de relajación, alrededor de los 100 °C, se tienen valores de $\tan(\delta)$ mayores a los de la resina base. Un comportamiento similar se observó para los compuestos de polipropileno-jatropha, en los que el segundo pico de relajación se observaba alrededor de los 80 °C (Rivera-Armenta y col., 2022).

Para todos los casos, conforme la temperatura se eleva, el módulo de almacenamiento disminuye, donde se observa un decremento pronunciado en la región de transición. Durante el reblandecimiento de un polímero, las sustancias macromoleculares no cambian abruptamente desde un estado sólido a uno líquido de baja viscosidad, porque las cadenas moleculares se someten a diferentes tipos de movimientos. Una vez que la temperatura está por encima de la T_g el movimiento micro-Browniano se vuelve tan prominente en los polímeros termoplásticos que el material se reblandece y, debido a fuerzas externas, sería susceptible a deformaciones. Por tanto, una disminución en el módulo de almacenamiento cerca de la T_g se explicaría debido al incremento en los movimientos micro-Brownianos de los segmentos reticulados en la matriz (Braun, D y col., 2005).

Los módulos de almacenamiento de las mezclas se ven incrementados en todos los casos, antes de la región de transición; excepto para las mezclas PP-SNM-6 y PP-STA-4. Después de la región de transición, los módulos de almacenamiento de los compuestos siguen siendo superiores a la de la resina base; excepto para las mezclas PP-SNM-4, PP-SNM-6, PP-STA-2 y PP-STA-4. El módulo de almacenamiento es generalmente relacionado con el módulo de Young y que determina la rigidez de los materiales (Rajan y col., 2018). Esto quiere decir que la rigidez de todos estos materiales ha sido incrementada.

La mejor adhesión de las partículas de sargazo a la matriz polimérica, debido a la celulosa -principal componente del sargazo- restringe la movilidad de las moléculas, resultando en una mayor rigidez del compuesto. La rigidez en el estado vítreo está más influenciada por las fuerzas intermoleculares y el empaquetamiento de las

cadena polimérica. La rigidez mejorada de los compuestos por arriba de la Tg después de la modificación se atribuye a la obstaculizada movilidad y deformabilidad de la matriz. La mejorada adhesión de las partículas a la matriz restringe la movilidad molecular resultando en un compuesto más rígido (Rajan y col., 2018).

Al examinar los coeficientes de la Tabla 3.3 resulta evidente que la efectividad del relleno a distintas concentraciones confirma lo observado en los incrementos en los módulos de almacenamiento; los compuestos con partículas de sargazo logran una mejor adhesión a la matriz, mejorando la rigidez del material, excepto para los compuestos PP-SNM-4, PP-STA-2 y PP-STB-2.

3.3 TGA

Mediante el uso de esta técnica es posible monitorear el comportamiento del peso con respecto a la temperatura (expresado en % del peso inicial) en un ambiente inerte de gas Nitrógeno. Para altas temperaturas la materia de la muestra se comienza a volatilizar, en el caso de los materiales compuestos si hubiera descomposición de materia antes de la temperatura de descomposición esperada para el material puro se entiende que los agentes reforzantes son los que volatilizaron antes. La tasa de descomposición (expresada en %/°C) del material frente a la temperatura también es medida para resaltar la descomposición de cualquier compuesto que no sea apreciable en el termograma de peso contra temperatura. Este valor es resultado de la derivada del cambio (pérdida) del peso con respecto a la temperatura. La Temperatura promedio de degradación fue tomada como la temperatura en la cual hubo un máximo en el valor de la tasa de descomposición. En los termogramas se muestra la dependencia de la pérdida de peso del material con respecto a la temperatura (Figuras 3.11, 3.12 y 3.13).

Tabla 3.4. Comparativa de la estabilidad térmica de los compuestos de PP con sargazo sin tratamiento, tratados con ácido sulfúrico y con hidróxido de sodio.

Compuesto	Temperatura promedio de degradación (°C)	d(w%/°C)
-----------	--	----------

PP	456	2.861
PP-SNM-2	452	2.702
PP-SNM-4	456	2.898
PP-SNM-6	454	2.861
PP-SNM-8	457	2.886
PP-SNM-10	455	2.847
PP-STB-2	455	2.835
PP-STB-4	455	2.975
PP-STB-6	455	2.730
PP-STB-8	458	2.822
PP-STB-10	458	2.924
PP-STA-2	452	2.349
PP-STA-4	457	2.840
PP-STA-6	458	3.073
PP-STA-8	455	2.752
PP-STA-10	457	2.847

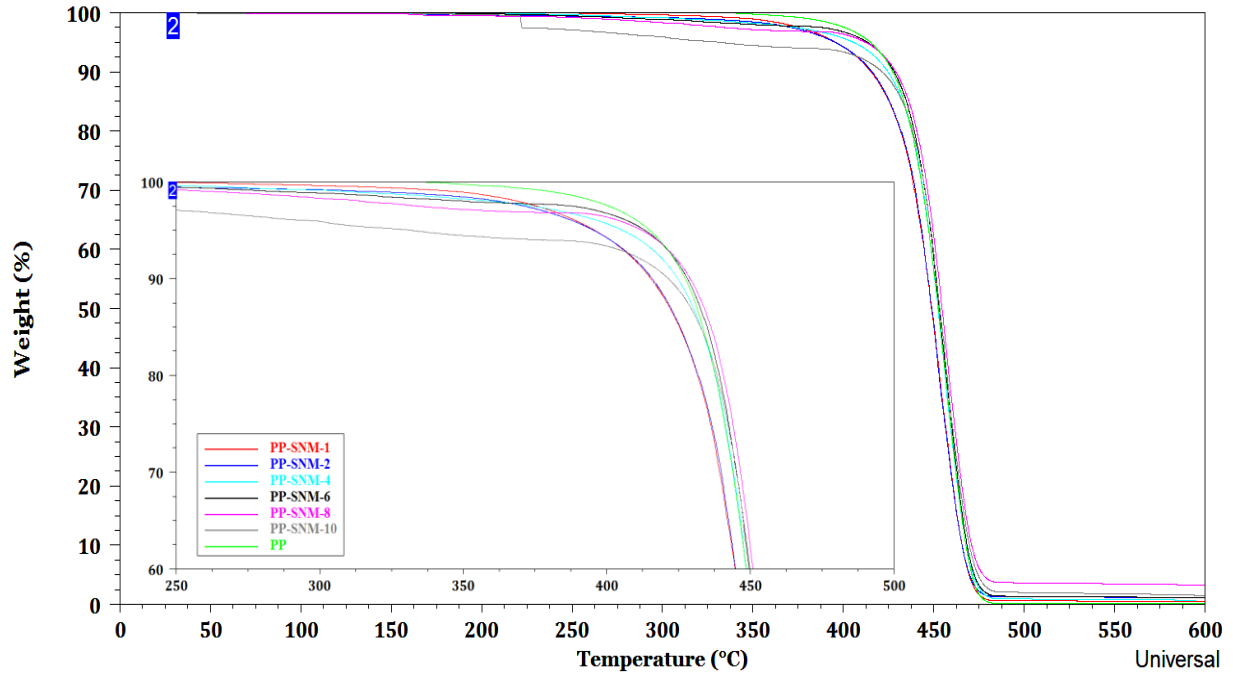


Figura 3.11. Termograma de pérdida de peso de mezclas PP-Sargazo sin modificación química.

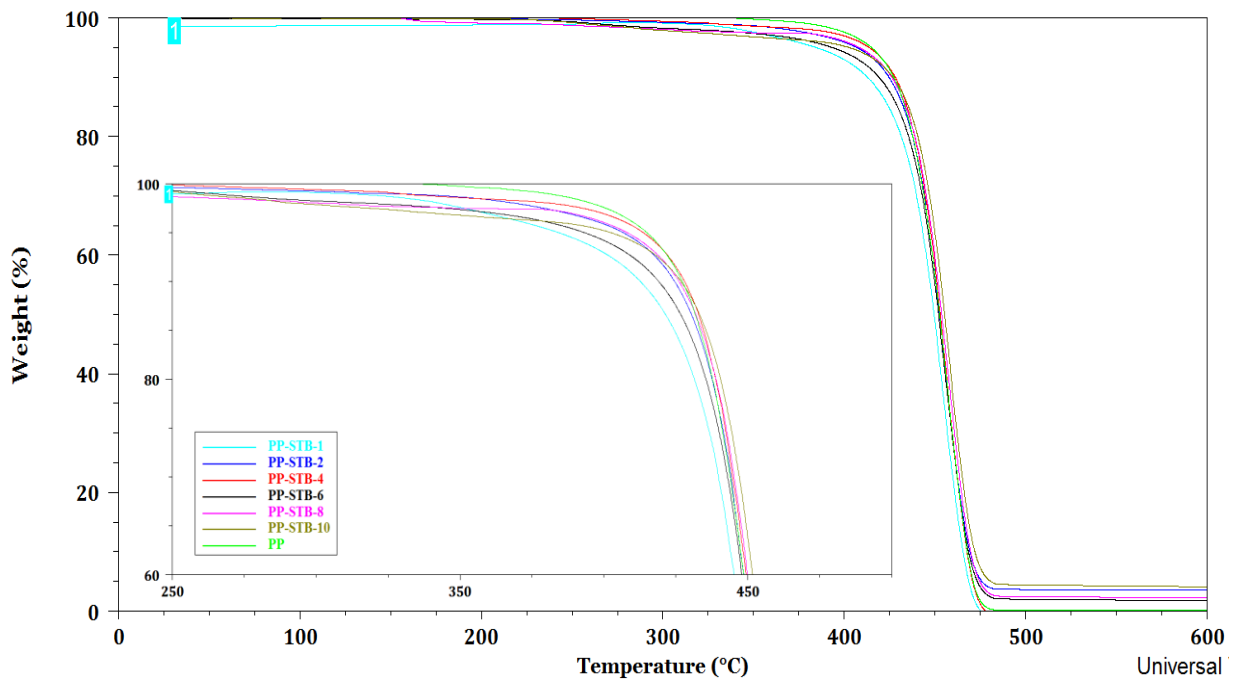


Figura 3.12. Termograma de pérdida de peso de mezclas PP-Sargazo con modificación básica (NaOH 5M).

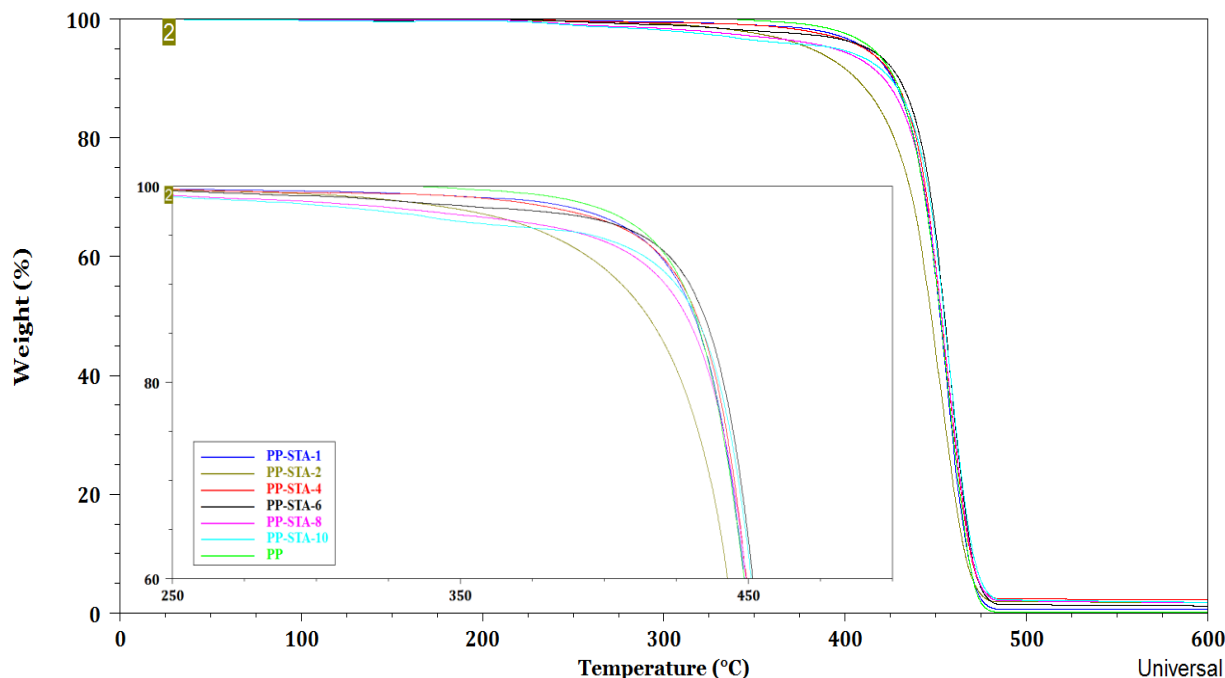


Figura 3.13. Termograma de pérdida de peso de mezclas PP-Sargazo con modificación ácida (H_2SO_4 5M).

De manera general se nota que la mayor descomposición tanto del PP puro como de los compuestos se encuentra en el rango de 400-500 °C, concordando con lo estudiado por Nayak y col. en 2009.

Es perceptible en las Figuras 3.11, 3.12 y 3.13 que los compuestos comienzan a degradar antes que el PP puro, esto es normal y se debe a la presencia de materia orgánica en los compuestos. La degradación de la materia orgánica comienza en las temperaturas reportadas por distintos autores (Seung-Soo Kim y col., 2013, Wechsler-Pizarro y col., 2021), en el rango de 200 a 350 °C. A pesar de esto, los datos de la Tabla 3.4 indican que ninguna de las mezclas logra tener un cambio significativo en su temperatura promedio de degradación cerca de los 456 °C.

Por otro lado, la gran mayoría de las mezclas tienen una velocidad de degradación menor a la del PP puro, esto se aprecia en el valor del cociente de la derivada de la pérdida de peso con respecto a la temperatura. También debe destacarse que la aplicación de los tratamientos permite a los compuestos ralentizar su degradación a comparación de los compuestos con partículas sin tratar, demostrando así que los

tratamientos químicos mejoran la estabilidad térmica de los compuestos a diferencia de los compuestos a los que no se les aplicó un tratamiento.

Por otro lado, salvo por el caso del PP-STB-4, todas las demás mezclas logran un porcentaje de residuo significativamente mayor que el de la resina pura. Esto se debe a que la interacción entre las partículas protege al resto del compuesto PP de sufrir más degradación (Marcovich y col., 2002).

3.4 DSC

Se determinó la temperatura de fusión (T_m), la temperatura de cristalización (T_c) y el grado de cristalinidad (X_c) de los materiales compuestos. El grado de cristalinidad se puede determinar mediante la siguiente ecuación:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H^*} \times 100\%$$

Donde ΔH_m es el Entalpía de fusión del compuesto y ΔH^* es el Entalpía de fusión estando completamente cristalizado. De acuerdo con la bibliografía, la ΔH^* del PP completamente cristalizado es 207 J/g aproximadamente (Bazan y col., 2021).

La Figura 3.14 muestra el termograma de DSC del compuesto PP-SNM-2, la información del resto de compuestos se resume en la Tabla 3.5.

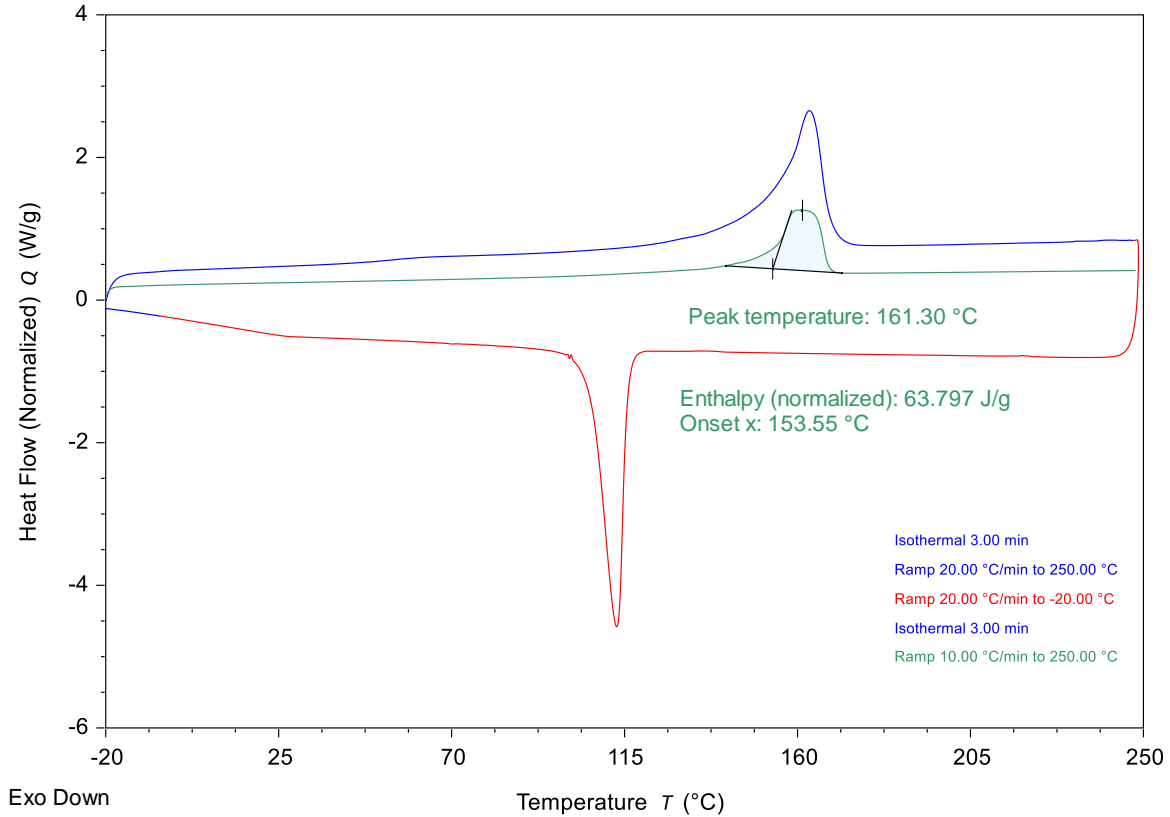


Figura 3.14 Termograma DSC del PP-SNM-2.

Tabla 3.5. Valores de Temperatura de Fusión (T_m), Temperatura de Cristalización (T_c), Entalpía de Fusión (ΔH_m), Entalpía de Cristalización (ΔH_c) y Cristalinidad (X_c).

Compuesto	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)
PP	164	61.101	111	78.24	29.5%
PP-SNM-2	161	63.797	113	83.276	30.8%
PP-SNM-6	162	58.371	113	79.961	28.2%
PP-SNM-10	161	56.328	114	74.459	27.2%
PP-STB-2	161	62.131	113	79.939	30.0%
PP-STB-6	159	42.709	115	60.313	20.6%
PP-STB-10	161	48.276	116	72.491	23.3%
PP-STA-2	162	61.511	115	83.638	29.7%
PP-STA-6	161	50.37	115	77.041	24.3%
PP-STA-10	162	54.215	116	74.902	26.2%

Las Tm y Tc del PP puro en la bibliografía son de 166 °C y 116 °C respectivamente, concordando con lo observado en nuestros resultados (Marcovich y col. 2002). La Tm para el PP puro se observó alrededor de los 164 °C. La adición de las partículas de sargazo disminuyó la Tm de todos los materiales compuestos. Para la Tc se observó un valor de 111 °C para el PP puro. La adición de las partículas tuvo el efecto de que se requieren temperaturas más altas para cristalizar los compuestos a los que se les aplicó un tratamiento químico, mientras que para los compuestos a los que no se les aplicó tratamiento no hubo ningún cambio significativo en su Temperatura de Cristalización.

En la Tabla 3.5 se muestra que los materiales compuestos que tienen bajas concentraciones de partículas PP-SNM-2, PP-STA-2 y PP-STB-2 tuvieron una cristalinidad más alta que la de los demás compuestos con mayores concentraciones, independientemente de si recibieron tratamiento o no. La cristalinidad de los materiales compuestos preparados rondó el valor de 20 hasta 30%.

3.5 Prueba de Impacto

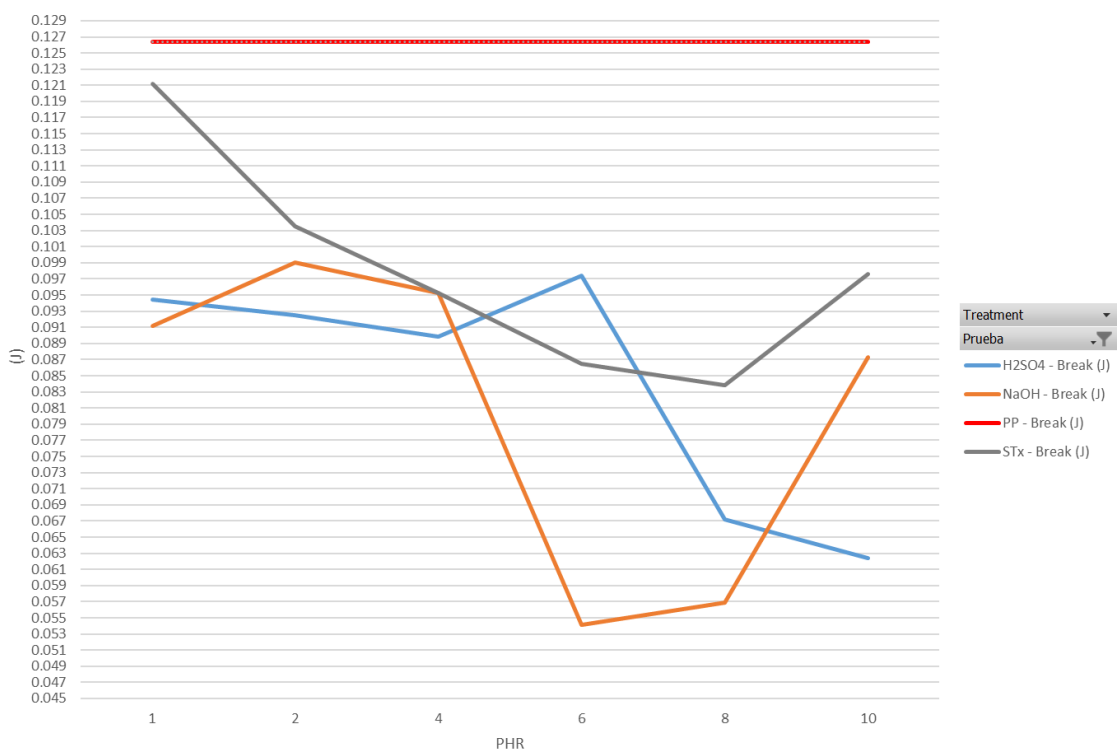


Figura 3.15. Resistencia al impacto para las mezclas a distintas concentraciones.

La resistencia al impacto se puede medir en unidades de energía necesaria para fracturar una probeta de forma estandarizada. En la Figura 3.15 se reporta la energía necesaria para el quiebre de probetas en unidades de Joules (J). Los resultados reportados son los promedios de 4 mediciones para cada concentración de mezclas de cada tratamiento. En otros casos se realizaron 8 mediciones en total para las mezclas de PP-SNM-10, PP-STB-10 y PP-STA-6 para mejorar la precisión de los datos, ya que estos eran un poco dispersos entre sí.

La tendencia es que a mayor concentración comienzan a ser más frágiles las probetas hechas con las mezclas, esto quiere decir que se requiere de menor energía para romper la probeta. Para menores concentraciones se tiene una dureza un poco mayor, aunque ninguna de las mezclas logró mantener una dureza similar a la del PP puro, teniendo que las mezclas para cualquier concentración o tratamiento tuvo un peor desempeño en esta prueba que el PP puro.

La fragilidad de los compuestos guarda relación con el procesamiento al que se sujetaron las mezclas de las partículas y el PP. En otros estudios (Bledzki y Faruk, 2006) se demostró que mediante inyección se obtienen muestras más resistentes a comparación de la extrusión o la compresión. Lo que proponen los autores es que el tamaño, la forma y la distribución de la partícula lignocelulósica en la estructura de la resina tienen una gran influencia en las propiedades mecánicas de los compuestos al estos ser procesados por distintos métodos.

3.6 DRX

Los patrones de DRX (Figuras 3.16, 3.17 y 3.18) muestran picos en 14° , 17° , 18.5° , 21° y 22° para la fase α , picos que son muy característicos del PP virgen el cual ya ha sido bastante estudiado con anterioridad (Tjong y col, 2005; Machado y col., 2005). En esta ocasión, está faltante un pico en el ángulo 16° atribuido a la fase β debido a que esta se fundió convirtiéndose a la fase α por haber sido procesado a una temperatura mayor a los 180°C (Borysiak, 2007). La fase β es termodinámicamente menos estable que la fase α (Tjong y col, 2005). Un estudio (Paukszta y col, 2018) demostró que al agregar materiales lignocelulósicos a resinas de polipropileno que ya contienen fase β , estos disminuyen la cristalinidad de los compuestos formados debido a que la fase β no cristaliza de forma adecuada ocupando los espacios libres que

tendría el polipropileno para cristalizar y la adición de los materiales lignocelulósicos estimulan la cristalización de las fases β .

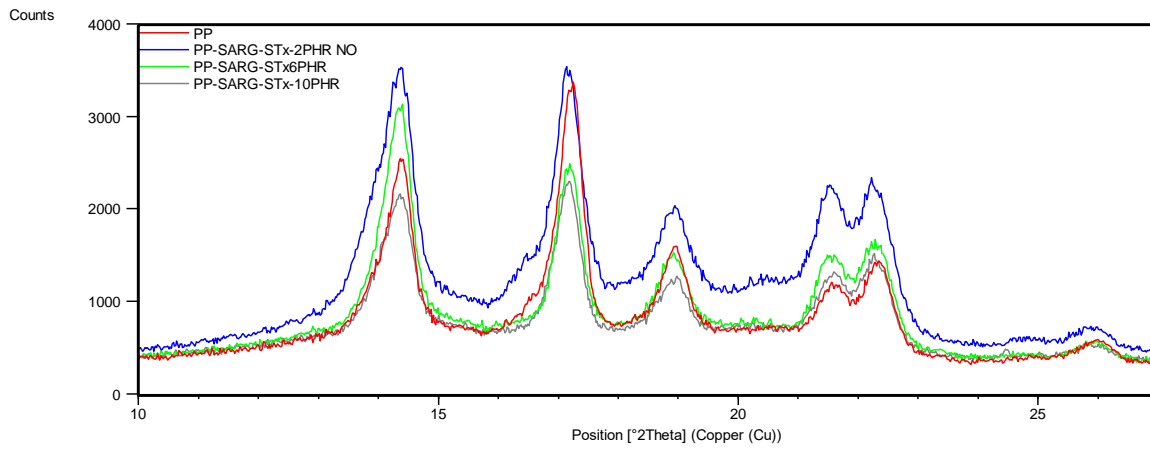


Figura 3.16 Difractograma de Rayos X de los compuestos con partículas sin tratar vs el PP puro.

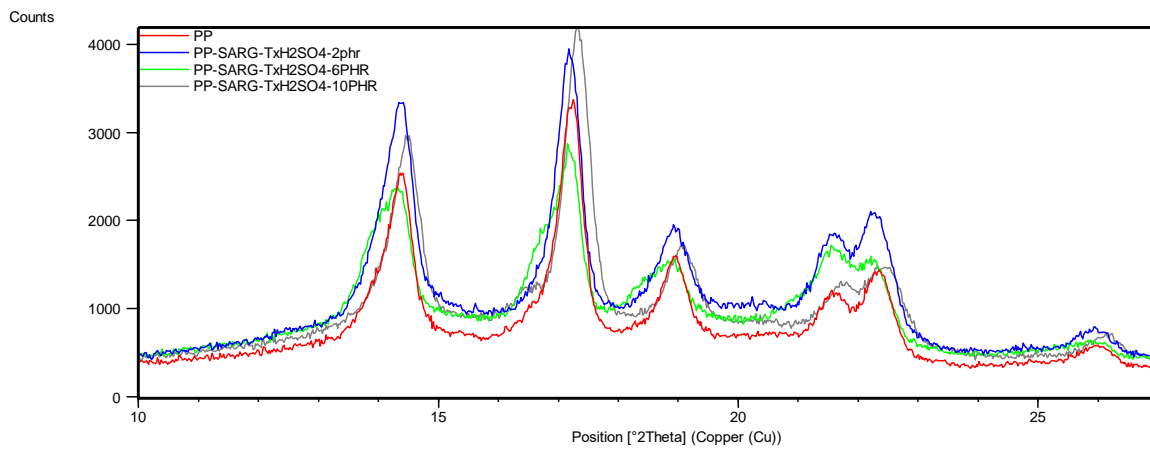


Figura 3.17 Difractograma de Rayos X de los compuestos con partículas con tratamiento ácido (H_2SO_4 5M) vs el PP puro.

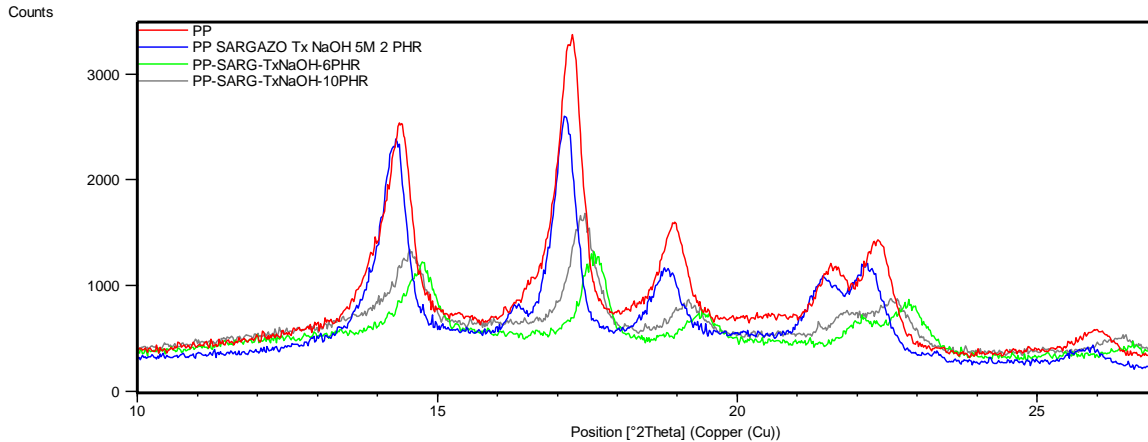


Figura 3.18 Difractograma de Rayos X de los compuestos con partículas con tratamiento básico (NaOH 5M) vs el PP puro.

Es perceptible que, a medida que se incrementa la concentración de las partículas en el compuesto, la intensidad de los picos disminuye. Se destaca que, para los compuestos con partículas a las que se les aplicó tratamiento, tanto básico como ácido, la concentración intermedia de 6PHR fue la que tuvo menor intensidad en los picos del difractograma. En el espectro de las partículas sin tratar, sí se continúa con la disminución de la intensidad de la señal conforme se aumenta la concentración de las partículas. Paukszta y col. (2018) observaron que es posible que al rellenar polipropileno con materiales lignocelulósicos se podría reducir el grado de cristalinidad. Por otro lado, el efecto contrario fue reportado por Părpăriță y col. en 2014. Ellos reportan que esto está relacionado con que los rellenos se asientan en la región amorfa y actúan como centros de nucleación. A diferencia de lo observado por Paukszta, el estudio de Părpăriță utiliza tamaños de partícula menores a 160 μm , mientras que en el estudio de Paukszta el tamaño de partícula fue de 500-2000 μm .

Hay unos ligeros desplazamientos hacia ángulos superiores en los espectros de las partículas con tratamiento básico y ácido. Un desplazamiento hacia ángulos superiores indica que se tiene una compactación en la microestructura del material, mientras que un desplazamiento hacia ángulos inferiores indica que se tuvo una expansión en la microestructura.

El grado de cristalinidad es la relación entre el área superficial cristalina y el área amorfa, definido de la siguiente forma:

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a}$$

Tabla 3.6. Cálculo de grado de cristalinidad de los compuestos.

Compuesto	Ac	Ac+Aa	Xc
PP	5015.65	19198.02	26.13%
PP-SNM-2	8087.94	27034.82	29.92%
PP-SNM-6	4743.28	20630.02	22.99%
PP-SNM-10	3863.36	18647.51	20.72%
PP-STA-2	6617.51	25954.99	25.50%
PP-STA-6	5274.46	22858.14	23.08%
PP-STA-10	5719.25	27651.03	20.68%
PP-STB-2	4977.87	15452.03	32.22%
PP-STB-6	1943.25	15449.21	12.58%
PP-STB-10	2315.25	17419.41	13.29%

De la Tabla 3.6, se nota que la cristalinidad de los compuestos se redujo para casi todos los casos, excepto para el PP-SNM-2 y PP-STB-2 que fueron los únicos que lograron una cristalinidad mayor que la del PP puro. Esto también podría ser el motivo por el que los compuestos de menor concentración tuvieron un mejor desempeño en la prueba de impacto, a pesar de no haber logrado superar la resistencia del PP puro. De otra manera, el PP-STA-2 no consiguió una cristalinidad mayor que el PP puro, sin embargo, fue la mayor dentro del grupo de los tratamientos ácidos, teniendo un resultado muy similar al del PP puro.

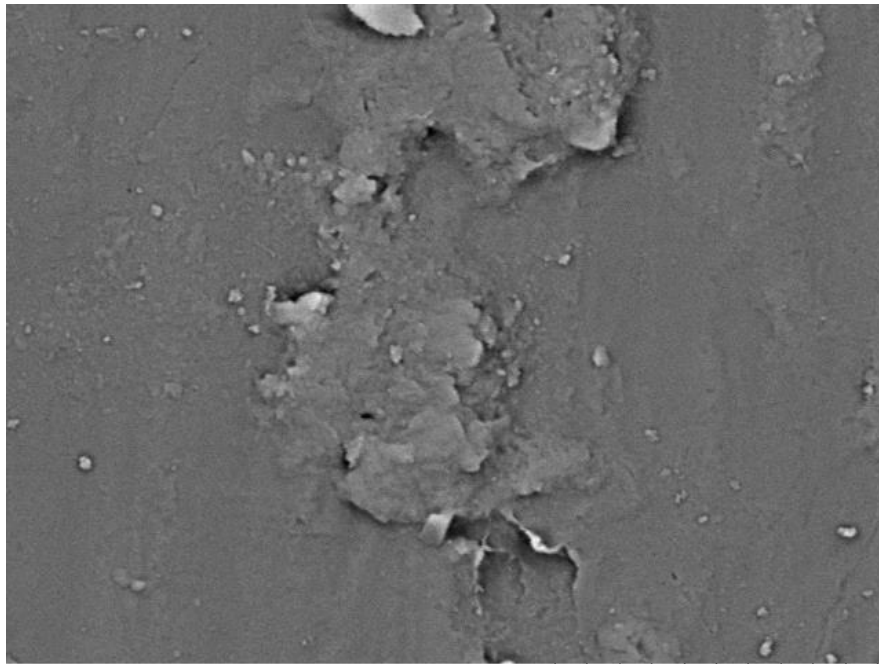
Los valores del grado de cristalinidad de las técnicas de DRX y DSC tuvieron resultados relativamente similares, en ambos casos solamente los materiales compuestos de concentraciones bajas tuvieron mayor grado de cristalinidad que la resina base, mientras que conforme se aumentaba la concentración se disminuía aún más su cristalinidad. Manickam y col. (2017) encontraron que las fibras de sisal con

tratamiento alcalino aumentaban la cristalinidad del PP pero, llegada a cierta concentración esta comenzaba a disminuir.

Se obtuvo una menor cristalinidad debido al efecto de aglomeración por utilizar concentraciones más altas en los distintos compuestos preparados. Adicionalmente, como se mencionó en los resultados de prueba de impacto, ya hay estudios (Bledzki y Faruk, 2006) que muestran que un método más apropiado para obtener mejores rendimientos en las propiedades mecánicas de los materiales debería ser el procesamiento de inyección, debido a que este método produce estructuras microcelulares más finas que a comparación de los métodos de extrusión y compresión.

3.7 SEM

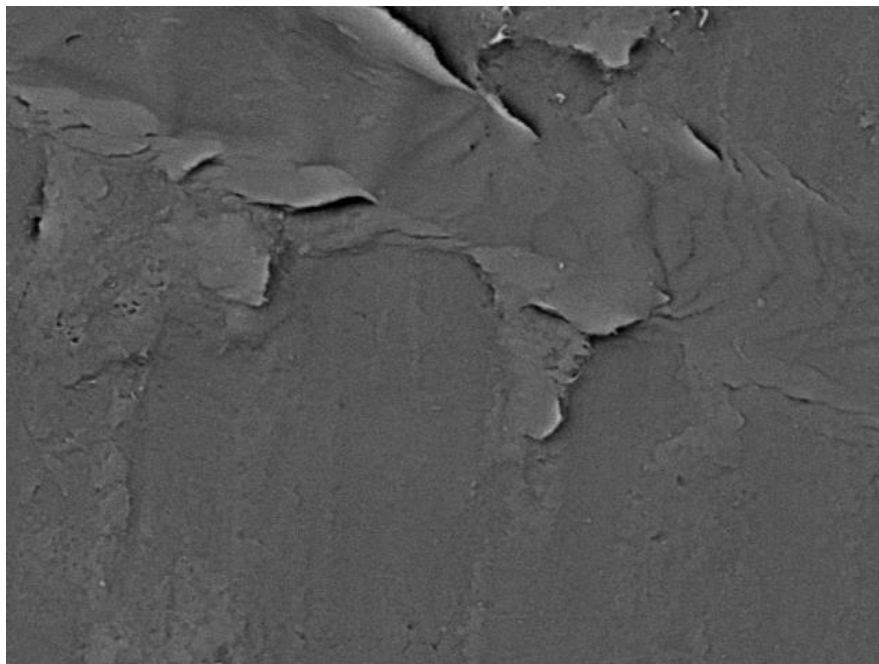
Esta técnica hace visible la morfología del PP (Figura 3.19) y el efecto de la adición de las partículas de sargazo sin tratamiento (Figuras 3.20 y 3.21) y las partículas a las que se les hizo un tratamiento ácido (Figuras 3.22 y 3.23) y básico (Figuras 3.24 y 3.25) a los compuestos.



010099

x6.0k 10 um

CGEO, UNAM

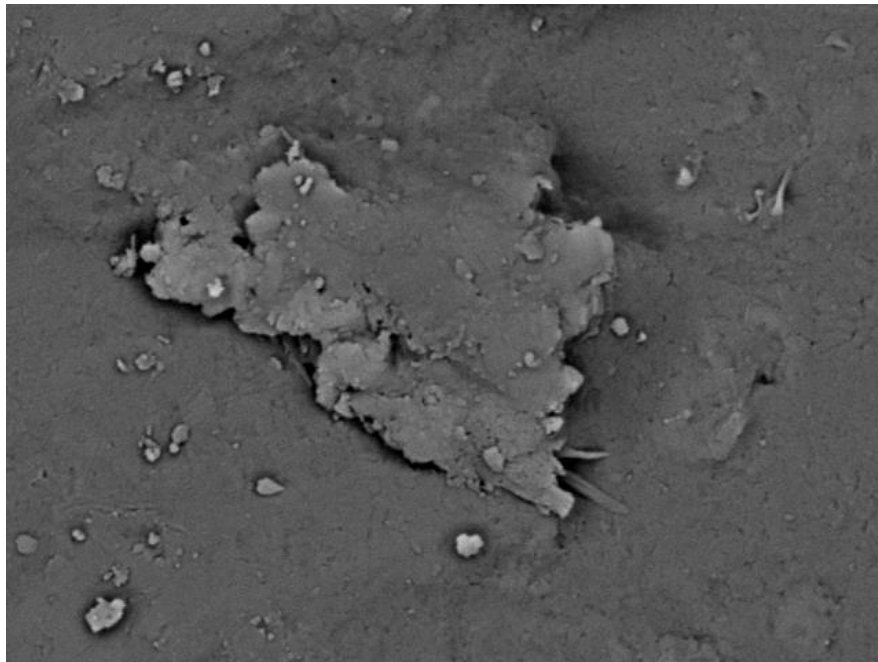


010101

x6.0k 10 um

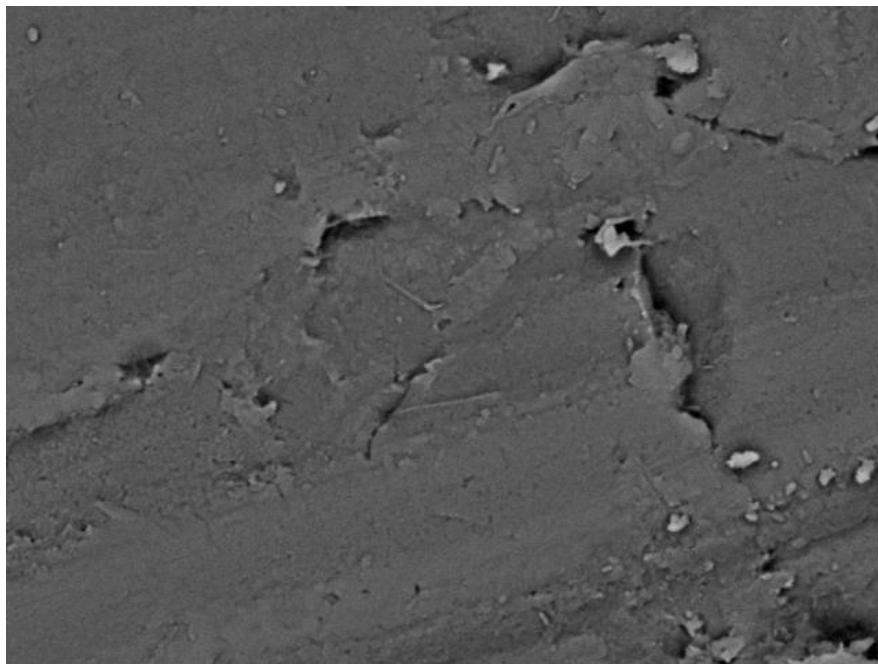
CGEO, UNAM

Figura 3.19 Imagen SEM de PP puro.



030076
CGEO, UNAM

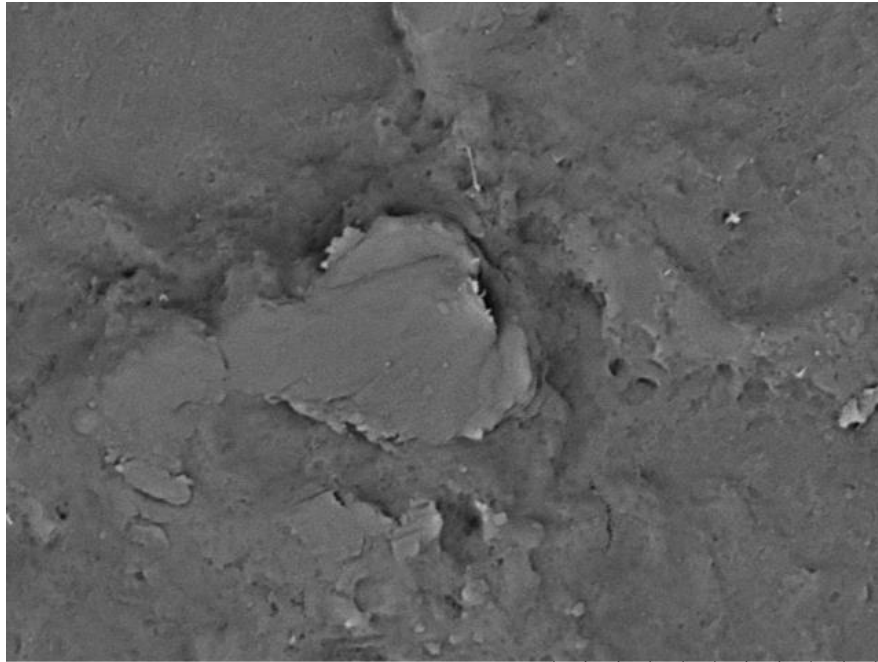
x6.0k 10 um



030078
CGEO, UNAM

x6.0k 10 um

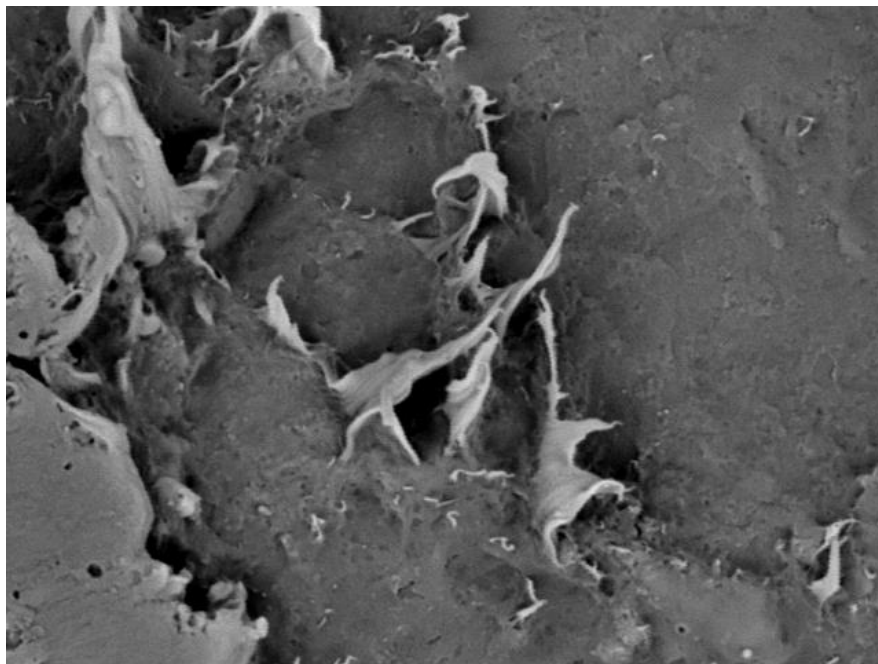
Figura 3.20 Imagen SEM del compuesto PP-SNM-2.



020069

CGEO, UNAM

x6.0k 10 um

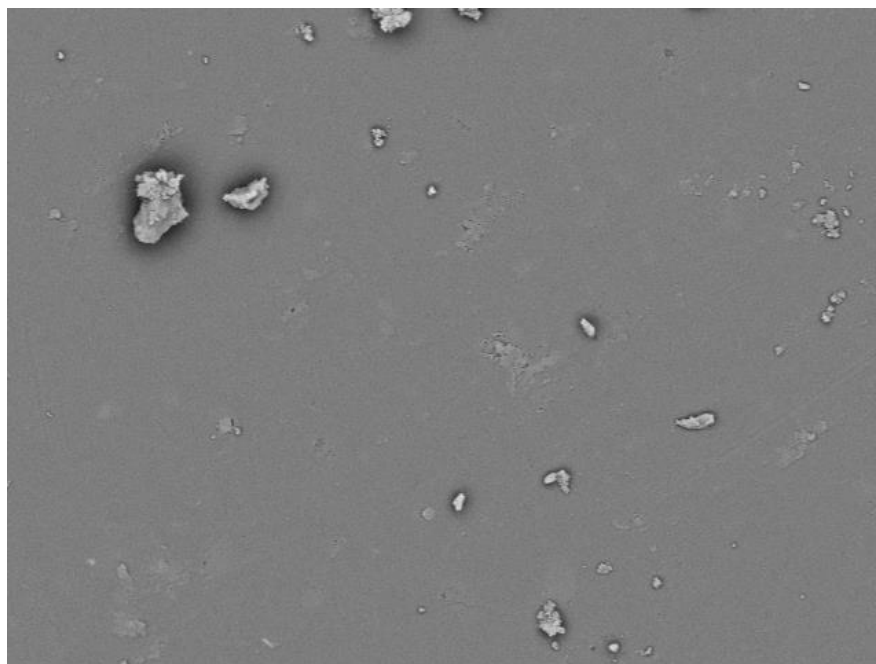


020071

CGEO, UNAM

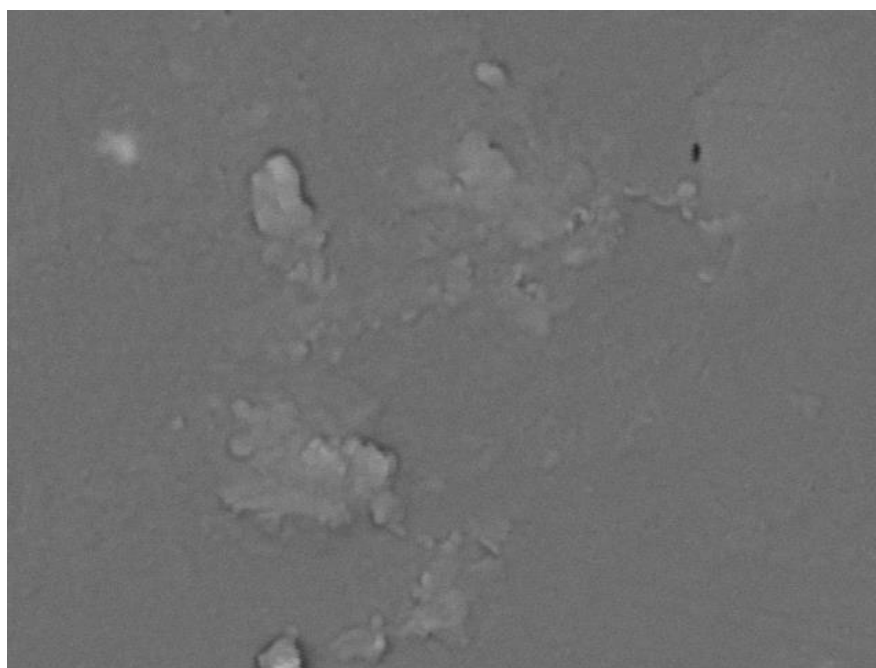
x6.0k 10 um

Figura 3.21 Imagen SEM del compuesto PP-SNM-10.



060037
CGEO, UNAM

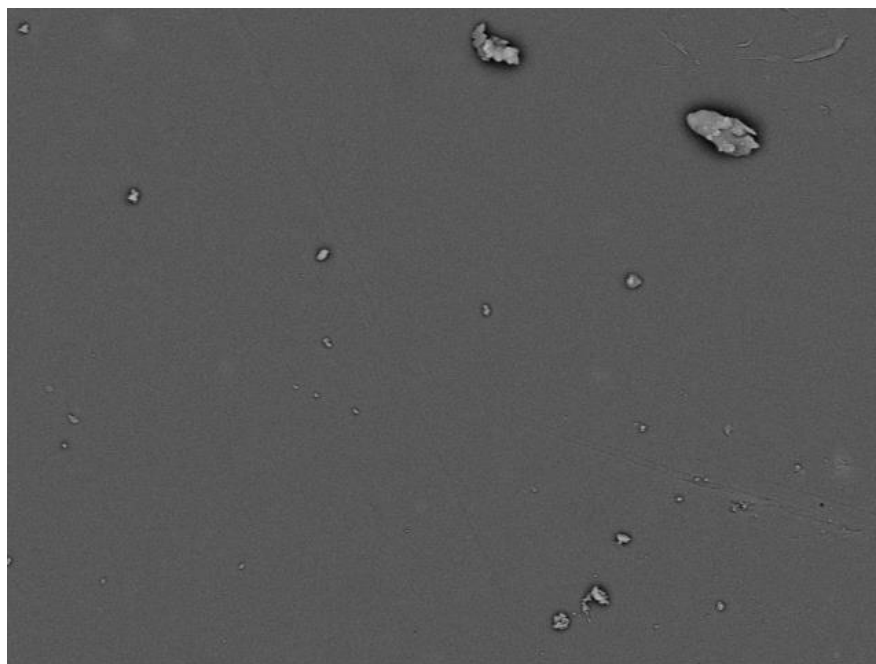
x2.0k 30 um



060038
CGEO, UNAM

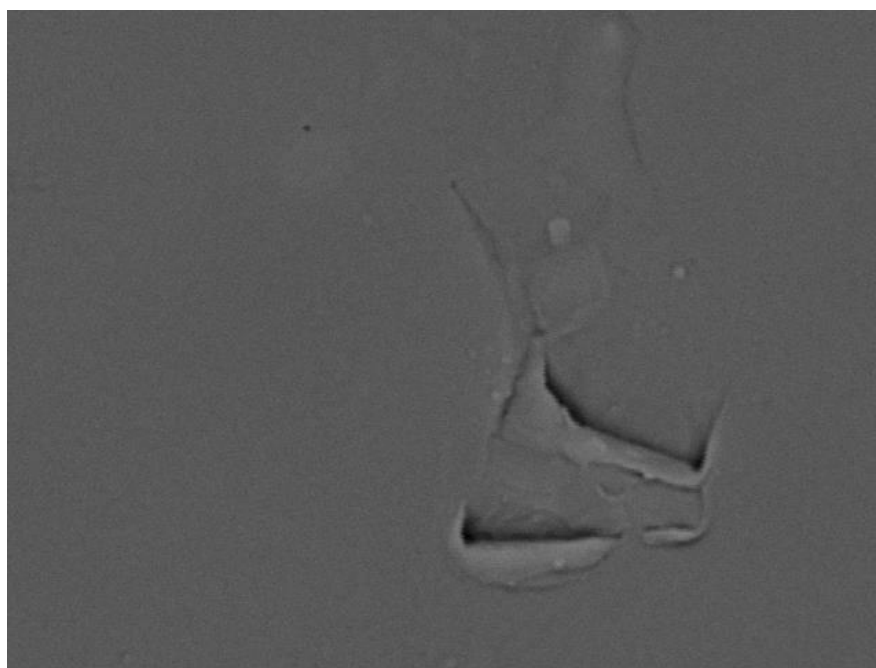
x10k 10 um

Figura 3.22 Imagen SEM del compuesto PP-STA-2.



070044
CGEO, UNAM

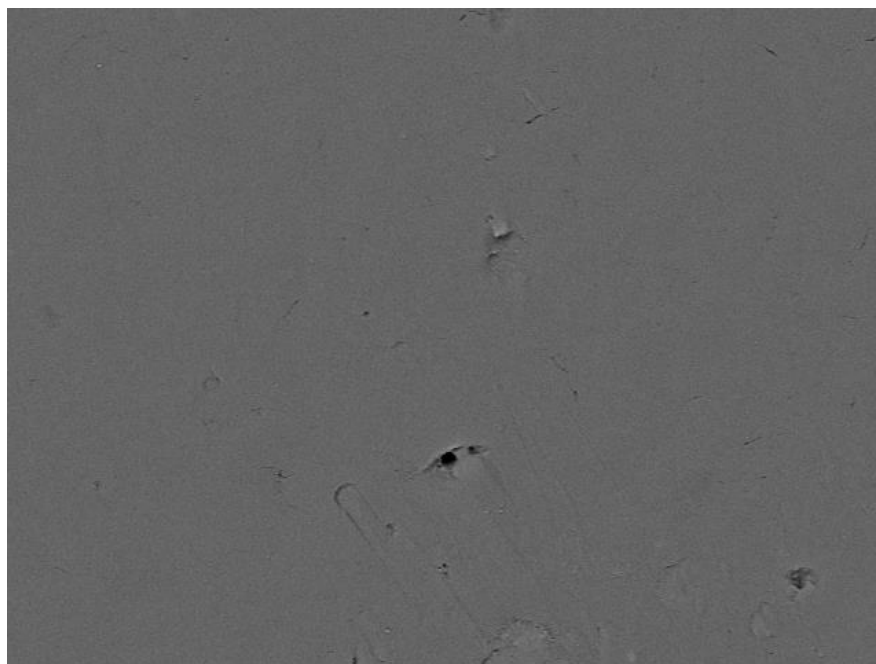
x2.0k 30 um



070047
CGEO, UNAM

x10k 10 um

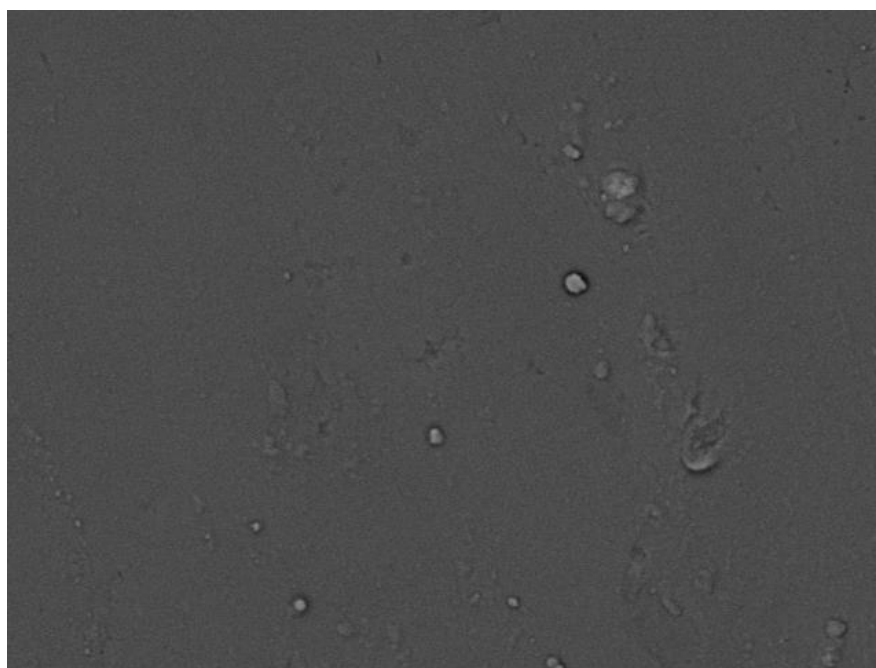
Figura 3.23 Imagen SEM del compuesto PP-STA-10.



040079

x2.0k 30 um

CGEO, UNAM

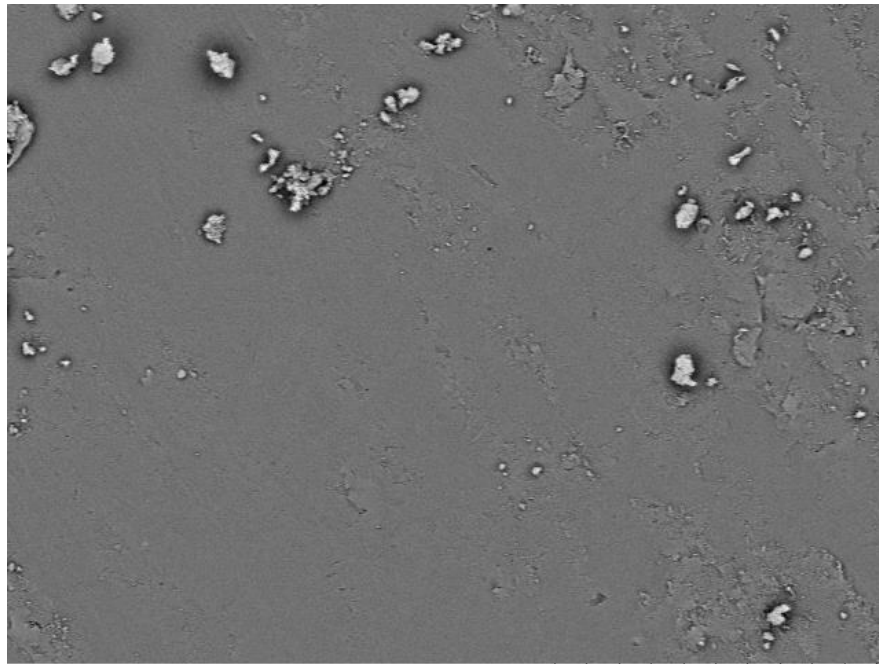


040083

x6.0k 10 um

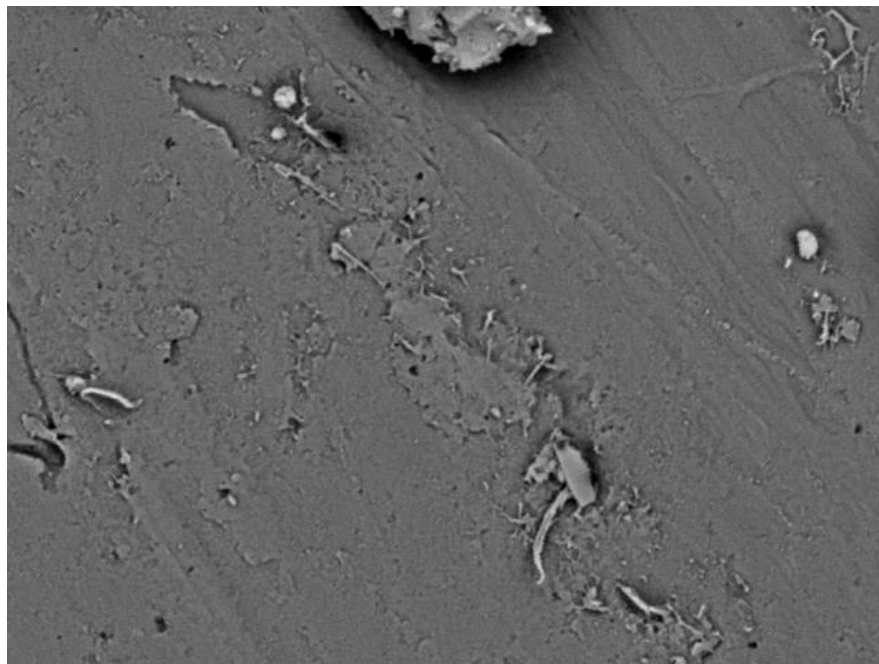
CGEO, UNAM

Figura 3.24 Imagen SEM del compuesto PP-STB-2.



050086
CGEO, UNAM

x2.0k 30 um



050092
CGEO, UNAM

x6.0k 10 um

Figura 3.25 Imagen SEM del compuesto PP-STB-10.

La resina base de PP (Figura 3.19) presenta pequeñas aglomeraciones y zonas quebradizas en su superficie. Al adicionar las partículas de sargazo sin tratar (Figuras

3.20 y 3.21) se aprecia que la superficie de los compuestos resultantes es aún más porosa que la del PP puro, también en el compuesto de mayor concentración también se nota mayor cantidad de aglomeraciones en la superficie. Whiteside y col. (2020) también prepararon películas de nanocompuestos de algas cafés; ellos observaron que las películas sin reforzar con nano cristales de celulosa presentaban grietas, que reflejaban una menor cristalinidad y, por tanto, una menor resistencia también.

Por otro lado, cuando se realizan tratamientos químicos se tienen superficies más lisas. Por ejemplo, para los compuestos PP-STA-2 y PP-STA-10 (Figuras 3.22 y 3.23) se ve claramente que la superficie está libre en su mayoría de aglomeraciones, pero al hacer un mayor acercamiento apenas se observan imperfecciones en la superficie. La materia granular presente probablemente se deba a que no terminaron por mezclarse perfectamente las partículas y la resina, sin embargo, es clara la mejor adhesión de las partículas a la matriz a comparación con los compuestos PP-SNM-2 y PP-SNM10.

Para el caso de los tratamientos básicos (Figuras 3.24 y 3.25), también se obtienen superficies más lisas a comparación de los compuestos PP-SNM-2 y PP-SNM-10. El compuesto PP-STB-2 tiene incluso menor presencia granular que en los casos anteriores. De la misma manera, al aumentar la concentración de las partículas adicionadas (PP-STB-10) se continúa teniendo superficies con menores aglomeraciones que para el PP-SNM-10.

En otros estudios (Marques y col., 2017, Hossen y col., 2015) también observan que al realizar tratamientos químicos se obtienen superficies con mejor distribución y dispersión de las fibras utilizadas, mostrando menor cantidad de puntas. Se debe agregar que, Mittal y Sinha (2017) también observan que los compuestos, a los que se les aplicó tratamiento químico, lograron una superficie más despejada y limpia.

A pesar de esto, también es clara la diferencia entre los distintos tratamientos; mientras que para el PP-STA-10 se tiene una superficie lisa, para el compuesto PP-STB-10 se tiene una superficie con mayores imperfecciones. Las imágenes sugieren que, el tratamiento ácido es más efectivo para mejorar la adhesión de la pared celulósica y la

matriz polimérica. Esto también es observado en los espectros de FTIR, donde el tratamiento ácido presentaba mayores intensidades de los grupos funcionales característicos del sargazo en los compuestos de PP. Esto también podría estar relacionado con la considerablemente menor cristalinidad de los compuestos con tratamiento de NaOH a comparación de los compuestos a los que se les aplicó un tratamiento con H₂SO₄.

Capítulo 4 Conclusiones

Los tratamientos químicos propuestos (NaOH 5M y H₂SO₄ 5M) para la modificación del sargazo fueron efectivos para obtener una buena afinidad con la matriz del polipropileno. Las partículas de sargazo por si solas ya presentaban una buena adhesión a la matriz, pero al realizar el tratamiento y remover impurezas y permitir una mejor interacción entre los compuestos de celulosa, hemicelulosa y lignina permitieron mejorar la adhesión de las partículas a la superficie del polipropileno.

Se ha verificado que la cantidad de partículas presentes en los compuestos tienen un impacto significativo sobre las propiedades de los compuestos. Es importante destacar que, en muchos casos, un aumento en la concentración de las partículas en los compuestos puede tener efectos contrarios a los deseados, entorpeciendo las propiedades físico-mecánicas de estos. Sin embargo, para bajas concentraciones se observa una buena incorporación a la matriz sin empeorar tanto el resto de sus propiedades.

En la mayoría de las pruebas realizadas, las propiedades de los materiales compuestos no presentaron grandes cambios en comparación con las propiedades del polipropileno virgen. En ese sentido, los resultados indican que no hay impedimento para utilizar los compuestos sin mayor afectación al uso final del polímero. Dados los resultados obtenidos se resumen las siguientes conclusiones:

La presencia de los componentes principales del sargazo (celulosa, hemicelulosa y lignina) se confirman mediante la prueba de FTIR donde además se nota que el tratamiento ácido (H₂SO₄ 5M) tuvo la mayor intensidad en las señales de los grupos funcionales característicos de estos componentes en su espectro, demostrando así también, una mejor adhesión de las partículas con la matriz.

La superficie de los compuestos fue observada mediante SEM donde se percibe que, los materiales compuestos a los que se les aplicó tratamiento químico tuvieron una superficie más lisa, demostrando la buena adhesión de las partículas a matriz. Además, cabe destacar que al igual que FTIR, los materiales compuestos con tratamiento ácido tuvieron una mejor adhesión, ya que mostraron las superficies más lisas y sin imperfecciones.

La prueba de DMA mostró que la rigidez de los compuestos fue aumentada significativamente al incorporar las partículas del sargazo, además de estas no afectar a la temperatura de transición vítrea (T_g) de los compuestos. Los factores de empaquetamiento y los cocientes de efectividad de relleno además también confirman una buena adhesión de las partículas a la matriz, como se observó con la prueba de FTIR y SEM.

La temperatura promedio de degradación, observada mediante la técnica de TGA, de los compuestos tampoco se ve afectada al adicionar las partículas. Lo que sí se logra mejorar es que, al realizar los tratamientos químicos -sin distinción de cuál tratamiento se haya aplicado- se logra reducir la velocidad de degradación, lo que indica una mejor estabilidad térmica de los materiales compuestos preparados.

La resistencia al impacto de los materiales compuestos sí se ve afectada negativamente, ya que ninguna de las mezclas preparadas logró obtener una mayor resistencia al impacto que la de la resina base, además aquí se nota la tendencia que al aumentar demasiado la concentración de las partículas se disminuye progresivamente la resistencia del material. Se aconseja el uso de concentraciones menores, como las de 2 PHR.

Los resultados obtenidos de las pruebas de DSC y DRX confirman lo observado en la prueba de impacto, que, al tener reducción en el grado de cristalinidad de los compuestos, estos tuvieron una resistencia al impacto menor que la del PP puro. Por otro lado, la temperatura de cristalización (T_c) se recorrió hacia valores de temperatura mayores en los casos de los materiales compuestos a los que se les aplicó tratamiento químico, ya sea básico o ácido por igual.

De manera general, se concluye que; aunque hubo un entorpecimiento de la resistencia de los materiales compuestos, estos sí adquirieron una buena adhesión de las partículas a la matriz, con mejorías en las propiedades térmicas de las mezclas; siendo la mezcla de PP-STA-2 la que obtuvo mejores resultados de manera global. La reducción en la cristalinidad y su consecuente reducción de resistencia es posiblemente atribuida al método de procesamiento empleado, pudiéndose comparar con otras bibliografías que muestran que el proceso de inyección podría haber sido

más efectivo para mejorar las propiedades mecánicas de los compuestos a diferencia del proceso de compresión que se empleó en esta investigación.

Este trabajo permite la posibilidad de investigar en el futuro el empleo del procesamiento de inyección para así obtener un incremento real de las propiedades mecánicas de los compuestos respecto a la matriz base de polipropileno. También se abre la posibilidad de mezclar el sargazo con otras resinas para mejorar sus propiedades o utilizarlo como sustituto de otras fibras para relleno en compuestos donde haya una gran cantidad de sargazo disponible.

Finalmente, los materiales y métodos propuestos ofrecen resultados que permiten la aplicación de estos compuestos para las mismas finalidades típicas para las que la resina base es empleada. Permitiendo ahorros en los costos de producción de los compuestos poliméricos, debido a la reducción del contenido en peso de polímero utilizado y la consecuente adición de fibras orgánicas que a fin de cuentas son consideradas desechos y/o plagas en distintas zonas de las costas mexicanas.

Referencias Bibliográficas

- Abdul Khalil, H.P.S., Tye, Y.Y., Saurabh, C.K., Leh, C.P., Lai, T.K., Chong, E.W.N., Nurul Fazita, M.R., Mohd Hafiidz, J., Banerjee, A. & Syakir, M.I. (2017) Biodegradable polymer films from seaweed polysaccharides: A review on cellulose as a reinforcement material. *eXPRESS Polymer Letters*, 11 (4), 244-265. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2017.26>
- Abdul Khalil, H.P.S., Jawaid, M. & Alattas, O.S. (2012) Woven hybrid biocomposites: Dynamic mechanical and thermal properties. *Composites: Part A*, 43(2), 288-293. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.11.001>
- Amaechi, C. V., Odijie, A. C., Orok, E. O., & Ye, J. (2020). Economic aspects of fiber reinforced polymer composite recycling. *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*. Elsevier, pp. 377-397. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.10738-6>
- Ashori, A. & Nourbakhsh, A. (2010) Performance properties of microcrystalline cellulose as a reinforcing agent in wood plastic composites. *Composites: Part B*, 41, 578-581. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2010.05.004>
- AZO Materials (2013) *Composite Matrix Materials*. Extraído de: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=9814>
- Barczewski, M., Mysiukiewicz, O. & Kloziński, A. (2018) Complex modification effect of linseed cake as an agricultural waste filler used in high density polyethylene composites. *Iranian Polymer Journal* 27, 677–688. <https://doi.org/10.1007/s13726-018-0644-3>
- Basutkar, Ameya & Kolekar, Aniket. (2020). A Review on Properties and Applications of Ceramic Matrix Composites. *International Journal of Research and Scientific Innovation*, 12 (2), 28-30. <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.20304.53766>
- Bazan, P., Salasinska, K. & Kuciel, S. (2021) Flame retardant polypropylene reinforced with natural additives. *Industrial Crops & Products*, 164, 113356. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113356>

- Behera, M. P., Dougherty, T. & Singamneni, S. (2019) Conventional and Additive Manufacturing with Metal Matrix Composites: A Perspective. *Procedia Manufacturing*, 30, 159-166. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.02.023>
- Belarbi, A; Dawood, M. & Acun, B. (2016) Sustainability of fiber-reinforced polymers (FRPs) as a construction material. *Sustainability of Construction Materials* (2ed, 521-538). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100370-1.00020-2>
- Belgacem MN, Gandini A (2005) The surface modification of cellulose fibres for use as reinforcing elements in composite materials. *Composite Interfaces* 12 (1–2):41–75. <https://doi.org/10.1163/1568554053542188>
- Bhaskar, T., Biswas, B., Fernandes, A.C., Kumar, J. & Muraleedharan, U.D. (2018) Valorization of Sargassum tenerrimum: Value addition using hydrothermal liquefaction. *Fuel* 222, 394-401. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.153>
- Biron, M. (2018) Thermoplastic composites. *Thermoplastics and Thermoplastic Composites* (3ed., pp 821-882.) <https://doi.org/10.1016/C2017-0-01099-6>
- Bledzki, A. & Faruk, O. (2006). Microcellular Wood Fibre Reinforced PP Composites: A Comparative Study Between Extrusion, Injection Moulding and Compression Moulding. *International Polymer Processing*, 21(3), 256-262. <https://doi.org/10.3139/217.0085>
- Borysiak, S. (2007) Determination of nucleating ability of wood for non-isothermal crystallization of polypropylene. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 88(2), 455-462.
- Braun, D., Cherdrón, H., Rehahn, M., Ritter, H. & Voit, B. (2005) *Polymer Synthesis: Theory and Practice*. (4^a ed.). Springer.
- Campbell, F. C. (2003) Thermoplastic Composites: An Unfulfilled Promise. *Manufacturing Processes for Advanced Composites* (pp. 357-397). <https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-415-2.X5000-X>
- Chun, K.S., Husseinayah, S. & Osman H. (2013) Modified Cocoa Pod Husk-Filled Polypropylene Composites by using Methacrylic Acid. *Bioresources* 8(3) 3260-3275. <https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/3909>
- Chun, K.S., Maimunah, T., Yeng, C.M., Yeow, T.K. & Kiat, O.T. (2020) Properties of Corn Husk Fibre Reinforced Epoxy Composites Fabricated Using

- Vacuum-assisted Resin Infusion. *Journal of Physical Science*, 31 (3), 17-31.
<https://doi.org/10.21315/jps2020.31.3.2>
- Construinova (22 de abril de 2014) *Materiales compuestos o composites*.
 Extraído de: <https://construinova.net/2014/04/22/materiales-compuestos-o-composites-i/>
 - Cuéllar, A. & Muñoz, I. (2010) Fibra de Guadua como refuerzo de matrices poliméricas. *Dyna*. 77 (162), 137-142. Extraído de: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S0012-73532010000200015&lng=es&nrm=iso&tlng=es
 - Flores-Hernández, C.G., Velasco-Santos, C., Hernandez-Zea, A.L., Gomez-Guzman, O., Yañez-Limon, J.M., Rivera-Aarmenta, J.L & Martínez-Hernández, A.L. (2020) Low Concentrations for Significant Improvements in Thermal and Thermomechanical Properties of Poly(Lactic Acid)–Keratin Biocomposites Obtained by Extrusion and 3D Printing, *Journal of Natural Fibers*, <https://doi.org/10.1080/15440478.2020.1788483>
 - Ghosh, P.K. & Dwivedi, M. (2020) *Processability of Polymeric Composites*. Springer New Delhi. <https://doi.org/10.1007/978-81-322-3933-8>
 - Gindl, W., Adusumali, R.B., Reifferscheid, M., Weber, H., Roeder, T. & Sixta, H. (2007) Mechanical Properties of Regenerated Cellulose Fibres for Composites. *Macromolecular Symposia* 244(1) 119-125. <https://doi.org/10.1002/masy.200651211>
 - Godínez-Ortega, J.L., Cuatlán-Cortés, J.V., López-Bautista, J.M. & Tussenbroek, B. I. v. (2021) A Natural History of Floating Sargassum species (Sargasso) from Mexico en Hufnagel, L. (Ed.), *Natural History and Ecology of Mexico and Central America*. IntechOpen. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.97230>
 - Hartmann, A., Wöginger, A. & Neitzel, M. (1998) Cost Effective Processing of Continuous Fiber Reinforced Thermoplastics. *Materials Technology*, 13:4, 160-165, <http://dx.doi.org/10.1080/10667857.1998.11752794>
 - He, L., Xia, F., Wang, Y., Yuan, J., Chen, D. & Zheng, J. (2021) Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of the Amino Silicone Oil Emulsion Modified

- Ramie Fiber Reinforced Composites. *Polymers*. 13(23), 4083
<https://doi.org/10.3390/polym13234083>
- Hristov, V.N., Krumova, M., Vasileva, St. Michler, G.H. (2004) Modified polypropylene wood flour composites. II. Fracture, deformation, and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 2, 1286-1292.
<https://doi.org/10.1002/app.20081>
 - Hossen, Md.F. (2015) Effect of Fiber Treatment and Nanoclay on the Tensile Properties of Jute Fiber Reinforced Polyethylene/Clay Nanocomposites. *Fibers and Polymers*, 16(2): 479-485. <http://dx.doi.org/10.1007/s12221-015-0479-x>
 - Huko, D.; Kamau, D.N.; Ogola, W.O. (2015) Effects of varying particle size on mechanical and combustion characteristics of mango seed shell cashew nutshell composite briquettes. *International Journal of Engineering Invention*. 4, 32–39. [http://www.ijesi.org/papers/Vol\(4\)5/H045048058.pdf](http://www.ijesi.org/papers/Vol(4)5/H045048058.pdf)
 - Husseinsyah, S., Chun, K.S. & Yeng, C.M. (2016) Green composites from Kapok Husk and recycled Polypropylene: Processing torque, tensile, thermal and morphological properties. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 29(11) 1517-1535. <https://doi.org/10.1177/0892705715569822>
 - Ibrahim M.M., Dufresne A., El-Zawawy W.K., Agblevor F.A. (2010) Banana fibers and microfibrils as lignocellulosic reinforcements in polymer composites, *Carbohydrate Polymers*, 81 (4), Pages 811-819.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.03.057>
 - Indelpro (2021) 6231N Datasheet.
https://www.indelpro.com/webapp/product.html?id=item_7b484bfc-0702-0775-25ed-432be10e1c07&lan=es
 - Krauklis, A.E.; Karl, C.W.; Gagani, A.I.; Jørgensen, J.K. (2021) Composite Material Recycling Technology—State-of-the-Art and Sustainable Development for the 2020s. *Journal of Composites Science*. 5, 28.
<https://doi.org/10.3390/jcs5010028>
 - León, C. (23 de octubre de 2019) El sargazo a escena. *Salud Pública de México*. Vol. 61 (5), p701-703. <https://doi.org/10.21149/10870>

- Lim, JY., Hii, SL., Chee, SY. & Wong, CL. (2018) Sargassum siliquosum J. Agardh extract as potential material for synthesis of bioplastic film. *Journal of Applied Phycology*. 30, 3285–3297. <https://doi.org/10.1007/s10811-018-1603-2>
- Machado, G., Denardin, E.L.G., Kinast, E.J., Gonçalves, M.C., de Luca, M.A., Teixeira, S.R. & Samios, D. (2005) Crystalline properties and morphological changes in plastically deformed isotactic polypropylene evaluated by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. *European Polymer Journal* 41(1), 129-138. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.08.011>
- Malpass, D. B. & Elliot B. (2012) Introduction to Industrial Polypropylene: Properties, Catalysts Processes. John Wiley & Sons, Incorporated.
- Manickam, S., Krishnaiah, P. & Ratman, C.T. (2017) Enhancements in crystallinity, thermal stability, tensile modulus and strength of sisal fibres and their PP composites induced by the synergistic effects of alkali and high intensity ultrasound (HIU) treatments. *Ultrasonics Sonochemistry*. 34, 729-742. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.07.008>
- Marcovich, N.E., Nuñez, A.J., Kenny, J.M., Reboredo, M.M. & Aranguren, M.I. (2002) Thermal and Dynamic Mechanical characterization of Polypropylene-Woodflour Composites. *Polymer Engineering and Science*. 42(4) 733-742.
- Martínez G. (26 de junio de 2018) Señala Fonden que sargazo es problema de Quintana Roo. *Quadratin Quintana Roo*. Extraído de: <https://quintanaroo.quadratin.com.mx/senala-fonden-que-sargazo-es-problema-de-quintana-roo/>
- Marques, M.F.V., Araujo, R.S., Rezende, C.C., Ferreira, L.C., Russo, P., Errico, M.E., Avolio, R., Avella, M. & Gentile, G. (2017) Polypropylene-based composites reinforced with textile wastes. *Journal of Applied Polymer Science*. 134. <https://doi.org/10.1002/app.45060>
- Miao, C. & Hamad, W.Y. (2013) Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: a critical review. *Cellulose* 20, 2221–2262. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0007-3>
- Ministerio de Educación de la República Argentina - Instituto Nacional de Educación Tecnológica (2011) Materiales compuestos. *Guía de Materiales y*

materias primas. <http://www.inet.edu.ar/wp-content/uploads/2012/11/materiales-compuestos.pdf>

- Mittal, V., & Sinha, S. (2017). Effect of chemical treatment on thermal properties of bagasse fiber-reinforced epoxy composite. *Science and Engineering of Composite Materials*, 24(2), 237-243. <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/secm-2014-0434/html>
- NASA (2019) NASA Satellites Find Biggest Seaweed Bloom in the World [Imagen]. <https://www.nasa.gov/feature/goddard/2019/nasa-satellites-find-biggest-seaweed-bloom-in-the-world>
- Naval Composites (s.f.) *Conceptos de los materiales compuestos.* <https://www.navalcomposites.com/materiales-compuestos>
- Nayak, S., Mohanty, S. & Samal, S.K. (2009) Influence of short bamboo/glass fiber on the thermal, dynamic mechanical and rheological properties of polypropylene hybrid composites. *Materials Science and Engineering: A*. 523, 32-38. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.06.020>
- Oak Ridge National Laboratory (2001) *The cost of automotive polymer composites: a review and assessment of doe's lightweight materials composites research.* Das, J. <https://info.ornl.gov/sites/publications/Files/Pub57010.pdf>
- Omnexus (consultado el 15 de Febrero de 2022) *The Definitive Guide to Polypropylene (PP).* Extraído de: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polypropylene-pp-plastic>
- Părpăriță, E., Darie, R.N., Popescu, C.M., Azhar Uddin, M. & Vasile, C. (2014) Structure–morphology–mechanical properties relationship of some polypropylene/lignocellulosic composites, *Materials & Design*, 56, 763-772, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.12.033>
- Paukszta, D., Szostak, M., Bednarek, W.H. & Maciejczak, E. (2018) The structure of isotactic polypropylene in composites filled with lignocellulosic material. *Journal of Natural Fibers.* <https://doi.org/10.1080/15440478.2018.1425650>
- Purant, A. N., Joshi, R. R., Mhetre, S. B. & Patil, A. A. (2020) Applications of metal matrix composites in modern engineering. *International Research Journal*

of *Engineering and Technology*, 7, 4555-4558.
<https://www.irjet.net/archives/V7/i6/IRJET-V7I6846.pdf>

- Rico M., Rodríguez-Llamazares S., Barrala L., Bouza R., Montero B. (2016) Processing and characterization of polyols plasticized-starch reinforced with microcrystalline cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 149, 83–93.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.04.087>
- Rabemanolontsoa, H. & Saka, S. (2013) Comparative study on chemical composition of various biomass species. *RSC Advances* 3 (12), 3946-3956.
<https://doi.org/10.1039/C3RA22958K>
- Rajan, R., Rainosalo, E., Ramamoorthy, S.M., Thomas, S.P., Zavasnik, J., Vuorinen, J., & Skrifvars M. (2018) Mechanical, Thermal and Burning properties of viscose fabric composites – influence of epoxy resin modification. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(36). <http://dx.doi.org/10.1002/app.46673>
- Rivera-Armenta, J.L., Escobar-Medina, F. J., Hernández-Zamora, G., Salazar-Cruz, B.A., Zapién Castillo, S. & Flores-Hernández, C.G. (2021) Sargassum-Modified Asphalt: Effect of Particle Size on Its Physicochemical, Rheological, and Morphological Properties. *Sustainability*, 13(21), 11734. MDPI AG.
<https://doi.org/10.3390/su132111734>
- Rivera-Armenta, J.L., Salazar-Cruz, B.A., Espindola-Flores, A.C., Villarreal-Lucio, D.S., de León-Almazán, C.M. & Estrada-Martínez, J. (2022) Thermal and Thermomechanical characterization of polypropylene-seed shell particles composites. *Applied Sciences*, 12(16), 8336.
<https://doi.org/10.3390/app12168336>
- Ross, A.B., Jones, J.M., Kubacki, M.L. & Bridgeman, T. (2008) Classification of macroalgae as fuel and its thermochemical behaviour. *Biosource Technology* 99, 6494-6504. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.036>
- Roymaplast (14 de octubre de 2016) *Polipropileno tres estructuras*.
<https://roymaplast.com/polipropileno-tres-estructuras/>
- Salazar-Cruz, B.A.; Chávez-Cinco, M.Y.; Morales-Cepeda, A.B.; Ramos-Galván, C.E.; Rivera-Armenta, J.L. (2021) Evaluation of Thermal Properties of Composites Prepared from Pistachio Shell Particles Treated Chemically and Polypropylene. *Molecules*, 27, 426. <https://doi.org/10.3390/molecules27020426>

- Sanvezzo, P. B., Negreiros, F. P. de C., & Branciforti, M. C. (2021). Degradation of Polypropylene and Jute Fiber-Reinforced Composites Exposed to Natural and Accelerated Aging: Mechanical Properties and Wettability. *Chemistry*, 3 (4), 1392–1400. <http://dx.doi.org/10.3390/chemistry3040100>
- Satyanarayana, K. G., Ariaza, G. G. C. & Wypych, F. (2009) Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An Overview. *Progress in Polymer Science* 34, 982–1021. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.12.002>
- Seung-Soo Kim, Hoang Vu Ly, Jinsoo Kim, Jae Hyung Choi & Hee Chul Woo (2013) Thermogravimetric characteristics and pyrolysis kinetics of Alga *Sagarssum* sp. Biomass. *Bioresource Technology* 139, 242-248. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.192>.
- Shama Rao,N., Simha T.G.A., Rao K.P. & Ravi Kumar, G.V.V. (2018) *Carbon composites are becoming competitive and cost effective*. Infosys Limited. <https://www.infosys.com/engineering-services/white-papers/documents/carbon-composites-cost-effective.pdf>
- Shraifah, H. Aziz & Martin, P. Ansell (2004) The effect of alkalization and fiber alignment on the mechanical and thermal properties of kenaf and hemp bast fiber composites: part 2- cashew nutshell liquid matrix. *Composites Science and Technology* 64(9), 1231-1238. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2003.10.002>
- Srivastava, V. & Srivastava, R. (2014) A Review on Manufacturing, Properties and Application of Expanded Polypropylene. *MIT International Journal of Mechanical Engineering*, 4, 22-28. https://www.mitpublications.org.in/yellow_images/1392611109_logo_Paper_04.pdf
- Sudharsan K., Mohan C. C., Babu P. A. S., Archana G., Sabina K., Sivarajan M., Sukumar M. (2016) Production and characterization of cellulose reinforced starch (CRT) films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 83, 385–395. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.11.037>
- Sundarakannan, R., Arumugaprabu, V., Manikandan, V. & Vigneshwaran, S. (2019) Mechanical property analysis of biochar derived from cashew nutshell

- waste reinforced polymer matrix. *Materials Research Express*, 6(12) 125349. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6197>
- Syahrudin, R. I. & Herlambang, B. A. (2020) Sixth-generation of ziegler-natta catalyst for homopolymer polypropylene polymerization: Effect to product properties and regulation. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 902(1). <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/902/1/012022>
 - Tajvidi, M. (2005) Static and dynamic mechanical properties of a kenaf fiber–wood flour/polypropylene hybrid composite. *Journal of Applied Polymer Science* 98(2) 665-672. <https://doi.org/10.1002/app.22093>
 - Thwe, M.M. & Liao, K. (2000) Characterization of bamboo-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composite. *Journal of Materials Science Letters* 19, 1873–1876. <https://doi.org/10.1023/A:1006731531661>
 - Tjong, S.C., Bao, S.P. & Liang, G.D. (2005) Polypropylene/Montmorillonite nanocomposites toughened with SEBS-g-MA: Structure-Property relationship. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. 43(21), 3112-3126. <https://doi.org/10.1002/polb.20596>
 - Trejo-O'reilly, J.A., Cavallé, J.Y., Paillet, M., Gandini, A., Herrera-Franco, P. & Cauch, J. (2004) Interfacial properties of regenerated cellulose fiber/polystyrene composite materials. Effect of the coupling agent's structure on the micromechanical behavior. *Polymer Composites* 21(1), 65-71. <https://doi.org/10.1002/pc.10165>
 - Venegas-Martínez, A., Salazar-Cruz, B.A., Rivera-Armenta, J.L., Ramos-Galvan, C.E. & Chavez-Cinco, M.Y. (2021) Evaluation of Jatropha curcas and pistachio shell particles as modifier for asphalt binder. *Applied Sciences*, 11(3), 1151. <https://doi.org/10.3390/app11031151>
 - Wang S., Marcone M. F., Barbut S. & Lim L-T. (2012) Fortification of dietary biopolymers-based packaging material with bioactive plant extracts. *Food Research International*, 49, 80–91. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2012.07.023>
 - Wang M, Hu C, Barnes BB, Mitchum G, Lapointe B, Montoya JP (2019). The great Atlantic Sargassum belt. *Science*. 365(6448):83-87. <https://doi.org/10.1126/science.aaw7912>

- Wechsler-Pizarro, A., Nuñez-Decap, M. & Vidal-Vega, M. (2021) Mechanical, physical, thermal and morphological properties of polypropylene composite materials developed with particles of peach and cherry stones. *Sustainable Materials and Technologies*. 29. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00300>
- Whiteside, W. S., Doh, H. & Dunno, K.D. (2020) Preparation of novel seaweed nanocomposite film from brown seaweeds *Laminaria japonica* and *Sargassum natans*. *Food Hydrocolloids* 105, 105744. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105744>
- Yang, W., Thomas, S., Hameed, N., Sreekumar, P.A. & Francis, B. (2007) Morphology, dynamic mechanical and thermal studies on poly(styrene-co-acrylonitrile) modified epoxy resin/glass fibre composites. *Composites: Part A*. 38, 2422-2432. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.08.009>
- Zara, J., Yegres, F., Vargas, N., Morales, S., Cubillan, L., Navas, P. & Márquez-Riquel, M. (2017) Empleo de la Espectroscopia Infrarroja (FT-IR-ATR) como herramienta para la Caracterización del bagazo de caña proveniente de la Sierra Falconiana. *Química Viva* 3 <http://www.quimicaviva.qb.fcen.uba.ar/v16n3/E0077.htm>