



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MEXICO

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



TESIS

**REFUERZO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS EN POLÍMEROS
TRANSPARENTES, CON NANOPARTÍCULAS VALORIZADAS DE CELULOSA A
PARTIR DE VASOS DE CAFÉ.**

Que para obtener el grado de
Maestra en ciencias de la ingeniería

Presenta
Ing. Katia Lizbeth Delgado Ramos

G13072014

No. CVU 1086707

Director de Tesis
Dra. Silvia Beatriz Brachetti Sibaja

No. CVU 230059

Co-director de tesis
Dra. Diana Palma Ramírez

Cd. Madero, Tamaulipas

Agosto 2022



Ciudad Madero, Tamaulipas, **09/junio/2022**

OFICIO No.: U.088/22
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE
IMPRESIÓN DE TESIS

C. KATIA LIZBETH DELGADO RAMOS
No. DE CONTROL G13072014
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 de la Ingeniería, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"REFUERZO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS EN POLÍMEROS TRANSPARENTES, CON NANOPARTÍCULAS VALORIZADAS DE CELULOSA A PARTIR DE VASOS DE CAFÉ"

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTA:	DRA.	SILVIA BEATRIZ BRACHETTI SIBAJA
SECRETARIA:	DRA.	DIANA PALMA RAMÍREZ
VOCAL:	DR.	PEDRO MARTÍN GARCÍA VITE
SUPLENTE:	DR.	RÚBEN SALAS CABRERA
DIRECTORA DE TESIS:	DRA.	SILVIA BEATRIZ BRACHETTI SIBAJA
CO-DIRECTOR:	DRA.	DIANA PALMA RAMÍREZ

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

ATENTAMENTE

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

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



ccp. Archivo
MACG 'LFCS'



Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.

Tel. 01 (833) 357 48 20, ext. 3110, e-mail: depi_cdmadero@tecnm.mx

tecnm.mx | cdmadero.tecnm.mx



DEDICATORIA

Primeramente, le dedico y agradezco a Dios por la oportunidad de concluir con salud, bienestar y sabiduría mi maestría, la presente tesis se la dedico:

A mis Padres:

Porque son la razón de mis metas, gracias por ser mi motor de vida.

A mi Mamá:

Por ser mi ejemplo de esfuerzo y dedicación, por ser mi primer amor, por tu apoyo incondicional y tus bendiciones diarias, por formarme con buenos sentimientos, valores, esto es sólo un poco de lo mucho que mereces.

A mi Papi Carlos:

Por el tiempo que estuviste conmigo mientras Dios te prestó la vida, por apoyarme hasta en tus últimos momentos de tu vida e impulsarme a seguir con mis propósitos, por esas tardes en el hospital dedicadas a mi maestría y a tu trabajo, nunca nos faltaron pláticas de tus experiencias y enseñanzas para llenarme de ese amor, fuerza, perseverancia y fe, tan incondicional que sólo mi mami, mi hermana y tú saben brindarme, porque desde el cielo sé que siempre estarás conmigo, aunque sea espiritualmente.

A mi Hermana:

Por tu apoyo y cariño para no rendirme, por esas risas y esa paz brindada, por ser mi estrella que seguir y mi orgullo.

AGRADECIMIENTOS

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

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el programa de beca que apoyó económicamente mi transcurso durante la maestría.

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

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

Al Comité Tutorial, por sus revisiones durante el transcurso de mi maestría a la Dra. Aidé Minerva Torres Huerta, el Dr. Pedro Martín García Vite y el Dr. Rubén Salas Cabrera.

Así como a mis compañeros (as), ahora amigos (as), Jonathan Malpica, Roxana Dinorín, Armando Balboa, Alejandra García, Mildred Navarro, Dr. Jaime Sosa, Dr. Josué Pérez, Rocío Hernández, Mayra Juárez, Dra. Ángeles Licon, Sergio Padrón, Robert Villanueva por su apoyo incondicional durante la maestría.

Refuerzo de las propiedades mecánicas en polímeros transparentes, con nanopartículas valorizadas de celulosa a partir de vasos de café.

Ing. Katia Lizbeth Delgado Ramos

Resumen

Con el paso de los años, el mundo ha enfrentado un desequilibrio ecológico, principalmente por el uso de productos derivados del petróleo, materiales que suelen reusarse, reciclarse o bien, se envían a la quema para la producción de energía, así mismo, tenemos productos como los vasos desechables que se han utilizado a lo largo del tiempo por industrias alimenticias, por lo general están hechos de 95% papel y 5% polietileno (PE), ácido poliláctico (PLA) o cera, haciéndolos más baratos y fácil de usar, sin embargo, estos debido a su elaboración resulta difícil de separar, razón por lo cual es de gran interés estudiarlos y evaluar las aplicaciones que podrían tener.

Aunado a esto, se buscan alternativas para el desarrollo de nuevos productos con mejores propiedades, existen polímeros como el poliuretano (PU) que son de importancia general debido a su elasticidad, flexibilidad y resistencia. De igual manera tenemos el polimetacrilato de metilo, PMMA, que es un polímero termoplástico altamente transparente, que se utiliza para la fabricación de productos rígidos.

En la presente tesis se extrajeron nanopartículas de celulosa a partir de vasos de café, obtenidas mediante hidrólisis de ácido cítrico y sulfúrico, ambas al 64% durante 30, 60 y 90 min, para posteriormente dispersarlas mediante agitación magnética en porcentajes de 0.1 y 0.5, en la combinación de dos polímeros ya existentes, el PMMA/PU, dando lugar a una red interpenetrada secuencial. Se estudiaron los grupos funcionales característicos mediante espectroscopia infrarroja (FTIR) de la celulosa obtenida, su intervalo de absorción; morfología mediante microscopía electrónica de barrido (MEB); identificación de polimorfos, porcentaje de polimorfos y cristalinidad mediante difracción de rayos X (DRX); análisis de tamaño de partícula mediante dispersión dinámica de luz (DLS); finalmente, se analizaron sus propiedades mecánicas mediante un ensayo de tensión y prueba de dureza las redes interpenetradas. Concluyendo que las muestras de nanocelulosa obtenida por hidrólisis de ácido cítrico durante 30 minutos (AC30) y de ácido sulfúrico durante 30 minutos (AS30), mostraron mejor reforzamiento al dispersarlas en la red interpenetrada de PMMA/PU.

Mechanical properties reinforcement of transparent polymers with valorized cellulose nanoparticles extracted from disposables of coffee cups.

Ing. Katia Lizbeth Delgado Ramos

Abstract

Over the last years, the world has confronted an ecological imbalance due to the use of derived-petroleum products. These products can be reused, recycled, or sent to be burned for energy production; likewise, we have products such as disposable cups that have been used over time by the coffee industry. These are usually composed by paper (95% cellulose) and a coating consisting of a thin layer of polyethylene (5% PE), polylactic acid (PLA) or wax, making it easier to use and cheaper. However, their components result difficult to separate, thus, it is of great interest to study them and evaluate their potential applications.

In addition, alternatives are sought for the development of products with improved properties, there are polymers such as poly(urethane) (PU) that are of general importance due to their elasticity, flexibility, and resistance. In the same way, we know poly(methyl methacrylate), PMMA, which is a highly transparent thermoplastic polymer which is used for the manufacture of rigid products.

In this thesis, the cellulose nanoparticles from disposables coffee cups were obtained employing hydrolysis with 64% of citric and sulfuric acid for 30, 60, and 90 min to subsequently to disperse them through magnetic stirring in 0.1 and 0.5%, giving rise to a sequential interpenetrated network. In addition, the characteristic functional groups were studied by means of infrared spectroscopy (FTIR) of the obtained cellulose, the crystalline and amorphous parts identification by X-ray diffraction (XRD), the particle size analysis by dynamic light scattering (DLS); finally, their mechanical properties were analyzed through tension and hardness test of the interpenetrated networks. It is concluded that the nanocellulose samples which were obtained by hydrolysis with citric acid and sulfuric acid for 30 minutes (AC30 and AS30), showed improved reinforcement when are added into the interpenetrated network PMMA/PU.

Índice general

	Pág.
Resumen	vi
Abstract.....	vii
Índice de figuras	xi
Índice de tablas	xiv
Nomenclatura.....	xv
1. Introducción.	1
2. Fundamento teórico.	3
2.1. Polímeros.	3
2.1.1. Definición.	3
2.1.2. Clasificación.	3
2.2. Procesos de polimerización.	6
2.2.1. Condensación.....	6
2.2.2. Adición.	7
2.2.3. Extrusión.....	7
2.2.4. Inyección.....	8
2.2.5. Moldeo rotacional o rotomoldeo.	8
2.2.6. Moldeo por compresión.....	10
2.2.7. Termoformado.	10
2.3. Modificaciones a los polímeros.	11
2.3.1. Mezcla.....	11
2.3.2. Aleación de polímeros.	12
2.3.3. Redes poliméricas interpenetradas (IPN)	12
2.3.4. Copolimerización.....	13
2.4. Aplicaciones de los polímeros de interés.....	14

2.4.1. PMMA.....	14
2.4.2. PU.....	14
2.5. Técnicas de Caracterización.....	15
2.5.1. Difracción de rayos X (DRX).....	16
2.5.2. Análisis termogravimétrico (TGA).....	16
2.5.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	17
2.5.4. Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	18
2.5.5. Ensayo de tensión o tracción.....	18
2.5.6. Dureza.....	19
3. Estado del Arte.....	20
4. Metodología.....	24
4.1. Extracción de nanopartículas de celulosa.....	24
4.1.1. Aislamiento de la celulosa.....	24
4.1.2. Molienda de fibra.....	25
4.1.3. Eliminación de hemicelulosa y lignina.....	25
4.1.4. Hidrólisis ácida.....	26
4.1.5. Caracterización de nanopartículas de celulosa.....	27
4.2. Síntesis de redes interpenetradas.....	28
4.2.1. Síntesis de PMMA/PU.....	28
4.2.2. Dispersión de nanopartículas en pre- polímero de PU.....	29
4.2.3. Caracterización de PMMA/PU/nanocelulosa.....	29
5. Análisis y Resultados.....	31
5.1. Caracterización de la materia prima.....	31
5.1.1. Caracterización por FTIR de vasos nuevos.....	31
5.1.2. Caracterización de la parte interna de vaso nuevo, contaminado y lavado.....	33

5.2.	Separación fibra y poliolefina.....	33
5.3.	Eliminación de colorante, hemicelulosa y lignina.....	34
5.4.	Caracterización de nanopartículas de celulosa mediante FTIR.....	39
5.5.	Caracterización por difracción de rayos X.....	41
5.5.1.	Determinación de estructura cristalina.....	41
5.5.2.	Porcentaje de cristalinidad de la celulosa obtenida.....	45
5.5.3.	Cambios en los contenidos de los polimorfos durante la hidrólisis ácida.....	48
5.6.	Caracterización mediante MEB.....	49
5.7.	Caracterización mediante DLS.....	51
5.8.	Caracterización mediante FTIR de PMMA/PU.....	56
5.9.	Caracterización mediante FTIR de las redes interpenetradas.....	57
5.10.	Caracterización mediante el ensayo de tensión.....	62
5.11.	Prueba de dureza.....	68
5.12.	Observaciones visuales de redes interpenetradas.....	70
	Conclusiones.....	71
	Bibliografía.....	73
	Anexos.....	80

Índice de figuras

Pág.

Figura 2.1. Ejemplo de clasificación de polímeros basada en propiedades.....	4
Figura 2.2. Estructura del monómero del uretano.	5
Figura 2.3. Esquema de la estructura química del PMMA [5].	6
Figura 2.4. Diagrama simplificado de un extrusor.	8
Figura 2.5. Esquema de máquina de moldeo por a) inyección, b) plastificación, c) expulsión.....	9
Figura 2.6. Moldeo rotacional con dos ejes rotativos.....	9
Figura 2.7. Diagrama simplificado de moldeo por compresión	10
Figura 2.8. Diagrama simplificado de termoformado	11
Figura 2.10. Diferentes tipos de redes interpenetradas a) IPN- secuencial, b) parcial, c) total.....	13
Figura 2.9. Formación de redes interpenetradas [8]	13
Figura 4.1. Espectrofotómetro infrarrojo.....	27
Figura 4.2. Difractómetro de rayos X.....	27
Figura 4.3. Microscopio electrónico de barrido.	28
Figura 4.4. Equipo láser para corte de probetas de tensión.	29
Figura 4.7. Durómetro.	30
Figura 4.5. Máquina universal para ensayo de tensión.....	30
Figura 4.6. Microscopio óptico.....	30
Figura 5.1. Espectro FTIR de vaso nuevo a) exterior, b) interior y c) corte transversal.	31
Figura 5.2. Espectro FTIR de la parte interior del vaso a) nuevo, b) lavado, c) contaminado.	33
Figura 5.3. Imágenes de los vasos a) lavado, b) en proceso de secado, c) cortado y d) separación fibra de celulosa del polietileno.....	34
Figura 5.4. Imagen de la fibra obtenida posterior al tratamiento T1.....	35
Figura 5.5. Espectro FTIR de fibra de celulosa en comparación con T1.	35
Figura 5.6. Imagen de la fibra obtenida posterior al tratamiento T2.....	36
Figura 5.7. Espectro FTIR de fibra de celulosa en comparación con T2.	36

Figura 5.8. Imagen de la fibra obtenida posterior al tratamiento T3.	36
Figura 5.9. Espectro FTIR de fibra de celulosa en comparación con T3.	36
Figura 5.10. Imagen de la fibra obtenida posterior al tratamiento T4.	37
Figura 5.11. Espectro de FTIR de fibra de celulosa en comparación con T4.	37
Figura 5.12 Imagen de la fibra obtenida posterior al tratamiento T5.	38
Figura 5.13. Espectro de FTIR de fibra de celulosa en comparación con T5.	38
Figura 5.14. Comparación del espectro FTIR de la muestra con pretratamiento T5 con las muestras hidrolizadas en ácido cítrico al 64%.	40
Figura 5.15. Comparación del espectro FTIR de la muestra con pretratamiento T5 con las muestras hidrolizadas en ácido sulfúrico al 64%.	40
Figura 5.16. Difractograma de la muestra de celulosa hidrolizada en ácido cítrico durante 30 min (AC30) a) original, b) deconvolución.	41
Figura 5.17. Difractograma de muestra de celulosa hidrolizada en ácido cítrico durante 60 min (AC60) a) original b) deconvolución.	42
Figura 5.18. Difractograma de muestra de celulosa hidrolizada en ácido cítrico durante 90 min (AC90) a) original, b) deconvolución.	43
Figura 5.19. Difractograma de muestra de celulosa hidrolizada en ácido sulfúrico durante 30 min (AS30) a) original, b) deconvolución.	43
Figura 5.20. Difractograma de muestra de celulosa hidrolizada en ácido sulfúrico durante 60 min (AC60) a) original, b) deconvolución.	44
Figura 5.21. Difractograma de muestra de celulosa hidrolizada en ácido sulfúrico durante 90 min (AC90) a) original, b) deconvolución.	45
Figura 5.22. Micrografías de MEB de celulosa hidrolizada en ácido cítrico durante a) 30, b) 60 y c) 90 minutos.	50
Figura 5.23. Micrografías de MEB de celulosa hidrolizada en ácido sulfúrico durante a) 30, b) 60 y c) 90 minutos.	51
Figura 5.24. Gráfica de dispersión dinámica de luz de la muestra AC30.	52
Figura 5.27. Gráfica de dispersión dinámica de luz de la muestra AS30.	54
Figura 5.28. Gráfica de dispersión dinámica de luz de la muestra AS60.	54
Figura 5.29. Gráfica de dispersión dinámica de luz de la muestra AS90.	55
Figura 5.30. Espectros FTIR de las IPN de PMMA/PU en la relación a) 50/50 y b) 80/20	57

Figura 5.31. Espectro FTIR de síntesis en relación 80/20 de PMMA/PU, PMMA/PU/AC al 0.1% de nanopartículas de celulosa	58
Figura 5.32. Espectro FTIR de síntesis en relación 80/20 de PMMA/PU, PMMA/PU/AS al 0.1% de nanopartículas de celulosa	59
Figura 5.33. Espectro FTIR de síntesis en relación 80/20 de PMMA/PU, PMMA/PU/AC al 0.5% de nanopartículas de celulosa	59
Figura 5.34. Espectro FTIR de síntesis en relación 80/20 de PMMA/PU, PMMA/PU/AS al 0.5% de nanopartículas de celulosa	60
Figura 5.35. Espectro FTIR de síntesis en relación 50/50 de PMMA/PU, PMMA/PU/AC al 0.1% de nanopartículas de celulosa	60
Figura 5.36. Espectro FTIR de síntesis en relación 50/50 de PMMA/PU, PMMA/PU/AS al 0.5% de nanopartículas de celulosa	61
Figura 5.37. Espectro FTIR de síntesis en relación 50/50 de PMMA/PU, PMMA/PU/AS al 0.1% de nanopartículas de celulosa	61
Figura 5.38. Espectro FTIR de síntesis en relación 50/50 de PMMA/PU, PMMA/PU/AC al 0.5% de nanopartículas de celulosa	62
Figura 5.39. Curvas esfuerzo vs. deformación de redes interpenetradas de PMMA/PU/AC y PMMA/PU/AS.	63
Figura 5.40. Curvas esfuerzo vs. deformación de redes interpenetradas de PMMA/PU/AC y PMMA/PU/AS.	63
Figura 5.41. Fotografías de las muestras de síntesis PMMA/ PU a) 50/50 y b) 80/20.....	70
Figura 5.42. Imágenes de las placas de las redes interpenetradas representativas.	70

Índice de tablas

Pág.

Tabla 5.1. Asignación de bandas FTIR para la identificación de grupos funcionales en cada espectro de los vasos.....	32
Tabla 5.2. Asignación de bandas FTIR para la identificación de grupos funcionales en cada espectro posterior al pretratamiento.	38
Tabla 5.3. Porcentaje de cristalinidad de muestras de celulosa tratadas en ácido cítrico y sulfúrico.....	46
Tabla 5.4. Porcentaje de cristalinidad de celulosa tipo II, I alfa y I beta de las muestras tratadas en ácido cítrico y sulfúrico.	49
Tabla 5.5. Datos del módulo de Young de muestras de PMMA/PU, PMMA/PU/AC y AS 65	
Tabla 5.6. Datos de resistencia a la tensión de muestras de PMMA/PU, PMMA/PU/AC y AS.....	66
Tabla 5.7. Datos de resistencia a la fractura de muestras de PMMA/PU, PMMA/PU/AC y AS.....	67
Tabla 5.8. Datos de porcentaje de deformación de PMMA/PU, PMMA/PU/AC y AS.....	68
Tabla 5.9. Prueba de dureza de muestras de PMMA/PU, PMMA/PU/AC y AS.....	69

Nomenclatura

Nomenclatura	Significado
AC30	Celulosa hidrolizada en ácido cítrico durante 30 min
AC60	Celulosa hidrolizada en ácido cítrico durante 60 min
AC90	Celulosa hidrolizada en ácido cítrico durante 90 min
AS30	Celulosa hidrolizada en ácido sulfúrico durante 30 min
AS60	Celulosa hidrolizada en ácido sulfúrico durante 60 min
AS90	Celulosa hidrolizada en ácido sulfúrico durante 90 min
AR	Aceite de ricino
DDE	Dilaurato de dibutil estaño
HDI	Diisocianato de hexametileno
HCPK	Hidroxiciclohexil cetona
PMMA	Polimetacrilato de metilo
PMMA/PU	Polimetacrilato de metilo /poliuretano
PU	Poliuretano
TRIOIOL	Tris- hidroximetil propano
TRIM	Trimetilolpropano trimetacrilato
UV	Luz ultravioleta
T	Tratamiento
V.D.C	Vaso desechable contaminado
V.D.L	Vaso desechable lavado
V.D.N	Vaso desechable nuevo (parte interna)
V.EXT	Vaso por su parte externa
V.INT	Vaso por su parte interna
V.T	Vaso con corte transversal

1. Introducción.

La contaminación ambiental es un problema a nivel global que afecta a nuestro entorno de manera ascendente, a pesar de contar con prácticas ambientales, existen aún prácticas insostenibles de la vida cotidiana que tienen un impacto significativo, comenzando por el consumo y uso de plásticos derivados del petróleo. Estos pueden estar fabricados a partir de distintos polímeros como lo son: el polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), policarbonato (PC), tereftalato de polietileno (PET), cloruro de polivinilo (PVC), poliuretano (PU), entre otros, los cuales han remplazado a otros materiales, a un bajo costo y semejante resistencia mecánica. Sin embargo, no se tomaron en cuenta los problemas que han ido aumentando en conjunto con la gestión de los residuos. Debido a que la mayoría de estos no se degradan con facilidad, las empresas de reciclaje tienden a enviarlos a vertederos o directamente a la quema para la producción de energía, ya que consideran que es menos problemático que reciclarlos, no obstante, no se considera un método sostenible, puesto que si son quemados se emiten gases de efecto invernadero; como el metano y etileno o peor aún si terminan en el suelo, o en el mar, forman microplásticos secundarios, lo cual se genera a causa de la degradación del plástico [1], llevando de tal forma a efectos negativos para el entorno.

Los vasos desechables son un ejemplo de plásticos que han remplazado a otros materiales a lo largo de los años, apareciendo desde la primera mitad del siglo pasado para promover la salud pública y reemplazar los vasos comunales [2]. A partir de entonces con el paso del tiempo estos vasos hechos de papel y una película plástica han sido utilizados en sectores más particulares como lo es la industria del café.

Asimismo, los vasos desechables de café son un claro ejemplo de productos con impacto negativo, al no ser reciclables por las papeleras convencionales, la tecnología de estas fábricas aún no logra procesarlos de manera efectiva, debido a que resulta desafiante la unión de la fibra de celulosa con el revestimiento plástico. Por lo tanto, en todo el mundo alrededor de 300×10^9 de estos desechables de un sólo uso terminan en vertederos cada año [3], asociado a esto, la degradación de este tipo de materiales tarda más de 450 años [4].

Con el propósito de encontrar una alternativa sostenible, para disminuir los residuos de los vasos de café y las consecuencias que pueda tener al medio ambiente, el presente trabajo se enfoca en el aprovechamiento de estos a través de la obtención de nanopartículas de celulosa y su dispersión en un polímero ya existente de alto grado de transparencia óptica, para mejorar las propiedades mecánicas de tensión, específicamente en polímeros hidrofóbicos de alto desempeño de polimetacrilato de metilo (PMMA)/poliuretano (PU).

La presente tesis se estructura inicialmente con una breve Introducción, posteriormente el capítulo 2, Fundamento teórico, en donde se exponen algunas precisiones teóricas, comenzando con algunos conceptos básicos; que permitan comprender con mayor entendimiento la investigación. En el tercer capítulo, Estado del arte, se mencionan algunos trabajos de los avances que se han tenido acerca de las síntesis de redes interpenetradas y la obtención de nanocelulosa. Posteriormente, en el cuarto capítulo, Metodología, se describe el proceso que se llevó a cabo para la obtención de un plástico transparente con mejores propiedades mecánicas a partir de la adición de nanopartículas de celulosa, durante la síntesis de redes interpenetradas de polímeros de alto desempeño, PMMA/PU. En el capítulo cinco se muestran los resultados obtenidos y caracterizaciones realizadas de los materiales elaborados. Finalmente, se presentan las conclusiones a las que se llegan al final de este proyecto, referencias utilizadas y los anexos con información adicional.

2. Fundamento teórico.

En este capítulo se describen algunos conceptos básicos para el mejor entendimiento del proyecto.

2.1. Polímeros.

2.1.1. Definición.

En primer lugar, definimos como polímero aquellos materiales que están formados por unidades químicas (monómeros), por lo general se repiten estas unidades; sin embargo, pueden ser de un mismo tipo o usualmente solo de dos tipos diferentes, formando una cadena de moléculas [5]. Estos monómeros también suelen ser llamados “eslabones”, los cuales están formados por átomos de carbono y pueden poseer grupos con uno o más átomos unidos mediante enlaces covalentes [3].

Podemos definir un polímero como un sistema formado por un ensamblaje de moléculas pequeñas para formar macromoléculas, las cuales se obtienen por enlaces covalentes de un gran número de unidades químicas (monoméricas) repetidas, las cuales constituyen una cadena larga final [6].

2.1.2. Clasificación.

En cuanto a la clasificación de polímeros, sí sólo existe un tipo de unidad química dentro de la cadena, se definen como homopolímero, sin embargo, existen diferentes clasificaciones de acuerdo con el tipo de polimerización general de procesos, utilizados para producirlos, así como las siguientes:

Clasificación basada en sus propiedades, por ejemplo, termoplástico, elastómero y termoestable.

- Termoplástico, consisten en moléculas lineales o ramificadas, las cuales se funden o se ablandan cuando se calientan de manera que pueden moldearse.
- Elastómero, también llamados cauchos, son polímeros de red que están ligeramente reticulados y se pueden estirar de forma reversible a grandes extensiones, además al enfriarse, los cauchos se vuelven vidriosos o cristalizan, al calentarlos no se funden en el sentido convencional, debido a las reticulaciones.
- Termoestable, son polímeros de red que están fuertemente reticulados para dar una densa red tridimensional. Estos polímeros no se pueden fundir al calentar y se descomponen a altas temperaturas, normalmente son rígidos [5], ver Figura 2.1.

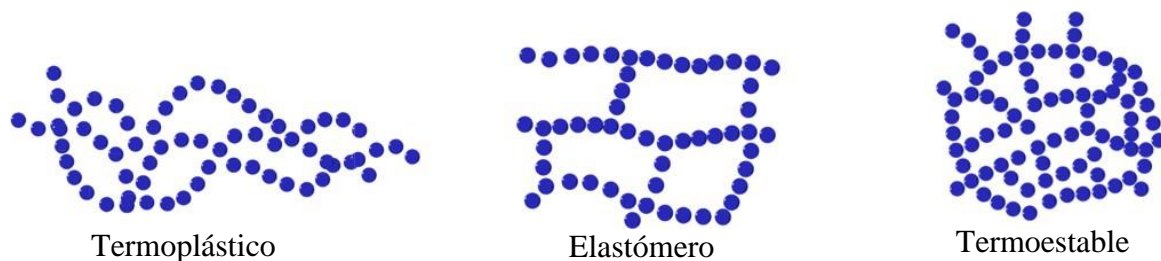


Figura 2.1. Ejemplo de clasificación de polímeros basada en propiedades.

2.1.2.1. Polímeros naturales.

2.1.2.1.1. Celulosa.

Entre polímeros naturales tenemos el nitrato de celulosa o celuloide, el cual se deriva de materiales celulósicos naturales como el algodón.

La celulosa es una materia orgánica abundante que es de naturaleza renovable, está presente en todas las plantas y algas, la celulosa funciona como fuentes naturales de materias primas para la producción de textiles, papel, cartón, fibras, películas, rellenos, aglutinantes, pegamentos, explosivos, medicamentos, entre otros materiales.

2.1.2.2. Sintéticos.

Aparte de los polímeros que se pueden considerar naturales se han desarrollado sintéticos, son aquellos que son obtenidos de forma artificial, a su vez estos se pueden clasificar en tres tipos de materiales:

Los elastómeros, sustancias que poseen la elasticidad que caracteriza al caucho y al igual que este se emplean para fabricar gomas, mangueras o neumáticos.

Las fibras, materiales capaces de orientarse para formar filamentos largos y delgados como el hilo. Poseen una gran resistencia a lo largo del eje de orientación, tal como ocurre con el algodón, la lana y la seda. Tienen su principal aplicación en la industria textil.

Los plásticos, son polímeros que pueden ser moldeados a presión y transformados en diversos objetos con formas diferentes, o bien, usados como pinturas o recubrimientos de superficies.

2.1.2.2.1. Poliuretano (PU).

Es un polímero sintético, se obtiene del petróleo, es un material plástico el cual puede encontrarse en forma rígida o en espuma.

Los poliuretanos tienen la presencia del grupo uretano, ver Figura 2.2, el cual generalmente se forma por la reacción del isocianato y grupos hidróxilo, aunque en algunos casos utilizan alternativas como biscloroformatos y aminas, los grupos isocianato son muy reactivos y permiten una fácil conversión en grupos uretano sin subproductos.

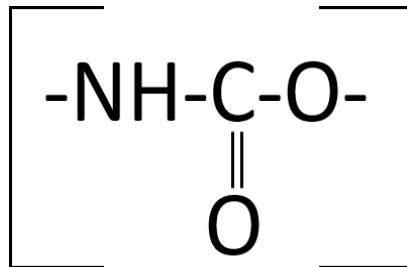


Figura 2.2. Estructura del monómero del uretano.

La ventaja de los elastómeros del PU, está relacionada con su alta dureza para un módulo dado, alta resistencia química y abrasión, además cuenta con excelentes propiedades mecánicas y elásticas, las cuales tienen la posibilidad de modificar la estructura variando el tipo y la proporción de los componentes iniciales durante el procesamiento.

2.1.2.2.2. Polimetacrilato de metilo (PMMA).

Asimismo, tenemos el polimetacrilato de metilo, por sus siglas PMMA, es un polímero termoplástico el cual se obtiene de la polimerización del monómero metacrilato de metilo, es altamente transparente, además puede utilizarse como una alternativa al policarbonato, debido a su resistencia por lo que puede ser considerado también como una alternativa al cristal, ver Figura 2.3.

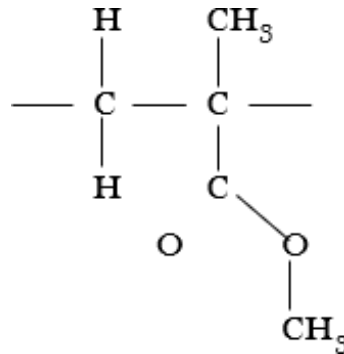


Figura 2.3. Esquema de la estructura química del PMMA [5].

El PMMA se puede obtener mediante distintas técnicas de polimerización. El monómero se somete a métodos comunes de iniciaciones aniónicas y de radicales libres, a través de técnicas de solución, suspensión, a granel y emulsión.

2.2. Procesos de polimerización.

2.2.1. Condensación.

Son aquellos polímeros formados a partir de monómeros polifuncionales por diversas reacciones químicas orgánicas de condensación con una eliminación de una pequeña parte de molécula como el agua, algunos ejemplos son las poliamidas formadas a partir de diaminas y diácidos con eliminación de agua.

Además, algunos polímeros naturales como la celulosa, el almidón, la lana y la seda se clasifican como condensación, debido a que se puede postular su síntesis a partir de ciertos reactivos por eliminación de agua.

2.2.2. Adición.

Son formados a partir de monómeros sin la pérdida de una pequeña molécula, a diferencia de los de condensación, la unidad repetida de un polímero es la misma composición que el monómero. Los principales son aquellos formados por polimerización de monómeros, estos contienen el doble enlace carbono- carbono (monómeros de vinilo) [7].

Por otra parte, la mayor parte de las materias primas están en forma sólida, las cuales son transformadas en un estado fusión, a través de calentamiento, posteriormente su forma resultante es fijada por enfriamiento (termoplásticos) o por una reacción química (termoendurecibles), los cuales pasan por diversos procesos, por ejemplo, mediante calentadores eléctricos (extrusión o moldeo de inyección), radiación infrarroja (IR), termoformado o directa (rotomoldeo).

Antes del proceso actual de formación, la materia prima tiene que ser mezclado con otros componentes, con la finalidad de obtener una mejor dispersión, la cual se puede realizar mediante diferentes dispositivos de mezcla, mezcladores internos y extrusoras de mezcla.

2.2.3. Extrusión.

El procesamiento de extrusión se realiza en su mayoría en industrias de plásticos para la producción continua de piezas con sección constante de materiales termoplásticos y algunos termoestables; así como, para el recubrimiento de las superficies, en el moldeo por soplado y termoformado para la obtención de preformas.

En esta parte se requiere una máquina compuesta de un cilindro y un husillo o tornillo de plastificación que gira dentro del cilindro (extrusor), una vez que se tiene el material se calienta, se funde, posterior se presiona de forma continua y se fuerza a pasar a través de una matriz, la cual tiene la forma adecuada para obtener el diseño deseado [7], ver Figura 2.4.

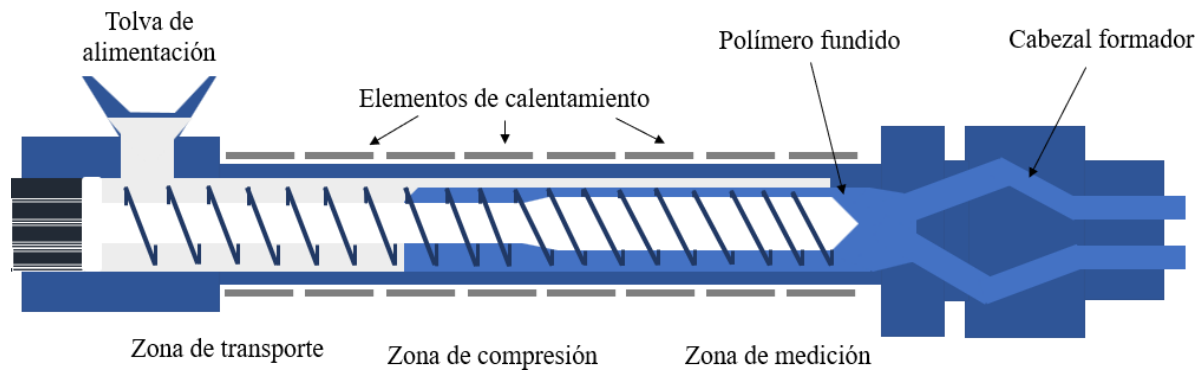


Figura 2.4. Diagrama simplificado de un extrusor.

2.2.4. Inyección.

El método por inyección es el método de moldeo más característico de la industria de los plásticos. Consiste en fundir un polímero en condiciones adecuadas e introducirlo a presión en las cavidades de un molde, el material se va derritiendo, quedando en la zona del husillo, donde se enfría a una temperatura adecuada para que puedan ser extraídas las piezas sin deformarse. Así mismo, durante el proceso el husillo puede retroceder lentamente mientras gira, una vez que tiene suficiente material fundido sale por la boquilla de inyección hasta el molde. De tal manera actúa como tornillo plastificador y además como émbolo de inyección, ver Figura 2.5.

2.2.5. Moldeo rotacional o rotomoldeo.

Es un proceso para fabricar productos de plástico hueco, así como para ciertos tipos de vinilos líquidos, tiene niveles bajos de tensiones residuales y moldes económicos. Consiste en introducir una cantidad de plástico en forma de líquido, polvo o gránulos, posteriormente el molde gira y/o se balancea a una velocidad baja a medida que se calienta, de manera que el plástico se adhiere a la superficie del molde y una capa monolítica contra ella, el molde continúa en rotación durante la fase de enfriamiento hasta que obtenga su forma deseada de solidificación [8], ver Figura 2.6.

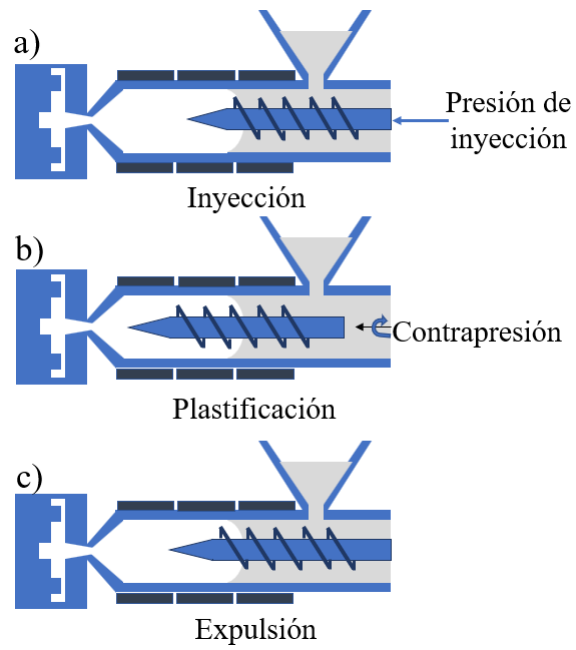


Figura 2.5. Esquema de máquina de moldeo por a) inyección, b) plastificación, c) expulsión.

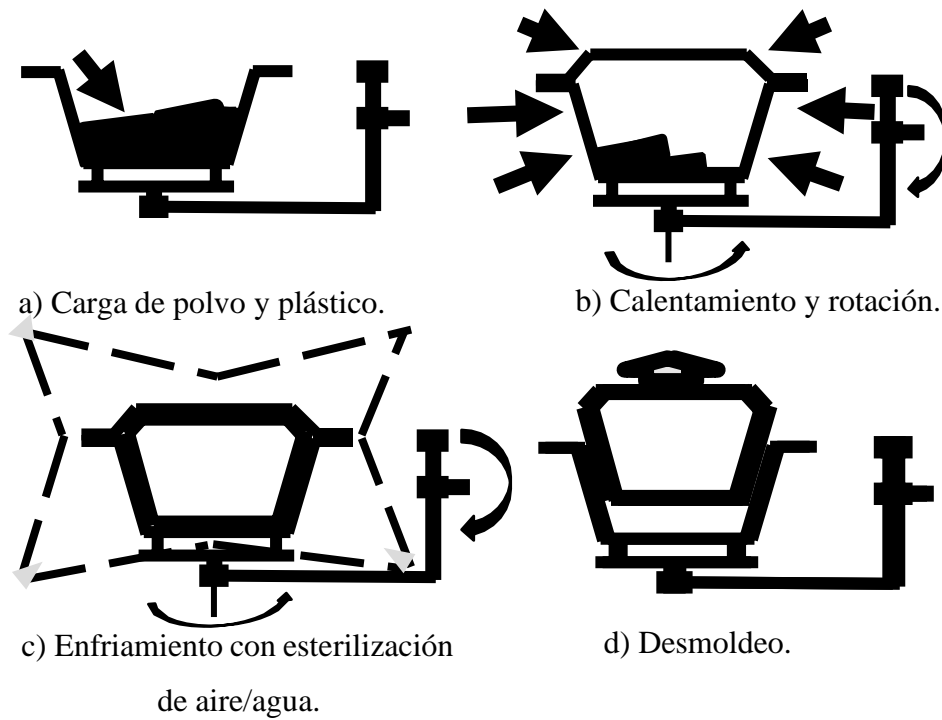


Figura 2.6. Moldeo rotacional con dos ejes rotativos.

2.2.6. Moldeo por compresión.

En este procedimiento pueden formarse tanto los termoplásticos como los termoestables. El polímero o resina se calienta y comprime entre las paredes del molde, en donde finalmente se retira al adquirir una consistencia que permita ser desmoldado, ver Figura 2.7. Es muy adecuado para la formación de termoestable como, por ejemplo, carcasas para electrodomésticos, parachoques de automóviles, etc., dado a que un termoestable se puede retirar mientras está caliente, las presiones que se ejercen son más bajas que los moldeos por inyección, por lo que es más factible [9].

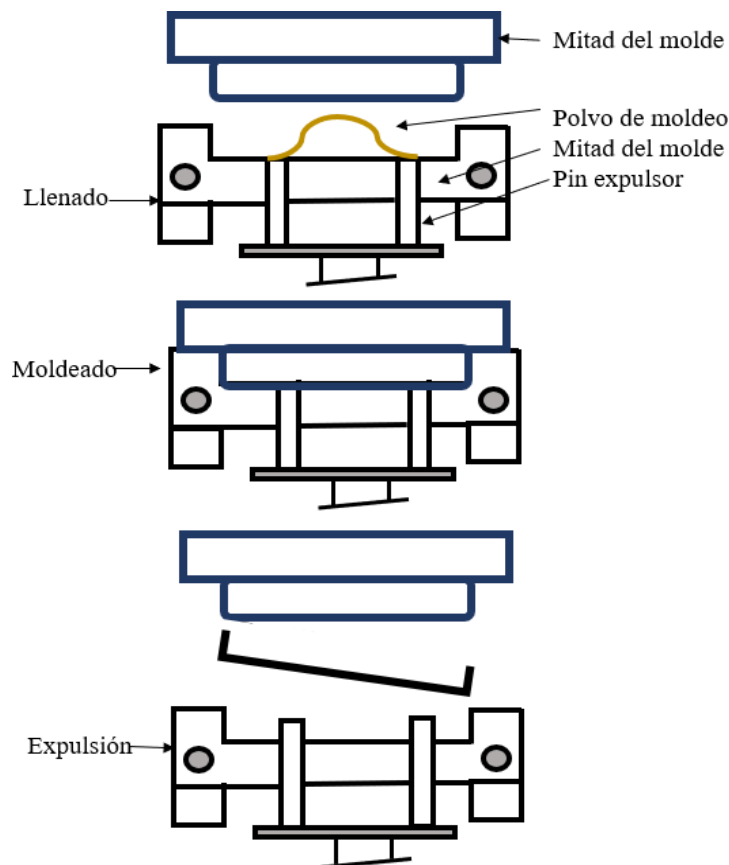


Figura 2.7. Diagrama simplificado de moldeo por compresión

2.2.7. Termoformado.

Es un proceso de moldeo de preformas de termoplásticos que generalmente se encuentra en forma de lámina o plancha. Primeramente, el material se calienta, por energía infrarroja, aunque también se puede calentar mediante convección o conducción.

A continuación, se observa cómo se coloca el material encima de un bastidor y por medio de aire a presión o vacío se estampa o se presiona sobre las paredes de un molde frío, ver Figura 2.8.

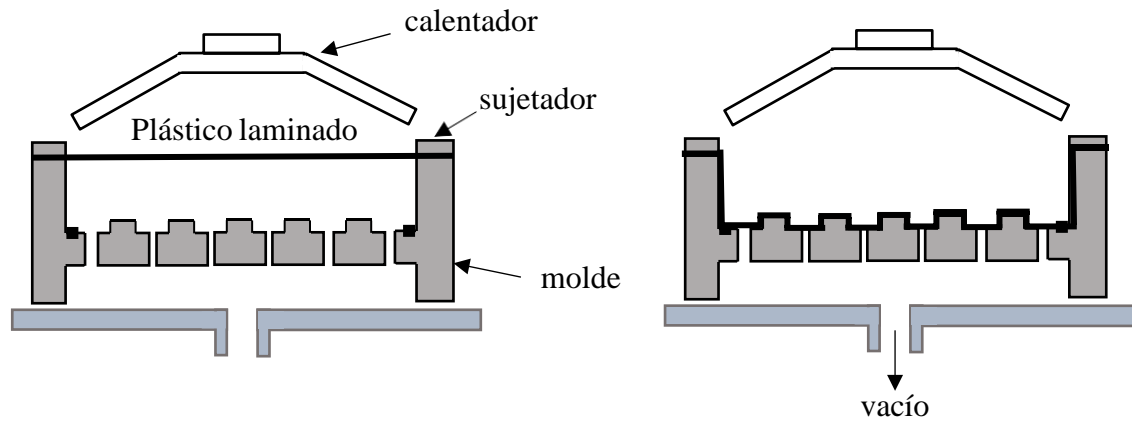


Figura 2.8. Diagrama simplificado de termoforado

2.3. Modificaciones a los polímeros.

Es una forma sencilla para obtener nuevas propiedades sin la necesidad de crear completamente un nuevo polímero, en el cual se realiza a través de procesos industriales establecidos, resultando menos costoso y más factible. La modificación de las propiedades de los polímeros existentes es un método aceptable para diversas aplicaciones, Sin embargo, algunos polímeros son más fáciles de transformar, a diferencia de materiales como metales y cerámicas, debido a que la presencia de funcionalidades orgánicas activas y fácilmente transformables, en las estructuras que facilitan el procesamiento de los polímeros.

2.3.1. Mezcla.

La mezcla física y mecánica de dos o más polímeros, es capaz de cumplir con los requisitos de propiedades, que no se pueden obtener de sus componentes individuales. Las mezclas pueden ser de dos tipos, miscibles e inmiscibles:

Mezclas miscibles, son sistemas monofásicos en un cierto parámetro de temperatura, presión y composición, además son más versátiles, a diferencia de las mezclas inmiscibles, estas varían de acuerdo con el número de componentes poliméricos, asimismo pueden ser o no resultar

compatibles, si las interacciones no son lo suficientemente fuertes, usualmente terminan sin ofrecer mejora en las propiedades, generando como consecuencia un deterioro.

2.3.2. Aleación de polímeros.

Es una mezcla compatibilizada e inmisible con interfase y morfología modificada, permiten predecir el comportamiento de la capacidad de combinarse dos o más polímeros, es decir que son posibles de modificar algunas de sus propiedades y al controlar la formulación del material se logra una propiedad equilibrada con efecto sinérgico.

2.3.3. Redes poliméricas interpenetradas (IPN).

Son una combinación de dos o más polímeros en redes, en la cual se presenta un entrelazado parcial a escala molecular en la matriz. Además, no existe enlace covalente, por lo tanto, los polímeros únicamente se podrán separar si se rompen los enlaces químicos, por consiguiente, no se consideran IPN las mezclas de polímeros preparados, conectados sin ningún entrelazado [10], ver Figura 2.9.

Las IPN se clasifican de acuerdo con el tipo de patrón en parcial y total de entrelazamiento; con base en el tipo de obtención en secuenciales y simultáneas, ver Figura 2.10.

IPN- total, no se encuentran covalentemente unidos, es decir en la cual dos o más polímeros son entrelazados y entrecruzados independientemente uno del otro.

Parcial, el primer polímero es sintetizado, con su agente de entrecruzamiento e iniciador, posterior a su polimerización, el segundo monómero es polimerizado entrelazándose en el primero.

Simultáneos, consta de dos monómeros A y B, sus agentes de entrecruzamiento e iniciadores, son polimerizados al mismo tiempo sin interferencia.

Semi-IPN, se forman a través de polímeros, en los cuales, uno de ellos es entrecruzado individualmente y el otro no.

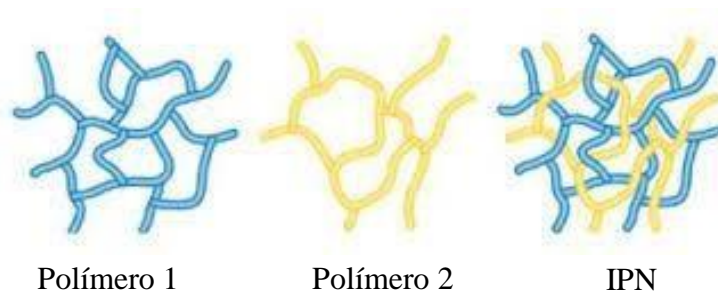


Figura 2.9. Formación de redes interpenetradas [8].

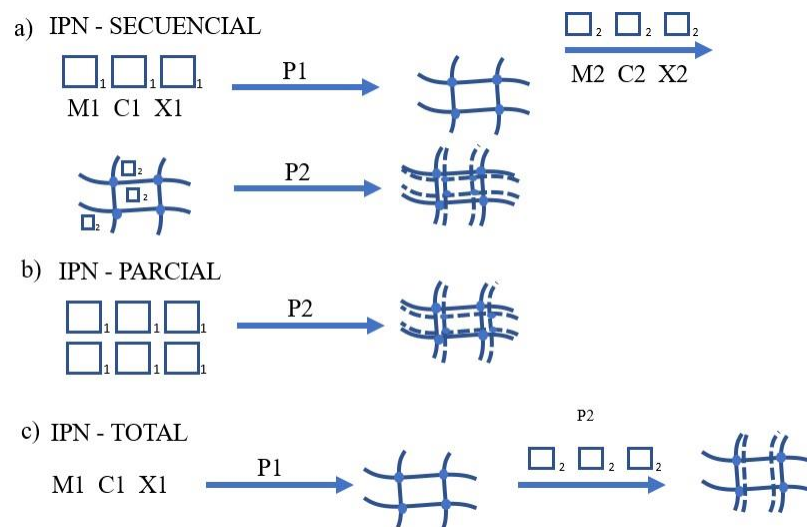


Figura 2.10. Diferentes tipos de redes interpenetradas a) IPN- secuencial, b) parcial, c) total.

2.3.4. Copolimerización.

Conocida como plastificación interna, se utiliza para diversos sistemas de polímeros, incluyendo los polímeros a base de aceite vegetal, donde la polimerización de más de un monómero se lleva a cabo simultáneamente, sus propiedades se encuentran entre las de los homopolímeros. La copolimerización reduce su simetría, disminuyendo el grado de cristalinidad, el punto de reblandecimiento y la temperatura de transición vítrea. Algunos ejemplos de copolímeros son; el estireno, butadieno y acrilonitrilo (plástico ABS) [11].

2.4. Aplicaciones de los polímeros de interés.

Los polímeros tienen diferentes aplicaciones en el área automotriz, aeroespacial, médica, embalaje, edificios: algunas de ellas son; revestimientos, adhesivos, envasado, ropa, materiales para ingeniería, deportes, biomedicina, conductores, materiales estructurales, entre otros.

2.4.1. PMMA.

Aplicación biomédica, dentro de esta área se ha creado polímeros con un material potencial que incluyen; no toxicidad, fácil procesabilidad, reacciones inflamatorias mínimas, mayor resistencia a las fracturas algunos ejemplos son aplicados para la preparación de cemento óseos/ liberación de fármacos y craneoplastía.

Separaciones moleculares, se ha utilizado para reemplazar los materiales inorgánicos como lo son; el uso de una fase estacionaria (soporte sólido inerte) y fase móvil (disolvente o mezcla de disolventes), debido a que es más prometedor, gracias a su bajo costo, compatibilidad facilidad de modificación y procesabilidad.

Aplicaciones ópticas, dentro de las aplicaciones prácticas se encuentran en lentes microscopios, láseres, fibras, la actividad óptica de cualquier material es exhibido al interactuar con la luz y el índice de refracción, por lo tanto, la aplicación de PMMA se debe a su índice de refracción buena resistencia a la luz ultravioleta, durabilidad química y propiedades mecánicas [12].

2.4.2. PU.

Edificación y construcción, se utiliza mediante la incorporación de PU en los materiales para construcción y edificación, debido a sus propiedades específicas, sirven como aislamiento térmico, resistencia-peso, versatilidad y durabilidad, cumpliendo con los requisitos del uso de materiales para el área.

Automotriz, el más común es como espuma para hacer los asientos de los vehículos, así como en, carrocerías, ventanas y secciones de techo. Además, ayudan a mejorar el kilometraje del automóvil, ahorro del combustible, gracias a la reducción del peso, alta resistencia a la corrosión y mayor comodidad para los pasajeros.

Marítima, durante diversos análisis para los materiales de aplicaciones marinas, entre ellos el método de prueba estándar ISO 11346, se observó que al tener materiales de PU a base de poli éter bajo el agua de mar, se indicó que las propiedades de tracción podrían conservarse al 100% durante el período indicado de inmersión en agua de mar, sugiriendo que el material PU podría ayudar a retener la integridad mecánica de los productos e incluso en adversas condiciones ambientales [13].

Médicas, se pueden encontrar en tubos de uso general, cortinas, catéteres, ropa de cama de hospital, vendajes para heridas y otros equipos moldeados por inyección, debido a su disponibilidad, buena mecánica, propiedades físicas y biocompatibilidad.

2.5. Técnicas de Caracterización.

Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja transformada de Fourier (FTIR) ha facilitado diferentes técnicas de muestreo, mejorando la calidad de infrarrojos, señal- ruido de FTIR en relación con la dispersión infrarroja, así como se ha utilizado con mayor frecuencia dentro de la investigación de fibras naturales [14].

Los análisis mediante espectroscopía infrarroja permiten distinguir moléculas presentes en una muestra y en que concentraciones, esta técnica es utilizada en distintas aplicaciones, por ejemplo en problemas ambientales como la contaminación del agua, atmosférica, de partículas y térmicas, se realizan pruebas en fase líquida mediante una celda, a partir de los análisis de FTIR se puede distinguir absorción y diversos fenómenos de reflexión interna, de igual manera se realizan estudios en estado sólido para mediciones de superconductores de energía, mediciones de fonones, estudio de propiedades de superficies metálicas [15].

También se han examinado los espectros de distintos compuestos mediante técnicas de reflectancia especular sobre superficies corroídas, sustancias ópticamente opacas, fibras y cordones, además muestras como el papel se pueden utilizar como sustratos para estudios de reflectores debido a la tendencia de dispersión que presenta, se han caracterizado espectros de aceites y pigmentos en pequeñas áreas de papel [15].

2.5.1. Difracción de rayos X (DRX).

La difracción de rayos X es una técnica común que determina la composición o estructura cristalina de una muestra. Para cristales más grandes, como macromoléculas y compuestos inorgánicos, se puede usar para determinar la estructura de los átomos dentro de la muestra. Si el tamaño del cristal es demasiado pequeño, puede determinar la estructura de los átomos dentro de la muestra. Si el tamaño del cristal es demasiado pequeño puede determinar la composición de la muestra, la cristalinidad y la pureza de la fase. Esta técnica envía haces de rayos X a través de ella [17].

Los efectos de difracción se observan cuando la radiación electromagnética incide sobre estructuras periódicas con variaciones geométricas en la escala de longitud de la longitud de onda de la radiación. Las distancias interatómicas en cristales y moléculas ascienden a 0.15 – 0.4 nm que corresponden en el espectro electromagnético con la longitud de onda de los rayos X que tienen energías de fotones entre 3 y 8 keV. En consecuencia, los fenómenos como la interferencia constructiva y destructiva deberían volverse observables cuando las estructuras cristalinas y moleculares se exponen a los rayos X [18].

2.5.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

La confederación internacional para el análisis térmico y la calorimetría (ICTAC) define el análisis térmico (TA) como un grupo de técnicas que monitorean cambios de estado físico o propiedades químicas de una muestra con el tiempo mientras se somete a un programa de temperatura [19].

Analizadores termogravimétricos (TGA) monitorea y registran la masa, el tiempo y la temperatura de la muestra. El programa de temperatura puede incluir calefacción, refrigeración, mantenimiento isotérmico o una combinación de ellos.

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica experimental en la que el peso o estrictamente hablando, la masa de una muestra se mide en función de la temperatura o el tiempo de la muestra. La muestra normalmente se calienta a una velocidad constante (llamada medición dinámica) o se mantiene a una temperatura constante (medición isotérmica), pero también puede estar sujeta a programas de temperatura no lineales como los que se utilizan en el TGA controlada por la muestra (llamados experimentos SCTA). La elección del programa

dependerá del tipo de información requerida sobre la muestra. Además, la atmósfera utilizada en el experimento TGA juegan un papel importante y puede ser reactiva, oxidante o inerte. Otro tipo de cambio también puede ser la atmósfera durante una medición [19] .

2.5.2.1. Temperatura de transición vítrea (T_g).

Se define como la temperatura a la cual las fuerzas que mantienen unidos los distintos componentes de un sólido amorfo son superadas por movimientos inducidos térmicamente dentro de la escala del tiempo del experimento, de manera que estos componentes puedan sufrir movimientos moleculares a gran escala, limitados por la resistencia inherente de cada componente.

En la mayoría de los materiales amorfos poliméricos y no poliméricos, la capacidad de sufrir movimientos moleculares a gran escala implica la libertad de fluir, de modo que el material se convierte en un fluido por encima de la T_g . Sin embargo, dentro de la clasificación de polímeros termoestables, los enlaces cruzados covalentes limitan la capacidad de sufrir una deformación a gran escala. En consecuencia, por encima de T_g los termoestables se convierten en elastómeros [16].

2.5.2.2. Temperatura de descomposición (T_d).

Es un proceso por el cual la acción del calor o la temperatura elevada sobre un material, producto o ensamblaje provoca la pérdida de propiedades físicas, mecánicas o eléctricas. En términos de fuego, el cambio importante es la descomposición final, por lo que la descomposición química de un material sólido genera vapores de combustible gaseoso que pueden arder por encima del material sólido [20].

2.5.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En esta técnica se miden los cambios de energía que ocurren cuando una muestra se calienta, se enfría o se mantiene isotérmicamente, junto con la temperatura a la que se producen estos cambios. Los cambios de energía permiten al usuario encontrar y medir cuantitativamente las transiciones que ocurren en la muestra y anotar la temperatura donde ocurren y así caracterizar un material para procesos de fusión, medición de transiciones vítreas y una gama de procesos más complejos. Una de las grandes ventajas de DSC es que las muestras se encapsulan muy

fácilmente, generalmente con poca o ninguna preparación, listas para colocarse en el DSC, de manera que las mediciones se pueden realizar rápida y sencillamente.

La propiedad principal que mide DSC es el flujo de calor, el flujo de energía que entra o sale de la muestra en función de la temperatura o el tiempo y generalmente se muestra en unidades de mW en el eje Y. Debido a que un mW es un mJ/s lo que significa el flujo de energía en la unidad de tiempo. El valor real del flujo de calor medido depende del efecto de la referencia y no es absoluto [21].

2.5.4. Microscopia electrónica de barrido (MEB).

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es uno de los instrumentos más versátiles disponibles para el examen y análisis de la morfología de microestructuras y caracterizaciones de composición química [22].

Así mismo, K.D. Vernon, afirma que el microscopio electrónico de barrido puede proporcionar información acerca de la topografía de la superficie, estructura cristalina, composición química y comportamiento eléctrico de la parte superior de una muestra que se permite medir varias etapas como por ejemplo frías, calientes o diseñadas para permitir pruebas mecánicas, además esta técnica permite obtener aumentos en el microscopio de hasta 1.000.000 x con resoluciones máxima de 1nm, el tiempo de preparación de la muestra es muy corto, MEB permite analizar sin destruir la muestra en comparación de TEM, así como analizar muestras grandes de alrededor 200 mm de diámetro a diferencia de MEB que generalmente son muestras de 2 a 3 mm de diámetro [23].

2.5.5. Ensayo de tensión o tracción.

Estos ensayos de tensión o tracción se utilizan generalmente para la selección de materiales en aplicaciones de ingeniería, usualmente se miden durante el desarrollo de un nuevo material o para comparar distintos procesos, las propiedades de tracción permiten predecir el comportamiento de un material mediante formas de carga o tensión uniaxial para medir la resistencia a la fractura [24].

La resistencia es uno de los factores importantes debido a que se puede observar la tensión máxima que puede soportar un material, así mismo la ductilidad resulta de interés ya que permite información sobre cuánto puede deformarse un material antes de fracturarse, la baja ductilidad se debe a la baja resistencia a la fractura bajo otras maneras de carga, esto se hace a través de máquinas de ensayo electromecánicas o hidráulicas, utilizando un material con espécimen de tracción que usualmente muestra una sección de calibre reducida y hombros alargados, en donde la función principal es crear una curva de deformación para su interpretación [24].

2.5.6. Dureza.

La técnica de dureza es la resistencia en la que por ejemplo un material opone la penetración de otro objeto poco deformable, de acuerdo con el tipo de deformación del material la dureza determina una propiedad plástica o elástica. Esta depende de la estructura del material especialmente de los enlaces entre los átomos, también las propiedades eléctricas y magnéticas que puedan presentar tienen relación con la dureza, de igual forma los ensayos de tensión suelen tener relación con este ensayo, las escalas de valores que se utilizan no representan cantidades expresadas en unidades, si no el símbolo de un procedimiento de medida convencional [25].

3. Estado del Arte.

A lo largo del tiempo se han ido desarrollando investigaciones de diferentes tipos de polímeros, para encontrar aplicaciones más sustentables o que permitan la capacidad de reutilizarse como un nuevo producto con una mejor estructura. Por ello, se analizan sus propiedades mecánicas para la obtención de un material más resistente, algunos ejemplos de estos polímeros son los vidrios, las ventanas, gafas de protección, entre otros. La sustitución o mejora para este tipo representa situaciones en las que desea obtener un material, resistente, transparente, flexible y suficientemente rígido para que permanezca estable durante su uso.

En este sentido, los polímeros individuales se pueden manipular física, térmica y químicamente para obtener nuevas propiedades. La combinación de diferentes tipos de polímeros para la obtención de mezclas o aleaciones es una opción para mejorar los valores de las propiedades físico-mecánicas de los polímeros y su compatibilidad.

De tal manera, la investigación se concentra en el estudio del refuerzo de las propiedades mecánicas de polímeros mediante la adición de nanopartículas de celulosa durante síntesis de tipo secuencial de redes interpenetradas de PMMA/PU. Es por ello por lo que a continuación se describen las diferentes investigaciones relacionadas a la extracción de la nanocelulosa cristalina de diferentes fuentes y posteriormente de las redes interpenetradas de PMMA/PU.

Ji, Hui y colaboradores realizaron hidrólisis ácida usando ácido cítrico en distintas concentraciones para la obtención de nanocristales y nanofibrillas de celulosa carboxílica en donde se observó que, a mayor concentración de ácido cítrico y tiempo de ultrasonido, fundamentaron un papel muy importante dentro del procedimiento para lograr mejor eficiencia en la producción de nanocristales de celulosa, además el ácido cítrico no es tóxico,

se puede utilizar como un medio de hidrólisis sostenible y recuperar fácilmente en más del 90% a través de un rotavapor [26].

J.E. Rodríguez. y colaboradores, lograron la separación y recuperación de polietileno y aluminio, a través de dos tipos de residuos; Tetra Pack (TP) y aceite vegetal de desecho, en el cual se utilizó distintos disolventes; 50 mL alcohol etílico (99.8% Fermont), 50 mL cloroformo (99.8% Fermont) y la utilización de 50 mL alcohol isopropílico, el cual resulto el mejor disolvente para eliminar el polietileno de baja densidad (PEBD) a comparación con otros. Los productos obtenidos son posibles aplicaciones; como herramientas con aluminio, bolsas, juguetes y muebles con polímero o mezcla con polietileno comercial [27].

En otra investigación similar se obtuvo nanocristales de celulosa mediante hidrólisis ácida, en la cual se aisló las fibras de celulosa de envases de desecho de Tetra pack, primeramente los cartones se separaron de las películas de PEBD y la parte que no era celulosa se eliminó, mediante el método de clorito de sodio acidificado-hidróxido de potasio, los CNC se caracterizaron en términos de rendimiento, morfología, estructuras químicas, cristalinas y propiedades térmicas, obteniendo además atributos adicionales para distintas aplicaciones [28].

Asimismo, se extrajo nanocelulosa de fibras del tronco de palma aceitera, a través de una técnica químico-mecánica, en donde se llevó a cabo tratamiento con álcali y ácido, este tratamiento condujo durante la aplicación de la extracción química, la eliminación de hemicelulosas y lignina de la estructura de fibras, por consiguiente, el contenido de celulosa aumento en nano fibras [29].

De tal forma, se investigó los efectos de las ondas ultrasónicas en las propiedades de la fibra de celulosa, así como la absorción de agua, el área de superficie específica, el volumen de los poros, la longitud promedio y la finura de las fibras de celulosa recicladas (FCR) y su factibilidad obtenida a partir de papel usado mediante ondas ultrasónicas, en el cual la solución alcalina elimino la hemicelulosa y la lignina, agrandado el poro y debilitando los enlaces de hidrógeno, así como el uso de NaOH aumentó su relación longitud de diámetro, por lo que resulto mejora en la estructura de los poros y absorción del agua [30].

Por otra parte, se llevó a cabo la investigación de obtención de nanocristales de celulosa mediante hidrólisis de ácido cítrico, además la utilización de diversas técnicas de análisis químico, ensayo conductimétrica, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, entre otras. Con el propósito de obtener el aislamiento de un nuevo CNC en bioeco basado de pulpa de vasos de papel desechables, a través de varias concentraciones de ácido cítrico (68, 76 y 84% en peso) representando una alternativa como refuerzo en alta tecnología para campos como biomateriales y compuestos poliméricos de base biológica (para alimentos, aplicaciones de embalaje) [31].

S.A. Bird y colaboradores, desarrollaron una red interpenetrada de polímeros, en donde se emplearon dos tipos de polioles para la fase poliuretano, el 1,1,1- tris (hidroximetil) propano (TRIOIOL) y el poli (eter de tetrametileno) glicol (PTMG) y para la fase del PMMA, se utilizó el monómero de metacrilato de metil o puro (MMA) y adicionalmente, otro MMA que contenía un estabilizador. Se llevó a cabo un procedimiento de un sólo paso, en el cual los reactivos se mezclaron a temperatura ambiente sin el uso de un disolvente. Los autores investigaron el efecto de diferentes tratamientos térmicos, la morfología final y demostraron que la IPN obtenida presenta una mayor absorción de energía de impacto y temperatura de transición vítrea (T_g) y una transparencia relativamente alta [32].

Igualmente, et al. desarrollaron una red interpenetrada de polímeros basados en PU-amida terminados en triisocianato en donde se sintetizó utilizando poliuretano (PU) modificado con distintas porciones de poliimida PI, presentando propiedades mecánicas superiores, estabilidad térmica y, temperatura de transición vítrea [33].

Aunado a esto, se realizan mejoras en las propiedades mecánicas de distintos polímeros para la obtención de una materia prima más resistente, como lo son el poliuretano y la celulosa. Se han incorporado nano cristales de celulosa (CNC), las cuales son obtenidas a partir de la celulosa, esto para mejorar el rendimiento mecánico como la biodegradabilidad del nanocompuesto obtenido [34].

Igualmente, se han fabricado compuestos transparentes de polimetacrilato de metilo (PMMA) utilizando nano cristales de celulosa liofilizados (CNC), mediante un método de fundido en solución, mostrando que las láminas compuestas transparentes, lograban mejores propiedades mecánicas y estabilidad térmica con respecto al polímero [35].

De igual importancia, se ha realizado pruebas para la obtención de nanocompuestos transparentes a base de PMMA mediante moldeo en solución con el refuerzo de nanofibras de celulosa, el cual se determinó que incluso con un contenido bajo de nanomateriales de celulosa se logró mejorar las propiedades térmicas y mecánicas del termoplástico rígido PMMA, sirviendo como nanomateriales reforzados para la producción de nanocompuestos transparentes [36].

Es así como la ecología y la renovabilidad, la investigación de la celulosa está cobrando mayor importancia en el desarrollo de materiales novedosos basados en la aplicación del conocimiento en nanotecnología debido a sus propiedades prometedoras como alto módulo de tracción, área interfacial y baja densidad, etc. [37].

De esta manera, se hace mención del reciente estudio realizado para obtener IPN de PMMA/PU/CePO₄ de alto rendimiento mediante una ruta secuencial, en el cual se determinó el efecto sobre las interacciones nanopartícula/ polímero, la dispersión, morfología, características, foto físicas y propiedades térmicas, logrando la obtención de un polímero transparente mejorando sus propiedades finales [38].

Por lo tanto, el presente proyecto se relaciona con el procesamiento de vasos de café a través del método de agitación mecánica para separar el material fibroso del polietileno y posteriormente extraer la celulosa y procesar nanopartículas mediante hidrólisis ácida, las cuales se utilizan para reforzar las propiedades mecánicas de PMMA/PU transparentes.

4. Metodología.

Para aprovechar los vasos de café a través de la obtención de nanopartículas de celulosa, mejorar las propiedades mecánicas, estructurales, térmicas, al dispersarlas en polímeros hidrofóbicos de alto desempeño de PMMA/PU, es necesario llevar a cabo tres etapas principales, (1) la obtención de nanopartículas de celulosa y su evaluación, (2) la síntesis de los polímeros y su caracterización, por último, (3) la incorporación de la nanocelulosa durante la síntesis de la red interpenetrada y evaluar sus propiedades.

4.1. Extracción de nanopartículas de celulosa.

4.1.1. Aislamiento de la celulosa.

A partir de los vasos de café, primeramente, se evaluaron las muestras mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés), para conocer los grupos funcionales de sus estructuras químicas; difracción de rayos X (DRX, por sus siglas en inglés), para identificar su estructura cristalográfica.

Posteriormente, se realiza el aislamiento de nanopartículas de celulosa, utilizando como materia prima, los vasos de café lavados y secados apropiadamente, de un tamaño menor a 3 cm², empleando el método de agitación. Durante la agitación se logra obtener la separación de la fibra del polietileno. Después, se filtra, con el objetivo de separar el material fibroso del polietileno, una vez extraída la fibra se caracterizan nuevamente sus propiedades estructurales por espectroscopia infrarrojo.

4.1.2. Molienda de fibra.

La fibra obtenida en el apartado se licua con agua destilada con el fin de reducir su tamaño de partícula.

4.1.3. Eliminación de hemicelulosa y lignina.

Se realizaron cinco distintos tratamientos para determinar la correcta eliminación de la hemicelulosa y lignina.

En el primer tratamiento (T1), se utiliza 5 g de fibra para 50 mL de una solución de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30% durante 30 minutos en agitación constante, después se procede a neutralizar en una mezcla etanol (C_2H_5OH) / agua destilada (H_2O). Posteriormente se repite el proceso dos veces, finalmente se filtra y se coloca en el horno de secado a 70 °C, durante 30 minutos.

En el segundo tratamiento (T2), se procesa 5 g de fibra en 50 mL de clorito de sodio ($NaClO_2$) durante 6 horas en agitación constante, posteriormente se neutraliza en una mezcla etanol (C_2H_5OH) / agua destilada (H_2O) y se procede a secar en el horno durante 30 minutos a una temperatura de 70 °C.

Para el tercer tratamiento (T3), se utiliza 5 g de la fibra procesada en clorito de sodio ($NaClO_2$), se prepara una mezcla de 50 mL de hidróxido de sodio ($NaOH$) y 50 mL de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 10%, partiendo de una solución del 30%, durante 1 hora se coloca en agitación con una temperatura de 60 °C, posteriormente, se realiza la neutralización con etanol (C_2H_5OH) / agua destilada (H_2O), se filtra y se seca en un desecador durante 24 horas.

Posteriormente, se realiza un cuarto tratamiento (T4) en el cual se pesa 5 g de fibra para ser colocada en agitación durante 2 horas en una mezcla de 100 mL, mitad hidróxido de sodio y peróxido de hidrógeno al 10% utilizando como base peróxido de hidrógeno al 30%, después se neutraliza en etanol / agua destilada, se filtra la fibra y se coloca en el horno de secado durante 2 horas.

Finalmente, para el quinto tratamiento (T5) primeramente se coloca 5 g de la fibra en peróxido de hidrógeno a temperatura ambiente en agitación constante durante 1 hora, después se preparan dos soluciones una de hidróxido de sodio (NaOH) al 10% y a partir de una solución concentrada de peróxido de hidrógeno al 50% se prepara H₂O₂ al 15%, en la cual se pesa 1.6 g de hidróxido de sodio para colocarlo en un matraz volumétrico de 100 mL, aforando con agua destilada, de igual manera se toman 0.3 mL de peróxido de hidrógeno colocándolo en un matraz de 100 mL con agua destilada hasta aforar. Posteriormente en un vaso precipitado se coloca la fibra y las soluciones mezcladas, colocándolo en agitación magnética durante 2 horas a una temperatura de 60 °C, después se filtra y neutraliza con una mezcla de etanol/agua destilada bajo agitación durante una hora, se repite el proceso dos veces, finalmente se coloca en el horno de secado durante 2 horas.

4.1.4. Hidrólisis ácida.

Para la obtención de las nanopartículas de celulosa, a 5 g de la muestra de fibra previamente molida se procesa con dos soluciones (relación 1/10) una de ácido sulfúrico al 64% en volumen, así como, con ácido cítrico al 64% en peso, a 40 °C, bajo agitación a diferentes tiempos 30, 60 y 90 min. Posteriormente, la celulosa hidrolizada, se somete a centrifugación a 4000 rpm durante 15 min, después se coloca en un baño ultrasónico con agua fría para separar las nanopartículas de celulosa y evitar su aglomeración, durante 10 min, se centrifuga nuevamente a 4000 rpm durante 15 min; al filtrado se le realiza una diálisis con el fin de separar los compuestos de bajo peso molecular; durante este proceso se monitorea el pH cada 24 horas hasta alcanzar un pH de 5.

4.1.5. Caracterización de nanopartículas de celulosa.



La nanocelulosa se caracteriza estructuralmente mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) la medición se realizó en un equipo Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spectrometer Figura 4.1, para identificar los grupos funcionales en el intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} .

Figura 4.1. Espectrofotómetro infrarrojo.

Asimismo, se obtienen patrones de difracción de rayos X en un difractómetro modelo D2 Phaser marca Bruker para conocer la estructura cristalina del material y calcular el porcentaje de cristalinidad, en el intervalo de 10° a 60° (2θ), así como también determinar el porcentaje de polimorfos de tipo I y II.



Figura 4.2. Difractómetro de rayos X.



Figura 4.3. Microscopio electrónico de barrido.

La morfología y el tamaño de los nanocristales se analizan mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) en un microscopio JEOL de ultra alta resolución de emisión de campo, JEOL modelo JSM-6701F.

4.2. Síntesis de redes interpenetradas.

4.2.1. Síntesis de PMMA/PU.

4.2.1.1. Síntesis del pre- polímero de PU.

Para la elaboración del pre- polímero se obtiene una mezcla de polioles entre el aceite de ricino 9.5 mL (AR, 0.0073 eq) y (1,1,1-Tris- (hidroximetil)-propano) 0.97g (TRIOL, 0.0046 eq) en un vaso de precipitados a 72 °C durante 1 hora, se deja enfriar durante 20 minutos a temperatura ambiente.

4.2.1.2. Red interpenetrada de PMMA/PU.

A la solución del pre- polímero del poliuretano se le agrega del monómero del metacrilato de metilo (MMA) 28.32 mL para la relación PMMA/PU 50/50, 1.650 mL de trimetilolpropano trimetacrilato (TRIM) y 0.5 g del iniciador el fenil hidroxiciclohexil cetona (HCPK), 5.98 mL de diisocianato de hexametileno (HDI), los cuales se agitan mecánicamente durante 2 horas, finalmente se agrega dos gotas del dilaurato de dibutil estaño (DDE) durante 5 minutos y se introduce en un molde a temperatura ambiente por 12 horas para el curado del PU y durante 2 horas bajo luz UV para la polimerización. Siguiendo el mismo procedimiento se cambian los valores para la relación PMMA/PU 80/20, en donde se utiliza 45.2 mL de MMA, 2.60 mL de TRIM, 5.98 g de HDI, 0.84 g de HCPK y 2 gotas del DDE.

4.2.2. Dispersión de nanopartículas en pre- polímero de PU.

La solución de pre- polímero es añadida a la solución del precursor de PMMA (MMA, TRIM HDI). Se añaden las nanopartículas de celulosa en 0.1, 0.5% a la mezcla agitándose magnéticamente durante 3h. Posteriormente, el DDE se agrega para catalizar la reacción y se introduce en un molde a temperatura ambiente por 12 horas para el curado del PU, por 2 horas bajo la luz UV para la polimerización de la fase del PMMA.

4.2.3. Caracterización de PMMA/PU/nanocelulosa.

La caracterización se realiza mediante espectroscopia de infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR), para confirmar los grupos característicos de cada fase polimérica y evaluar los cambios estructurales con la adición de las nanopartículas de celulosa.

El material obtenido se cortó en probetas de acuerdo a la NOM ISO 527-2 (Ver Anexo E), las probetas fueron diseñadas a través de SolidWorks y mediante un equipo láser marca Bunmina modelo LSI6400 003P6, Figura 4.4, se cortaron tomando en consideración las medidas correspondientes (Tipo 1AB), después se realiza la evaluación de las propiedades mecánicas a partir del ensayo de tracción para evaluar la resistencia a la tensión, el módulo de Young y el % de deformación; esto se realizó en un equipo marca Shimadzu modelo AGS-X 50Kn, Figura 4.5. Los resultados fueron procesados a través del programa Trapezium X. Las fracturas se analizaron mediante microscopia óptica utilizando un equipo Union TokioMeC-2906, las fotografías fueron tomadas mediante una cámara digital para microscopio AmScope modelo MU18003HS Figura 4.6.



Figura 4.4. Equipo láser para corte de probetas de tensión.

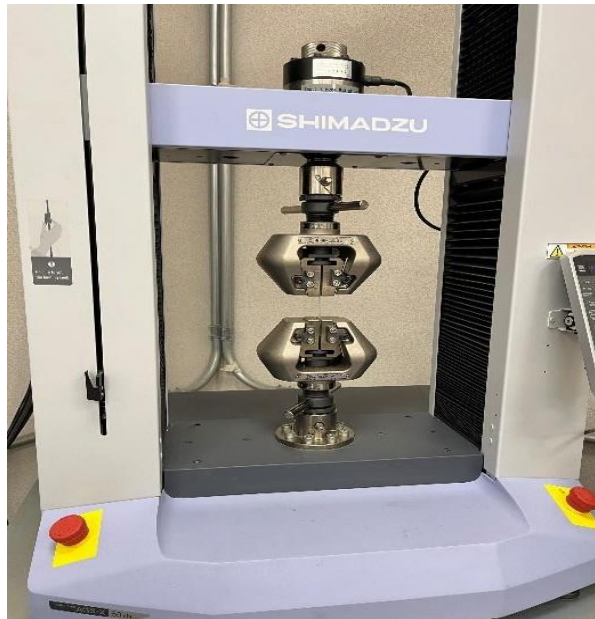


Figura 4.5. Máquina universal para ensayo de tensión.



Figura 4.6. Microscopio óptico.

Finalmente se realizaron pruebas con el durómetro Digital Shore, tomando valores de 0-100 HD, ver Figura 4.7.



Figura 4.7. Durómetro.

5. Análisis y Resultados.

5.1. Caracterización de la materia prima.

5.1.1. Caracterización por FTIR de vasos nuevos.

En la Figura 5.1 se pueden observar los espectros FTIR representativos de vasos nuevos por su parte interna (V. INT), externa (V. EXT) y también, haciéndoles un corte transversal (V. T) para identificar la contribución de la fibra y de la poliolefina.

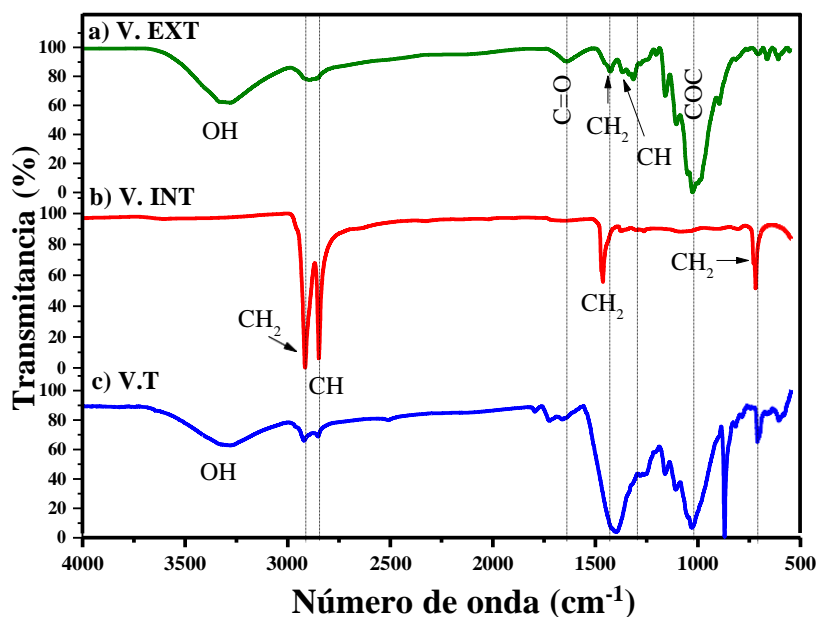


Figura 5.1. Espectro FTIR de vaso nuevo a) exterior, b) interior y c) corte transversal.

De acuerdo con la Figura 5.1 se logró detectar la presencia de la fibra de celulosa, cuya fórmula es $C_6H_{10}O_5$. En la muestra analizada por V.EXT, se detectaron las vibraciones de estiramiento de los grupos OH en 3307 cm^{-1} y los estiramientos de CH_2 y CH de la poliolefina en 2918 y 2848 cm^{-1} . Asimismo, se observó el estiramiento del OH del agua adsorbida en

1640 cm^{-1} , la flexión del CH_2 en 1430 cm^{-1} , el enlace glicosídico C-O-C en 1023 cm^{-1} , la flexión de CH_2 en 660 cm^{-1} y la deformación de CCC en celulosa en 610 cm^{-1} . Estos resultados corroboran que los vasos de un sólo uso destinados para bebidas calientes, los cuales no presentan un recubrimiento en la parte exterior.

Asimismo, en la Figura 5.1b el espectro de los vasos por la parte interior solamente mostró la presencia del polietileno a partir de sus grupos funcionales característicos CH_2 , donde se observaron las bandas a distintos números de onda, en 2918, 1467 y 1430 cm^{-1} relacionadas con el estiramiento y flexión del CH_2 , estos grupos se resumen en la Tabla 5.1. Como se ha reportado en la literatura, los vasos de café se encuentran recubiertos con una barrera polimérica, típicamente a base de poliolefinas o poliésteres, solamente por la parte interior, es por ello por lo que solamente se logró detectar la presencia de PEBD. Es importante mencionar que la celulosa no se logró detectar en V. INT principalmente por el espesor que tiene el recubrimiento sobre la fibra.

En el espectro de correspondiente del V. T, se observó la contribución de los grupos funcionales tanto del PEBD como de la celulosa e incluso del pigmento empleado en su fabricación (grupos CH en 865 cm^{-1}); en donde a diferencia de la primera muestra, se hizo más notable la presencia del polietileno, ver Figura 5.1c.

Tabla 5.1. Asignación de bandas FTIR para la identificación de grupos funcionales en cada espectro de los vasos.

Número de onda (cm^{-1})	Grupos funcionales
2918	Estiramiento asimétrico del CH_2
2848	Estiramiento del C-H
1640	Estiramiento de vibración de C=O conjugado de lignina
1467	Flexión del CH_2
1430	Flexión del CH_2
1367	Deformación del C-H en hemicelulosa y celulosa
1023	Estiramiento del enlace glicosídico C-O-C
716	Vibración de CH_2 de la estructura de PEBD

5.1.2. Caracterización de la parte interna de vaso nuevo, contaminado y lavado.

De igual manera, se realizó una comparación de los espectros del interior de un vaso desechable; uno nuevo (V.D.N), uno contaminado (V.D.C), así como; otro contaminado y posteriormente lavado (V.D.L), con la finalidad de confirmar la remoción de los grupos funcionales del contaminante en el espectro, ver Figura 5.2.

En la Figura 5.2 se visualiza con mayor intensidad la señal del grupo OH en el V.C, señal debida al líquido contenido y a la humedad presente. Adicionalmente, se observa una señal cercana a 1700 cm^{-1} la cual se debe también al líquido contenido, ya que posterior a que V.D.C. fue lavado con agua caliente, desaparece por completo. El estudio de la remoción del contaminante con agua caliente nos permite concluir que no se requiere de un proceso adicional con algún agente químico para poder remover el líquido contenido posterior a que es desechado, por lo que se puede continuar con el proceso de estudio para evaluar su probable reciclaje.

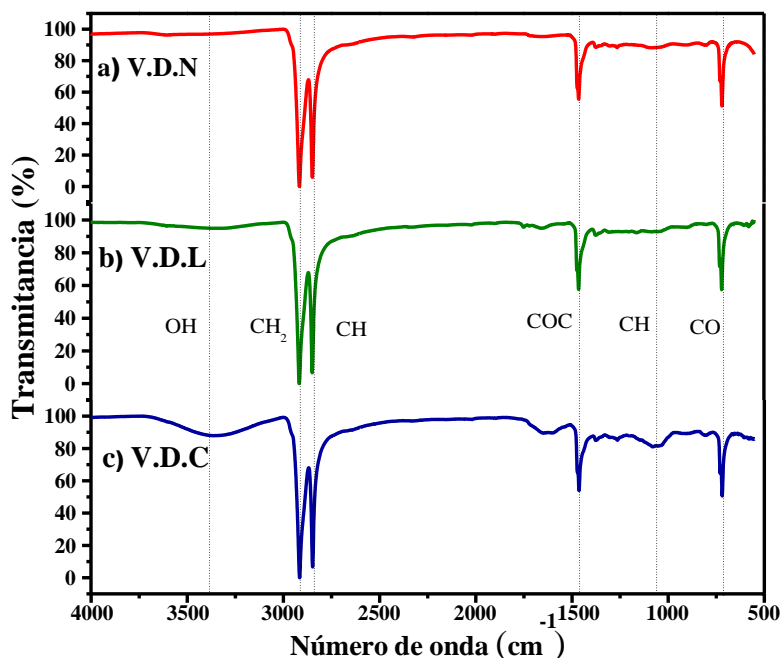


Figura 5.2. Espectro FTIR de la parte interior del vaso a) nuevo, b) lavado, c) contaminado.

5.2. Separación fibra y poliolefina.

Para realizar la separación del polietileno y la celulosa, se utilizó como materia prima, los vasos de café lavados, secados y cortados, tal y como se muestra, en la Figura 5.3.

Una vez que se realiza la separación mediante agitación, se filtró para aislar el material fibroso del polietileno, tal y como se muestra en la Figura 5.3. Se logró observar que, durante la separación, el polietileno asciende, mientras que la fibra precipita, además se observó que las partículas más pequeñas de fibra se encuentran suspendidas en el agua.



Figura 5.3. Imágenes de los vasos a) lavado, b) en proceso de secado, c) cortado y d) separación fibra de celulosa del polietileno.

5.3. Eliminación de colorante, hemicelulosa y lignina.

Se realizaron distintos tratamientos para la eliminación del pigmento, la hemicelulosa y lignina para poder encontrar el tratamiento más adecuado. En el primer tratamiento (T1), se observó que el peróxido de hidrógeno al 30% no permite la eliminación del pigmento (Figura 5.4), dado que aún se observan puntos de color rojo en la fibra. Al analizar el espectro FTIR de la Figura 5.5 y compararlo con la fibra extraída, se observa una nueva señal localizada en 1720 cm^{-1} , señal que corresponde a grupos $\text{C}=\text{O}$ generados por oxidación de las moléculas contenidas en la fibra. Adicionalmente, se observa un aumento en la intensidad de los grupos funcionales en la región de $1700\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ (OH , CH , CH_2), debido a la accesibilidad de dichos grupos posterior al pretratamiento. En el espectro se observa que la señal del CH_2 en el pigmento disminuye en intensidad. A pesar de que no se observa un cambio significativo

en el espectro, el pretratamiento no fue lo suficientemente para remover el pigmento, por ello, se procedió a continuar con un segundo pretratamiento.



Figura 5.4. Imagen de la fibra obtenida posterior al tratamiento T1.

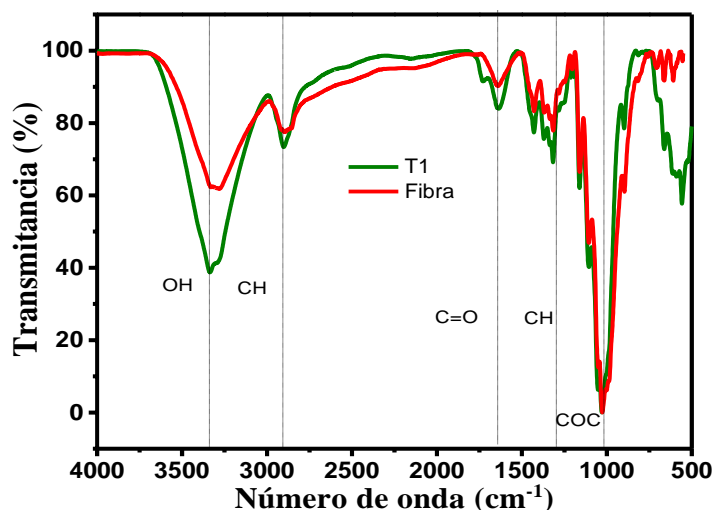


Figura 5.5. Espectro FTIR de fibra de celulosa en comparación con T1.

En el segundo tratamiento (T2), Figura 5.6, se procesó la fibra con clorito de sodio (NaClO_2), sin embargo, se observa que el pigmento se disuelve y produce que la fibra se torne de la misma coloración, en algunas otras zonas se observan puntos grandes del pigmento, los cuales no fueron removidos con el proceso. El espectro FTIR (Figura 5.7) muestra una tendencia similar a T1, con mayor intensidad de las señales de los grupos presentes en la región de 1750 y 1290 cm^{-1} (OH, CH, CH_2). En el espectro no se observó la existencia de los grupos carbonilos derivados de la oxidación de los componentes, como en el caso del peróxido. Asimismo, se observa una reducción en intensidad del grupo CH_2 correspondiente al pigmento, sin embargo, no se detecta su eliminación, es por ello por lo que la fibra sigue tornándose de color rojo.



Figura 5.6. Imagen de la fibra obtenida posterior al tratamiento T2.

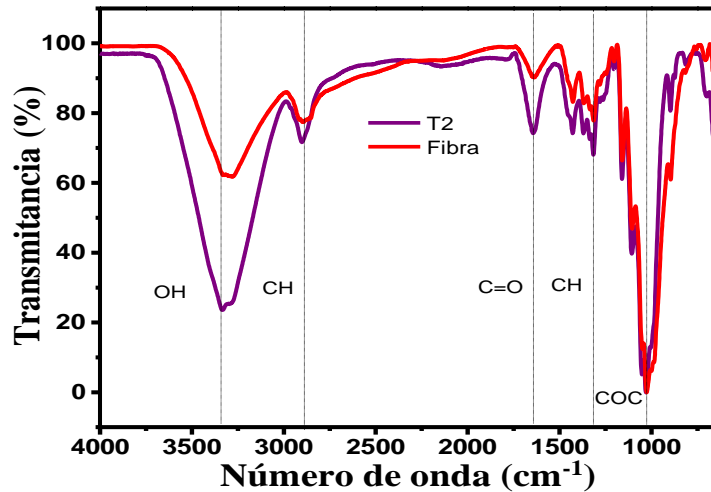


Figura 5.7. Espectro FTIR de fibra de celulosa en comparación con T2.

Para el tercer tratamiento (T3), se utilizó clorito de sodio (NaClO_2) seguido de una mezcla de hidróxido de sodio (NaOH) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 10%. El pretratamiento fue ligeramente efectivo para remover el pigmento, dado que aún se seguía notando de manera visual los puntos del colorante, tal y como se muestra en la Figura 5.8. De hecho, el espectro FTIR muestra el incremento en intensidad de las mismas bandas mencionadas en T1 y T2 y se presenta banda de baja intensidad de los grupos CH_2 del pigmento (Figura 5.9).



Figura 5.8. Imagen de la fibra obtenida posterior al tratamiento T3.

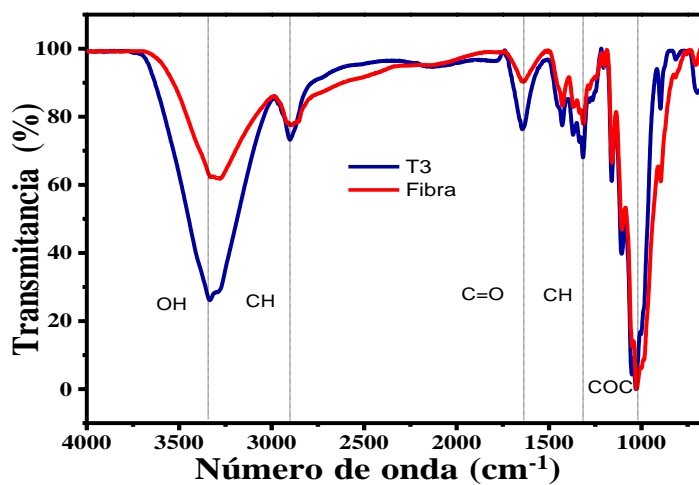


Figura 5.9. Espectro FTIR de fibra de celulosa en comparación con T3.

Posteriormente, se realizó un cuarto tratamiento (T4), el cual consistió en una mezcla de NaOH con H₂O₂. En la Figura 5.10 se observa la fibra tratada, aparentemente la fibra se ve completamente blanqueada, sin embargo, aún se presentan puntos muy pequeños de coloración rojo. Al analizar el espectro de la Figura 5.11 se observa que este pretratamiento genera la oxidación de los grupos C-O a C=O (1727 cm⁻¹) y que la señal del pigmento desaparece por completo. Sin embargo, es importante mencionar que no en todas las zonas se observaba a simple vista la coloración del pigmento, por lo que es probable que el área analizada en el FTIR no contenía remanentes del pigmento.



Figura 5.10. Imagen de la fibra obtenida posterior al tratamiento T4.

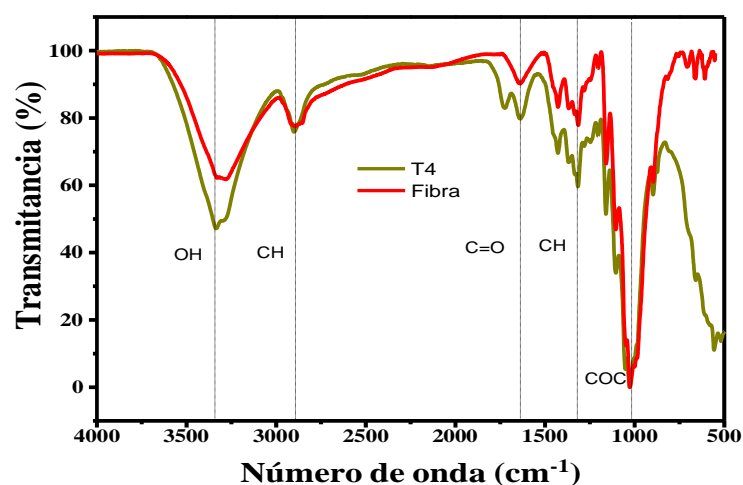


Figura 5.11. Espectro de FTIR de fibra de celulosa en comparación con T4.

Finalmente, se procedió a realizar un quinto tratamiento (T5) como se puede observar en la Figura 5.12 utilizando NaOH 10% y H₂O₂ al 15% preparado a partir de una solución de H₂O₂ al 50%. Se puede observar a simple vista que, a diferencia de los tratamientos T1, T2, T3 y T4, el pigmento se eliminó por completo, por lo que hubo una mejora al aumentar la concentración del H₂O₂ del 30 al 50%. En la Figura 5.13. se presenta el espectro FTIR, en el cual se observa que la señal en 705 cm⁻¹ disminuye en intensidad. Dicha señal ha sido reportada como parte de la celulosa cristalina de tipo Iβ [39]. Por lo tanto, el pretratamiento es capaz de remover grupos funcionales de la estructura cristalina de la celulosa. Esto mismo sucede con la señal correspondiente a CH₂, dado que disminuye ligeramente en intensidad (660 cm⁻¹). Asimismo, la señal localizada en 610 cm⁻¹ también disminuye en intensidad, la cual es principalmente por la deformación COC en celulosa. Mientras que aquella en 555 cm⁻¹ debida a los CH en celulosa aumenta en intensidad.



Figura 5.12 Imagen de la fibra obtenida posterior al tratamiento T5.

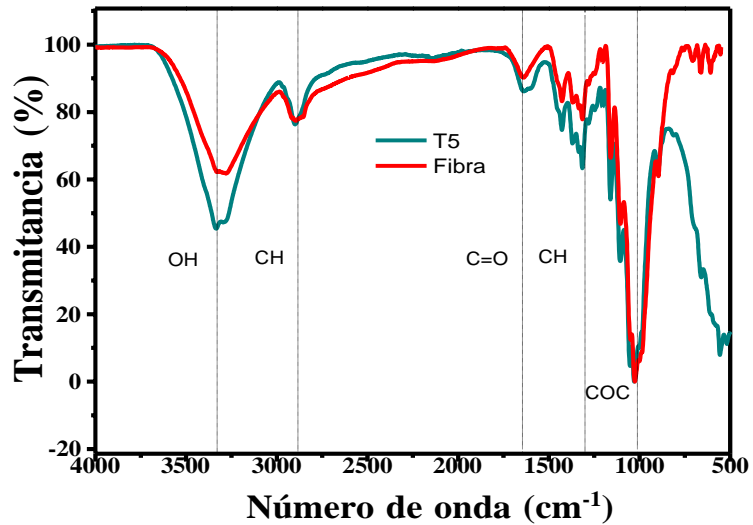


Figura 5.13. Espectro de FTIR de fibra de celulosa en comparación con T5.

A continuación, se presenta la Tabla 5.2 con la asignación de grupos funcionales de los diferentes tratamientos empleados.

Tabla 5.2. Asignación de bandas FTIR para la identificación de grupos funcionales en cada espectro posterior al pretratamiento.

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupos involucrados
3313	Estiramiento OH, hidroxilo libre-alcohol, agua, fenoles
2919	Estiramiento y vibración de CH de los grupos CH ₂ y CH ₃
2850	Estiramiento CH, estiramiento OH, alcanos (CH, CH, CH) carboxílico, ácidos)
1655	Estiramiento de vibración de C=O
1400	Flexión del CH (celulosa, hemicelulosa, lignina)
1247	Estiramiento de la lignina
1023	Estiramiento del enlace glicosídico C-O-C
870	Vibración de absorción del enlace glicosídico

Por lo tanto, los principales cambios después del pretratamiento para eliminar hemicelulosa, lignina y pigmentos, es la disminución en intensidad de los grupos COC (610 cm^{-1}) [40], CH₂ (660 cm^{-1}), la desaparición del CH₂ (710 cm^{-1}) [41] y la aparición de una señal en 555 cm^{-1} debida a la vibración fuera del plano de grupos CH en celulosa. No se detectaron los grupos funcionales de lignina y hemicelulosa, probablemente por la baja cantidad de remanentes contenidos en la fibra. Sin embargo, es importante mencionar que el pretratamiento se realizó debido a que al realizar la hidrólisis ácida, se observó que la fibra comenzaba a tornarse de color violeta, lo cual es representativo de la presencia de lignina remanente. Típicamente, el límite de detección de un FTIR es del 5%, por lo que es probable que los grupos funcionales de la lignina y hemicelulosa se encuentren, ya sea traslapados con los de la celulosa o bien, no se detecten debido al límite de detección. El pretratamiento también se realizó con el objetivo de eliminar el pigmento de color rojo que contenía el vaso en el etiquetado.

5.4. Caracterización de nanopartículas de celulosa mediante FTIR.

En la Figura 5.14, se muestran los espectros FTIR posterior a que la fibra fuera hidrolizada con ácido cítrico durante 30, 60 min y 90 min. El efecto del tiempo sobre la hidrólisis ácida utilizando AC indica que, durante 30 y 60 min no se producen cambios significativos en los grupos funcionales. Sin embargo, a los 90 min, se destaca la aparición de una nueva señal que corresponde al estiramiento de los grupos C=O, la cual se deriva de la sustitución de los grupos OH por grupos carboxílicos provenientes del AC. Esta observación ha sido reportada por K.J. Nagarajan *et al.* [31] en vasos de un sólo uso durante 240 min a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Con los espectros realizados de muestras en ácido sulfúrico, se detectó una señal más intensa en $3300\text{ a }3400\text{ cm}^{-1}$ relacionada con la vibración de estiramiento de los grupos O-H, posteriormente alrededor de 2905 cm^{-1} una señal característica de las vibraciones simétricas C-H. Dentro del intervalo de $1645\text{ a }1630\text{ cm}^{-1}$ se presenta el modo de flexión del agua absorbida en la celulosa. Aunque algunas señales se observan con una disminución de intensidad, no se mostró una diferencia significativa entre los espectros, comprobando que la estructura molecular de la celulosa permaneció sin cambios posteriormente de haber sido procesada mediante hidrólisis de ácido sulfúrico (Ver Figura. 5.15).

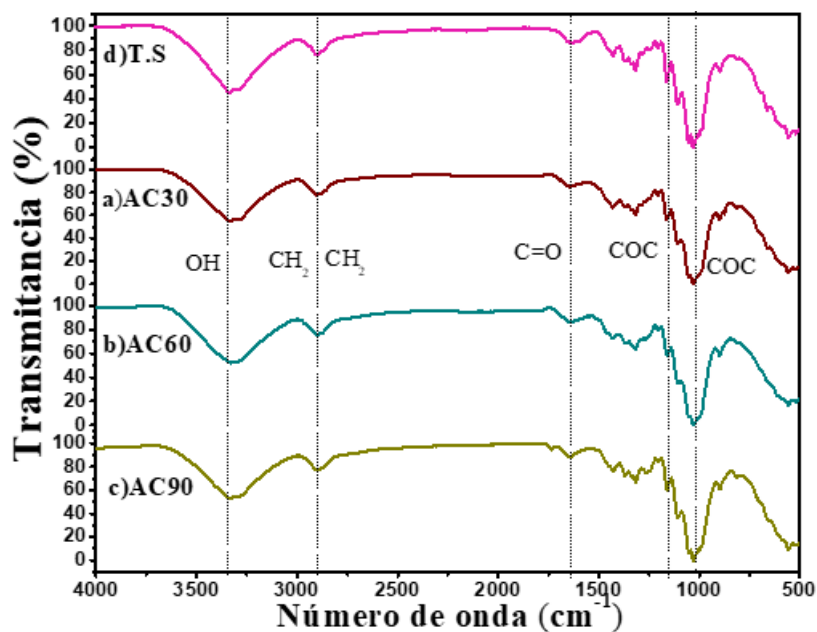


Figura 5.14. Comparación del espectro FTIR de la muestra con pretratamiento T5 con las muestras hidrolizadas en ácido cítrico al 64%.

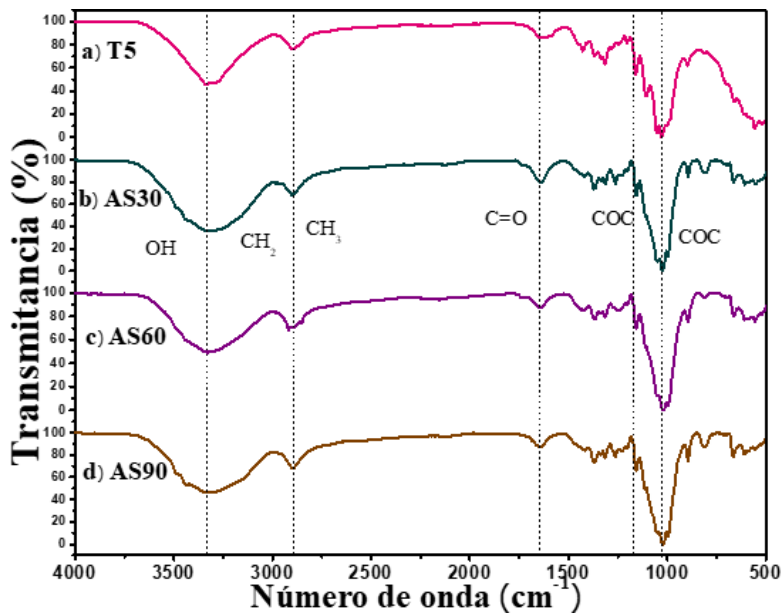


Figura 5.15. Comparación del espectro FTIR de la muestra con pretratamiento T5 con las muestras hidrolizadas en ácido sulfúrico al 64%.

5.5. Caracterización por difracción de rayos X.

5.5.1. Determinación de estructura cristalina

Se caracterizó mediante difracción de rayos X, las muestras de celulosa extraída de los vasos de café y procesadas en ácido cítrico durante 30, 60 y 90 min, con el objetivo de identificar la estructura cristalina de los polimorfos y evaluar el porcentaje de cristalinidad. En las figuras 5.16 - 5.18 se presentan los difractogramas de cada una de ellas. Las señales principales de los patrones de difracción (10-40°) fueron analizadas a través de la deconvolución de las señales. Específicamente, las contribuciones de los polimorfos de tipo I y II fueron estudiados para conocer su presencia.

En la figura 5.16 a) y b), se muestra el patrón de difracción de la muestra tratada con ácido cítrico durante 30 min (AC30) y su deconvolución, respectivamente, en el cual se observan las reflexiones características de los planos (010) y ($\bar{0}\bar{2}$) de la estructura triclinica, con respecto a la carta cristalográfica PDF# 00-056-1719, correspondiente a la celulosa I Alfa. Así mismo, se identifica el plano (200) de la estructura monoclinica, que se presenta en la carta cristalográfica PDF# 00-056-1718 para la celulosa I beta. Se identificó el plano (101) de la estructura monoclinica, que se presenta en la carta cristalográfica PDF# 00-056-1717 correspondiente a la celulosa II.

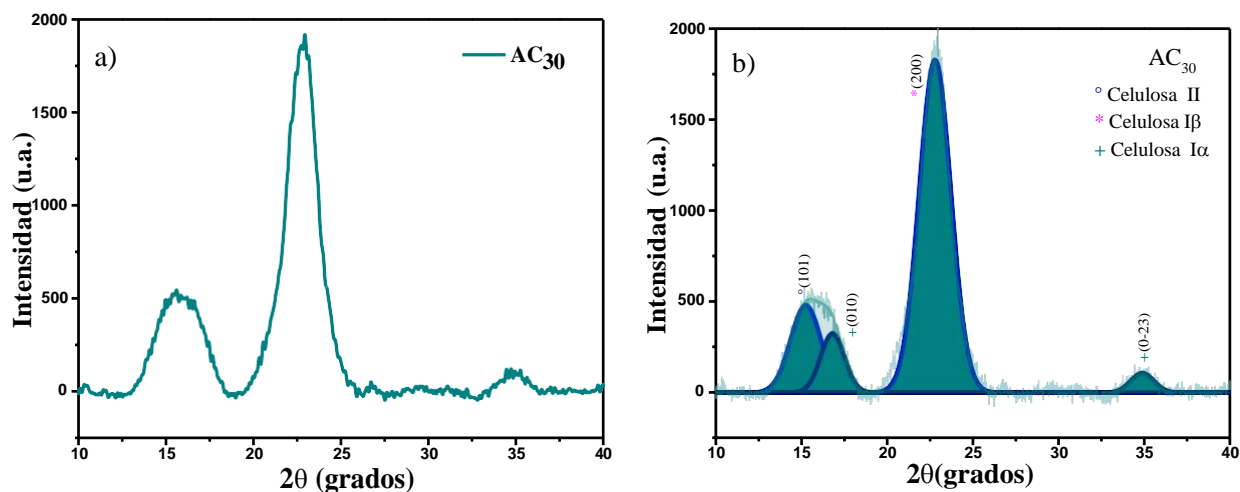


Figura 5.16. Difractograma de la muestra de celulosa hidrolizada en ácido cítrico durante 30 min (AC30) a) original, b) deconvolución.

El difractograma de la muestra AC60 de la Figura 5.17 a) y b) muestra la celulosa I alfa correspondiente de las reflexiones características del plano (012), de la estructura triclinica, con respecto a la carta cristalografica PDF# 00-056-1719, tambien se identifica la estructura monoclinica de los planos (110), (110) y (004) que se presenta en la carta cristalografica PDF# 00-056-1718 perteneciente de la celulosa I beta. Tambien, se identifico el plano (020), de la estructura monoclinica, que se presenta en la carta cristalografica PDF# 00-056-1717 correspondiente a la celulosa II.

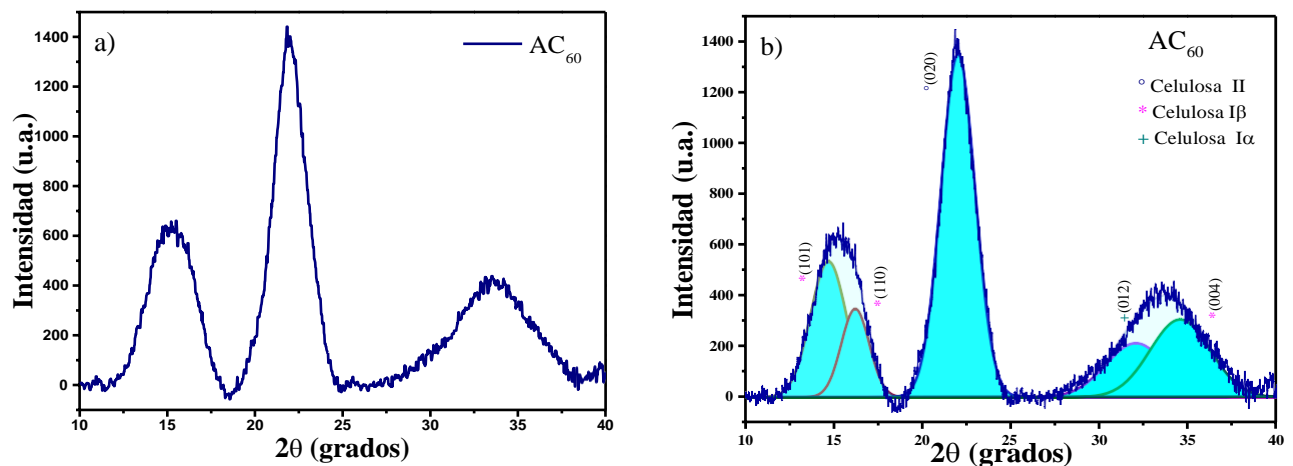


Figura 5.17. Difractograma de muestra de celulosa hidrolizada en ácido cítrico durante 60 min (AC60) a) original b) deconvolución.

La difracción de la muestra AC90, Figura 5.18 a) y b), muestra las reflexiones características de la estructura triclinica de los planos $(\bar{0}1)$ y (110), con respecto a la carta cristalografica PDF# 00-056-1719, correspondiente a la celulosa I alfa, de igual forma mediante la carta cristalografica PDF# 00-056-1717 se identifico el plano (023), de la estructura monoclinica perteneciente a la celulosa II.

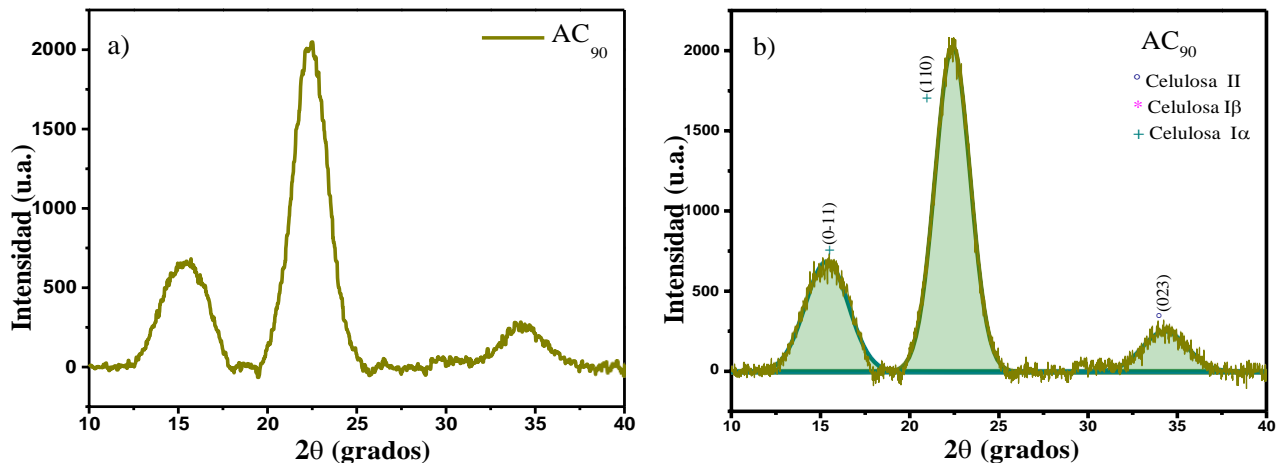


Figura 5.18. Difractograma de muestra de celulosa hidrolizada en ácido cítrico durante 90 min (AC90) a) original, b) deconvolución.

En la Figura 5.19a se observa el difractograma de la muestra de celulosa en ácido sulfúrico durante 30 min (AS30) y en la Figura 5.19 b), su deconvolución, en los cuales se observa la señal característica del plano (100) correspondiente a la celulosa II de la estructura monoclinica, con respecto a la carta cristalográfica PDF# 00-056-1717. También, se detectaron los planos $(\bar{0}1)$, (012) y $(\bar{0}2)$, de la celulosa I alfa de la estructura triclinica, con respecto a la carta cristalográfica PDF# 00-056-1719, así como de la celulosa I beta de la estructura monoclinica en el plano (200), correspondiente a la carta cristalográfica PDF# 00-056-1718.

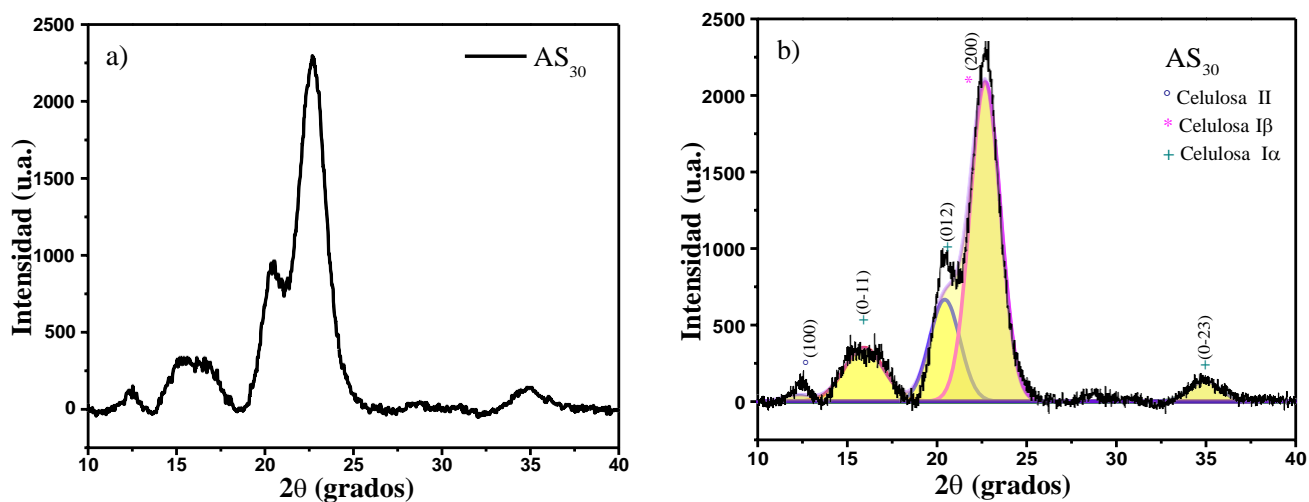


Figura 5.19. Difractograma de muestra de celulosa hidrolizada en ácido sulfúrico durante 30 min (AS30) a) original, b) deconvolución.

A continuación, se presenta el difractograma de muestra de celulosa en ácido sulfúrico durante 60 min AS60 (Figura 5.20), en la cual se identifica las señales características de los planos (110), (200) correspondiente a la celulosa I beta de la estructura monoclinica, con respecto a la carta cristalográfica PDF# 00-056-1718. También, se observó la presencia del plano $(\bar{2}02)$, de la celulosa I alfa de la estructura triclinica, con respecto a la carta cristalográfica PDF# 00-056-1719, de igual manera se detectó de la celulosa II de la estructura monoclinica en el plano $(\bar{3}11)$, correspondiente a la carta cristalográfica PDF# 00-056-1717.

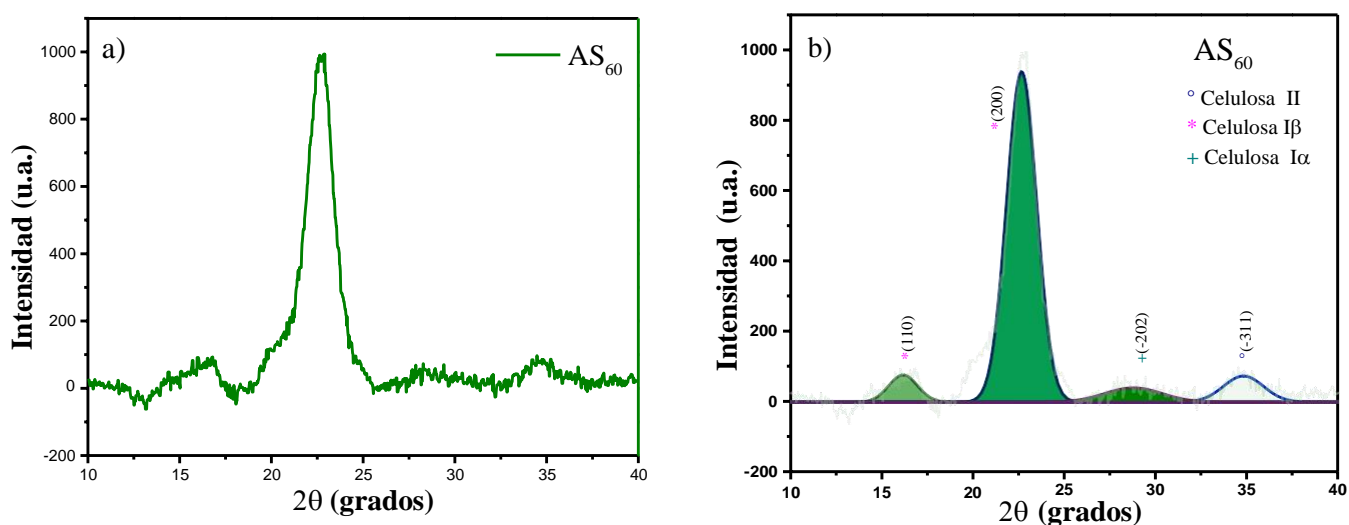


Figura 5.20. Difractograma de muestra de celulosa hidrolizada en ácido sulfúrico durante 60 min (AC60) a) original, b) deconvolución.

De la misma manera, se realizó el análisis de difracción de rayos X para las muestras tratadas con ácido sulfúrico. Se observa el difractograma de la muestra de celulosa AS90 en la Figura. 5.21. a y b con las reflexiones características del plano $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ correspondiente a la celulosa I alfa de la estructura triclinica, con respecto a la carta cristalográfica PDF# 00-056-1719. De igual manera, se observa celulosa II, de la estructura monoclinica en los planos (100), (020) y (103) de acuerdo con la carta cristalográfica PDF# 00-56-1717. Además, se identificó una señal característica en el plano (012) correspondiente a la celulosa I beta de la estructura monoclinica con respecto a la carta cristalográfica PDF# 00-56-1718.

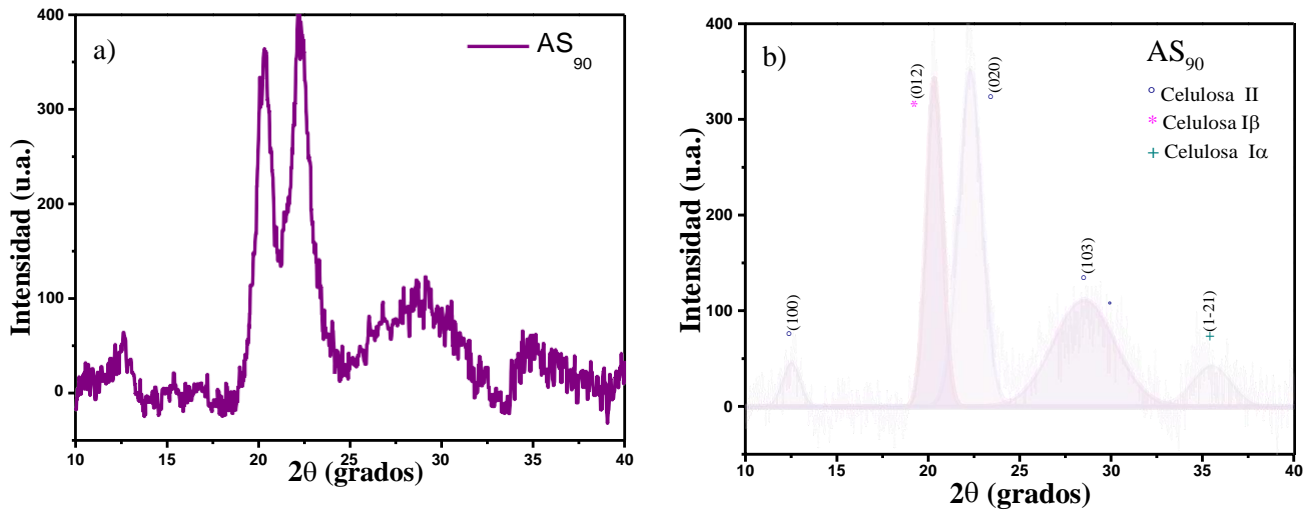


Figura 5.21. Difractograma de muestra de celulosa hidrolizada en ácido sulfúrico durante 90 min (AC90) a) original, b) deconvolución.

La importancia de detectar los tipos de polimorfos se relaciona con sus aplicaciones, por ejemplo, la celulosa alfa puede ser utilizada para reforzar polímeros dúctiles como los elastómeros mientras que la celulosa II puede ser utilizada para reforzar polímeros termoplásticos [42].

A partir de dicho estudio, podemos observar que en todas las muestras la presencia de los tres polimorfos es notable, sin embargo, es necesario conocer el porcentaje Ialfa, Ibeta y II, en las diferentes muestras para poder asociar a que tipo de aplicación podría ir cada una de ellas; esto se discute más adelante. La presencia de la celulosa tipo II se debe principalmente al pretratamiento con hidróxido de sodio y peróxido de hidrógeno empleado. Como es bien sabido, el polimorfo de la celulosa nativa es el tipo I, lo que incluye el tipo Ibeta y Ialfa, por lo que la celulosa de tipo II de estructura monoclinica presente en las muestras se debe a su transformación estructural del alfa y beta.

5.5.2. Porcentaje de cristalinidad de la celulosa obtenida.

La difracción de rayos X permitió determinar información acerca del porcentaje de cristalinidad y su contenido amorfo. El porcentaje de cristalinidad es de gran importancia debido a que se podría utilizar como refuerzo de materiales para distintas aplicaciones, aunado a esto es de importante mencionar que la hidrólisis ácida permite la disolución de las

parte amorfas liberando los cristales individuales lo cual permite que aumente el porcentaje de cristalinidad [43].

El porcentaje de cristalinidad se calculó utilizando las áreas obtenidas por deconvolución, con la siguiente fórmula:

$$\text{Cristalinidad} = \frac{\text{Área de señales cristalinas}}{\text{Área de todas las señales (cristalina+amorfa)}}$$

En continuidad, se presenta en la Tabla 5.3 los resultados obtenidos del porcentaje de cristalinidad de las muestras tratadas con ácido cítrico y sulfúrico.

Tabla 5.3. Porcentaje de cristalinidad de muestras de celulosa tratadas en ácido cítrico y sulfúrico.

Muestra	Tiempo de tratamiento (min)	Porcentaje de cristalinidad (%)	Porcentaje amorfo (%)
T5	--	52.58	47.42
AC30	30	52.00	48.00
AC60	60	91.77	8.23
AC90	90	94.12	5.88
AS30	30	95.28	4.72
AS60	60	90.22	9.78
AS90	90	87.44	12.56

La Tabla 5.3, esta acomodada en el orden en que se realizaron, primeramente, se observa la muestra pretratada T5 en la cual se muestra una cristalinidad de 52.58%, posteriormente se realizó un proceso de hidrólisis en ácido cítrico al 64% durante distintos tiempos, el primer tiempo se llevó a cabo durante 30 min en la cual no se presentó una diferencia significativa, sin embargo, en comparación con la muestra en ácido cítrico durante 60 min, se presentó un aumento significativo de 91.77% y para AC90 se nota un ligero incremento de cristalinidad de 94.12%.

De igual manera se llevó a cabo los mismos tiempos para las muestras en ácido sulfúrico al 64%, en la cual se mostró un porcentaje de cristalinidad de 95.28% para la muestra de AS30 hidrolizada durante 30 min, 90.22% AS60 durante 60 min y 87.44% para la muestra AS90 durante 90 min, en la que a diferencia de las muestras de ácido cítrico las cuales su porcentaje de cristalinidad aumentaba y disminuía su porcentaje amorfo conforme incrementaba el tiempo de hidrólisis, se observó que para las muestras en ácido sulfúrico ocurría que entre menos tiempo, mayor es su porcentaje de cristalinidad probablemente porque el tiempo influye no solamente en la degradación de las amorfas sino también de la zonas cristalinas, por lo que existe una reducción. La hidrólisis puede eliminar la región amorfa y dejar la región cristalina casi intacta, pero en otras ocasiones puede llegar a degradar las cristalinas. Este hecho, lo confirma T.K Quyen -Doan *et al.* [44]. Y R. Xiong *et al.* [45].

Durante el proceso de hidrólisis, los iones hidronio ingresan a las regiones amorfas de la celulosa promoviendo el rompimiento de enlaces glicosídicos (hidrólisis de grupos C-O-C), lo que produce la generación de cristales individuales (de Souza Lima y Borsali [46]). Al hidrolizar parte de las zonas amorfas se produce un aumento en la cristalinidad y como puede observarse, el tiempo es clave para obtener un mayor porcentaje de cristalinidad.

Peize song, Fa Zhou y col. [47] han reportado los porcentajes de cristalinidad de celulosas comunes, las cuales fueron de 51.1, 55.6 y 59.5 %, lo que coincide con el resultado de la celulosa extraída de los vasos de café (obtenido en el tratamiento 5).

En comparación con otros reportes, se demostró que el método de hidrólisis empleando ácido cítrico produce una mayor cristalinidad de las nanopartículas de celulosa (porcentajes alrededor de 83.1, 82.4%) en comparación con las reportadas por Yu, Ho-Yong, Abdalkarim y col. [48], quienes hidrolizaron la celulosa con ácido sulfúrico, obteniendo valores de alrededor de 76.3-77.4%.

De acuerdo con la investigación realizada por Lida Xing, Jin Gu y col.[49], al separar la fibra de envases tetrapak se obtuvo una cristalinidad de 56 .6 %, sin embargo, se logró mayor porcentaje de cristalinidad una vez tratada la fibra en ácido sulfúrico aumentando significativamente a 71.8%. Esto también se relaciona con la presente investigación debido a que es claro que el proceso de hidrólisis, ya sea con ácido cítrico o sulfúrico, mejora la cristalinidad hasta valores de 90%.

5.5.3. Cambios en los contenidos de los polimorfos durante la hidrólisis ácida.

La celulosa en su estado nativo (celulosa I) es más recalcitrante que sus formas regeneradas (celulosa II,III, etc.) [50], lo que significa que es más difícil de hidrolizar sino se realiza un pretratamiento para remover la lignina y hemicelulosa. La hidrólisis en ácido implica un ataque en sus regiones amorfas, un aumento en el índice de cristalinidad y la obtención de diferentes polimorfos [51].

El porcentaje de polimorfos de la celulosa pretratada contiene 74.8% de celulosa tipo II, 19.8 % de celulosa I alfa y 5.4% celulosa de I beta, difiriendo ligeramente de la muestra AC30 que presenta un porcentaje 75.4 % celulosa II, 20.1 % celulosa I alfa y 4.5 % celulosa I beta. En comparación a AC30, AC60 muestra mayor porcentaje de celulosa II de 93.8%, menor contenido de % celulosa de I alfa (5.5%) y ligeramente menor contenido de celulosa I beta (4.5%). Además, se presentó la disminución en porcentaje a 90 min de hidrólisis en ácido cítrico AC90, mostrando una disminución del componente de celulosa II de 51.8% y un aumento celulosa I alfa (29.8%) y celulosa I beta (18.4%), tal y como se muestra en la Tabla 5.4.

Así mismo, comparando T5 con las muestras hidrolizadas en ácido sulfúrico, se puede observar la presencia de 68.3% en la celulosa de tipo II en AS30, la cual es muy similar, así como un ligero aumento en el porcentaje de la celulosa I beta con 22.3% y celulosa I alfa con 9.4%. Para AS60 disminuyó a 45.3 % en celulosa tipo II, aumentando en celulosa I alfa con 26.8 y 27.9% en celulosa I beta. Para AS90 se mostró un aumento en celulosa tipo II con 72% disminuyendo significativamente en el componente de celulosa I beta con 0.1 y 27.9 % en celulosa alfa. Una posibilidad de aparición de celulosa II sería que la recristalización de la celulosa se produjera simultáneamente con el desdoblamiento de la cadena durante el proceso de hidrólisis [52].

El cambio del porcentaje de componente de celulosa durante la hidrólisis en ácido cítrico y sulfúrico sugirió una hidrólisis preferencial de celulosa II sobre la celulosa I alfa y I beta. Como bien se mencionó anteriormente, dichas nanopartículas con mayor contenido de celulosa tipo II pueden ser propuestas para reforzar polímeros de tipo termoplásticos, por lo que es de gran interés estudiarlas en las redes interpenetradas de PMMA/PU.

Tabla 5.4. Porcentaje de cristalinidad de celulosa tipo II, I alfa y I beta de las muestras tratadas en ácido cítrico y sulfúrico.

Muestra	Porcentaje		
	Celulosa II	Celulosa I alfa	Celulosa I beta
T5	74.8	19.8	5.4
AC30	75.4	20.1	4.5
AC60	93.8	5.5	0.7
AC90	51.8	29.8	18.4
AS30	68.3	22.3	9.4
AS60	45.3	27.9	26.8
AS90	72.0	27.9	0.1

5.6. Caracterización mediante MEB.

Se caracterizaron mediante MEB muestras de ácido cítrico durante 30, 60 y 90 min. El intervalo de tamaño de partícula que presentaron fue en micras. La forma en que se observan no son isométricas, son planas en forma de fibras individuales (similar a haces de fibras de madera, cinta), tal y como se muestra en la Figura 5.22. Las dimensiones de micropartículas están en el intervalo de diámetro de 4.5 a 66 μm y de longitud de 101 a 640 μm , estas dimensiones fueron calculadas con el software ImageJ a partir de micrografías con escala de 10 μm . Normalmente, la celulosa microcristalina tiene longitudes entre 10 a 50 μm , con altos valores de cristalinidad y varios tamaños de agregados de cristales de celulosa esto debido a los enlaces de hidrógeno [53]. Así mismo, se observa que a medida que aumenta el tiempo de hidrólisis, la longitud de las microfibras va ascendiendo ligeramente. Sin embargo, es importante mencionar que, para poder asegurarlo, se requiere del análisis de al menos 500 partículas para poder tener una estadística adecuada.

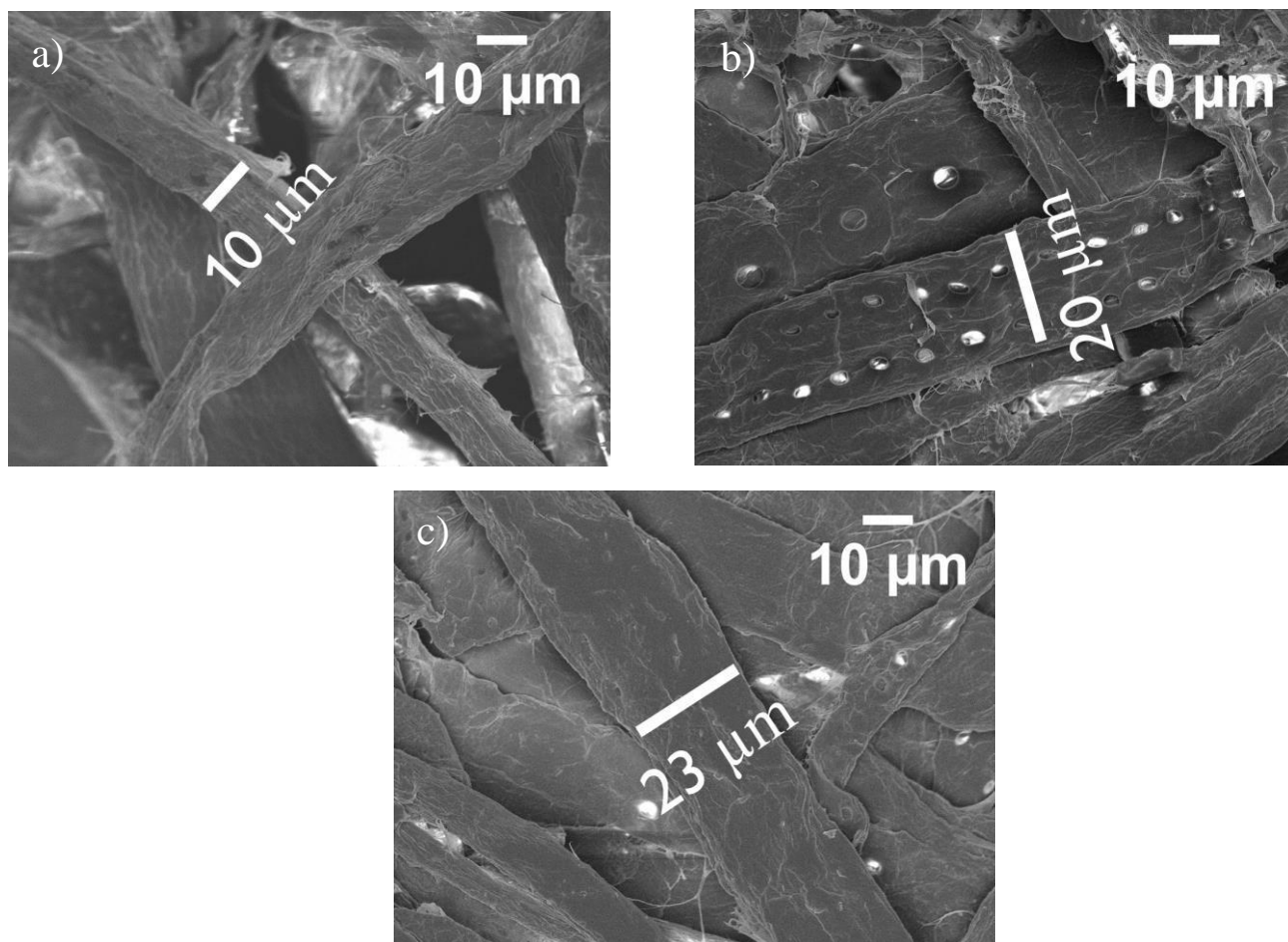


Figura 5.22. Micrografías de MEB de celulosa hidrolizada en ácido cítrico durante a) 30, b) 60 y c) 90 minutos.

Los estudios de MEB de hidrólisis ácida permiten medir las dimensiones de los cristales de celulosa residual, así como pueden aportar datos relevantes acerca de la formación de nanocristales [54].

De igual manera en la Figura 5.23., se presenta la caracterización de muestras en ácido sulfúrico a diferentes tiempos, tienen una similitud en forma de cinta a las muestras hidrolizadas en ácido cítrico, sin embargo, se observan de tamaño más pequeño y de fibras aglomeradas. Las dimensiones de micropartículas están en el intervalo de diámetro de 4.4 a 55 µm y de longitud de 30 a 256 µm. Se observa que a medida que el tiempo de reacción aumenta de 30 a 90 min, el diámetro disminuye de 28 a 9 µm. Esto sucede debido a que el ácido sulfúrico provoca su descomposición de la fibra de celulosa en fragmentos de tal forma

que al aumentar el tiempo provoca mayor separación de sus partículas, formando suspensiones acuosas debido a los grupos sulfatos, que se introducen durante la hidrólisis a través de la esterificación de los grupos hidroxilos superficiales [55].

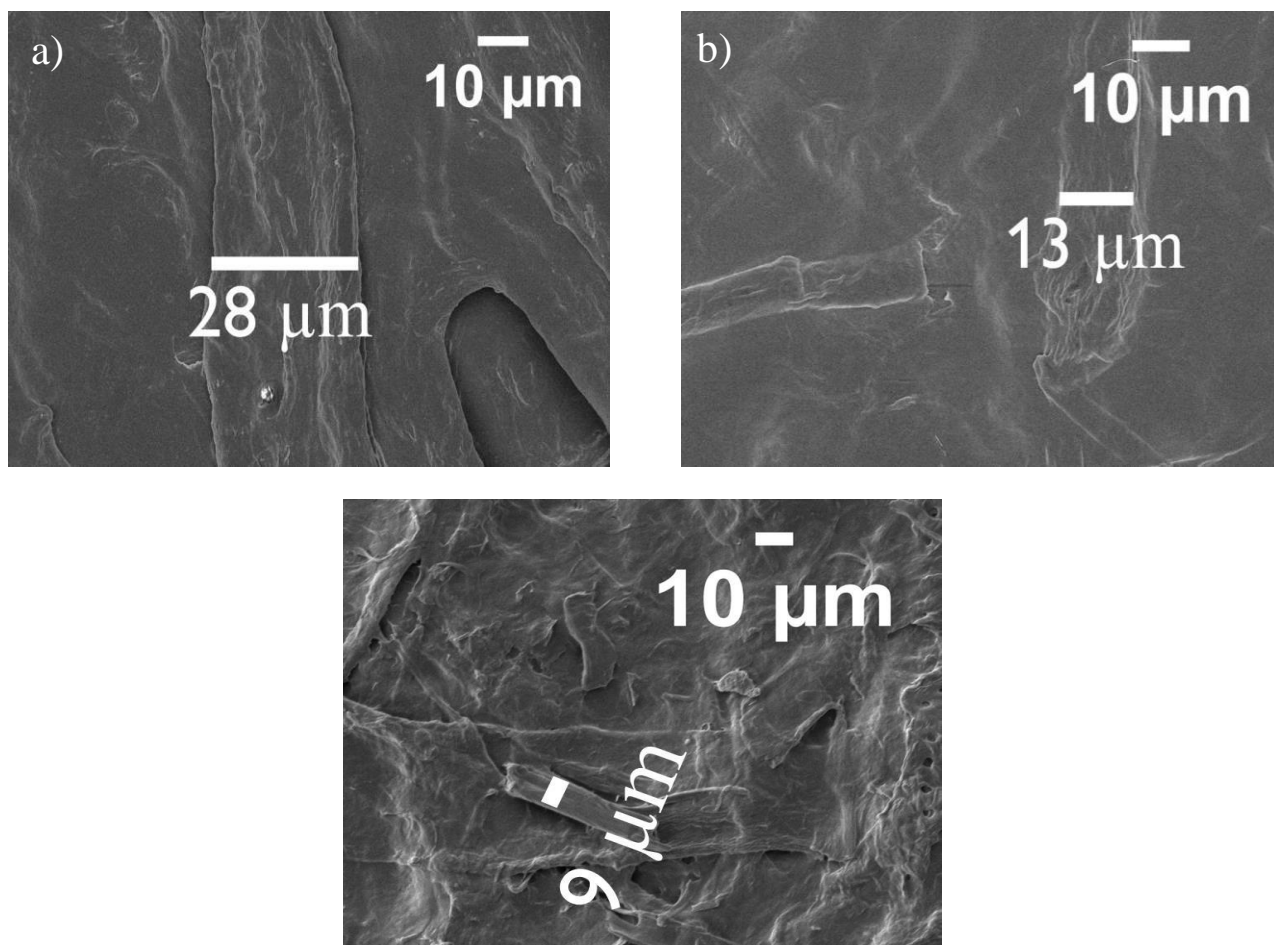


Figura 5.23. Micrografías de MEB de celulosa hidrolizada en ácido sulfúrico durante a) 30, b) 60 y c) 90 minutos.

5.7. Caracterización mediante DLS.

Anteriormente se comprobó mediante MEB el tamaño de celulosa a nivel micras, observando aglomeraciones, de tal manera, se optó por mejorar la preparación de la muestra para la caracterización mediante dispersión dinámica de luz (DLS), suspendiendo en agua inyectable una parte de la muestra y dispersando con ayuda de un baño ultrasónico antes de medir. El DLS permite medir partículas en un medio disperso mediante un movimiento browniano, el cual mide el coeficiente de difusión traslacional de partículas en dispersión [56].

Esta preparación nos permitió evaluar su comportamiento relacionado al radio hidrodinámico en agua como medio de dispersión de las nanopartículas de celulosa tratadas anteriormente en ácido cítrico y sulfúrico. Asimismo vale la pena señalar que cuando los nanomateriales de ingeniería se suspenden en medios líquidos y soluciones biológicas, la dispersión de luz (DLS) es el método de elección para una medición de alto rendimiento de su diámetro hidrodinámico en tiempo real [57] .

Por otra parte una limitación importante dentro de esta técnica es que mide la difusión traslacional de las partículas en dispersión considerando de forma esférica, de tal manera que el diámetro hidrodinámico se puede obtener de tales mediciones obteniendo el tamaño de estas partículas [56]. Aunque esta técnica es destinada a partículas esféricas y los nanocristales tienen forma de barra las mediciones se pueden utilizar para comparar los tamaños de los nanocristales de celulosa [58].

A continuación, se observa el análisis mediante dispersión dinámica de luz (DLS) de una muestra en ácido cítrico al 64% durante 30 min en agitación constante con una temperatura de 40° C, posteriormente, se colocó en baño ultrasónico durante 10 minutos para dispersar las partículas y se diluyó 10 mg de muestra de celulosa tratada en 100 mL de agua inyectable, esta medida de dilución se tomó en cuenta para cada uno de los análisis realizados. Como se muestra en la Figura 5.24 el diámetro hidrodinámico de la muestra AC30 es de 62.99 nm mientras que el diámetro hidrodinámico de la muestra AC60 es de 71.87 (Figura 5.25), finalmente, el diámetro hidrodinámico de la muestra AC90 es de 80.07 nm (Figura 5.26).

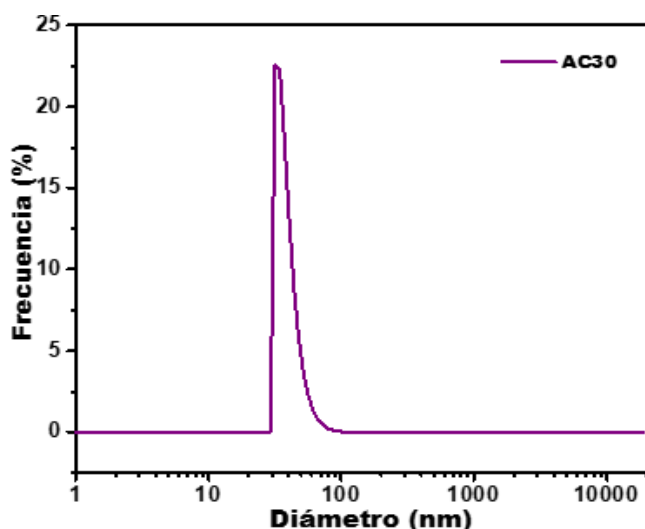


Figura 5.24. Gráfica de dispersión dinámica de luz de la muestra AC30.

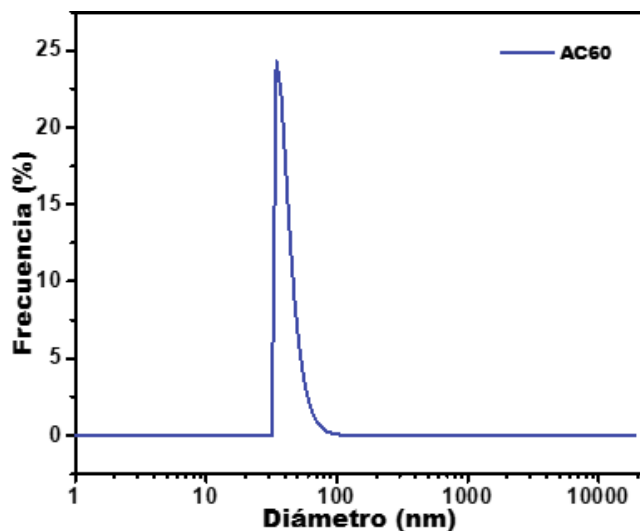


Figura 5.25. Gráfica de dispersión dinámica de luz de la muestra AC60.

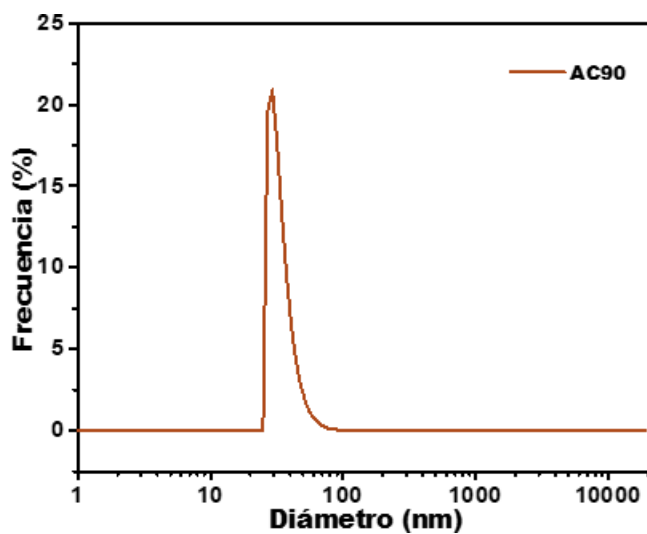


Figura 5.26. Gráfica de dispersión dinámica de luz de la muestra AC90.

De la misma manera, las muestras en ácido sulfúrico fueron colocadas en un baño ultrasónico y se prepararon diluciones con agua inyectable a una temperatura de 40 °C previamente a su caracterización mediante DLS. En la Figura 5.27-5.29 se presenta los resultados.

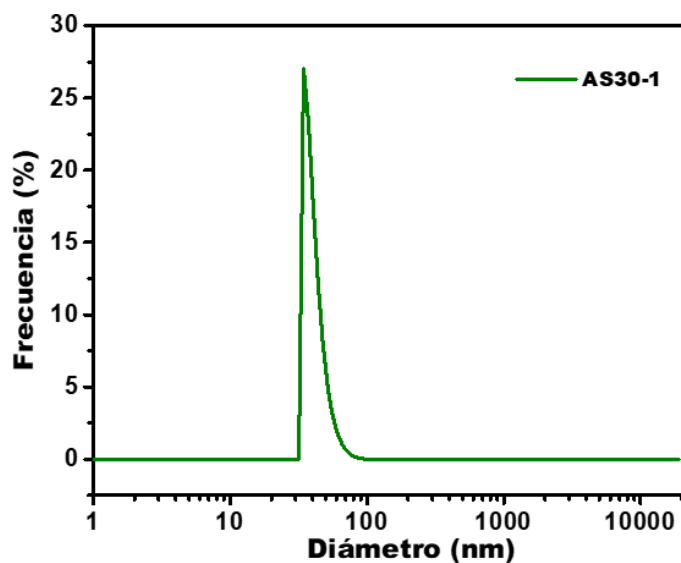


Figura 5.27. Gráfica de dispersión dinámica de luz de la muestra AS30.

El tamaño de partícula a nivel nanométrico es de 57.82 nm para la muestra hidrolizada durante 30 min (Figura 5.27) mientras que aquella hidrolizada durante 60 min muestra un diámetro hidrodinámico de 63.94 nm (Figura 5.28). En la figura 5.29 también se observa que la muestra en ácido sulfúrico al 64% durante 90 min presenta un diámetro hidrodinámico de 60.97 nm.

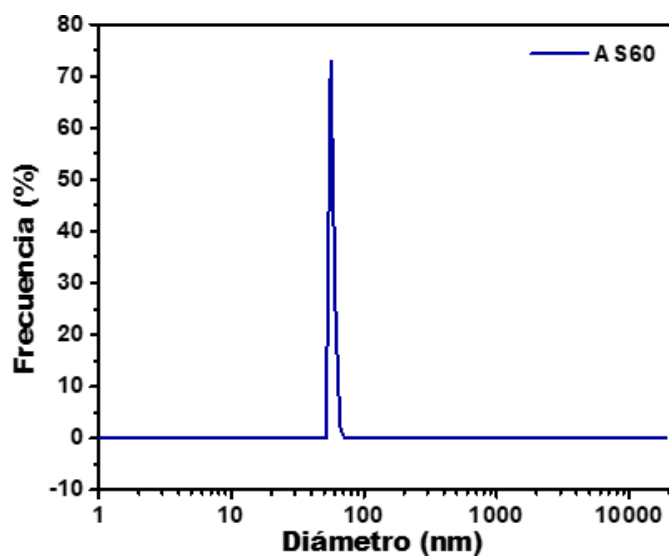


Figura 5.28. Gráfica de dispersión dinámica de luz de la muestra AS60.

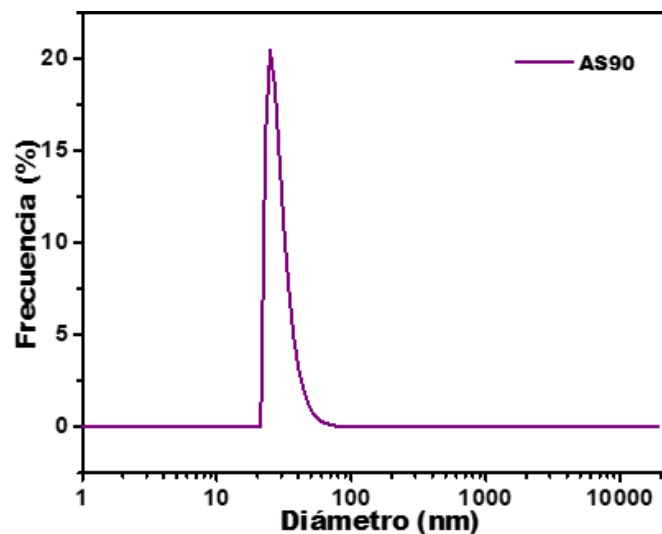


Figura 5.29. Gráfica de dispersión dinámica de luz de la muestra AS90.

En comparación con otros estudios y de acuerdo con David Viet, Stephanie Beck-Candaned y col [59], las medias de nanocristales redispersados y filtrados a partir de dispersión dinámica de luz utilizando agua como un medio de suspensión son alrededor de 130 ± 58 nm. Es importante mencionar que el tratamiento empleado por los autores es diferente al que se utilizó en el presente proyecto dado que ellos emplearon molienda y explosión de vapor.

En otra investigación, se encontró que el diámetro hidrodinámico promedio de los nanocristales de celulosa, partir de residuos de aserrín en el intervalo de 107.48 ± 2.6 nm y 101.36 ± 2.3 nm utilizando como medio de dilución agua [60]. Como puede observarse, los tamaños del diámetro hidrodinámico son mayores a los detectados en el presente trabajo.

En otro estudio, se caracterizó nanocelulosa cristalina a partir de *Eichhonia crassipes* utilizando ácido cítrico, para lo cual se realizaron veinticinco escaneos en la muestra y se obtuvo que el 90% de las partículas se encontraron en un intervalo de 100 y 1000 nm, mostrando que muchas partículas son de tamaño homogéneo [61]. En comparación con las muestras hidrolizadas con ácido cítrico, es claro que los tamaños reportados por los autores son mayores a los reportados en dicho estudio.

Por otra parte, E. Espino *et al.* obtuvieron nanopartículas a partir de la obtención de celulosa de *A. tequilana bagasse* mediante la hidrólisis en ácido sulfúrico al 65% (p/p) durante una

hora de agitación a 50 °C, centrifugando, dializándola en agua destilada durante 7 días, y dispersando en ultrasonido, para posteriormente analizar su tamaño de partícula mediante DLS dispersando las nanopartículas en agua a baja concentración (0.1% en peso) [62]. En el estudio se encontró que los nanocristales constan de tamaños de 188, 214 y 269 nm, los cuales nuevamente son mayores a los obtenidos.

De igual manera, para la obtención de nanopartículas de fibras de celulosa de algodón, se realizó hidrólisis de la celulosa en ácido sulfúrico al 65% (p/p) durante una hora a 55 °C, dializando con agua destilada hasta su neutralidad, para después analizar mediante DLS, dispersando en un medio acuoso a una concentración de 0.1% (p/v), encontrando nanopartículas en un rango de 104 a 128 nm [63].

Como puede observarse a partir de la caracterización por DLS y su comparación con lo reportado por otros autores, las nanopartículas de celulosa hidrolizadas con ácido cítrico y sulfúrico, obtenidas a partir de vasos de café, presentan un tamaño de partícula menor a lo reportado en la literatura.

5.8. Caracterización mediante FTIR de PMMA/PU.

El análisis por espectroscopía infrarroja se realizó con el objetivo de confirmar la polimerización del PMMA y del PU, así mismo, para evaluar posibles cambios de los grupos funcionales al agregar las nanopartículas de celulosa.

La Figura 5.30 muestra los espectros FTIR de PMMA/ PU en relación 50/50 y 80/20, en los cuales se presenta la interacción del grupo funcional N-H con los grupos carbonilos C=O mediante puentes de hidrógeno en 3323 cm^{-1} en la fase del PU. Así mismo, se detecta vibraciones de estiramiento antisimétrico y simétrico de los grupos CH_2 y CH_3 en 2935 y 2860 cm^{-1} , respectivamente. De la misma manera, se observa una señal intensa en 1700 cm^{-1} la cual corresponde al grupo funcional carbonilo C=O de la amida I, en 1620 cm^{-1} , en 1533 cm^{-1} deformación en el plano del NH más el estiramiento del C-N y C-C en la amida II. La vibración de estiramiento C-O se detecta por la señal localizada en 1249 cm^{-1} [64], la vibración de tijera del CH_2 y deformación del CH_3 se identifica en 1460 cm^{-1} , mientras que la señal del estiramiento C-O-C se detecta en 1145 cm^{-1} .

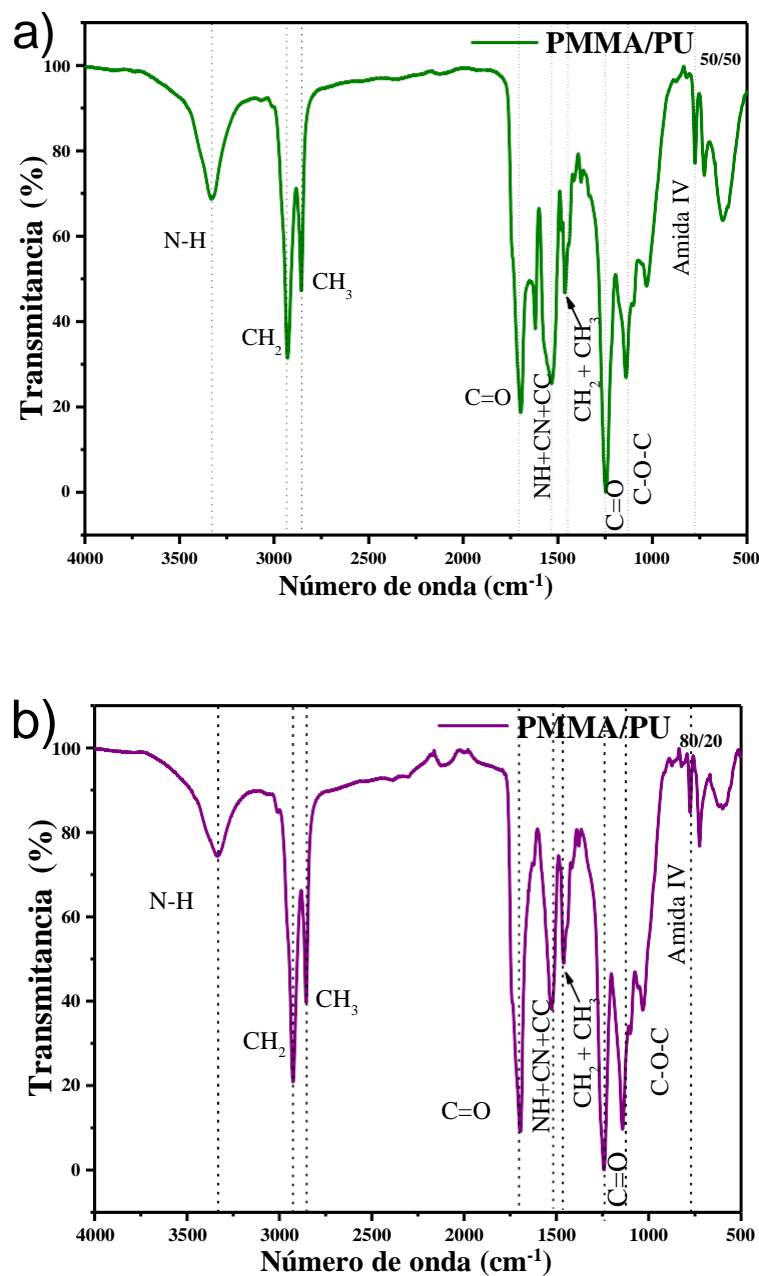


Figura 5.30. Espectros FTIR de las IPN de PMMA/PU en la relación a) 50/50 y b) 80/20.

5.9. Caracterización mediante FTIR de las redes interpenetradas.

Los espectros FTIR de las Figuras 5.31- 5.34 y 5.35-5.38 corresponden a la adición de las nanopartículas en las relaciones de redes interpenetradas, PMMA/PU 80/20 y 50/50, respectivamente. Con la adición de las nanopartículas se favorece la polimerización de los

grupos NCO del monómero del poliuretano debido a que en los espectros con las nanopartículas ya no se observa la banda de baja intensidad de los grupos NCO localizada en 2102 cm^{-1} . Por lo tanto, podemos deducir que el monómero del HDI reaccionó al 100% para obtener el poliuretano.

Es importante mencionar que en los siguientes espectros no se logró observar modificación significativa en las señales de las distintas relaciones de PMMA/PU y porcentajes de adición de nanopartículas de celulosa en las redes interpenetradas, debido a la sensibilidad del equipo, ya que su límite de detección es mayor al 0.5, como se menciona dentro del fundamento teórico las redes interpenetradas no se enlazan químicamente y se encuentran independientemente entrecruzadas.

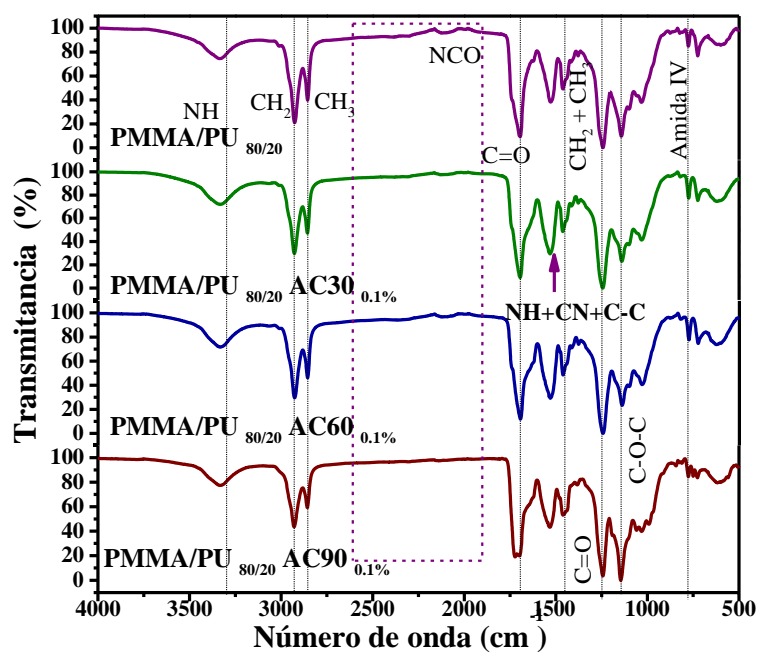


Figura 5.31. Espectro FTIR de síntesis en relación 80/20 de PMMA/PU, PMMA/PU/AC al 0.1% de nanopartículas de celulosa.

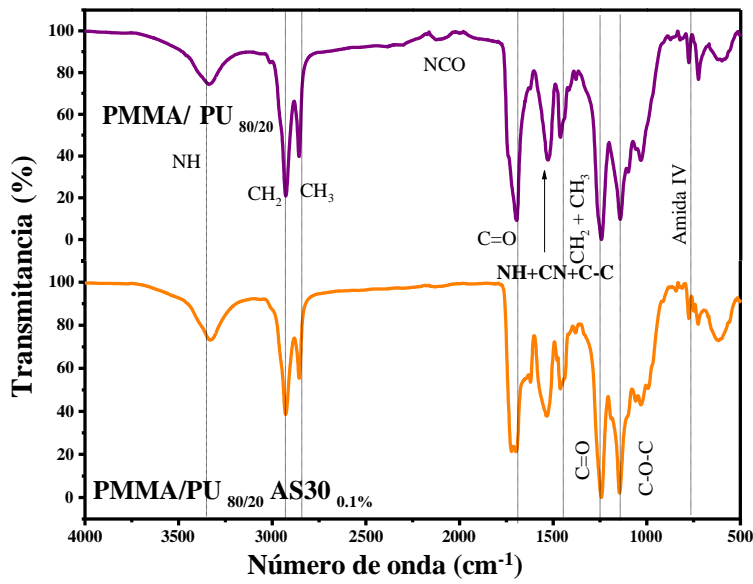


Figura 5.32. Espectro FTIR de síntesis en relación 80/20 de PMMA/PU, PMMA/PU/AS al 0.1% de nanopartículas de celulosa.

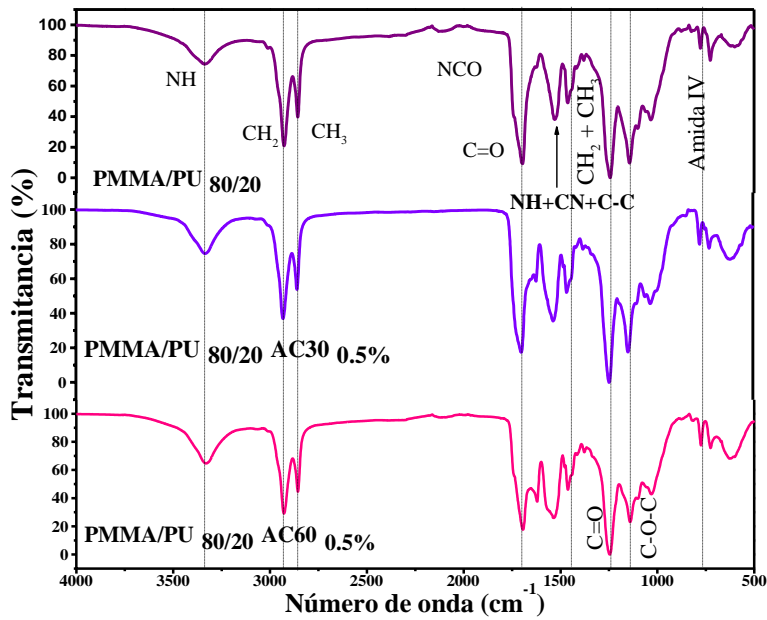


Figura 5.33. Espectro FTIR de síntesis en relación 80/20 de PMMA/PU, PMMA/PU/AC al 0.5% de nanopartículas de celulosa.

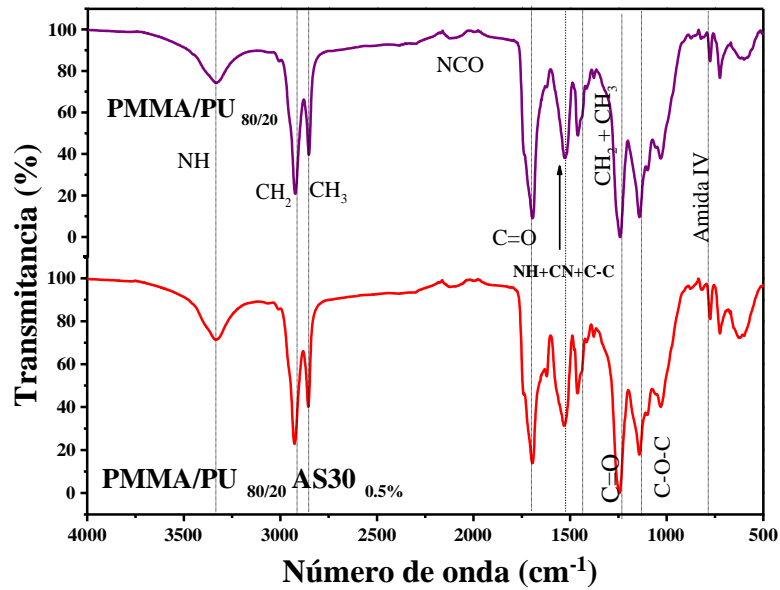


Figura 5.34. Espectro FTIR de síntesis en relación 80/20 de PMMA/PU, PMMA/PU/AS al 0.5% de nanopartículas de celulosa.

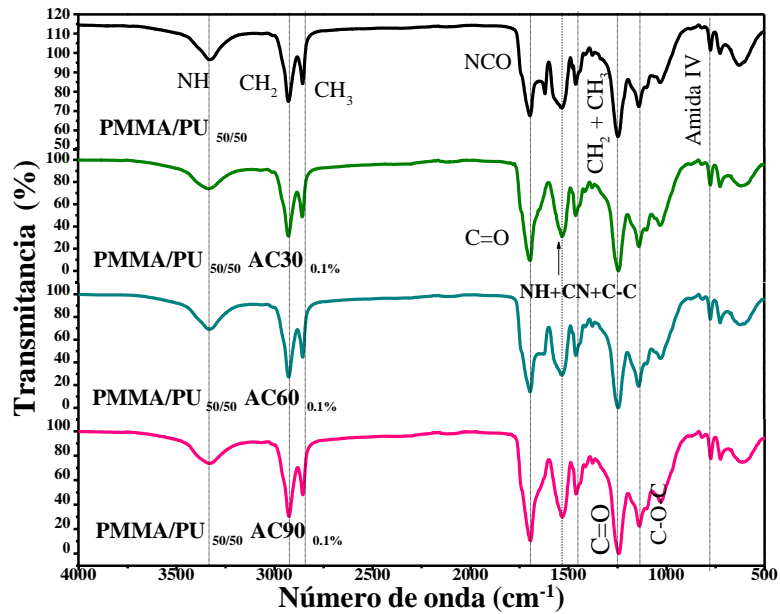


Figura 5.35. Espectro FTIR de síntesis en relación 50/50 de PMMA/PU, PMMA/PU/AC al 0.1% de nanopartículas de celulosa.

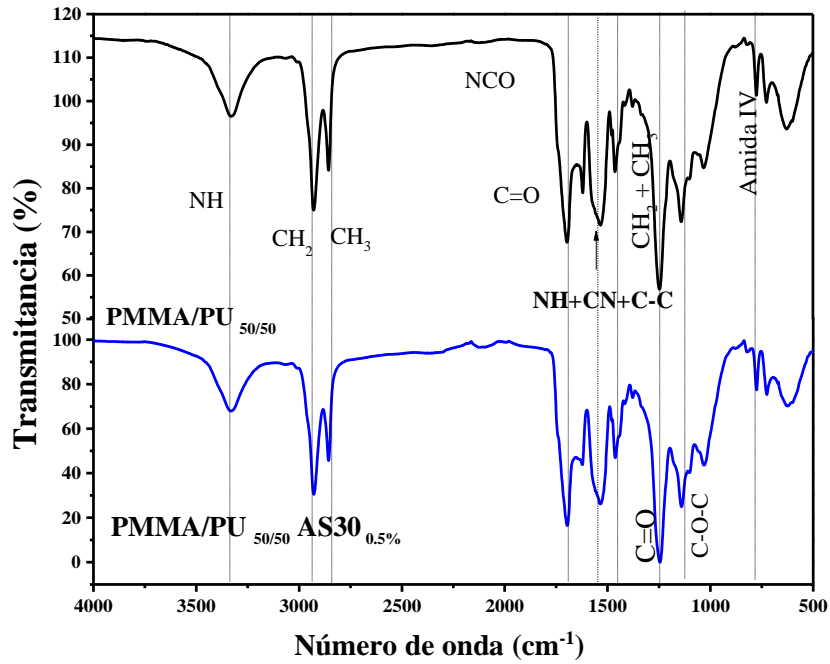


Figura 5.36. Espectro FTIR de síntesis en relación 50/50 de PMMA/PU, PMMA/PU/AS al 0.5% de nanopartículas de celulosa.

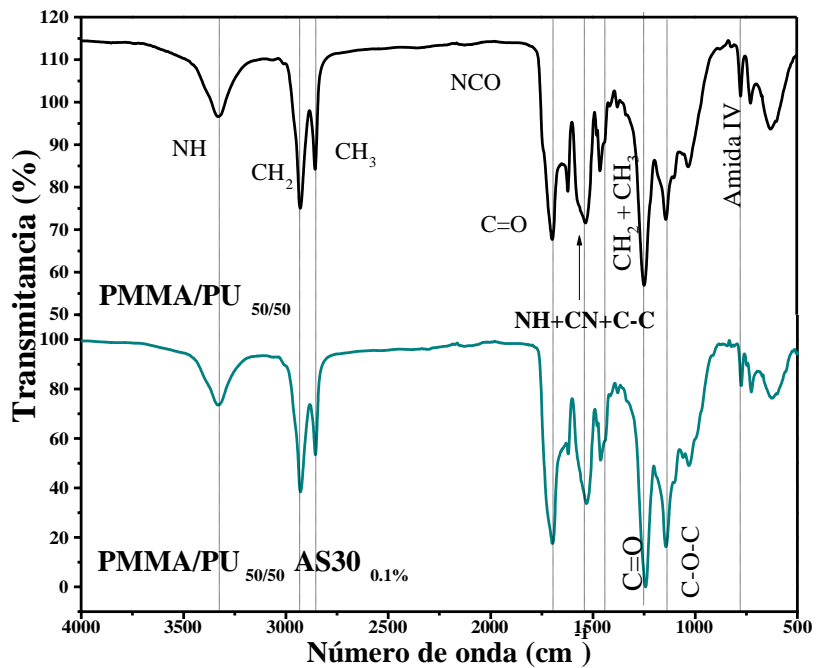


Figura 5.37. Espectro FTIR de síntesis en relación 50/50 de PMMA/PU, PMMA/PU/AS al 0.1% de nanopartículas de celulosa.

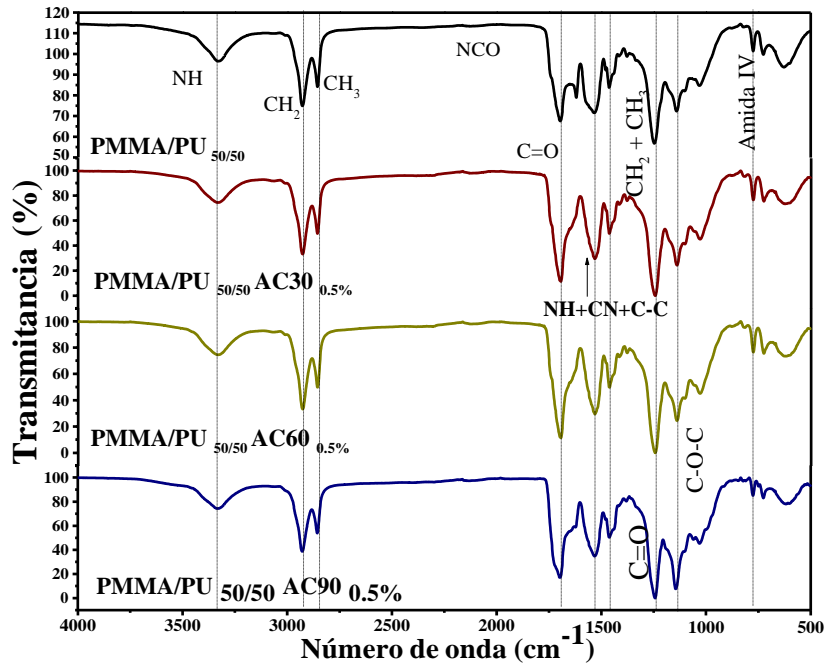


Figura 5.38. Espectro FTIR de síntesis en relación 50/50 de PMMA/PU, PMMA/PU/AC al 0.5% de nanopartículas de celulosa.

5.10. Caracterización mediante el ensayo de tensión

El ensayo de tensión permitió evaluar las propiedades mecánicas y explicar el comportamiento de los materiales dúctiles y frágiles, a través de las curvas de esfuerzo vs. deformación, lo cual ocurre cuando las mordazas sujetan ambos extremos de la probeta y se someten a una fuerza de tensión.

En las Figuras 5.39 y 5.40 se presentan las curvas esfuerzo vs. deformación de las redes interpenetradas de PMMA/PU puras y con la adición de las nanopartículas de celulosa cristalina en diferentes relaciones (PMMA/PU/AC o AS). A partir de las curvas, se calculó el módulo de elasticidad (módulo de Young), tomando en cuenta la zona elástica del material, así como también se estimó la resistencia a la tensión, la resistencia a la fractura y el porcentaje de deformación. Es importante mencionar que los datos que se reportan en el presente estudio fueron estimados a partir de un promedio de por lo menos 6 muestras, por lo que su desviación estándar es también incluida.

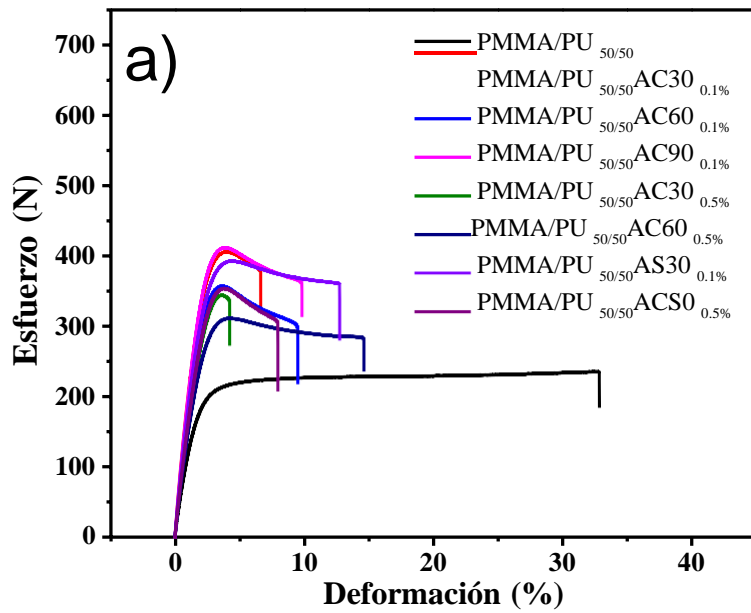


Figura 5.39. Curvas esfuerzo vs. deformación de redes interpenetradas de PMMA/PU/AC y PMMA/PU/AS.

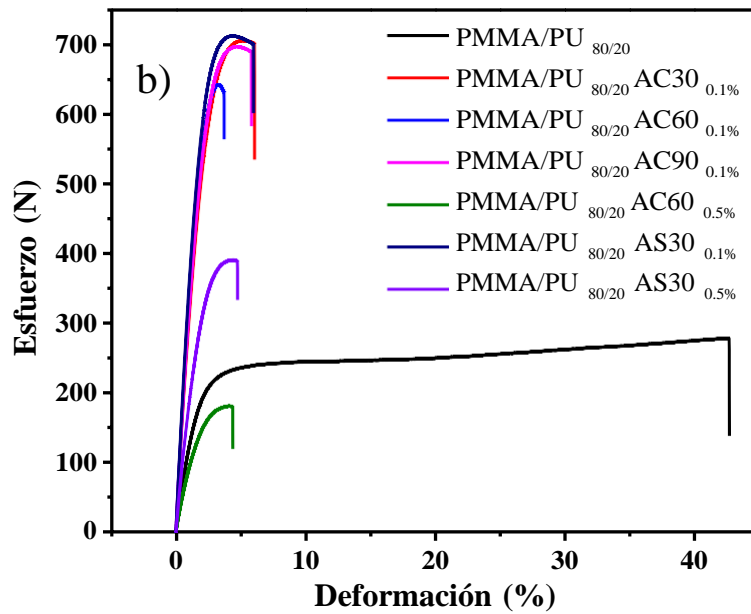


Figura 5.40. Curvas esfuerzo vs. deformación de redes interpenetradas de PMMA/PU/AC y PMMA/PU/AS.

En la Tabla 5.5 se observan los valores que caracterizan el comportamiento del material mediante el módulo de Young de las placas en relación 50/50 y 80/20 (sin celulosa) y también

con la adición de las nanopartículas de celulosa hidrolizadas en ácido cítrico (AC) y ácido sulfúrico (AS) en porcentajes de 0.1 y 0.5 (PMMA/PU/AC o AS).

De manera general, se observa un comportamiento semi-dúctil en las curvas de PMMA/PU 50/50 y 80/20 puras, en las cuales, conforme se incorporan las nanopartículas de celulosa, las curvas comienzan a volverse frágil, lo cual puede ser explicado por el efecto de rigidez que presenta la celulosa debido a su estructura.

El módulo de Young o módulo de elasticidad nos da una idea de la rigidez del material, es decir, que nos permite conocer la resistencia de un material a la deformación elástica, mientras mayor sea el valor, mayor será su rigidez. La rigidez que presentan los materiales 50/50 y 80/20 de PMMA/PU son similares, con valores de 134.52 y 131.29, respectivamente. Al añadir las nanopartículas su comportamiento se modifica. Por ejemplo, al comparar la muestra PMMA/PU _{50/50} pura con 50/50 AC30, AC60 y AC90 al 0.1%, se observa que quien tiene el valor más alto en el módulo de módulo de Young es la de PMMA/PU 50/50 AC30 0.1%, en la cual se utilizó menor tiempo de hidrólisis. De igual manera, sucedió al incorporar 0.5% de nanopartículas de celulosa; el más alto fue PMMA/PU 50/50 AC30 0.5%. Por otro lado, al incorporar nanopartículas de celulosa hidrolizadas en ácido sulfúrico PMMA/PU _{50/50} AS30 0.1% en el mismo porcentaje, únicamente se notó un aumento del 10%.

En el caso de PMMA/ PU 80/20 con nanopartículas de celulosa en ácido cítrico, sus valores incrementaron al doble en donde tomo mayor valor las muestras 80/20 0.1% AC60 en comparación de 80/20 0.1% AC30 y AC90. Para la incorporación de 0.5% de celulosa en ácido cítrico durante 60 min (80/20 0.5% AC60) su valor disminuyó y aumentó al agregar el mismo porcentaje, pero utilizando la celulosa tratada con ácido sulfúrico (80/20 0.5% AS30).

Tabla 5.5. Datos del módulo de Young de muestras de PMMA/PU, PMMA/PU/AC y AS

Muestra	Módulo de Young (N/ m ²)
PMMA/PU 50/50	134.52 ± 4.86
PMMA/PU 50/50 AC30 0.1%	226.60 ± 24.09
PMMA/PU 50/50 AC60 0.1%	213.11 ± 6.26
PMMA/PU 50/50 AC90 0.1%	209.24 ± 21.52
PMMA/PU 50/50 AS30 0.1%	146.87 ± 18.47
PMMA/PU 50/50 AC30 0.5%	173.54 ± 23.22
PMMA/PU 50/50 AC60 0.5%	162.21 ± 6.48
PMMA/PU 80/20	131.29 ± 19.80
PMMA/PU 80/20 AC30 0.1%	309.34 ± 35.51
PMMA/PU 80/20 AC60 0.1%	363.22 ± 35.87
PMMA/PU 80/20 AC90 0.1%	345.68 ± 1.48
PMMA/PU 80/20 AS30 0.1%	399.89 ± 9.53
PMMA/PU 80/20 AC60 0.5%	79.3 ± 11.992
PMMA/PU 80/20 AS30 0.5%	200.05 ± 7.58

En las Tabla 5.6 y 5.7 se observan los datos estimados de la resistencia a la tensión y la resistencia de fractura. Se observa que, al adicionar las nanopartículas, la resistencia a la tensión y a la fractura aumenta en todos los sistemas, lo que nos permite inferir su reforzamiento. En las Tablas se puede observar que las muestras puras presentan valores muy similares (PMMA/PU 80/20 y 50/50). Los porcentajes en que se dispersan las nanopartículas de celulosa en PMMA/PU influye significativamente dado que en los sistemas 50/50 cuando se agrega 0.5% de partículas existe una reducción de la resistencia a la tensión y fractura probablemente por su dispersión. Esto mismo sucede en los sistemas 80/20 cuando se agrega 0.5%, independientemente de si provienen de hidrólisis con ácido cítrico o sulfúrico.

En PMMA/PU 50/50 AC30 0.1% se muestra mayor resistencia de tensión y de fractura en comparación con PMMA/PU 5050 AC60 y AC90 al 0.1%, en la cual se tiene el mismo porcentaje de celulosa, pero el tiempo en que se mantuvo hidrolizando en ácido es mayor, sin embargo, su resistencia disminuyó.

Por otra parte, para PMMA/PU 50/50, se dispersaron las nanopartículas de AC y AS en 0.1%, sin embargo, aquí se observó que a diferencia de PMMA/ PU 50/50 el tiempo que se le aplica al hidrolizar favorece en el aumento de la resistencia a la tensión.

Tabla 5.6. Datos de resistencia a la tensión de muestras de PMMA/PU, PMMA/PU/AC y AS.

Muestra	Resistencia a la Tensión (N)
PMMA/PU 50/50	236.67 ± 0.5774
PMMA/PU 50/50 AC30 0.1%	399.80 ± 39.105
PMMA/PU 50/50 AC60 0.1%	362.80 ± 11.367
PMMA/PU 50/50 AC90 0.1%	348.60 ± 67.84
PMMA/PU 50/50 AS30 0.1%	295.60 ± 33.269
PMMA/PU 50/50 AC30 0.5%	316.60 ± 36.787
PMMA/PU 50/50 AC60 0.5%	329.60 ± 16.95
PMMA/PU 80/20	272.33 ± 29.67
PMMA/PU 80/20 AC30 0.1%	621.33 ± 74.07
PMMA/PU 80/20 AC60 0.1%	630.25 ± 12.285
PMMA/PU 80/20 AC90 0.1%	691 ± 14.142
PMMA/PU 80/20 AS30 0.1%	696.8 ± 21.788
PMMA/PU 80/20 AC60 0.5%	168.5 ± 17.916
PMMA/PU 80/20 AS30 0.5%	355 ± 33.719

Tabla 5.7. Datos de resistencia a la fractura de muestras de PMMA/PU, PMMA/PU/AC y AS.

Muestra	Resistencia a la fractura (N)
PMMA/PU 50/50	235.67 ± 2.08
PMMA/PU 50/50 AC30 0.1%	373 ± 42.726
PMMA/PU 50/50 AC60 0.1%	310 ± 16.688
PMMA/PU 50/50 AC90 0.1%	326.01 ± 47.215
PMMA/PU 50/50 AS30 0.1%	251.2 ± 21.017
PMMA/PU 50/50 AC30 0.5%	307.4 ± 39.507
PMMA/PU 50/50 AC60 0.5%	295.53 ± 10.956
PMMA/PU 80/20	274.67 ± 31.134
PMMA/PU 80/20 AC30 0.1%	604.67 ± 80.835
PMMA/PU 80/20 AC60 0.1%	618 ± 18.092
PMMA/PU 80/20 AC90 0.1%	677 ± 11.314
PMMA/PU 80/20 AS30 0.1%	680.2 ± 25.004
PMMA/PU 80/20 AC60 0.5%	168.5 ± 17.711
PMMA/PU 80/20 AS30 0.5%	353.33 ± 32.716

En la Tabla 5.8 se presentan los resultados de porcentaje de deformación. En los sistemas puros, se observó mayor deformación en el material PMMA/PU 80/20 a diferencia de PMMA/PU 50/50 con una diferencia en deformación de alrededor de 10.5% menor que esta. Cuando se agregan las nanopartículas, el porcentaje de deformación disminuye drásticamente en todos los sistemas. Los sistemas con mayor deformación fueron PMMA/PU 50/50 0.1% AS30 0.1% y PMMA/PU 80/20 AC60 0.5%.

En el anexo C se presentan las micrografías ópticas de las fracturas de los diferentes sistemas de redes interpenetradas, en las cuales se observa una tendencia de fractura frágil de polímeros.

Tabla 5.8. Datos de porcentaje de deformación de PMMA/PU, PMMA/PU/AC y AS.

Material	Deformación (%)
PMMA/PU 50/50	31.97% ± 1.620
PMMA/PU 50/50 AC30 0.1%	6.06% ± 1.349
PMMA/PU 50/50 AC60 0.1%	9.02% ± 0.788
PMMA/PU 50/50 AC90 0.1%	6.84% ± 3.453
PMMA/PU 50/50 AS30 0.1%	12.54% ± 1.877
PMMA/PU 50/50 AC30 0.5%	4.31% ± 0.126
PMMA/PU 50/50 AC60 0.5%	15.95% ± 1.491
PMMA/PU 80/20	42.56% ± 0.365
PMMA/PU 80/20 AC30 0.1%	6.98% ± 2.944
PMMA/PU 80/20 AC60 0.1%	4.40% ± 0.855
PMMA/PU 80/20 AC90 0.1%	4.725% ± 1.520
PMMA/PU 80/20 AS30 0.1%	6.93% ± 0.675
PMMA/PU 80/20 AC60 0.5%	23.76% ± 1.440
PMMA/PU 80/20 AS30 0.5%	4.06% ± 0.690

De manera general, se concluye que, al añadir las nanopartículas de celulosa cristalina, los materiales de PMMA/PU tienden a reforzarse en el módulo de Young, resistencia a la tensión y fractura, limitando el estiramiento del material, de tal forma que son materiales rígidos. Además, se observó que al utilizar ácido sulfúrico aumentaba mayormente su deformación en comparación con las de ácido cítrico.

5.11. Prueba de dureza

Se realizó un ensayo de dureza a los distintos materiales para la obtención de valores comparables en cuanto a la resistencia que oponen los materiales en función de la rigidez como del módulo de elasticidad.

En la Tabla 5.9 se puede identificar la correlación en los materiales PMMA/PU 50/50 en comparación de 50/50 AC30, AC60 y AC90 al 0.1%, en la cual la variación de la profundidad de penetración al material disminuyó ligeramente, de igual manera sucede en 50/50 0.5%

AC30 y AC60. Al comparar PMMA/PU 50/50 AS30 0.1% con el material base disminuye 5.5 HD, haciendo notorio que en 50/50 0.1% AC60 se presenta mayor estabilidad de carga al aplicar una fuerza sobre el material.

Por otra parte, PMMA/ PU 80/20 presenta menor dureza en comparación con los materiales una vez agregadas las nanopartículas de celulosa, mostrando mayor valor en 80/20 AC30 y AC90 al 0.1%, así mismo se identificó un ligero aumento en la dureza en el material con nanopartículas de celulosa en ácido sulfúrico.

Tabla 5.9. Prueba de dureza de muestras de PMMA/PU, PMMA/PU/AC y AS.

Material	Dureza (HD)
PMMA/PU 50/50	71.5 ± 6.94
PMMA/PU 50/50 AC30 0.1%	67 ± 3.39
PMMA/PU 50/50 AC60 0.1%	71 ± 2.54
PMMA/PU 50/50 AC90 0.1%	67.5 ± 6.80
PMMA/PU 50/50 AS30 0.1%	66 ± 4.89
PMMA/PU 50/50 AC30 0.5%	65.5 ± 4.82
PMMA/PU 50/50 AC60 0.5%	68 ± 6.59
PMMA/PU 80/20	60.75 ± 3.56
PMMA/PU 80/20 AC30 0.1%	70.75 ± 5.58
PMMA/PU 80/20 AC60 0.1%	66.75 ± 3.76
PMMA/PU 80/20 AC90 0.1%	68 ± 5.61
PMMA/PU 80/20 AS30 0.1%	66 ± 2.54
PMMA/PU 80/20 AC60 0.5%	65.25 ± 4.32
PMMA/PU 80/20 AS30 0.5%	64.5 ± 4.97

5.12. Observaciones visuales de redes interpenetradas

En la Figura 5.41, se presentan las placas obtenidas de PMMA/ PU puras en distintas relaciones, 50/50 y 80/20, donde se observan polímeros transparentes. Se detectó que al añadir nanopartículas de celulosa hidrolizada en ácido cítrico y sulfúrico a la IPN de PMMA/PU en relación 50/50 y 80/20 al 0.5% se volvía más rígida, pero se fracturaba con facilidad en comparación de las de PMMA/PU al 0.1%. Aparentemente, la transparencia del polímero se tornaba opaco cuando se agregaban mayores cantidades al 0.1% de las nanopartículas de celulosa, ver Figura 5.42.

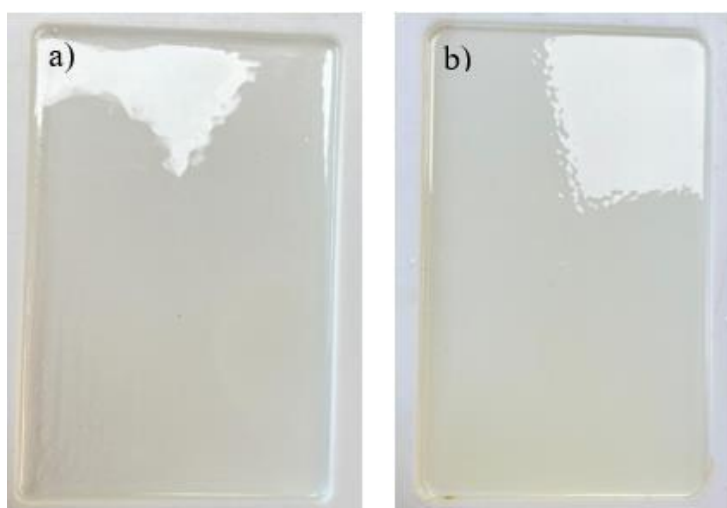


Figura 5.41. Fotografías de las muestras de síntesis PMMA/ PU a) 50/50 y b) 80/20.



a) PMMA/PU 80/20 AC60 0.1%



b) PMMA/PU 80/20 AC30 0.1%



c) PMMA/PU 50/50 AC60 0.5%



d) PMMA/PU 50/50 AS30 0.5%



e) PMMA/PU 50/50 AC90 0.1%

Figura 5.42. Imágenes de las placas de las redes interpenetradas representativas.

Conclusiones

A partir del FTIR se determinaron los grupos funcionales en distintas capas, en la capa externa (Vd nuevo ext) y transversal (Vd nuevo) se detectó fibra de celulosa, a diferencia de la capa interna (Vd nuevo int), donde se visualizó la presencia de polietileno debido al recubrimiento interior que presenta el vaso.

Se logró obtener la condición óptima para lograr el blanqueamiento de los vasos de café, lo que incluye el colorante impreso en la superficie externa del vaso. Para ello, es importante el uso de un tratamiento amigable con el medio ambiente libre de cloro, simultáneo con H_2O_2 al 15% y NaOH al 10%.

A partir de FTIR se logró corroborar la disminución en intensidad de los grupos funcionales de hemicelulosa y lignina para la obtención de celulosa.

Se logró observar que el ácido cítrico, permitió mejorar el blanqueamiento de la celulosa hidrolizada.

Las observaciones visuales del tratamiento ácido con H_2SO_4 , indica que no hay presencia de lignina, dado que no se observó el cambio de coloración a café, que indica la oxidación.

Se detectó que la remoción de las zonas amorfas de la celulosa se ve favorecida al utilizar ácido sulfúrico durante la hidrólisis, en comparación con el ácido cítrico, lo cual se vio reflejado en un aumento de su cristalinidad.

La evaluación estructural indicó que la hidrólisis utilizando ácido sulfúrico y cítrico favorece la obtención de un mayor porcentaje del polimorfo de tipo II, por lo que las nanopartículas pueden ser utilizadas para reforzar polímeros termoplásticos.

La caracterización morfológica y determinación del tamaño de partícula por MEB y DLS, respectivamente, permitió identificar que el pretratamiento e hidrólisis aplicado permite obtener fibras de tamaño micrométrico aglomeradas, las cuales pueden ser dispersadas por agitación magnética para obtener partículas de tamaño nanométrico.

El tiempo de hidrólisis influye en el tamaño de partícula; a mayor tiempo menor tamaño. Asimismo, el uso de un ácido inorgánico influye en la obtención de menores tamaños de partícula en comparación con el orgánico empleado.

En las redes interpenetradas de PMMA/PU obtenidas de manera secuencial, se logró confirmar mediante FTIR que los grupos funcionales son característicos del PMMA y PU, las cuales no presentaron modificaciones estructurales que indiquen la formación de nuevos enlaces.

La adición de nanopartículas de celulosa a las redes interpenetradas de PMMA/PU en sus diferentes porcentajes, permite la polimerización al 100% del monómero del uretano para formar la fase del PU, lo cual fue contrario en la mezcla pura, específicamente en la relación 80/20.

En las redes de PMMA/PU, la celulosa tiende a mejorar los valores obtenidos del módulo de Young y la resistencia a la tensión, pero a disminuir su deformación.

En la relación de PMMA/PU 50/50 AC30, se encontró que los mejores resultados de propiedades mecánicas de tensión fueron encontrados al agregar 0.1% de nanopartículas hidrolizadas durante 30 min, aumentando un 30%. Estos resultados pueden mejorar ligeramente, solamente en ductilidad, al considerar el sistema PMMA/PU 50/50 AC30.

Se encontró un aumento del 10% en propiedades de tensión al agregar 0.1% de nanopartículas tratadas con ambos ácidos en la relación de PMMA/PU 80/20 AC30 y AS30 dado que no se detectaron cambios significativos.

Finalmente, los resultados de este proyecto demuestran que los vasos de café desechados son una fuente de biomasa rica en celulosa, que pueden ser aprovechados para la obtención de materiales de valor agregado, para reforzar las propiedades mecánicas de polímeros de PMMA/PU.

Bibliografía

- [1] M. M. Mortula, S. Atabay, K. P. Fattah, and A. Madbully, “Leachability of microplastic from different plastic materials”. *J. Environ. Manage.*, vol. 294, no. November 2020, p. 112995, 2021, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.112995.
- [2] S. Foteinis, “How small daily choices play a huge role in climate change: The disposable paper cup environmental bane”, *J. Clean. Prod.*, vol. 255, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120294.
- [3] M. K. Eriksen, K. Pivnenko, M. E. Olsson, and T. F. Astrup, “Contamination in plastic recycling: Influence of metals on the quality of reprocessed plastic”, *Waste Manag.*, vol. 79, pp. 595–606, 2018, doi: 10.1016/j.wasman.2018.08.007.
- [4] A. Felcarek-hope, “The Poly-Phaeophyceae Method : The Development of an Algae-Based LDPE Equivalent”, *Can. Sci. fair J.*, vol. 2, no. 6, pp. 1–5, 2020.
- [5] R. J. Fleming, *An introduction to polymer physics*. 2002.
- [6] F. M. Gnanou, Yves, *Organic and Physical Chemistry of polymers*. 2008.
- [7] G. Odian, *Principles of Polymerization*, WILEY INTE., vol. 53, no. 9. NEW YORK, 2019.
- [8] J. L. T. R.J. Crawford, *Rotational Molding Technology*, Plastics D. 2001.
- [9] M. F. Ashby and D. R. H. Jones, *Processing Polymers*, Second Edi. Elsevier Ltd, 2013.
- [10] L. H. Sperling, “Interpenetrating Polymer Networks.,” vol. 10, no. 6, p. 696, 1982.
- [11] N. Karak, “Fundamentals of polymer wear.,” *Veg. Oil-Based Polym.*, pp. 1–30, 2012, doi: 10.1533/9780857097149.1.
- [12] U. Ali, K. J. B. A. Karim, and N. A. Buang, “A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA),” *Polym. Rev.*, vol. 55, no. 4, pp. 678–705, 2015, doi: 10.1080/15583724.2015.1031377.
- [13] J. O. Akindoyo, M. D. H. Beg, S. Ghazali, M. R. Islam, N. Jeyaratnam, and A. R. Yuvaraj, “Polyurethane types, synthesis and applications-a review,” *RSC Adv.*, vol. 6,

- no. 115, pp. 114453–114482, 2016, doi: 10.1039/c6ra14525f.
- [14] M. Fan, D. Dai, and B. Huang, “Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres”, *Fourier Transform - Mater. Anal.*, no. March, 2012, doi: 10.5772/35482.
- [15] Robert Bell, *Introductory Fourier Transform Spectroscopy*. Elsevier, 2012.
- [16] J. Bicerano, “Glass Transition”, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, no. 1. 2001, doi: 10.1002/0471440264.pst149.
- [17] L. Texts, “X-ray diffraction (XRD) basics and application How the technique works,” *Nov 29, 2020*. <https://chem.libretexts.org/@go/page/148442>.
- [18] M. Birkholz, *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. 2006.
- [19] P. Bottom, Rod; Gabbott, “Thermogravimetric Analysis”, *Princ. Appl. Therm. Anal.*, pp. 87–118, 2008, doi: 10.1002/9780470697702.ch3.
- [20] C. L. Beyler and M. M. Hirschler, “Thermal Decomposition of Polymers”, *Sci. Res.*, vol. 2, pp. 110–131, 2002.
- [21] G. Paul, “A Practical Introduction to Differential Scanning Calorimetry”, *Princ. Appl. Therm. Anal.*, pp. 1–263, 2008, doi: doi:10.1002/9780470697702.ch1.
- [22] W. Zhou, R. Apkarian, Z. L. Wang, and D. Joy, “Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM)”, *Scanning Microsc. Nanotechnol. Tech. Appl.*, pp. 1–40, 2007, doi: 10.1007/978-0-387-39620-0_1.
- [23] U. K D Vernon-Parry, Centre for Electronic Materials, “Scanning Electron Microscopy: an introduction”, *Sci. Direct*, vol. 13, no. 4, pp. 40–44, 2000, doi: [https://doi.org/10.1016/S0961-1290\(00\)80006-X](https://doi.org/10.1016/S0961-1290(00)80006-X).
- [24] J. R. Davis, *Tensile Testing, 2nd Edition*, ASM Intern. 2004.
- [25] K. Herrmann, *Hardness Testing: Principles and Applications*. 2011.
- [26] H. Ji, Z. Xiang, H. Qi, T. Han, A. Pranovich, and T. Song, “Strategy towards one-step preparation of carboxylic cellulose nanocrystals and nanofibrils with high yield, carboxylation and highly stable dispersibility using innocuous citric acid”, *Green Chem.*, vol. 21, no. 8, pp. 1956–1964, 2019, doi: 10.1039/c8gc03493a.
- [27] J. E. Rodríguez-Gómez, Y. Q. Silva-Reynoso, V. Varela-Guerrero, A. Núñez-Pineda, and C. E. Barrera-Díaz, “Development of a process using waste vegetable oil for

- separation of aluminum and polyethylene from Tetra Pak”, *Fuel*, vol. 149, pp. 90–94, 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2014.09.032.
- [28] L. Xing, J. Gu, W. Zhang, D. Tu, and C. Hu, “Cellulose I and II nanocrystals produced by sulfuric acid hydrolysis of Tetra pak cellulose I”, *Carbohydr. Polym.*, vol. 192, pp. 184–192, 2018, doi: 10.1016/j.carbpol.2018.03.042.
- [29] S. N. Surip, N. N. Bonnia, H. Anuar, N. A. Hassan, and N. M. Yusof, “Nanofibers from oil palm trunk (OPT): Preparation & chemical analysis”, *ISBEIA 2012 - IEEE Symp. Business, Eng. Ind. Appl.*, pp. 809–812, 2012, doi: 10.1109/ISBEIA.2012.6423003.
- [30] X. Guo, Z. Jiang, H. Li, and W. Li, “Production of recycled cellulose fibers from waste paper via ultrasonic wave processing”, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 19, pp. 1–9, 2015, doi: 10.1002/app.41962.
- [31] K. J. Nagarajan, A. N. Balaji, S. T. Kasi Rajan, and N. R. Ramanujam, “Preparation of bio-eco based cellulose nanomaterials from used disposal paper cups through citric acid hydrolysis”, *Carbohydr. Polym.*, vol. 235, p. 115997, 2020, doi: 10.1016/j.carbpol.2020.115997.
- [32] S. Bird, D. Clary, K. Jajam, H. Tippur, and M. Auad, “Synthesis and Characterization of High Performance, Transparent Interpenetrating Polymer Networks With Polyurethane and Poly(methyl methacrylate)”, *Polym. Eng. Sci.*, vol. 53, pp. 716–723, 2006, doi: 10.1002/pen.
- [33] R. Ma, T. Zhao, H. Pu, M. Sun, Y. Cui, and X. Xie, “Synthesis of Interpenetrating Polymer Networks Based on Triisocyanate-Terminated and Modified Poly(urethane-imide) with Superior Mechanical Properties”, *ACS Omega*, vol. 5, no. 12, pp. 6911–6918, 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c00267.
- [34] P. S. De Oliveira Patricio, I. M. Pereira, N. C. F. Da Silva, E. Ayres, F. V. Pereira, and R. L. Oréfice, “Tailoring the morphology and properties of waterborne polyurethanes by the procedure of cellulose nanocrystal incorporation”, *Eur. Polym. J.*, vol. 49, no. 12, pp. 3761–3769, 2013, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2013.08.006.
- [35] H. Liu, D. Liu, F. Yao, and Q. Wu, “Fabrication and properties of transparent

- polymethylmethacrylate/cellulose nanocrystals composites”, *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 14, pp. 5685–5692, 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2010.02.045.
- [36] E. Erbas Kiziltas, A. Kiziltas, S. C. Bollin, and D. J. Gardner, “Preparation and characterization of transparent PMMA-cellulose-based nanocomposites”, *Carbohydr. Polym.*, vol. 127, pp. 381–389, 2015, doi: 10.1016/j.carbpol.2015.03.029.
- [37] P. de M. Joao, L. D. Claudio, and V. P. Fabiano, “Biobased Nanocomposites from Layer-by-Layer Assembly of Cellulose Nanowhiskers with Chitosan”, *Biomacromolecules*, vol. 11, pp. 473–480, 2010, doi: 10.1017/ccol0521581052.012.
- [38] D. Palma-Ramírez, M. A. Domínguez-Crespo, A. M. Torres-Huerta, V. A. Escobar-Barrios, H. Dorantes-Rosales, and H. Willcock, “Dispersion of upconverting nanostructures of CePO₄ using rod and semi-spherical morphologies into transparent PMMA/PU IPNs by the sequential route”, *Polymer (Guildf.)*, vol. 142, no. June, pp. 356–374, 2018, doi: 10.1016/j.polymer.2018.03.056.
- [39] M.-Y. X. Tao Hong, Jun-Yi Yin, Shao-Ping Nie, “Applications of infrared spectroscopy in polysaccharide structural analysis: Progress, challenge and perspective, Food Chemistry”, *Sci. Direct*, vol. 12, pp. 2590–1575, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2021.100168>.
- [40] B. P. Rocky and A. J. Thompson, “Analyses of the Chemical Compositions and Structures of Four Bamboo Species and their Natural Fibers by Infrared, Laser, and X-ray Spectroscopies”, *Fibers Polym.*, vol. 22, no. 4, pp. 916–927, 2021, doi: 10.1007/s12221-021-0303-8.
- [41] N. Abidi, L. Cabrales, and C. H. Haigler, “Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy” *Carbohydr. Polym.*, vol. 100, pp. 9–16, 2014, doi: 10.1016/j.carbpol.2013.01.074.
- [42] S. B. Cárdenas-Zapata, R., Palma-Ramírez, D., Flores-Vela, A. I., Domínguez-Crespo, M. A., Torres-Huerta, A. M., Dorantes-Rosales, H., & Brachetti-Sibaja, “Valorization of sawdust biomass for biopolymer extraction via green method: Comparison with conventional process.”, *Int. J. Energy Res.*, 2022, doi: International Journal of Energy Research.

- [43] P. Balakrishnan, S. Gopi, V. G. Geethamma, N. Kalarikkal, and S. Thomas, “Cellulose Nanofiber vs Nanocrystals From Pineapple Leaf Fiber: A Comparative Studies on Reinforcing Efficiency on Starch Nanocomposites”, *Macromol. Symp.*, vol. 380, no. 1, pp. 1–7, 2018, doi: 10.1002/masy.201800102.
- [44] K. Y. Doan, Thi Kim Quyen Chiang, “Characteristics and kinetics study of spherical cellulose nanocrystal extracted from cotton cloth waste by acid hydrolysis”, *Sustain. Environ. Res.*, vol. 32, no. 1, pp. 2468–2039, 2022, doi: <https://doi.org/10.1186/s42834-022-00136-9>.
- [45] R. Xiong, X. Zhang, D. Tian, Z. Zhou, and C. Lu, “Comparing microcrystalline with spherical nanocrystalline cellulose from waste cotton fabrics”, *Cellulose*, vol. 19, no. 4, pp. 1189–1198, 2012, doi: 10.1007/s10570-012-9730-4.
- [46] M. M. De Souza Lima and R. Borsali, “Rodlike cellulose microcrystals: Structure, properties, and applications”, *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 25, no. 7, pp. 771–787, 2004, doi: 10.1002/marc.200300268.
- [47] P. Song *et al.*, “Superfine pulverisation pretreatment to enhance crystallinity of cellulose from Lycium barbarum L. leaves”, *Carbohydr. Polym.*, vol. 253, no. September 2020, p. 117207, 2021, doi: 10.1016/j.carbpol.2020.117207.
- [48] H. Yu, S. Y. H. Abdalkarim, H. Zhang, C. Wang, and K. C. Tam, “Simple Process to Produce High-Yield Cellulose Nanocrystals Using Recyclable Citric/Hydrochloric Acids”, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 5, pp. 4912–4923, 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b05526.
- [49] L. Xing, J. Gu, W. Zhang, D. Tu, and C. Hu, “Cellulose I and II nanocrystals produced by sulfuric acid hydrolysis of Tetra pak cellulose I”, *Carbohydr. Polym.*, vol. 192, no. February, pp. 184–192, 2018, doi: 10.1016/j.carbpol.2018.03.042.
- [50] S. P. S. Chundawat *et al.*, “Restructuring the crystalline cellulose hydrogen bond network enhances its depolymerization rate” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 29, pp. 11163–11174, 2011, doi: 10.1021/ja2011115.
- [51] M. M. Mahmud *et al.*, “Preparation of different polymorphs of cellulose from different acid hydrolysis medium”, *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 130, pp. 969–976, 2019, doi:

- 10.1016/j.ijbiomac.2019.03.027.
- [52] G. Sèbe, F. Ham-Pichavant, E. Ibarboure, A. L. C. Koffi, and P. Tingaut, “Supramolecular structure characterization of cellulose II nanowhiskers produced by acid hydrolysis of cellulose i substrates”, *Biomacromolecules*, vol. 13, no. 2, pp. 570–578, 2012, doi: 10.1021/bm201777j.
- [53] D. S. Tong *et al.*, “Catalytic hydrolysis of cellulose to reducing sugar over acid-activated montmorillonite catalysts”, *Appl. Clay Sci.*, vol. 74, pp. 147–153, 2013, doi: 10.1016/j.clay.2012.09.002.
- [54] H. Zhao, J. H. Kwak, Z. Conrad Zhang, H. M. Brown, B. W. Arey, and J. E. Holladay, “Studying cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis”, *Carbohydr. Polym.*, vol. 68, no. 2, pp. 235–241, 2007, doi: 10.1016/j.carbpol.2006.12.013.
- [55] M. Roman and W. T. Winter, “Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose”, *Biomacromolecules*, vol. 5, no. 5, pp. 1671–1677, 2004, doi: 10.1021/bm034519+.
- [56] Y. Boluk and C. Danumah, “Analysis of cellulose nanocrystal rod lengths by dynamic light scattering and electron microscopy”, *J. Nanoparticle Res.*, vol. 16, no. 1, 2014, doi: 10.1007/s11051-013-2174-4.
- [57] R. C. Murdock, L. Braydich-Stolle, A. M. Schrand, J. J. Schlager, and S. M. Hussain, “Characterization of nanomaterial dispersion in solution prior to in vitro exposure using dynamic light scattering technique”, *Toxicol. Sci.*, vol. 101, no. 2, pp. 239–253, 2008, doi: 10.1093/toxsci/kfm240.
- [58] T. Abitbol, A. Palermo, J. M. Moran-Mirabal, and E. D. Cranston, “Fluorescent labeling and characterization of cellulose nanocrystals with varying charge contents”, *Biomacromolecules*, vol. 14, no. 9, pp. 3278–3284, 2013, doi: 10.1021/bm400879x.
- [59] D. Viet, S. Beck-Candanedo, and D. G. Gray, “Dispersion of cellulose nanocrystals in polar organic solvents”, *Cellulose*, vol. 14, no. 2, pp. 109–113, 2007, doi: 10.1007/s10570-006-9093-9.
- [60] E. Kalita, B. K. Nath, F. Agan, V. More, and P. Deb, “Isolation and characterization

- of crystalline, autofluorescent, cellulose nanocrystals from saw dust wastes”, *Ind. Crops Prod.*, vol. 65, pp. 550–555, 2015, doi: 10.1016/j.indcrop.2014.10.004.
- [61] A. A. Emam, S. A. Abo Faraha, F. H. Kamal, A. M. Gamal, and M. Basseem, “Modification and characterization of Nano cellulose crystalline from *Eichhornia crassipes* using citric acid: An adsorption study”, *Carbohydr. Polym.*, vol. 240, no. March, p. 116202, 2020, doi: 10.1016/j.carbpol.2020.116202.
- [62] E. Espino, M. Cakir, S. Domenek, A. D. Román-Gutiérrez, N. Belgacem, and J. Bras, “Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from industrial by-products of *Agave tequilana* and barley”, *Ind. Crops Prod.*, vol. 62, pp. 552–559, 2014, doi: 10.1016/j.indcrop.2014.09.017.
- [63] J. A. Pinheiro, N. D. N. Marques, M. A. Villetti, and R. D. C. Balaban, “Polymer-decorated cellulose nanocrystals as environmentally friendly additives for olefin-based drilling fluids”, *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 22, no. 1, pp. 1–13, 2021, doi: 10.3390/ijms22010352.
- [64] A. Kausar, “Adhesion, morphology, and heat resistance properties of polyurethane coated poly(methyl methacrylate)/fullerene-C60 composite films”, *Compos. Interfaces*, vol. 24, no. 7, pp. 649–662, 2017, doi: 10.1080/09276440.2017.1257251.
- [65] A. Khosravi and M. Sadeghi, “Separation performance of poly(urethane-urea) membranes in the separation of C2 and C3 hydrocarbons from methane”, *J. Memb. Sci.*, vol. 434, pp. 171–183, 2013, doi: 10.1016/j.memsci.2013.01.025.

Anexos

Anexo A

Caracterización mediante FTIR en relación 50/50 y 80/20 utilizando politetrahidrofurano (PTHF) para la fase de PU.

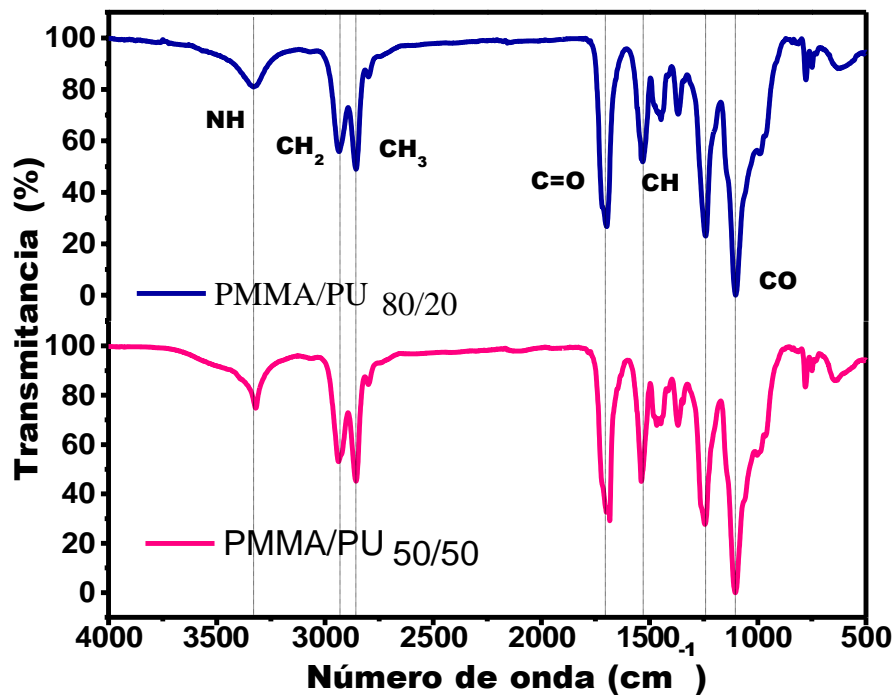


Figura A1. FTIR de PMMA/PU relación 50/50 y 80/20.

Anexo B

Caracterización mediante UV-Vis placas 50/50 y 80/20

Se realizó análisis mediante UV-vis de placas en las distintas relaciones de 50/50 y 80/20 utilizando PTHF para la fase del PU.

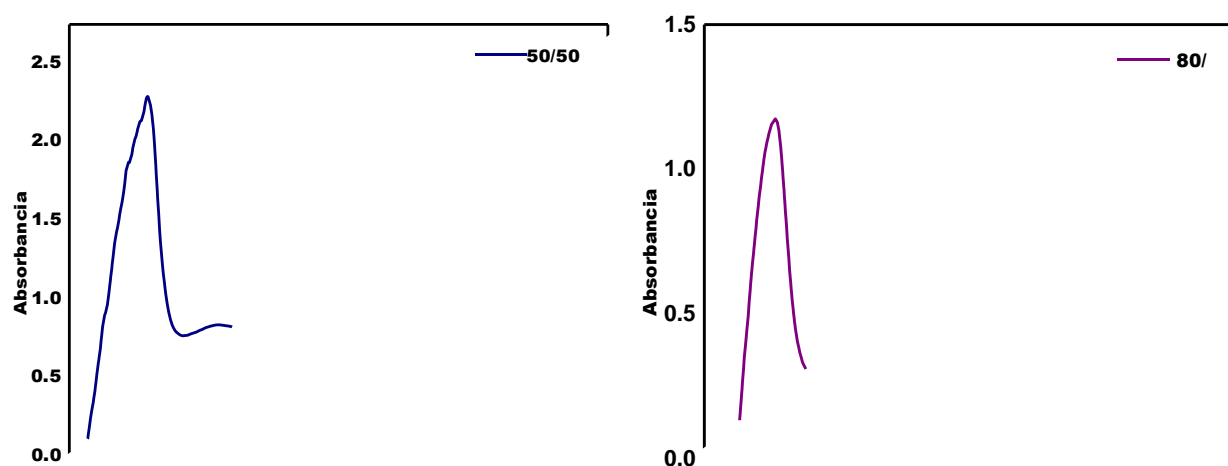


Figura B1. Espectro mediante UV/Vis de la síntesis PMMA/PU en relación 50/50 y 80/20.

Se logró observar que las películas PMMA/PU en relación 50/50 y 80/20 son sensibles a una longitud de onda inferior 350 nm, perteneciente a la radiación UV del espectro electromagnético. El espectro muestra una alta absorción por debajo de 309 nm y un hombro a 332 nm características de PMMA y PU.

Anexo C

Micrografías adquiridas por microscopía óptica de las fracturas de probetas del ensayo de tensión de los diferentes sistemas de redes interpenetradas.

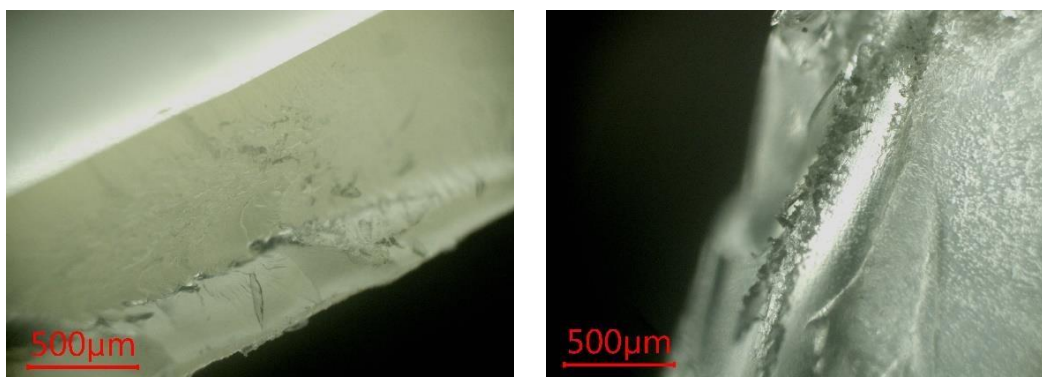


Figura C1. Micrografías ópticas de la fractura de PMMA/PU 50/50

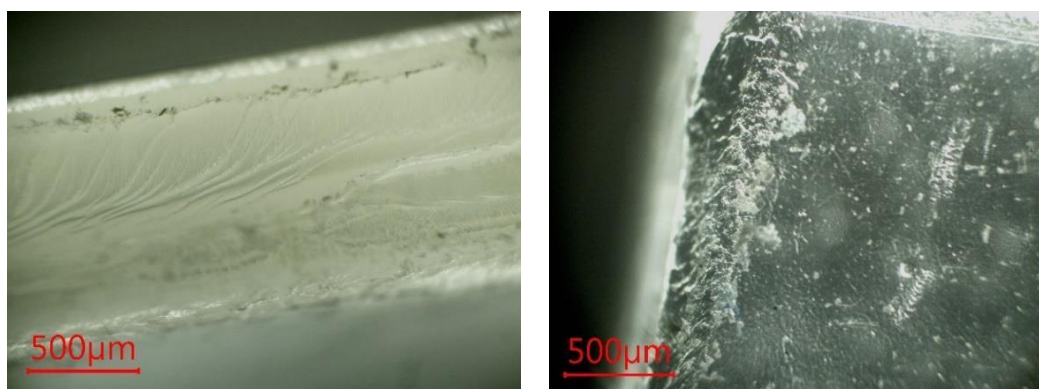


Figura C2. Micrografías ópticas de la fractura de PMMA/PU 80/20

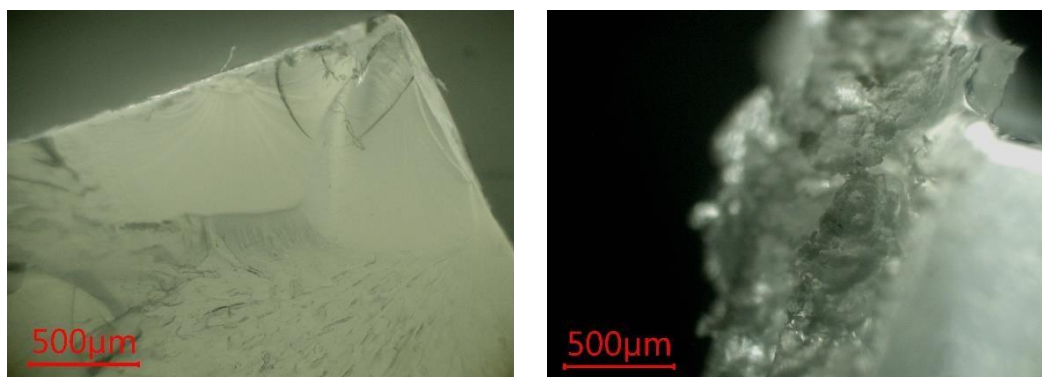


Figura C3. Micrografías ópticas de la fractura de PMMA/PU 80/20 AS30 0.1%

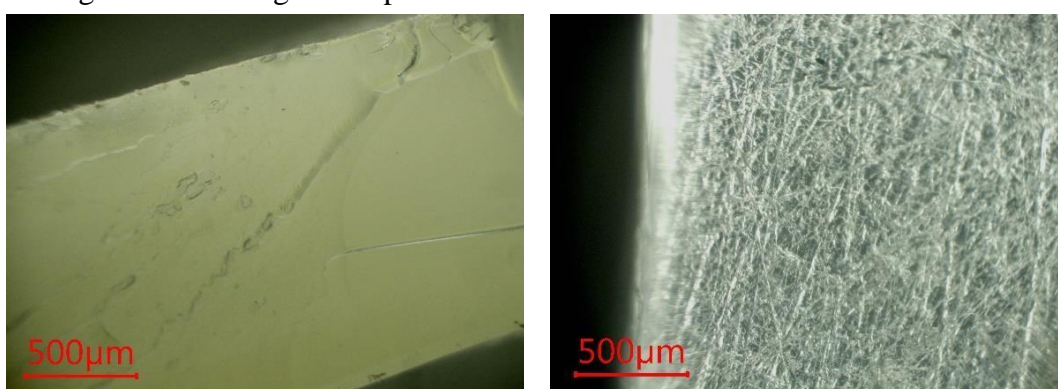


Figura.C4 Micrografías ópticas de la fractura de PMMA/PU 50/50 AS30 0.1%

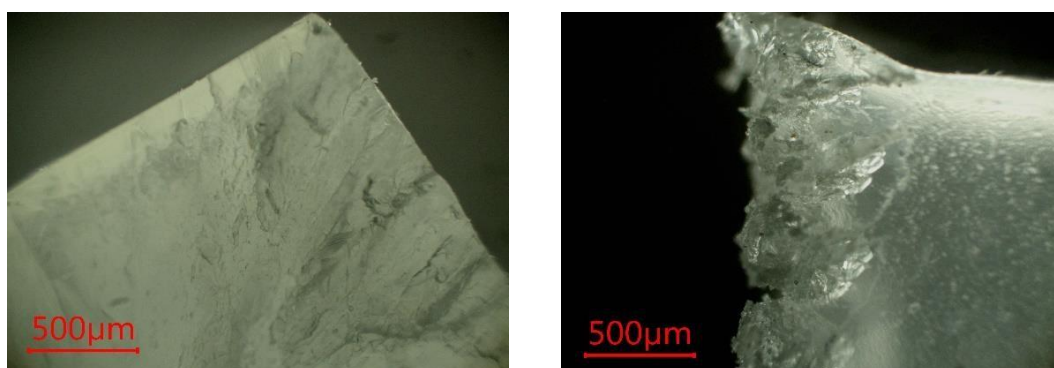


Figura C5. Micrografías ópticas de la fractura de PMMA/PU 80/20 AC90 0.1%

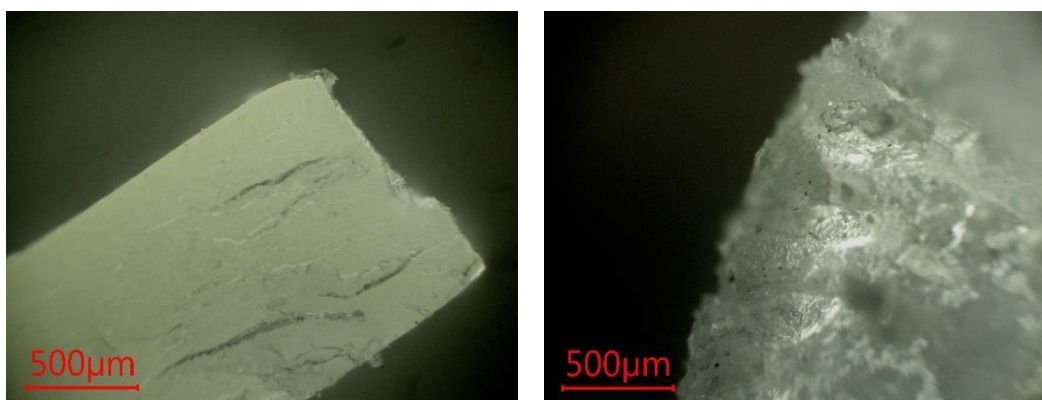


Figura C6. Micrografías ópticas de la fractura de PMMA/PU 50/50 AC90 0.1%

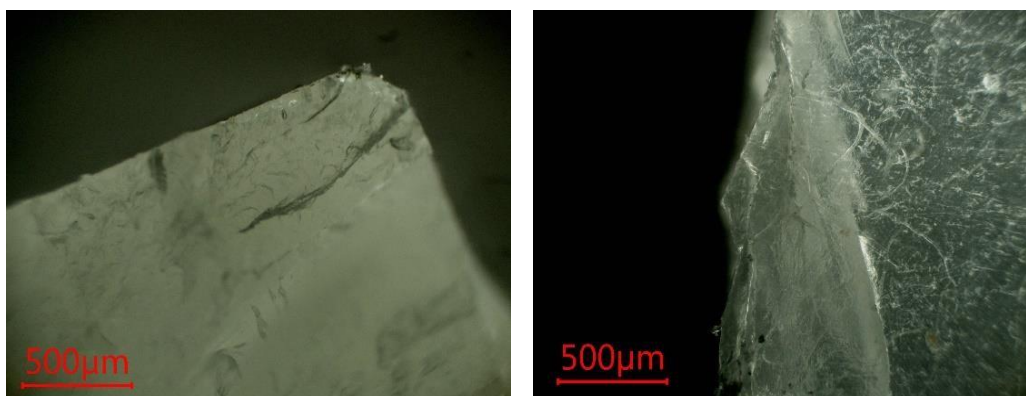


Figura C7. Micrografías ópticas de la fractura de PMMA/PU 80/20 AC60 0.1%

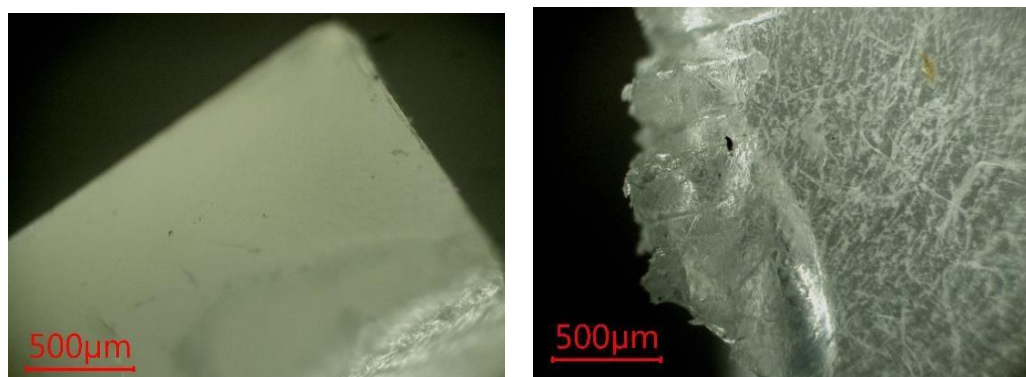


Figura C8. Micrografías ópticas de la fractura de PMMA/PU 50/50 AC60 0.1%

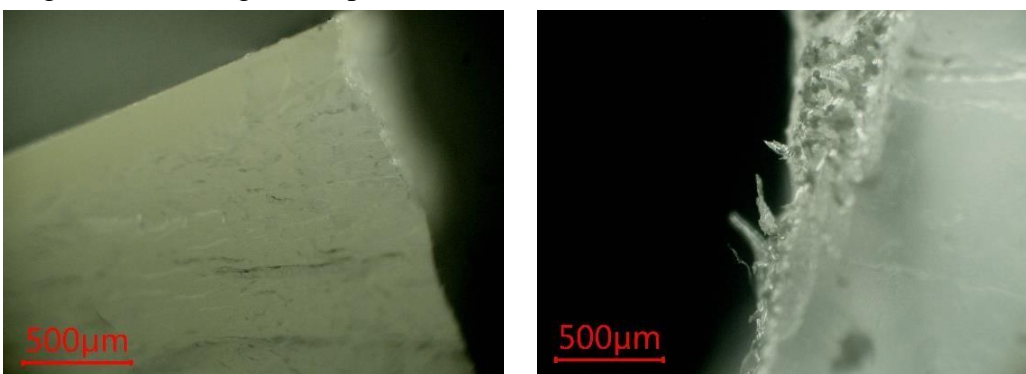


Figura C9. Micrografías ópticas de la fractura de PMMA/PU 80/20 AC30 0.1%

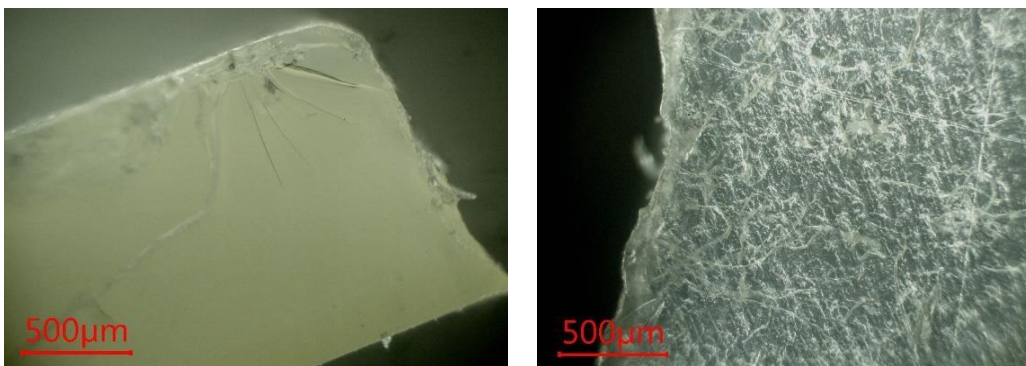


Figura C6. Micrografías ópticas de la fractura de PMMA/PU 50/50 AC90 0.1%

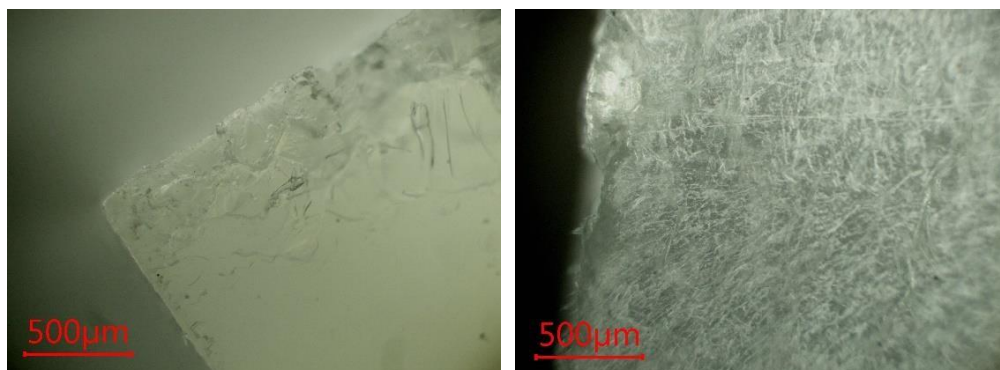


Figura C11. Micrografías ópticas de la fractura de PMMA/PU 50/50 AS30 0.5%

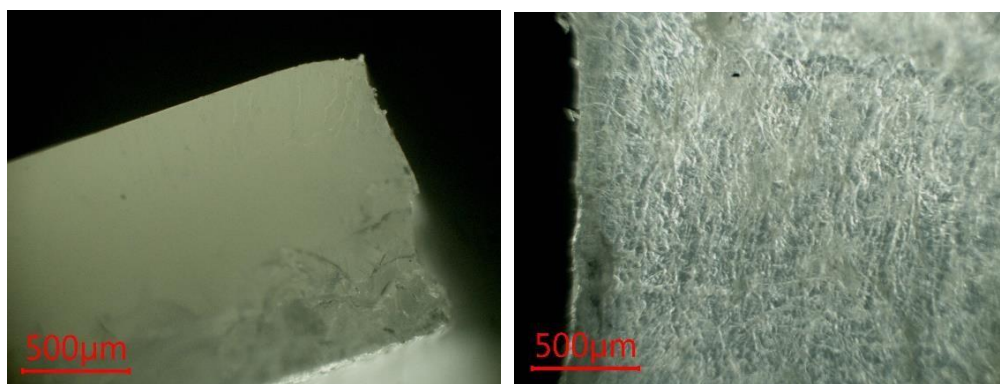


Figura C12. Micrografías ópticas de la fractura de PMMA/PU 50/50 AC30 0.5%

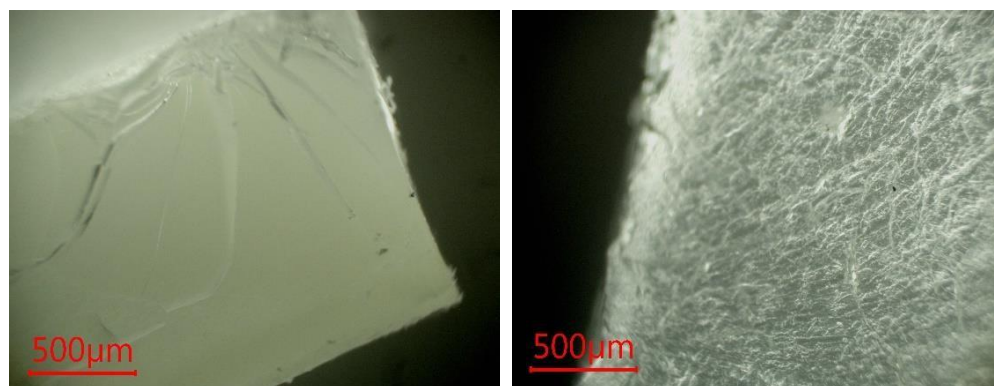


Figura C13. Micrografías ópticas de la fractura de PMMA/PU 50/50 AC60 0.5%

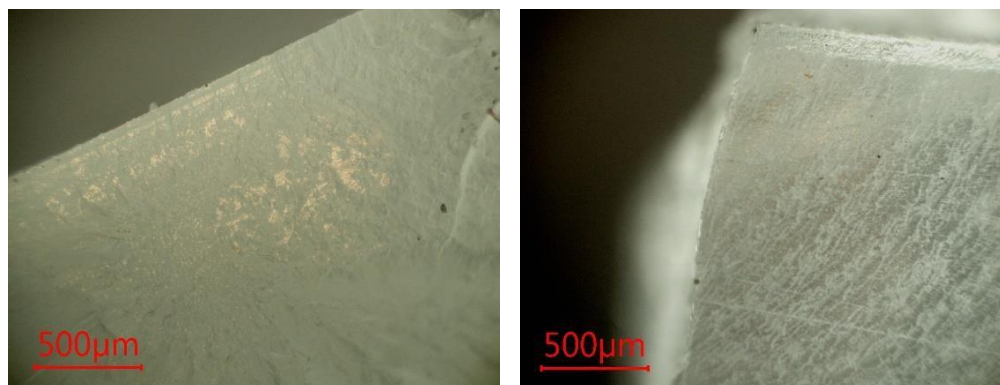


Figura C14. Micrografías ópticas de la fractura de PMMA/PU 80/20 AS30 0.5%

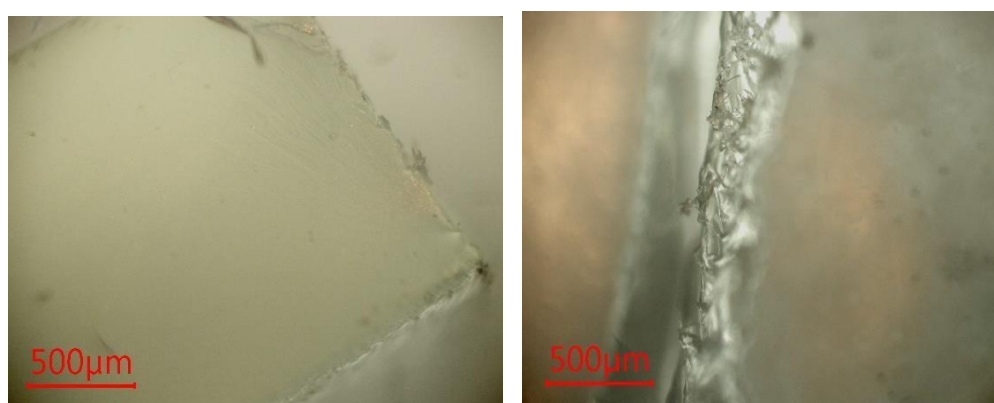


Figura C15. Micrografías ópticas de la fractura de PMMA/PU 80/20 AC60 0.5%

Anexo D

Divulgación de resultados de la investigación

1- Participación de ponencia en Academia Journals - Morelia 2022



2- Publicación de artículo en extenso en revista arbitrada.

Artículos del Congreso Internacional
de Investigación Academia Journals
Morelia 2022

© Academia Journals 2022

Morelia, Michoacán, México
16 y 17 de mayo de 2022

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

Katia Lizbeth Delgado Ramos¹, Diana Palma Ramírez², Silvia Beatriz Brachetti Sibaja³,
Mayra Elizabeth Juárez Méndez⁴, Ricardo García Alamilla⁵, David Salvador García Zaleta⁶

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

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

Introducción

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

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

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

¹ Ing. Katia Lizbeth Delgado Ramos es estudiante de Maestría en el TecNM, I.T. de Cd. Madero, Cd. Madero, Tamaulipas. G13072014@cdmadero.tecnm.mx

² Dra. Diana Palma Ramírez es Profesora Investigadora del Instituto Politécnico Nacional, Cd. de México, CDMX. dpalmar@ipn.mx (autor correspondiente).

³ Dra. Silvia Beatriz Brachetti Sibaja es Profesora Investigadora del TecNM, I.T. de Cd. Madero, Cd. Madero, Tamaulipas. silvia.bs@cdmadero.tecnm.mx

⁴ M.C. Mayra Elizabeth Juárez Méndez es alumna de Doctorado en el TecNM, I.T. de Cd. Madero, Cd. Madero, Tamaulipas. D97070689@cdmadero.tecnm.mx

⁵ Dr. Ricardo García Alamilla es Profesor Investigador del TecNM, I.T. de Cd. Madero, Cd. Madero, Tamaulipas. ricardo.ga@cdmadero.tecnm.mx

⁶ Dr. David Salvador García Zaleta es Profesor Investigador de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Villahermosa, Tabasco. david.garcia@ujat.mx

Descripción del Método

Separación de la fibra de la poliolefina

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

Eliminación de hemicelulosa y lignina

Se realizó un tratamiento simultáneo en la cual se prepararon dos soluciones en un matraz de 100 mL; una de hidróxido de sodio (NaOH) al 10% y otra a partir de una solución de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) al 50%, se preparó H₂O₂ al 15% para 5 g de fibra. Posteriormente, en un vaso precipitado se colocó la fibra y las soluciones mezcladas, colocándolo en agitación magnética durante 2 h a una temperatura de 60 °C, se filtró y neutralizó con una mezcla de etanol/agua destilada bajo agitación durante 1 h. Se repitió el proceso dos veces, finalmente se introdujo en un horno de secado durante 2 h. La muestra fue caracterizada mediante FTIR para identificar sus grupos funcionales.

Hidrólisis de ácido cítrico al 64%

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

Dispersión dinámica de luz (DLS)

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

Comentarios Finales

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

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

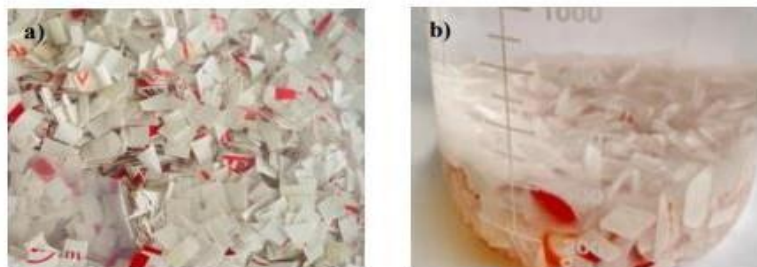


Figura 1. Imágenes de a) vasos cortados en trozos, b) separación del polietileno y la celulosa.

En la Figura 2a, se presentan los espectros del vaso de café nuevo (V.N.), del cual partimos para observar la presencia de los grupos funcionales. Las señales detectadas fueron las siguientes: estiramiento OH (3313 cm^{-1}), estiramiento de CH de grupos CH_2 y estiramiento CH_3 de poliolefinas traslapados con aquellos de la fibra (2919 cm^{-1} y 2850 cm^{-1}), vibración de C=O (1791 , 1660 y 1730 cm^{-1}) por grupos en injertos en LDPE y por oxidación del mismo, flexión de CH_2 (1400 cm^{-1}) en poliolefinas [3], estiramiento del enlace glicosídico COC (1190 - 880 cm^{-1}) y vibración del CH_2 que confirma la estructura del polietileno de baja densidad (PEBD) (716 cm^{-1}) como recubrimiento[4]. Adicionalmente, existe una señal de gran intensidad que probablemente se deba a los grupos CH del pigmento empleado en el recubrimiento. La Figura 2b muestra el espectro de la fibra de celulosa separada del recubrimiento, en el cual ya no se observa las señales del PEBD, debido a la separación realizada. Adicionalmente, se observa una señal en 1640 cm^{-1} debido al agua adsorbida [5], una flexión de aleteo en el plano del grupo CH en 1431 cm^{-1} , aleteo del CH en número de onda de 1317 cm^{-1} , balanceo de CH_2 (710 cm^{-1}), flexión de CH_2 en 660 cm^{-1} y deformación de CCC en celulosa (610 cm^{-1}).

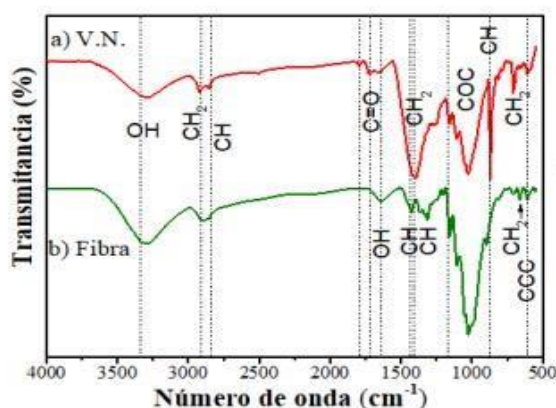


Figura 2. Espectro de FTIR de a) vaso nuevo de café (V.N.) y b) la fibra obtenida posterior a la separación del LDPE.

Pretratamiento e hidrólisis ácida de celulosa extraída de vasos de café

En la Figura 3a-d, se muestran los espectros FTIR posterior a que la fibra fuera pretratada e hidrolizada con ácido cítrico. Los principales cambios después del pretratamiento para eliminar hemicelulosa, lignina y pigmentos (Figura 3a), es la disminución en intensidad de los grupos CCC (610 cm^{-1}) [6], CH_2 (660 cm^{-1}), la desaparición del CH_2 (710 cm^{-1}) [7] y la aparición de una señal en 555 cm^{-1} debida a la vibración fuera del plano de grupos CH en celulosa. No se detectaron los grupos funcionales de lignina y hemicelulosa, probablemente por la baja cantidad de remanentes contenidos en la fibra. Sin embargo, es importante mencionar que el pretratamiento se realizó debido a que al realizar la hidrólisis ácida, se observó que la fibra comenzaba a tornarse de color violeta, lo cual es representativo de la presencia de lignina remanente. Típicamente, el límite de detección de un FTIR es del 5%, por lo que es probable que los grupos funcionales de la lignina y hemicelulosa se encuentren, ya sea traslapados con los de la celulosa o bien, no se detecten debido al límite de detección. El pretratamiento también se realizó con el objetivo de eliminar el pigmento de color rojo que contenía el vaso en el etiquetado.

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

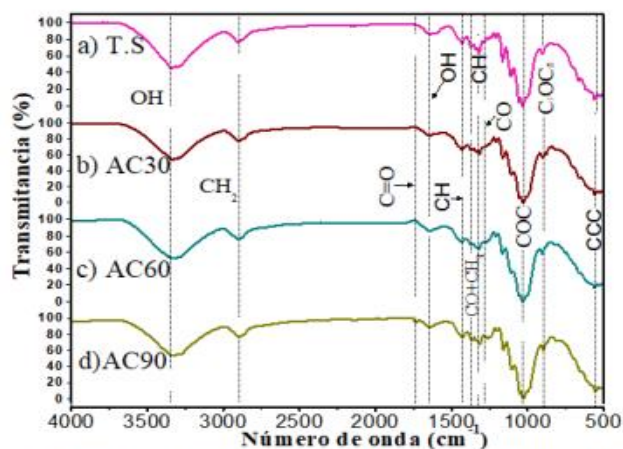


Figura 3. Muestras de celulosa en ácido cítrico en diferentes tiempos a) 30, b) 60, c) 90 min.

Dispersión dinámica de Luz

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

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

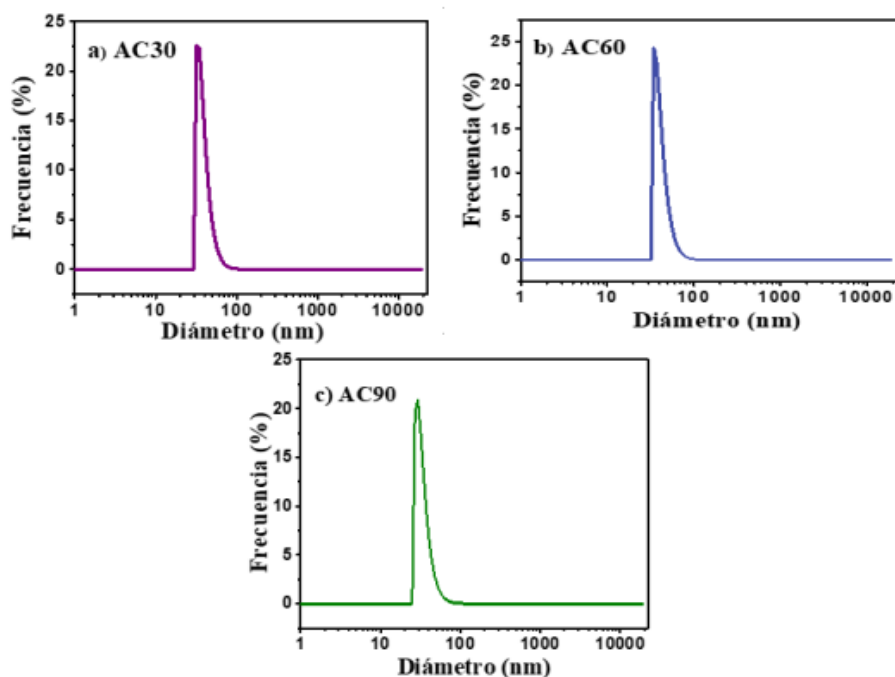


Figura 4. DLS muestras en ácido cítrico en diferentes tiempos a) AC30, b) AC60, c) AC90.

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

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

Conclusiones

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

Recomendaciones

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

Referencias

- [1] B. Heublein, D. Klemm y H.P Fink, Bohn, "A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material", *Angew. Chem*, Vol 44, p. 3358–3393, 2005, doi: 10.1002/anie.200460587.
- [2] A. M. Schrand, J. J. Schlager, L. Braydich-Stolle, R. C. Murdock y S. M. Hussain, "Characterization of nanomaterial dispersion in solution prior to in vitro exposure using dynamic light scattering technique", *Toxicol. Sci.*, Vol. 101, no. 2, p. 239–253, 2008, doi: 10.1093/toxsci/kfm240.
- [3] E. Brendler, K. Schenzel y S. Fischer, "New Method for Determining the Degree of Cellulose I Crystallinity by Means of FT Raman Spectroscopy", *Cellulose* Vol.12, p. 223–231, 2005), doi: 10.1007/s10570-004-3885-6.
- [4] A. Demšar, K. Kavkler, "Examination of cellulose textile fibers in historical objects by micro-Raman spectroscopy", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 78, p. 740-746, 2011, doi: 10.1016/j.saa.2010.12.006.
- [5] L.Y. Yarullin, F.N. Shamsedinov y F.M., Gumerov, "Effect of treatment in supercritical CO₂ on the composition and structure of tealeaf and cellulose", *Russ. J. Phys. Chem. B*, Vol 5, p. 1167–1172, 2011. doi:10.1134/S1990793111070141.
- [6] A.J. Thompson, B.P Rocky, "Analyses of the Chemical Compositions and Structures of Four Bamboo Species and their Natural Fibers by Infrared, Laser, and X-ray, Spectroscopies". *Fibers Polym* Vol.22, p. 916–927, 2021. doi: 10.1007/s12221-021-0303-8.
- [7] L. Cabrales, H.A Candace y H. A. Noureddine, "Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy", *Carbohydrate Polymers*, Vol. 100, p.9-16, 2014, doi: 10.1016/j.carbpol.2013.01.074.
- [8] A. N. Balaji, K. J. Nagarajan, N. R. Ramanujam y S. T. Kasi Rajan, "Preparation of bio-eco based cellulose nanomaterials from used disposal paper cups through citric acid hydrolysis," *Carbohydr. Polym.*, Vol. 235, p. 115997, 2020, doi: 10.1016/j.carbpol.2020.115997.
- [9] H.Tingting, J. Hui, X. Zhouyang "Strategy towards one-step preparation of carboxylic cellulose nanocrystals and nanofibrils with high yield, carboxylation and highly stable dispersibility using innocuous citric acid", *Green Chemistry, The Royal Society of Chemistry*, Vol.8, p. 1463-9262, 2019, doi: 10.1039/C8GC03493A.
- [10] A. Madbully, K. P. Fattah, M. M. Mortula y S. Atabay, K. P. Fattah, "Leachability of microplastic from different plastic materials," *J. Environ. Manage.*, Vol. 294, no. November 2020, p. 112995, 2021, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.112995.

3- Aceptación al congreso de IMRC, International Material Research Congress 2022, con participación en ponencia oral.



Mexico City, April 19th, 2022

Posgrado
Tecnológico Nacional de México / Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

I am pleased to inform you that your contribution "**CRYSTALLINE CELLULOSE EXTRACTION FROM DISPOSABLES COFFEE CUPS TO IMPROVE TENSILE PROPERTIES OF PMMA/PU POLYMERS**" by *Mayra Elizabeth Juárez Méndez, Katia Lizbeth Delgado Ramos, Diana Palma Ramírez, Silvia Beatriz Brachetti Sibaja, Aidé Minerva Torres Huerta, David Salvador Garcia Zaleta*, has been **accepted** in symposium **C3, Materials and the Environment** at the XXX International Materials Research Congress, to be held in Cancun in August 14 - 19, 2022.

The presentation has been accepted in the **Oral** modality. Remember that in order to include your abstract in the congress program you must confirm your participation no later than May 22th by choosing the modality you will present your abstract(s); you can do this from your IMRC account.

Organizers of the Symposium
"Materials and the Environment"

Rosendo Lopez Gonzalez, Eddie Lopez Honorato, Erika Bustos Bustos, Miguel Angel Ruiz Gomez



4-Participación en actividades derivadas del proyecto PRONACE.



Tampico, Tamaulipas a 9 de junio de 2022.

DR. MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA
Jefe de la División de Estudios de Posgrado e Investigación
Instituto Tecnológico de Ciudad Madero - TecNM
PRESENTE

AT'N: DR. LUIS FORTINO CISNEROS SINENCIO
Coordinador de la Maestría en Ciencias de la Ingeniería

Estimado Dr. Marco Antonio Coronel García, por medio de la presente extendiendo un cordial saludo, esperando se encuentre con mucho bien.

El motivo de mi comunicación es hacer constar que la **C. Ing. Katia Lizbeth Delgado Ramos**, estudiante del programa de Maestría en Ciencias en la Ingeniería en el Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, realizó labores de Retribución Social como participante en el trabajo de campo del proyecto *Funcionalización sustentable de materiales tecnificados para la mejora del hábitat rural basados en la construcción con tierra*, con número de convenio 315372 que fue beneficiado en la Convocatoria 2020 "Proyectos de Investigación e incidencia para una vivienda adecuada y acceso justo al hábitat" financiado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).

Las labores realizadas por la estudiante se corresponden al levantamiento de las tipologías de vivienda en las zonas rurales de Estación Palacho y Estación Carbono en Tampico Alto, Veracruz el 5 de junio de 2022, realizando un inventario de sistemas y técnicas constructivas, patologías y dimensiones de los espacios, además de realizar entrevistas a los usuarios de vivienda con el objetivo de conocer su perspectiva con respecto a la vivienda adecuada y las condiciones en las cuales actualmente cubren necesidades básicas como alimentación y acceso al agua potable, mostrando gran disposición y entusiasmo.

Todo lo anterior está destinado a ser incluido en el Reporte Técnico Final de las actividades realizadas durante el trabajo del proyecto, mismo que de ser necesario pondré a su disposición si así lo requiere como probatorio y evidencia de las actividades realizadas.

Adicionalmente, la Ing. Delgado Ramos, deberá redactar un reporte breve de las actividades realizadas para quedar asentada su participación en el archivo del proyecto.

Sin más que agradecer su atención quedo muy atento para lo que mi servicio disponga. Reciba un saludo cordial.

Atentamente



Dr. Josué Francisco Pérez-Sánchez
PTC FADU-UAT
josue.perez@uat.edu.mx
Cel. 8334063416

Dr. Josué Francisco Pérez Sánchez

Responsable Técnico Proy. 315372
Profesor Investigador FADU – UAT

josue.perez@uat.edu.mx / Cel. 8334063416

Vo.Bo.




Facultad de Arquitectura,
Diseño y Urbanismo
**SECRETARIA
ACADEMICA**
Dr. Edgardo Jonathan Suárez Domínguez
Secretario Académico FADU-UAT

c.c.p Archivo Proyecto CONACYT PRONACES 315372

Evidencia fotográfica



Anexo E

Norma ISO 527-2

DEUTSCHE NORM		July 1996
Determination of tensile properties of plastics Test conditions for moulding and extrusion plastics (ISO 527-2:1993, including Corr 1:1994) English version of DIN EN ISO 527-2		DIN EN ISO 527-2
This standard incorporates the English version of ISO 527-2 .		
ICS 83.080.00	Descriptors: Plastics, testing, tensile strength.	
Kunststoffe: Bestimmung der Zugeigenschaften. Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen (ISO 527-2:1993, einschließlich Corr 1:1994)		This standard, together with DIN EN ISO 527-1, April 1996 edition, and DIN EN ISO 527-3, October 1995 edition, supersedes DIN 53 455, August 1981 edition, and parts of DIN 53 457, October 1987 edition.
European Standard EN ISO 527-2: 1996 has the status of a DIN Standard.		
<i>A comma is used as the decimal marker.</i>		
National foreword		
This standard has been published in accordance with a decision taken by CEN/TC 249 to adopt, without alteration, International Standard ISO 527-2 as a European Standard. The responsible German body involved in its preparation was the <i>Normenausschuß Kunststoffe</i> (Plastics Standards Committee), Technical Committee <i>Mechanische Eigenschaften und Probekörperherstellung</i> . The DIN Standards corresponding to the International Standards referred to in clause 2 of the EN are as follows:		
ISO Standard	DIN Standard	
ISO 37	DIN 53 504	
ISO 293	DIN 16 770-1	
ISO 294	DIN 16 770-2	
ISO 295	DIN 53 451	
ISO 527-1	DIN EN ISO 527-1	
ISO 1926	DIN 53 430	
ISO 3167	DIN EN ISO 3167	
Amendments		
DIN 53 455, August 1981 edition, and parts of DIN 53 457, October 1987 edition, have been superseded by the specifications of EN ISO 527-2, which is identical to ISO 527-2.		
Previous editions		
DIN 53 371: 1955-10, 1959-09; DIN 53 455: 1952-10, 1968-04, 1981-08; DIN 53 457: 1968-05, 1987-06, 1987-10.		
Standards referred to (and not included in Normative references and Annex ZA)		
DIN 16 770-1	Preparation of specimens of thermoplastic moulding materials by compression moulding	
DIN 16 770-2	Preparation of specimens of thermoplastic moulding materials by injection moulding	
DIN 53 430	Tensile testing of rigid cellular plastics	
DIN 53 451	Preparation of specimens from thermosetting moulding materials	
DIN 53 504	Determination of tensile stress/strain properties of rubber	
DIN EN ISO 527-1	Determination of tensile properties of plastics; general (ISO 527-1:1996)	
DIN EN ISO 3167	Plastics; multi-purpose test specimens (ISO 3167:1993)	
EN comprises 6 pages.		
<small>Beuth Verlag GmbH, Berlin, has the exclusive right of sale for German Standards (DIN-Normen). 02.97</small>		
<small>DIN EN ISO 527-2 Engl. Price group 7 Sales No. 1107</small>		

© No part of this standard may be reproduced without the prior permission of DIN Deutscher Institut für Normung e.V., Berlin.

**EUROPEAN STANDARD
NORME EUROPÉENNE
EUROPÄISCHE NORM**

EN ISO 527-2

May 1996

ICS 83.080.00

Descriptors: Plastics, testing, tensile strength.

English version

Plastics

**Determination of tensile properties
Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics
(ISO 527-2:1993, including Corr 1:1994)**

Plastiques; détermination des propriétés en traction. Partie 2: Conditions d'essai des plastiques pour moulage et extrusion (ISO 527-2:1993, Corr 1:1994 inclus)

Kunststoffe; Bestimmung der Zugeigenschaften. Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen (ISO 527-2:1993, einschließlich Corr 1:1994)

This European Standard was approved by CEN on 1994-12-14 and is identical to the ISO Standard as referred to.

CEN members are bound to comply with the CEN/CENELEC Internal Regulations which stipulate the conditions for giving this European Standard the status of a national standard without any alteration.

Up-to-date lists and bibliographical references concerning such national standards may be obtained on application to the Central Secretariat or to any CEN member.

This European Standard exists in three official versions (English, French, German). A version in any other language made by translation under the responsibility of a CEN member into its own language and notified to the Central Secretariat has the same status as the official versions. CEN members are the national standards bodies of Austria, Belgium, Denmark, Finland, France, Germany, Greece, Iceland, Ireland, Italy, Luxembourg, Netherlands, Norway, Portugal, Spain, Sweden, Switzerland and United Kingdom.

CEN

European Committee for Standardization
Comité Européen de Normalisation
Europäisches Komitee für Normung

Central Secretariat: rue de Stassart 36, B-1050 Brussels

Foreword

International Standard

ISO 527-2:1993 *Plastics; determination of tensile properties; test conditions for moulding and extrusion plastics*, which was prepared by ISO/TC 61 'Plastics' of the International Organization for Standardization, has been adopted by Technical Committee CEN/TC 249 'Plastics' as a European Standard.

This European Standard shall be given the status of a national standard, either by publication of an identical text or by endorsement, and conflicting national standards withdrawn, by November 1996 at the latest.

In accordance with the CEN/CENELEC Internal Regulations, the following countries are bound to implement this European Standard:

Austria, Belgium, Denmark, Finland, France, Germany, Greece, Iceland, Ireland, Italy, Luxembourg, Netherlands, Norway, Portugal, Spain, Sweden, Switzerland and United Kingdom.

Endorsement notice

The text of the International Standard ISO 527-2:1995 was approved by CEN as a European Standard without any modification.

NOTE: Normative references to international publications are listed in Annex ZA (normative).

1 Scope

1.1 This part of ISO 527 specifies the test conditions for determining the tensile properties of moulding and extrusion plastics, based upon the general principles given in ISO 527-1.

1.2 The methods are selectively suitable for use with the following range of materials:

- rigid and semirigid thermoplastics moulding, extrusion and cast materials, including compounds filled and reinforced by e.g. short fibres, small rods, plates or granules but excluding textile fibres (see ISO 527-4 and ISO 527-5) in addition to unfilled types;
- rigid and semirigid thermosetting moulding and cast materials, including filled and reinforced compounds but excluding textile fibres as reinforcement (see ISO 527-4 and ISO 527-5);
- thermotropic liquid crystal polymers.

The methods are not suitable for use with materials reinforced by textile fibres (see ISO 527-4 and ISO 527-5), with rigid cellular materials or sandwich structures containing cellular material.

1.3 The methods are applied using specimens which may be either moulded to the chosen dimensions or machined, cut or punched from injection- or compression-moulded plates. The multipurpose test specimen is preferred (see ISO 3167:1993, *Plastics — Multipurpose test specimens*).

1) To be published. (Revision of ISO 294:1975)

2) To be published. (Revision of ISO 2818:1980)

2 Normative references

The following standards contain provisions which, through reference in this text, constitute provisions of this part of ISO 527. At the time of publication, the editions indicated were valid. All standards are subject to revision, and parties to agreements based on this part of ISO 527 are encouraged to investigate the possibility of applying the most recent editions of the standards indicated below. Members of IEC and ISO maintain registers of currently valid International Standards.

ISO 37:1977, *Rubber, vulcanized — Determination of tensile stress-strain properties*.

ISO 293:1986, *Plastics — Compression moulding test specimens of thermoplastic materials*.

ISO 294:—¹⁾, *Plastics — Injection moulding of test specimens of thermoplastic materials*.

ISO 295:1991, *Plastics — Compression moulding of test specimens of thermosetting materials*.

ISO 527-1:1993, *Plastics — Determination of tensile properties — Part 1: General principles*.

ISO 1926:1979, *Cellular plastics — Determination of tensile properties of rigid materials*.

ISO 2818:—²⁾, *Plastics — Preparation of test specimens by machining*.

3 Principle

See ISO 527-1:1993, clause 3.

4 Definitions

For the purposes of this part of ISO 527, the definitions given in ISO 527-1 apply.

5 Apparatus

See ISO 527-1:1993, clause 5.

6 Test specimens

6.1 Shape and dimensions

Wherever possible, the test specimens shall be dumb-bell-shaped types 1A and 1B as shown in figure 1. Type 1A is preferred for directly-moulded multipurpose test specimens, type 1B for machined specimens.

NOTE 1 Types 1A and 1B test specimens having 4 mm thickness are identical to the multipurpose test specimens according to ISO 3167, types A and B, respectively.

For the use of small specimens, see annex A.

6.2 Preparation of test specimens

Test specimens shall be prepared in accordance with the relevant material specification. When none exists, or unless otherwise specified, specimens shall be either directly compression- or injection moulded from the material in accordance with ISO 293, ISO 294 or ISO 295, as appropriate, or machined in accordance with ISO 2818 from plates that have been compression- or injection-moulded from the compound.

All surfaces of the test specimens shall be free from visible flaws, scratches or other imperfections. From moulded specimens all flash, if present, shall be removed, taking care not to damage the moulded surface.

Test specimens from finished goods shall be taken from flat areas or zones having minimum curvature. For reinforced plastics, test specimens should not be machined to reduce their thickness unless absolutely necessary. Test specimens with machined surfaces will not give results comparable to specimens having non-machined surfaces.

6.3 Gauge marks

See ISO 527-1:1993, subclause 6.3.

6.4 Checking the test specimens

See ISO 527-1:1993, subclause 6.4.

7 Number of test specimens

See ISO 527-1:1993, clause 7.

8 Conditioning

See ISO 527-1:1993, clause 8.

9 Procedure

See ISO 527-1:1993, clause 9.

For the measurement of the modulus of elasticity, the speed of testing shall be 1 mm/min for specimen types 1A and 1B (see figure 1). For small specimens see annex A.

10 Calculation and expression of results

See ISO 527-1:1993, clause 10.

11 Precision

The precision of this test method is not known, because interlaboratory data are not available. When interlaboratory data are obtained, a precision statement will be added with the next revision.

12 Test report

Tensile test ISO 527-2/1A/50
 Type of specimen (see figure 1) └──┬──┘
 Testing speed, in millimetres per minute (see ISO 527-1:1992, table 1) └──┬──┘

The test report shall include the following information:

- a) a reference to this part of ISO 527, including the type of specimen and the testing speed according to:

For items b) to q) in the test report, see ISO 527-1:1993, 12 b) to q).

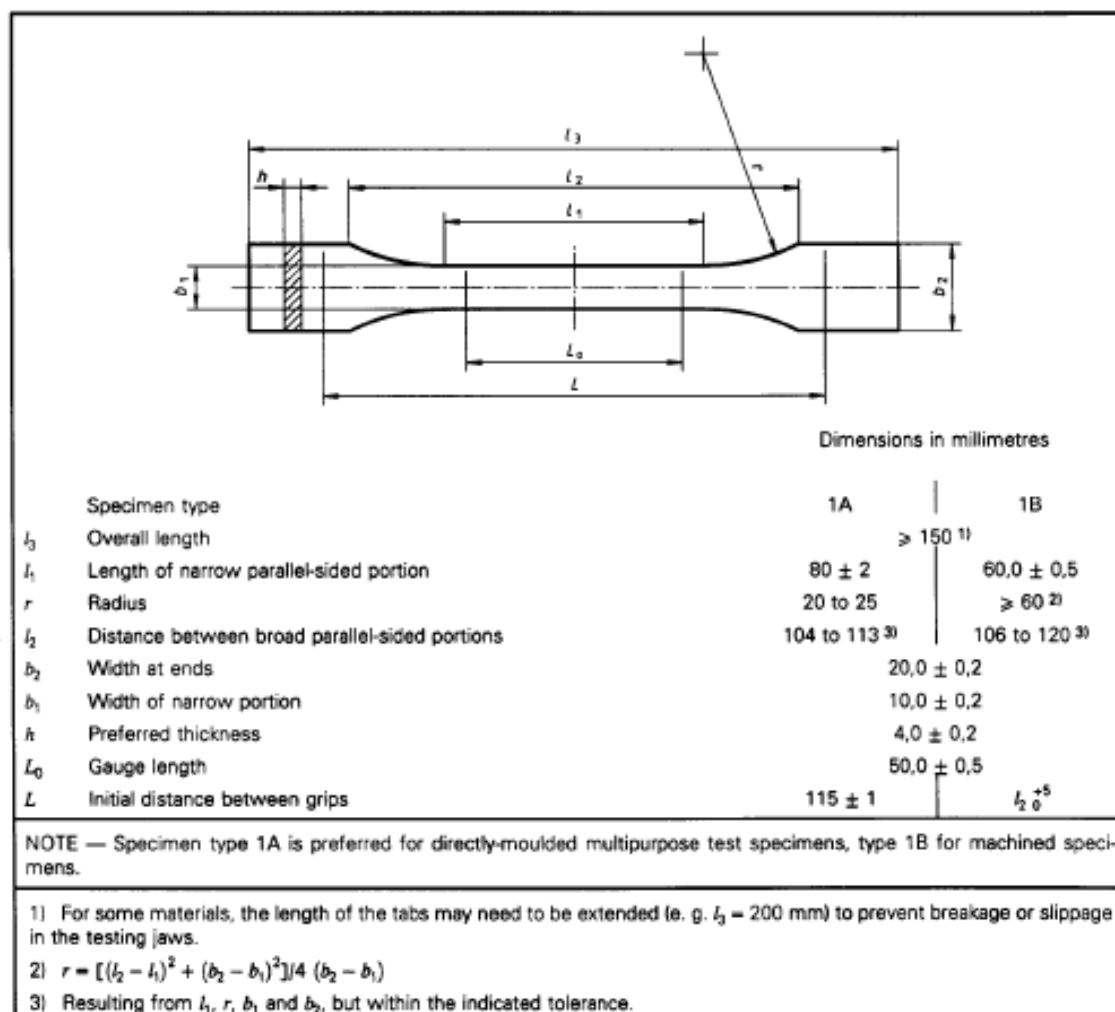


Figure 1 — Test specimen types 1A and 1B

Annex A
(normative)

Small specimens

If for any reason it is not possible to use a standard type 1 test specimen, specimens of the types 1BA, 1BB (see figure A.1), 5A or 5B (see figure A.2) may be used, provided that the speed of testing is adjusted to the value given in 5.1.2, table 1 of ISO 527-1:1993, which gives the nominal strain rate for the small test specimen closest to that used for the standard-sized specimen. The rate of nominal strain is the quotient

of the speed of testing (see 4.2 in ISO 527-1:1993) and the initial distance between grips. Where modulus measurements are required, the test speed shall be 1 mm/min. It may be technically difficult to measure modulus on small specimens because of small gauge lengths and short testing times. Results obtained from small specimens are not comparable with those obtained from type 1 specimens.

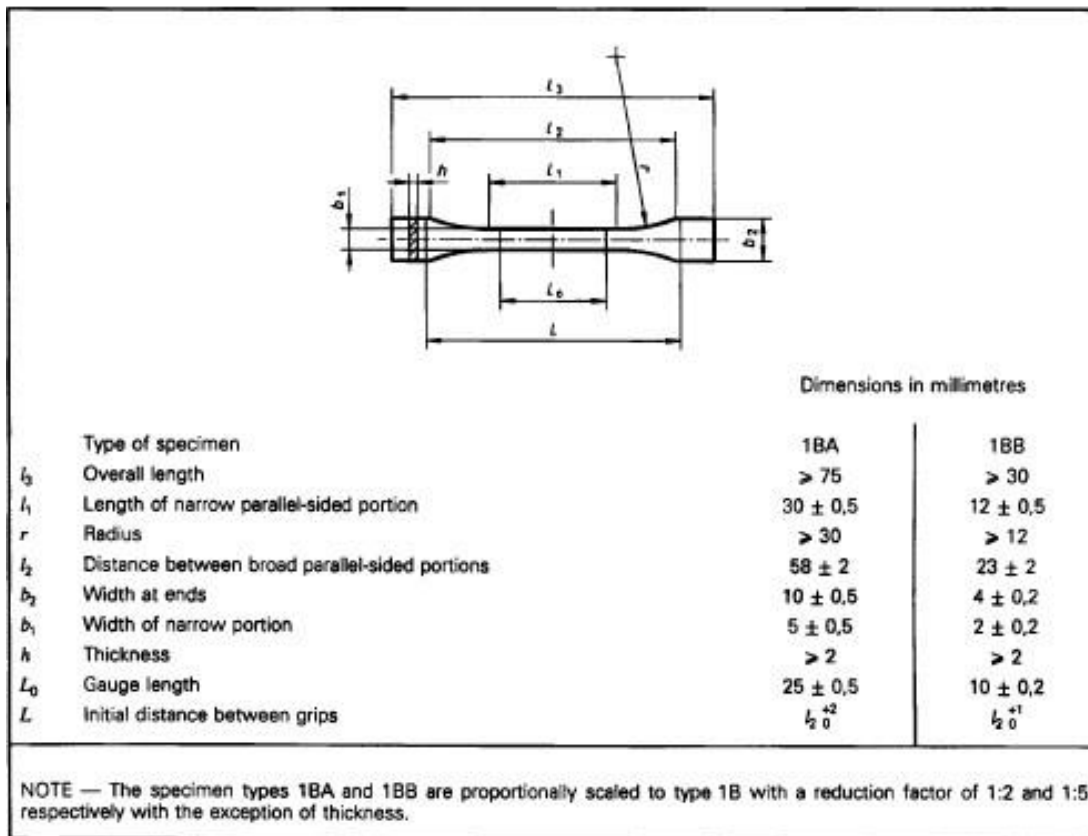


Figure A.1 — Test specimen types 1BA and 1BB

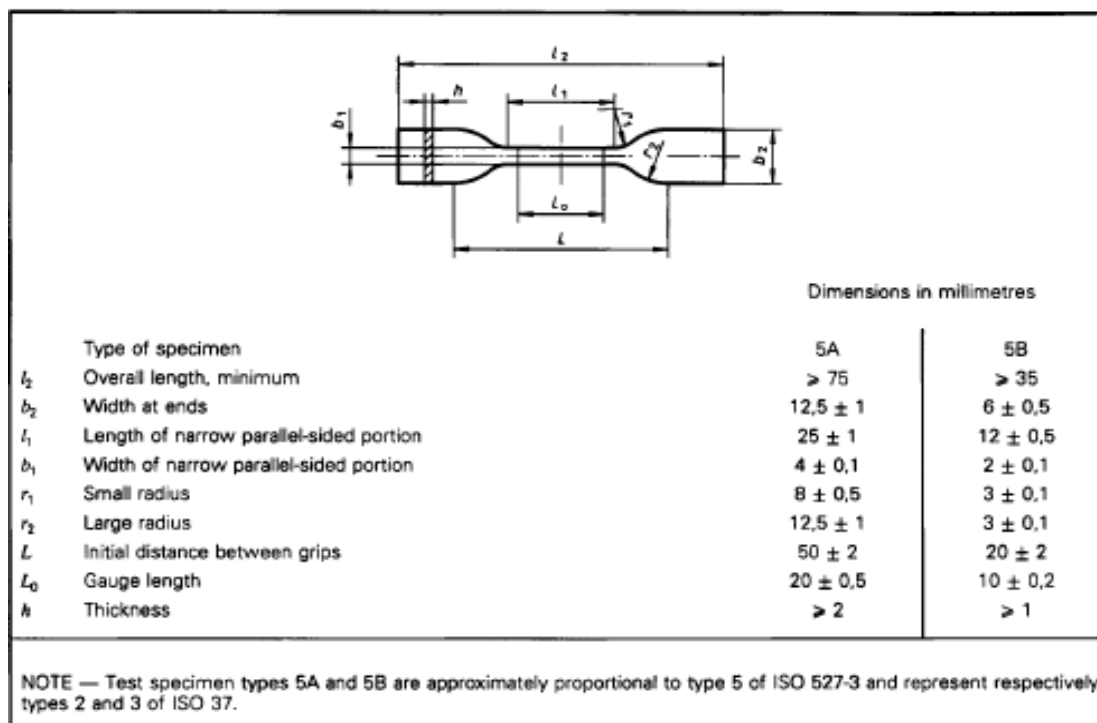


Figure A.2 — Test specimen types 5A and 5B

Annex ZA (normative)

Normative references to international publications with their relevant European publications

This European Standard incorporates by dated or undated reference, provisions from other publications. These normative references are cited at the appropriate places in the text and the publications are listed hereafter. For dated references, subsequent amendments to or revisions of any of these publications apply to this European Standard only when incorporated in it by amendment or revision. For undated references the latest edition of the publication referred to applies.

Publication	Year	Title	EN	Year
ISO 527-1	1993	Plastics - Determination of tensile properties - Part 1: General principles	EN ISO 527-1	1996