



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

COMPUESTOS DE CELULOSA- POLIESTIRENO Y CELULOSA- POLIPROPILENO: ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
I N G E N I E R A Q U Í M I C A

PRESENTA:

Alejandra Paola López Oliva



MÉXICO, D.F.

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Joaquín Palacios Alquisira
VOCAL: Profesor: Marco Antonio Uresti Maldonado
SECRETARIO: Profesor: Eduardo Vivaldo Lima
1° SUPLENTE: Profesor: Néstor Noé López Castillo
2° SUPLENTE: Profesora: María Guadalupe Lemus Barajas

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**DEPARTAMENTO DE POLÍMEROS
DE LA FACULTAD DE QUÍMICA. UNAM.**

ASESOR DEL TEMA:



M. EN C. MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO

SUSTENTANTE:



ALEJANDRA PAOLA LÓPEZ OLIVA

*A mi madre, Pilar Oliva
Lortia, por su amor, por
enseñarme a dar lo mejor
de mí, por todas sus
noches en vela y por
aguantarme durante
todos estos años.*

*–"No pienses más en los muertos esta noche, Adh seidh. El aire es traicionero en estas
tierras: las almas abandonadas podrían sofocarte."*

Alejandra López Oliva

Agradecimientos

- A la Dra. Martha Albores Velasco por proporcionar las semillas de tamarindo tratadas y no tratadas.
- A la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación por los estudios de Espectrometría Infrarroja, Termogravimetría y de Cristalografía de Rayos X.
- Al IQ. Iván Puente Lee por la realización de las microscopías electrónicas de transmisión.
- Al T.A. Canseco Martínez Miguel Ángel por la realización de las calorimetrías diferenciales de barrido.
- A los Dres. Pedro García y Gabriel Jaramillo por los análisis de tamaño de partícula y por toda la ayuda que recibí de ellos durante mi estancia en el laboratorio de polímeros.
- Al Dr. Vivaldo Lima Eduardo por permitirme realizar las mediciones de tamaño de partícula en el laboratorio de polímeros.
- Al Dr. Alberto Tecante por permitirme realizar las pruebas mecánicas en su laboratorio de reología.
- A los profesores Joaquín Palacios Alquisira, Eduardo Vivaldo Lima, Néstor Noé López Castillo y María Guadalupe Lemus Barajas por sus asesorías y enseñanzas.
- Al M. en C. Marco A. Uresti por guiarme a lo largo de toda la investigación, por su amistad y permitirme trabajar en el laboratorio de polímeros.
- A todos los profesores y profesoras con las que me he cruzado a lo largo de mi vida ya que gracias a ellos es que llegué hasta aquí.
- Al pokerancho, a los muchachos del laboratorio, a mis príncipes, al maese y a mis lectores por haber hecho mi experiencia universitaria más divertida.
- A mi familia por apoyarme en mi decisión y en mis estudios.

I. Índice

Dedicatoria	ii
Agradecimientos	iii
I. Índice	iv
II. Glosario de Términos	1
III. Resumen	2
IV. Introducción	3
1. Objetivos	5
1.1. Objetivo General	5
1.2. Objetivos Particulares	5
2. Hipótesis	5
V. Antecedentes	6
1. Nanocompuestos	6
1.1. Producción de Nanocompuestos	7
2. La Celulosa	8
2.1. Microcristales de Celulosa	9
2.2. El Tamarindo	12
3. Polímeros	15
3.1. Poliestireno	16
3.2. Polipropileno	17
4. Extrusión	17
5. Caracterización de Polímeros	19
5.1. Análisis de Tamaño de Partícula	19
5.2. Módulo de Elasticidad	19
5.3. Calorimetría Diferencial de Barrido	20
5.4. Espectrometría Infrarroja	21
5.5. Difracción de Rayos X	22

5.6.	Microscopía de Transmisión Electrónica	22
6.	Método de Taguchi	23
VI.	Parte Experimental	26
1.	Obtención de Whiskers de Celulosa	26
1.1.	Sustancias y Equipo	26
1.2.	Metodología	27
1.2.1.	Obtención de Suspensión de Celulosa A	27
1.2.2.	Obtención de Suspensión de Celulosa B	28
1.2.3.	Obtención de Suspensión de Celulosa C	28
1.2.4.	Obtención de Suspensión de Celulosa D	29
1.3.	Caracterización de Whiskers	29
1.3.1.	Microscopías	29
1.3.2.	Difracción de Rayos X	30
1.3.3.	Termogravimetría	30
2.	Obtención de los Materiales Compuestos	30
2.1.	Sustancias y Equipo	30
2.2.	Obtención de Materiales Compuestos	31
2.2.1.	Polimerización in situ por Emulsión	31
2.2.2.	Mezclado en Solución	31
2.2.3.	Mezclado en Fundido por Extrusión	32
3.	Caracterización de Muestras	32
3.1.	Equipo	32
3.2.	Metodología	32
3.2.1.	Tamaño de Partícula	32
3.2.2.	Espectrometría Infrarroja	33
3.2.3.	Módulo de Elasticidad	33
3.2.4.	Calorimetría Diferencial de Barrido	33
VII.	Resultados y Discusión	34

1.	Obtención de Whiskers de Celulosa	34
1.1.	Obtención de Suspensiones	34
1.2.	Caracterización de Whiskers	37
2.	Obtención de los Materiales Compuestos	40
2.1.	Polimerización in situ por Emulsión	40
2.2.	Mezclado en Solución	43
2.3.	Mezclado en Fundido por Extrusión	44
3.	Caracterización de Muestras	45
3.1.	Tamaño de Partícula	45
3.2.	Espectrometría Infrarroja	46
3.2.1.	Polimerización in situ por Emulsión	46
3.2.2.	Mezclado en Solución	47
3.2.3.	Mezclado en Fundido por Extrusión	49
4.	Diseño de Experimentos	49
4.1.	Experimentos Exploratorios	49
4.2.	Diseño de Experimentos para el Mezclado en Fundido	54
VIII.	Conclusiones y Recomendaciones	59
1.	Conclusiones	59
2.	Recomendaciones	60
IX.	Bibliografía	61
	Apéndice A	65
	Apéndice B	66
	Apéndice C	67
	Apéndice D	70
	Apéndice E	73

I. Glosario de Términos

CE	Celulosa obtenida a partir de harina de semilla de tamarindo extraída.
CS	Celulosa obtenida a partir de harina de semilla de tamarindo sin extraer.
ST	Harina de semilla de tamarindo.
STE	Harina de semilla de tamarindo extraída.
STS	Harina de semilla de tamarindo sin extraer.
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido.
PBA	Poli(acrilato de butilo).
DMF	N,N-Dimetilmetanamida
PP	Polipropileno.
PS	Poliestireno.
BA	Acrilato de butilo.
T_c	Temperatura de cristalización.
T_g	Temperatura de transición vítrea.
T_m	Temperatura de fusión.
USAI	Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación.

II. Resumen

Un nanocompuesto polimérico presenta dureza, estabilidad térmica, resistencia a la combustión y propiedades de barrera superiores a las de su resina base. En este trabajo se buscó elaborar nanocompuestos de celulosa. Ésta puede ser utilizada como reforzante ya que tiende a unirse entre sí en hilos delgados llamados microfibrillas („whiskers’ de celulosa). El ancho de estas microfibrillas se estima alrededor de los 2.5 y 4 nanómetros y se encuentran protegidos por moléculas de lignina y hemicelulosa.

Se obtuvieron estas microfibrillas a partir de semilla de tamarindo sin extraer y de semilla de tamarindo extraída, la cual posee menor cantidad de ácidos grasos. Estas partículas se introdujeron en una matriz polimérica a partir de tres métodos de mezclado: a) por polimerización in situ, b) por solución y c) por mezclado en fundido. Se determinó que el mezclado en fundido por extrusión era la técnica de mezclado más eficiente para la mezcla polipropileno-celulosa y que el material obtenido a partir de la semilla de tamarindo sin extraer era el que ofrecía el mayor aumento en el módulo de elasticidad de los materiales compuestos.

A partir de un diseño de experimentos, se seleccionaron las condiciones de operación más adecuadas para la extrusión, escogiendo los niveles desde antes del diseño. Las condiciones con las que se obtuvo mayor aumento del módulo de elasticidad en los materiales corresponden a los siguientes: Temperatura de barril, 180°C; temperatura de dado, 200°C; velocidad del rotor: 25 RPM, concentración de celulosa: 3%. Para estas condiciones, el aumento del módulo de elasticidad fue del 71% en relación con el blanco.

III. Introducción

El plástico ha sido un material fundamental en la vida diaria desde sus primeras síntesis gracias a su fácil procesamiento, sus características físicas (rigidez, resistencia química, densidad, propiedades ópticas, etc.) y a su relativo bajo costo. Su uso se ha divulgado tanto que es difícil imaginarse la vida sin este tipo de material. Por otro lado, su amplio uso ha llevado a un exceso de basura. Si bien los plásticos no son especialmente contaminantes en el aspecto de que puedan dañar con sustancias químicas a organismos vivos, lo son al significar un fuerte impacto en el medio ambiente debido al espacio que ocupan en los basureros.

Ligado a los polímeros se encuentran sus aditivos. Estas sustancias mejoran las propiedades físicas de la mezcla pero pueden presentar riesgos al medio ambiente. Por ejemplo, algunos de ellos resultan tóxicos y, en la mayoría de los casos, la cantidad en la que se usan es muy elevada²³.

Entre las innovaciones que prometen una disminución en la cantidad de residuos sólidos así como una reducción en el uso de aditivos perjudiciales para la salud, se encuentra el uso de nanocompuestos poliméricos. Su estudio ha ido en aumento debido a que con ellos se pueden obtener propiedades mecánicas y térmicas equivalentes a las de compuestos poliméricos convencionales pero a una fracción de su costo²⁷.

Tal es el caso de los nanocompuestos poliméricos elaborados con “whiskers”, microfibrillas, de celulosa. Su producción ha sido estudiada por varios investigadores como S. Kamel (2007), Xue Ming Dong (1998), My Ahmed Azizi (2005), A.K. Bledzki (1999) y K. Oksman (2006). Debido a que son biodegradables

y que poseen un alta biocompatibilidad pueden ser aplicados en áreas como la médica y la alimentaria, pero también en industrias menos específicas como la papelera y la de embalaje. Las aplicaciones de los nanocompuestos son tan amplias como las de los polímeros mismos y, sabiendo esto, muchos países han impulsado su estudio.

Estados Unidos es líder en las investigaciones de nanotecnología con alrededor de 400 centros de investigación y con un fondo de aproximadamente \$3.4 mil millones USD. Es seguido por la Unión Europea con 175 compañías y organizaciones con una fundación de \$1.7 mil millones USD²³. Los proveedores de plástico tienen que realizar este tipo de investigaciones para mantener su nivel de competitividad. Al mismo tiempo ofrecerán al cliente materiales de alta calidad que sean amigables con el ambiente.

Es necesario entender la relación entre la síntesis, la estructura y las propiedades de los nanocompuestos pues sólo así se alcanzará el desarrollo suficiente como para aprovechar al máximo sus beneficios. Este proyecto busca una alternativa al uso de reforzantes inorgánicos de modo que se puedan reducir costos e impacto ambiental.

1. *Objetivos*

1.1. **Objetivo General**

- Obtener y caracterizar materiales compuestos poliméricos de poliestireno-celulosa y polipropileno-celulosa, determinando las mejores condiciones del proceso. La celulosa se obtendrá a partir de semilla de tamarindo.

1.2. **Objetivos Particulares**

- Producir y caracterizar microfibrillas (whiskers) de celulosa a partir de harina de semilla de tamarindo a) sin extraer y b) extraída.
- Obtener materiales compuestos poliméricos a partir de tres técnicas de mezclado: a) por polimerización in situ por emulsión, b) en solución y c) mezclado en fundido por extrusión.
- Caracterizar los materiales obtenidos por medio de la evaluación de módulo de elasticidad, estudios de difracción de rayos x y calorimetría diferencial de barrido.
- Determinar las mejores condiciones de proceso, dentro del intervalo seleccionado, buscando obtener el mayor módulo de elasticidad del material.

2. *Hipótesis*

Dada la naturaleza nanométrica de los whiskers de celulosa, los compuestos poliméricos obtenidos a partir de ellos poseerán mayor resistencia mecánica, en relación con la de los materiales puros.

V. Antecedentes

1. *Nanocompuestos*^{23, 26, 27, 30, 31}

Los polímeros, debido a su versatilidad, conforman una de las familias de materiales con mayor uso y aplicación. Sin embargo, hay ocasiones en las que no cuentan con las propiedades adecuadas para ciertos usos; por ejemplo, en aquellos en los que estén expuestos a altas temperaturas o a esfuerzos mecánicos considerables.

Los aditivos son una buena opción para mejorar las propiedades de los polímeros, sin embargo, a veces es necesario agregarlos en proporciones elevadas -en el caso de algunos retardadores de flama, es necesario llegar a composiciones de hasta un 60% en masa para obtener resultados significativos-, además de que sus costos pueden ser elevados.

“La nanotecnología es una ciencia e ingeniería involucrada en el diseño, síntesis, caracterización y aplicación de materiales y artefactos cuya organización funcional más pequeña es de dimensiones nanométricas”²⁷. Entre estas organizaciones funcionales se encuentran las nanopartículas que pueden ser fibras, silicatos en forma de arcillas como la montmorillonita y nanotubos en forma de metales y carbón. Estas partículas se mezclan con polímeros para formar nanocompuestos poliméricos.

Las nanopartículas son aquellas en donde al menos una de las dimensiones de los corpúsculos es inferior a 100 nm. Estos compuestos tienen propiedades físicas, químicas y biológicas diferentes a las que tendrían si estuviesen dispuestos como los materiales convencionales. Un nanocompuesto polimérico

presentará dureza, estabilidad térmica y retraso de combustión así como propiedades de barrera superiores a las de la resina base. Sus aplicaciones han probado ser de las más convenientes ya que pueden cambiar en un importante grado las cualidades de los materiales con ser añadidos en porcentajes de peso relativamente bajos (del 1 al 5%), a diferencia de lo que ocurre con los materiales compuestos convencionales.

1.1. Producción de Nanocompuestos

Los métodos de producción de nanocompuestos dependen de las características tanto del polímero al que se agregan como a la de las mismas nanopartículas. Hay que considerar su solubilidad así como su resistencia a agentes químicos y a altas temperaturas. También se tendrá que considerar la afinidad entre el polímero y las partículas.

Los métodos de producción de nanocompuestos poliméricos son:

- a) Polimerización in situ.- La polimerización ocurre en una solución con las partículas. Aquí, el reactor se carga con el monómero, el iniciador y el precursor del nanocompuesto, hinchado. A medida que las cadenas poliméricas van creciendo, las partículas quedan incrustadas entre ellas formando un material compuesto.
- b) En Solución.- El polímero disuelto (usualmente en tolueno, cloroformo o acetonitrilo) se mezcla con el precursor del nanocompuesto. Las cadenas desdobladas del polímero permiten la entrada de las partículas nanométricas y una vez que el disolvente se evapora, se obtendrá el compuesto polimérico con las partículas alojadas en la matriz polimérica.
- c) Mezcla en Fundido.- Se lleva a cabo en un mezclador intensivo o en un extrusor en el cual el polímero fundido se mezcla con las partículas

nanométricas. Este método tiene una ventaja sobre los otros dos y es que no requiere el uso de disolventes. Debido a esto, la mezcla en fundido es la más utilizada en la industria para la producción de nanocompuestos poliméricos.

2. La Celulosa

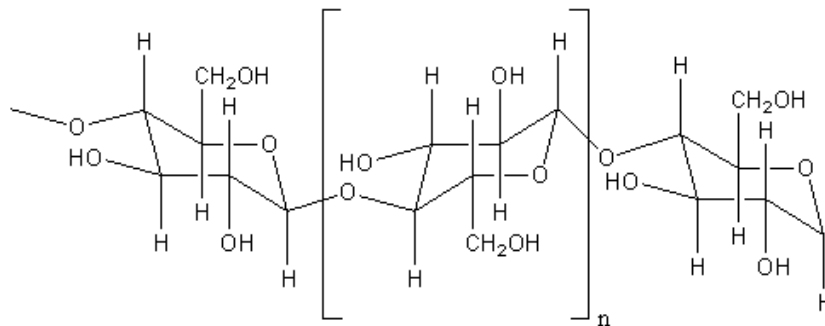


Figura 1: Estructura de la celulosa.

La celulosa es el principal componente de las paredes celulares de las plantas. Fue caracterizada por Anselme Payen en 1838 al tratar una muestra de madera con ácido nítrico. Freudenberg trabajó con esta sustancia y demostró que se trataba de unidades de D-glucosa, un monosacárido, unidas entre sí por medio de enlaces covalentes. Los enlaces que unen monosacáridos para formar polisacáridos como lo es la celulosa son llamados enlaces glucosídicos^{1, 2}.

En la naturaleza, la celulosa se encuentra acompañada de polisacáridos de cadenas cortas llamadas hemicelulosas y lignina. Frecuentemente, la celulosa conforma un porcentaje en masa de entre 35 y 60% de la planta. La lignina puede llegar a ser de hasta un 35%, dependiendo de si la planta es maderosa o no. El resto se conforma de hemicelulosa (entre 15 a 38% de la planta), algunos ácidos grasos, terpenos, así como otras sustancias extraíbles.

La lignina es una fibra polimérica con complejos aromáticos (sus unidades son, principalmente, guaiacil, syringyl y fenilpropano). Su resistencia le permite proteger el interior de la célula de las enzimas destructivas de algunos microorganismos y le ofrece rigidez al tallo de la planta. A mayor cantidad de lignina, más difícil será la digestión de la fibra. Es por esto que es de suma importancia considerar su presencia en la planta durante la producción de la pulpa de celulosa. Si se busca una pulpa de alto grado de pureza, será necesario degradar la lignina.

Las hemicelulosas están compuestas por diferentes tipos de monosacáridos aromáticos como la xilosa, mannososa y glucosa, entre otros. Su estructura es principalmente amorfa debido a que cuenta con muchas ramificaciones. Algunas hemicelulosas comunes son el xiloglucano, xilano y glucommanan. Tanto la lignina como las hemicelulosas se pueden degradar con bases o con ácidos⁶.

2.1. Microcristales de Celulosa

Las moléculas de celulosa tienden a formar puentes de hidrógeno entre cada unidad de D-glucosa, lo que le otorga a la macromolécula su insolubilidad en agua. Sin embargo, sus grupos hidroxilos tienen gran afinidad a los disolventes polares por lo que con el tratamiento adecuado, la celulosa puede ser parcialmente soluble en agua. Sus moléculas se unen entre sí como hilos delgados llamados microfibrillas (whiskers). El diámetro de estas microfibrillas se estima alrededor de los 2.5 y 4 nm. En cuanto al largo, las dimensiones varían de los 12 a 20 nm, lo que es equivalente a cadenas de entre 24 y 40 unidades de glucosa. No deben de ser procesadas a más de 230°C pues es a esta temperatura que comenzará su degradación²².

Las microfibrillas tienden a hincharse en disolventes polares y a absorber humedad del aire. Cuando se expone celulosa seca a una condición atmosférica controlada donde la humedad relativa se lleva al 100%, el diámetro de las fibras de celulosa aumenta de 20 a 25%. Si las fibras hidratadas se sumergen en agua, el diámetro aumentará otro 20-25%. El hinchamiento longitudinal es prácticamente despreciable⁶.

El hinchamiento afecta las zonas amorfas de la macromolécula pero no a su estructura cristalina. Esto es de suma importancia debido a que los microcristales de celulosa pueden ser aprovechados en una amplia variedad de usos industriales como el control reológico de productos alimentarios, manteniendo sus viscosidades estables incluso a altas presiones o temperaturas. También pueden ser aprovechados en la industria farmacéutica y como aditivos en recubrimientos.

La hidrólisis ácida aplicada a la celulosa sin tratar lleva a la creación de suspensiones acuosas de microcristales. Estas suspensiones usualmente quedan estabilizadas por la repulsión electrostática causada entre los iones generados durante el tratamiento ácido. La reacción produce el rompimiento de los enlaces glucosídicos, disminuyendo la masa molecular del polisacárido hasta en un 80%⁶.

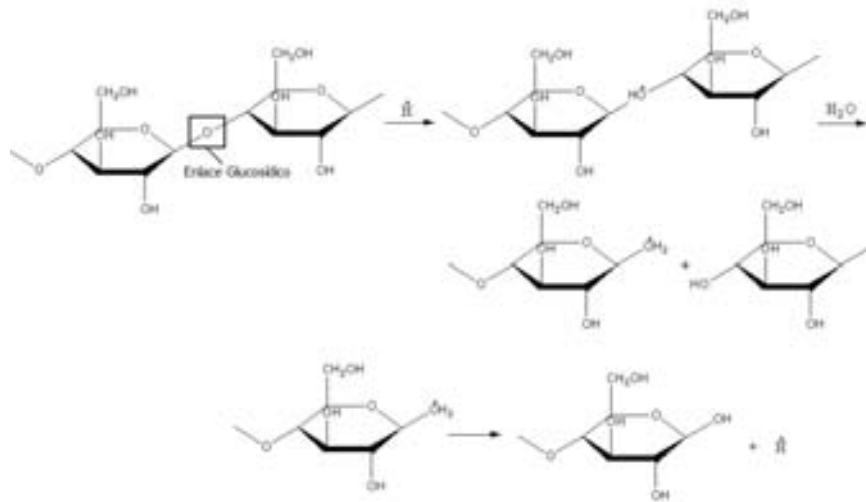


Figura 2: Reacción del rompimiento de los enlaces glucosídicos de la celulosa.

Los costos de obtención de la celulosa son muy bajos. Esta ventaja económica no existe sólo ante los materiales convencionales sino que también ante otras nanopartículas. Por ejemplo, los nanotubos de carbón usados como reforzantes poliméricos son los materiales más fuertes que se pueden producir, llegando hasta los 1000 GPa en su módulo de elasticidad. Las nanofibrillas de celulosa tienen solo el 15% de esta resistencia pero su precio puede ser hasta 100 veces más bajo²⁷. Además, la producción de las nanofibrillas de celulosa es más amigable para el ambiente que las de la mayoría de los reforzantes. Los únicos contaminantes involucrados en su producción son los ácidos requeridos para la purificación de la celulosa y éstos pueden ser recuperados y reutilizados. Los subproductos obtenidos, como la lignina extraída, son totalmente biodegradables por lo que no representan problemas de residuos.

Estas partículas de origen natural también ofrecen biocompatibilidad. Esto, además de su característica de no toxicidad, las hace ideales para su uso en tecnologías médicas y alimentarias. También poseen estabilidad, altos módulos de

tensión (de hasta 150 GPa para la fase cristalina, comparado con los 85 GPa de la fibra de vidrio)^{18, 27}, baja densidad y durabilidad.

2.2. El Tamarindo^{4, 5, 8, 10, 20, 32, 37, 38}



Figura 3: Vainas del fruto del tamarindo.

El tamarindo, *Tamarindus indica*, es un árbol perennifolio de origen africano que en la actualidad puede encontrarse en zonas de clima tropical como la India y gran parte de Latinoamérica. El árbol fue introducido a Egipto, al Medio Oriente y a Asia por comerciantes árabes. Posteriormente fue llevado a América por los colonizadores.

Es una leguminosa dicotiledónea de copa redonda que en condiciones óptimas, puede alcanzar una altura de 25 metros y una envergadura de 15. En cuanto a su tronco, puede llegar a medir de ancho hasta 150 cm. Su crecimiento es lento, solo 0.5 a 0.8 metros al año, pero su longevidad es considerable. Se han encontrado individuos en Sri Lanka que llegan a tener hasta 200 años de edad. Sin embargo, el tamarindo produce fruta una o dos veces anualmente sólo hasta que alcanza los 50 años. Después de esta edad, la frecuencia de su florecimiento comenzará a disminuir. Los árboles más viejos se cortan para leña o carbón.



Figura 4: Semilla del fruto del tamarindo.

El árbol comienza a producir fruta entre los 7 y 10 años de edad. Inicialmente produce una flor, roja o amarilla, que suele medir 2.5 cm de diámetro. Entre primavera y verano, la flor se transforma en un fruto pulposo protegido por una vaina marrón y aterciopelada. Esta pulpa rodea a las semillas, que suelen ser de 2 a 6 por cada fruto. La vaina de la fruta, midiendo de 8 a 15 cm, se hace frágil y seca una vez que se alcanza la madurez. Posteriormente, la pulpa también se seca y se concentra en una pasta enredada con algunas fibras. “Los rendimientos de fruta anuales promedio de un árbol maduro son de aproximadamente 150 a 200 kg por árbol.”⁵ Por cada kilogramo de fruta hay de 800 a 1000 semillas.

En México, los principales estados productores de tamarindo son Colima, Jalisco y Oaxaca. Otros productores menores son Campeche, Veracruz y Chiapas. La siguiente tabla muestra la producción total de tamarindo para los principales productores durante el año agrícola que comprendió entre los años 2001/2002.

Tabla 1: Producción de tamarindo en la República Mexicana para el año agrícola comprendido entre el 2001 y 2002.

Estado	Volumen (toneladas)
Colima	10,490
Jalisco	3,134
Oaxaca	2,198

Campeche	71
Total:	15,893

Datos obtenidos de los Anuarios Estadísticos, edición 2004 de Agricultura para cada estado. (INEGI).

La harina de la semilla del tamarindo (tamarind kernel powder) se puede obtener comercialmente. Para su producción, las semillas tostadas son molidas hasta convertirlas en polvo. Los proveedores, principalmente exportadores indios, ofrecen el polvo tanto extraído (al que se le eliminan los aceites) como sin extraer. Usualmente los proveedores manejan el tamaño de partícula de 0.074 mm de diámetro para la harina, aunque hay algunos que trabajan con polvos de distintas dimensiones.

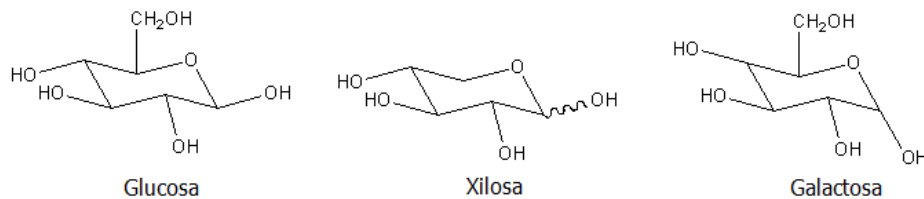


Figura 5: Algunos monosacáridos que conforman al xiloglucano.

Como se mencionó con anterioridad, el xiloglucano es una hemicelulosa y es la que se encuentra en mayor cantidad en las plantas dicotiledóneas. Generalmente está compuesto de unidades de xilosa, glucosa y galactosa aunque su estructura varía de planta a planta. Se localiza en las paredes celulares y de las semillas, cubriendo la superficie de las microfibrillas de celulosa. Se cree que el xiloglucano entrecruza las fibrillas de celulosa, aumentando la rigidez de las paredes celulares y evitando que las fibrillas se aglomeren en corpúsculos de mayor tamaño. La unión del xiloglucano con la celulosa es la única presente en la pared celular que no se forma por un enlace covalente. Poco se sabe del mecanismo de unión entre el xiloglucano y la celulosa pero se supone que ocurre una adsorción de la

molécula desdoblada de xiloglucano en la superficie de las microfibrillas de celulosa.

Vincken et al (1995), propusieron una representación de la adsorción del xiloglucano en celulosa en donde sólo algunas secciones, a las que denominó „trenes”, interactúan con la superficie de la celulosa. Los dos extremos de las moléculas de xiloglucano no están unidos a la microfibrilla.

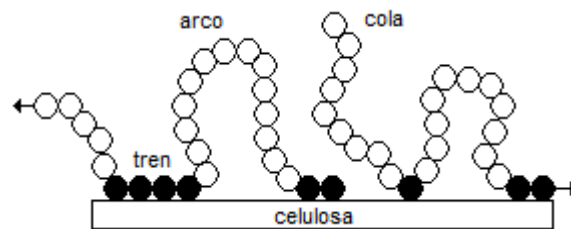


Figura 6: Modelo para la adsorción de xiloglucano en fibrillas de celulosa.

3. **Polímeros** ^{19, 13, 21, 34, 35, 36}

Un polímero es una molécula de gran masa molecular –macromolécula– conformada por moléculas más pequeñas. Estas moléculas pequeñas (monómeros) se unen entre sí por medio de enlaces covalentes y llegan a formar aglomeraciones de miles o incluso millones de gramos por mol. El modo en el que los monómeros se combinan entre sí es por medio de una reacción de polimerización.

3.1. Poliestireno

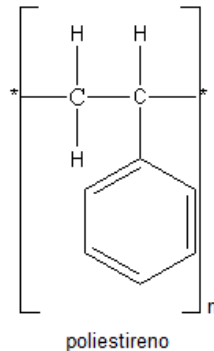


Figura 7: Estructura del poliestireno.

El poliestireno es un plástico económico de uso ampliamente extendido que suele utilizarse en juguetes, instrumentos de cocina, partes de electrodomésticos, entre otros. Es un material rígido y amorfo que funciona muy bien como aislante eléctrico. Además es transparente (por lo que se le suele llamar poliestireno cristal) y es resistente a ácidos y bases. Sus desventajas son que reaccionan con disolventes hidrocarbonados, oxígeno y a la luz UV.

El poliestireno es un polímero vinílico con un grupo fenilo como sustituyente. Su mecanismo de reacción se basa en la polimerización por crecimiento de cadena, iniciada casi siempre por un radical libre.

Debido a su bajo valor de T_g (100°C), su uso a altas temperaturas no es común. Sin embargo, suelen añadirse antioxidantes, fibras de vidrio u otros compuestos que mejoran su resistencia a altas temperaturas. Una opción alterna es la producción de poliestireno sindiotáctico (el poliestireno comercial es atáctico) el cual se obtiene utilizando catalizadores metallocenos. Cuando el polímero tiene sus grupos sustituyentes alternados, las moléculas se acomodan para formar cristales. El poliestireno sindiotáctico puede ser utilizado a temperaturas tan elevadas como 250°C .

3.2. Polipropileno

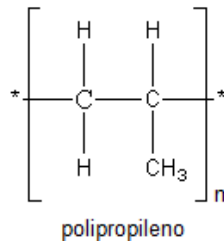


Figura 8: Estructura del polipropileno.

Otro polímero ampliamente utilizado es el del propeno (polipropileno). Éste se caracteriza por poseer una baja densidad (0.9-0.91 g/mL). Se puede utilizar en aplicaciones que lleguen hasta los 160°C, una temperatura superior a la alcanzada por otros polímeros económicos como lo es el polietileno de alta densidad (con una temperatura de uso menor a los 105°C).

Al igual que el poliestireno, el polipropileno es un polímero vinílico, solo que éste tiene un grupo metilo como sustituyente en lugar de un fenilo. Es difícil obtener polipropileno de altos pesos moleculares con reacciones convencionales. Fue el descubrimiento de los catalizadores Ziegler-Natta en 1954 el que logró la producción de polipropileno isotáctico y que permitió que el material fuese aprovechado industrialmente. Esto también se ha hecho posible con catalizadores metallocenos.

4. Extrusión²⁹

La extrusión es un procedimiento en donde se ejerce presión, por medio de un husillo (tornillo de Arquímedes), a un material fundido de modo que pueda pasar a través de un dado o boquilla. El producto resultante es un material perfilado. El

aparato que realiza esta acción es llamado extrusor –extruder- y se ha utilizado desde hace muchos años en materiales que fluyen a altas temperaturas como el aluminio y varios polímeros.

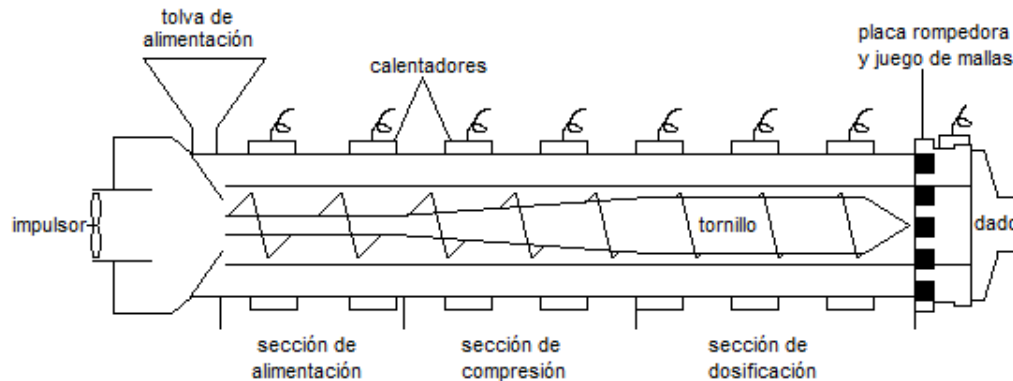


Figura 9: Diagrama de un extrusor de un husillo.

En el procedimiento de extrusión, el polímero sólido (usualmente en forma de pellets), se alimenta en una tolva. El tornillo empuja al material a través de un barril en donde el polímero se calienta por medio de calentamiento externo y por la misma fricción entre los gránulos, las paredes y el tornillo. El material totalmente fundido llega al dado, el cual le da la forma final.

Las zonas principales del extrusor son:

- Zona de Alimentación.- Es aquí donde se precalienta y transporta el polímero a las partes siguientes. El diámetro del tornillo en esta sección es constante.
- Zona de Compresión.- En esta área se expulsa el aire atrapado entre los pellets y ocurre la fusión. A diferencia de la zona de alimentación, el diámetro del tornillo de esta sección es decreciente.
- Zona de Dosificación.- Es en donde se homogeniza el material fundido y suministra el material a la zona del dado. Aquí, el diámetro del tornillo es nuevamente constante.

- Zona del Dado.- Aquí se encuentra el dado. También se puede colocar en esta zona un portamallas que evita el paso de contaminantes o de material no fundido a la boquilla. El portamallas suele constar de la placa rompedora (que no es más que una placa perforada de acero) y un juego de mallas de alambre.

5. Caracterización de Polímeros

5.1. Análisis de Tamaño de Partícula

Existen varios tipos de instrumentos que analizan tamaños de partículas³⁹. En este trabajo se utilizó un analizador por dispersión de luz. Éste se basa en el principio de que las partículas dispersan la luz frontalmente a un ángulo inversamente proporcional a su tamaño⁴⁰. Es esta tecnología la que permite obtener una distribución de tamaño de partículas de polímeros que se encuentren en suspensión o en emulsión.

5.2. Módulo de Elasticidad

El módulo de elasticidad se obtiene a partir de la relación de esfuerzo (σ) con deformación unitaria (ϵ). Sus unidades son de presión y es un valor específico para cada tipo de material. El módulo tangente se refiere a la pendiente entre el esfuerzo y deformación unitaria en una recta tangente a la curva que llega a cierto % de deformación. En cambio, el módulo secante es la pendiente de la recta que une el punto de origen de la gráfica y cierto % de deformación²⁹.

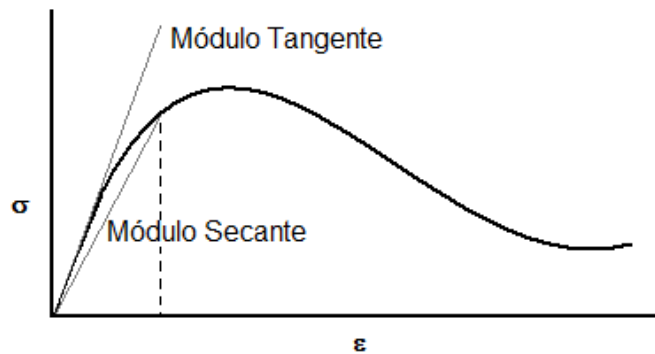


Figura 10: Gráfica de esfuerzo vs. Deformación unitaria.

5.3. Calorimetría Diferencial de Barrido

Esta prueba está relacionada con las transiciones térmicas que ocurren en los polímeros. Consiste en colocar la muestra que se desea estudiar en una superficie que la calentará a una rapidez constante (usualmente de 10 °C por minuto). De referencia se toma otra superficie calentada pero que no tiene muestra o bien se utiliza una sustancia específica. El equipo determinará la energía térmica aplicada a ambas superficies de modo que ambas se calienten a la misma rapidez. La calorimetría diferencial de barrido (DSC) determina el calor absorbido por el material.

Con esta técnica se puede obtener la capacidad calorífica del polímero, así como su temperatura de fusión, la cual se muestra en una gráfica de flujo de calor vs temperatura como un mínimo, su temperatura de transición vítrea que se observa como una pendiente negativa y su temperatura de cristalización que se manifiesta como un máximo en la misma gráfica³⁶.

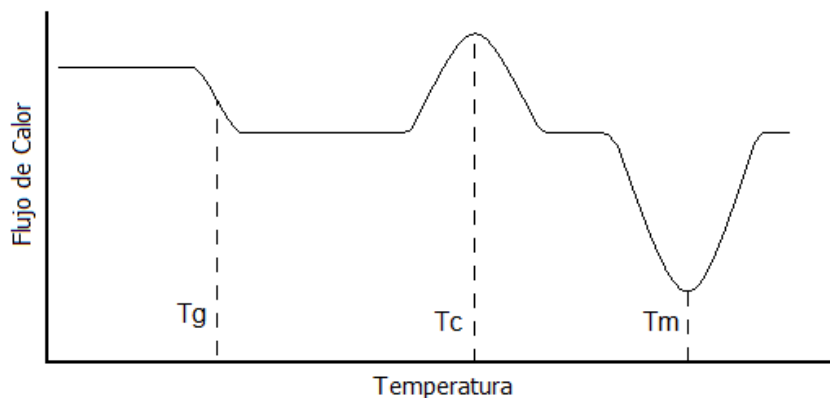


Figura 11: Identificación de T_g, T_c y T_m en un diagrama DSC.

5.4. Espectrometría Infrarroja

Este tipo de prueba se basa en que existe un patrón característico para cada absorción de energía correspondiente a la transición de estado entre energía vibracional o rotacional. Por medio de este patrón característico, se pueden identificar los grupos funcionales dentro de una estructura polimérica. Cada región del espectro infrarrojo se le atribuye a un grupo funcional o a un tipo de enlace. A continuación se muestra una tabla que relaciona la longitud de onda relacionada con cada grupo funcional³³.

Tabla 2: Relación entre longitud de onda y grupo funcional en un espectro infrarrojo.

Grupo Funcional	Rango (cm ⁻¹)
Área de Huella Digital	1450-600
CH ₃ , CH ₂ , CH	2850-3000
=C-H, =CH ₂	3020-3100
C=C	3080, 2975, 1645
C=C (en anillo)	1400-1600
O-H	3000-3650
C-O	1000-1300
C=O	1720-1740

5.5. Difracción de Rayos X

Esta técnica permite obtener un detalle de las estructuras de los materiales cristalinos como lo es la cristalinidad, el tamaño de los cúmulos de cristales, y su orientación. Consiste en hacer pasar un haz de rayos X (luz con una longitud de onda entre 0.01 y 100 Å) a través del material cristalino que se desea estudiar. El haz se escinde y se difracta en varias direcciones, dependiendo de la simetría del material¹⁶.

La ley de Bragg establece que, conociendo la longitud de onda del haz de rayos X (λ) y el ángulo de difracción del mismo (Θ):

$$d = \frac{n\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta}$$

Donde n es un número entero al que se le llama orden de reflexión. Con esta relación se puede determinar la distancia entre los átomos (d) y así su conformación en el espacio.

5.6. Microscopía de Transmisión Electrónica

La microscopía es una técnica en donde se produce y estudia la imagen magnificada de objetos que son demasiado pequeños como para analizarse con el ojo desnudo. Entre los muchos tipos de microscopios se encuentran los de transmisión electrónica (TEM).

Su principio de funcionamiento se basa en una fuente de electrones que lanza el haz (controlado por medio de lentes electromagnéticas) hacia la muestra. El haz

atraviesa la muestra, dispersando algunos de los electrones. Debajo de la muestra se encuentra una pantalla fluorescente que muestra una imagen de la sombra de electrones. Esta técnica tiene una resolución de hasta 0.2 nm^2 .

6. Método de Taguchi^{14, 15, 25}

Cualquier proceso de manufactura contará con entradas y salidas. A continuación se muestra el esquema de un proceso cualquiera:

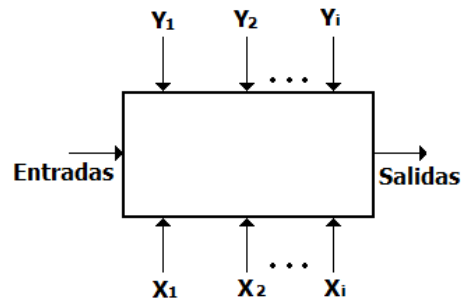


Figura 12: Esquema de un proceso.

Nótese que entre las entradas del sistema no sólo se encuentra la materia prima sino que también las variables controladas del proceso (Y_i) y ruido (X_i). Es necesario considerar todos estos factores para la especificación del proceso y la reducción al mínimo de la pérdida económica.

Una vez que se determinan todas las variables de entrada que pueden perturbar el sistema, se realiza un diseño experimental. Éste es una prueba o un conjunto de pruebas mediante el cual “se realizan cambios sistemáticos y controlados a las variables de entrada para medir el efecto sobre la variable de salida.”²⁵

Los diseños experimentales buscan:

1. Determinar cuáles factores (Y_i) tienen mayor influencia en la salida del proceso.
2. Determinar el mejor valor de los factores (Y_i) que permitan que la salida tenga características lo más cercanamente posibles a las deseadas.
3. Determinar el mejor valor de los factores (Y_i) que permitan que los productos de salida tengan la menor variabilidad posible.
4. Determinar el mejor valor de los factores (Y_i) de modo que minimicen los efectos de los factores incontrolables (X_i).

La filosofía de Taguchi se puede interpretar como un modelo aditivo de todos los efectos dentro del sistema en donde las interacciones entre las variables es algo indeseable. En caso de que las interacciones ocurran, éstas se consideran como un error experimental. Esto no es así para los modelos de diseño experimental clásico donde, en la suma, se consideran cada una de las interacciones posibles.

Un método clásico para obtener las relaciones entre los factores y la variable de salida es realizando un experimento factorial. Aquí se estudian todas las combinaciones posibles de los niveles de los factores. El número de experimentos será dado por A^k donde 'A' se refiere al número de niveles y la k al número de factores. Es usual mantener los niveles de los factores en solo dos (por ejemplo, temperatura alta y baja) debido a que así se reduce la cantidad de experimentos a realizar. Una desventaja de este diseño es que el número de corridas aumenta considerablemente entre más factores se estudien. Debido a esto, en ocasiones es necesario tomar sólo una fracción del factorial. A esto se llama diseño factorial fraccional.

En el caso del método de Taguchi, las relaciones entre los factores y la salida se obtienen por medio de un arreglo ortogonal, que es un arreglo factorial fraccional y permite examinar simultáneamente muchos factores a bajo costo.

VI. Parte Experimental

El proyecto se desarrolló en el Departamento de Ingeniería Química, Laboratorio de Polímeros L-324 de la Facultad de Química, de la UNAM. Se llevó a cabo en tres etapas: a) obtención de whiskers de celulosa, b) obtención de los materiales compuestos y c) caracterización de materiales.

1. Obtención de Whiskers de Celulosa

1.1. Sustancias y Equipo

Sustancias:

- Hidróxido de sodio
- *Semilla de tamarindo extraída (STE)
- Ácido clorhídrico al 37% de pureza
- *Semilla de tamarindo sin extraer (STS)
- Ácido sulfúrico al 98% de pureza
- Dimetilformamida

Equipo:

- Moledora Österizer Solid State
- Moledora Janke & Kunkel GmbH & Co KG modelo A10 S2
- Balanza Sartorius modelo BP 310P
- Ultrasonido Branson modelo 2210



Figura 1: Izquierda: STS. Derecha: STE.

*Tanto STE como STS fueron proporcionadas por la Dra. Martha Albores Velasco del departamento de Química Orgánica (Edificio B, Posgrado, Laboratorio 202). Las semillas de tamarindo fueron extraídas en un extractor soxhlet utilizando como disolventes primeramente hexano, posteriormente acetato de etilo y finalmente metanol.

1.2. Metodología

La primera parte del trabajo experimental fue la obtención de los whiskers de celulosa, para lo cual se realizaron diferentes procedimientos. Para todos ellos las semillas de tamarindo se molieron y cernieron hasta obtener un tamaño de partícula menor a los 0.125 mm, obteniendo así harinas color crema (para STS) y ladrillo (STE). A partir de este material se obtuvieron suspensiones de los whiskers de celulosa en agua. Todos los experimentos se realizaron con ambos tipos de harina y están basados de las experimentaciones realizadas por Kamel, S. et al (2007).

1.2.1. Obtención de Suspensión de Celulosa A

Suspensión realizada para la mezcla en polimerización in situ.

1. Preparar 100 ml de una disolución 0.1 M de HCl y añadirle 1 g de ST.

2. Agitar la mezcla por 48 horas a una temperatura de 60°C y posteriormente someterla a ultrasonido por 2 horas en intervalos de 30 minutos cada uno.
3. Filtrar la suspensión de celulosa con papel Whatman #42 y lavar las fibras con agua destilada desionizada con el fin de retirar los restos de HCl.
4. Volver a suspender las fibras en 300 ml de agua destilada desionizada.
5. Agitar por 24 horas.

1.2.2. Obtención de Suspensión de Celulosa B

Suspensión realizada para la mezcla en polimerización in situ.

1. Preparar 50 ml de una disolución 0.6 M de HCl y añadirle 5 g de ST.
2. Agitar la mezcla por 48 horas a una temperatura de 60°C y posteriormente someterla a ultrasonido por 2 horas en intervalos de 30 minutos cada uno.
3. Agregar agua destilada hasta completar los 300 ml y neutralizar la mezcla con NaOH.
4. Filtrar la mezcla con papel Whatman #42 para clarificar la muestra. Recuperar la muestra clarificada.

1.2.3. Obtención de Suspensión de Celulosa C

Suspensión realizada para la mezcla en solución.

1. Preparar 10 ml de una disolución 4 M de H₂SO₄ y añadirle 1 g de ST.
2. Agitar la mezcla por 24 horas y posteriormente someterla a ultrasonido por 2 horas en intervalos de 30 minutos cada uno.
3. Neutralizar la mezcla y evaporar el disolvente en la estufa.
4. Volver a suspender la celulosa en 60 g de DMF. Agitar por 24 horas y filtrar con papel Whatman #42. Determinar la concentración de la suspensión.
5. Realizar una solución 10% peso/volumen de PS (previamente purificado) en cloroformo.

6. Realizar una mezcla de la suspensión de celulosa y el PS en solución de modo que se obtengan 4.26 g de una mezcla al 6% en peso de celulosa en PS. Éste será el master batch C.

1.2.4. Obtención de Suspensión de Celulosa D

Suspensión realizada para la mezcla en fundido.

1. Preparar 20 ml de una disolución 1 M de HCl y añadirle 2 g de ST.
2. Agitar la mezcla por 48 horas a una temperatura de 60°C y posteriormente someterla a ultrasonido por 2 horas en intervalos de 30 minutos cada uno.
3. Añadir agua hasta que el volumen final sea de 60 ml, neutralizar y filtrar la mezcla con papel millipore de tamaño de poro 0.45 μm . Determinar la concentración de la suspensión.
4. Preparar 25 g de una mezcla al 6% de celulosa en PP.
5. Colocar la mezcla en la estufa para evaporar el agua de la suspensión de celulosa. Éste será el master batch D.

1.3. Caracterización de Whiskers

1.3.1. Microscopías

Se realizaron observaciones por microscopía TEM a la suspensión D (semilla hidrolizada en una disolución 1M y filtrada con papel millipore). Las muestras se prepararon aforando a 250 ml, 0.5 ml de las suspensiones. Posteriormente, una pequeña gota de la muestra se colocó en una rejilla de cobre con un refundimiento de carbón y se calentó hasta evaporarse. La suspensión seca sobre el soporte de cobre se colocó en el microscopio.

1.3.2. Difracción de Rayos X

Se tomó una muestra de la ST hidrolizada en una suspensión 1M de HCl. Posteriormente se secó el material y se pulverizó en un mortero. El polvo obtenido se envió a la USAI para la realización de las pruebas de cristalinidad por rayos X.

1.3.3. Termogravimetría

La muestra enviada a difracción de rayos X también se envió a la USAI para la determinación de temperatura de descomposición por termogravimetría. El intervalo de temperaturas fue de 25 a 300 °C y se trabajó en una atmósfera de nitrógeno.

2. *Obtención de los Materiales Compuestos*

2.1. Sustancias y Equipo

Sustancias:

- Lauril sulfato de sodio
- Estireno
- Metabisulfito de sodio
- Acrilato de butilo
- Dodecil mercaptano
- Hidróxido de sodio
- Cloroformo
- Persulfato de potasio
- Pro-fax 6331. Homopolímero de polipropileno. INDELPRO, S.A. de C.V. (pellets)
- Polystyrol 145 D. Poliestireno de uso general. BASF Corporation. (pellets)

Las hojas de datos para los pellets se encuentran en el Apéndice A.

Equipo:

- Reactor de vidrio enchaquetado
- Balanza Sartorius modelo BP 310P
- Prensa Fred's Carver Inc.modelo 2697
- Extrusor Custom Scientific Instruments Inc. modelo CS-194AV-262

- Jalador Custom Scientific Instruments Inc.modelo CS-194T-208

2.2. Obtención de Materiales Compuestos

2.2.1. Polimerización in situ por Emulsión

1. En el reactor, colocar 300 ml de la suspensión de celulosa A, 0.25 gramos de lauril sulfato de sodio (emulsificante), 0.2 gramos de metabisulfito de sodio (buffer) y 1 ml de dodecil mercaptano (agente de transferencia de cadena). Iniciar el calentamiento del reactor hasta que alcance y se estabilice en 70°C.
2. Mezclar 70 ml de estireno con 20 ml de BA. Lavar con un volumen equivalente (90 ml) de una solución del 3% P/p de NaOH.
3. Separar la fase orgánica del lavado anterior (mezcla de monómeros) y agregarla al reactor.
4. Disolver 0.66 g de persulfato de potasio (iniciador) en 20 ml de agua. Posteriormente, añadir la solución en el reactor.
5. Iniciar la agitación.
6. Dejar correr la reacción por 9 horas tras lo cual tomarse una muestra.
7. Verter la mezcla del polímero, monómero y agua en un recipiente de plástico. Congelar la mezcla para romper la emulsión.
8. Descongelar la mezcla (ahora separada en 2 fases). Recuperar el polímero (fase pesada) y lavarlo con agua destilada. Secar la muestra.
9. Repetir la experimentación pero utilizando la suspensión B.

2.2.2. Mezclado en Solución

1. A partir del master batch C, añadir la cantidad de PS necesaria para crear mezclas de PS-celulosa al 0, 3, 4, 5 y 6% de 1 g cada una.

2. Colocar gotas de cada mezcla en una lámina de polietileno. Dejar secar las muestras para evaporar el cloroformo. Se formará una película de PS con celulosa.
3. Separar la película del compuesto polimérico de la lámina plástica.

2.2.3. Mezclado en Fundido por Extrusión

1. A partir del master batch D, añadir la cantidad de PP necesaria para crear mezclas de PP-celulosa al 0, 2, 3, 4 y 5% de 1 g cada una.
2. Extrudir independientemente cada una de las mezclas anteriores con las siguientes condiciones de operación: Temperatura de barril: 180 °C; Temperatura del dado, 148°C; Velocidad del rotor, 40 RPM.

3. Caracterización de Muestras

3.1. Equipo

- Analizador de tamaño de partícula. Mastersizer 2000. Malvern Instruments
- Máquina universal de tracción Sintech. Modelo MTS 1S
- Balanza Sartorius modelo BP 310P
- Prensa Fred's Carver Inc.modelo 2697

3.2. Metodología

3.2.1. Tamaño de Partícula

Los análisis de tamaño de partícula se realizaron sólo a los materiales compuestos PS-PBA-celulosa obtenidos a partir de las reacciones por emulsión. Las pruebas se realizaron en el analizador de tamaños de partícula del grupo de investigación del Dr. Eduardo Vivaldo Lima, del Departamento de Ingeniería

Química Facultad de Química con la asistencia de los Dres. Pedro García y Gabriel Jaramillo.

3.2.2. Espectrometría Infrarroja

Se realizaron películas con los materiales compuestos obtenidos a partir de los tres métodos de mezclado. Para el PS, las muestras se disolvieron en cloroformo. Posteriormente, se colocaron gotas de la solución en láminas de polietileno. Al secarse el disolvente, se separaron las películas de las láminas. Para las muestras de PP, se colocaron cantidades pequeñas de las muestras (aproximadamente 0.3 g de material) en la prensa caliente (190°C) y se ejerció presión hasta obtener las películas. Las películas se enviaron a la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) para la obtención de los espectros.

3.2.3. Módulo de Elasticidad

Los ensayos de tensión a velocidad constante de 20 mm/min a temperatura ambiente se realizaron en el laboratorio 313 del conjunto E de la Facultad de Química de la UNAM con asistencia del Dr. Alberto Tecante. Esta prueba sólo se llevó a cabo en los materiales de PP-celulosa obtenidos por mezclado en fundido pues fueron los que mostraron mejor incorporación de la celulosa en la matriz polimérica.

3.2.4. Calorimetría Diferencial de Barrido

En este caso se tomaron dos muestras, una del material compuesto de PP-celulosa al 3% obtenido a partir del mezclado en fundido y otra del blanco de PP extrudido y se enviaron con el T.A. Miguel Ángel Canseco del Instituto de Investigaciones en Materiales para la calorimetría diferencial de barrido.

VI. Resultados y Discusión



1. Obtención de Whiskers de Celulosa

1.1. Obtención de Suspensiones



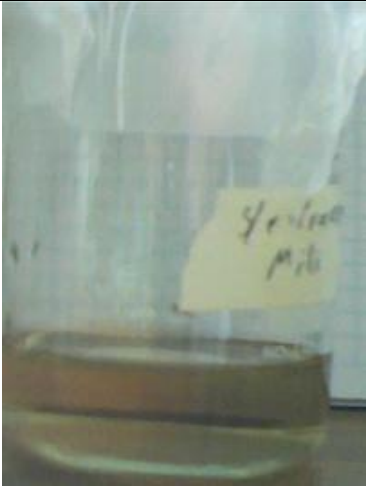

Independientemente de su origen (semillas tratadas o no), el polvo de semilla de tamarindo (ST) no es inmediatamente soluble en agua. Se requiere aplicarle calentamiento, hidrólisis ácida y agitación a la mezcla para obtener una suspensión estable. De lo contrario, se obtienen grumos insolubles.

La hidrólisis se llevó a cabo con ácidos clorhídrico y sulfúrico. En el primer caso se trabajaron tres concentraciones diferentes. La siguiente tabla muestra las características de las suspensiones obtenidas con los diferentes procedimientos, para la obtención de whiskers de celulosa.

Tabla 1: Características de las diferentes suspensiones de celulosa.

Ácido	Concentración del Ácido (M)	Tipo de Semilla	
		Sin Extraer	Extraída
HCl	0.10	 Suspensión clara y estable.	 Suspensión que tiende a precipitar parcialmente

Resultados y Discusión

			después de varias horas de reposo.
0.61			
	Suspensión muy opaca que precipita parcialmente después de varias horas de reposo.	Presenta coloración marrón más intensa que la anterior. Suspensión inestable que precipita casi en su totalidad después de algunas horas de reposo.	
1.01			
	Suspensión estable con ligera coloración.	Suspensión estable con ligera coloración.	

Resultados y Discusión

H ₂ SO ₄	4		
		Suspensión estable. Parte de la STS se carbonizó debido a la hidrólisis. Al filtrar la mezcla se retiró gran parte del material carbonizado.	Suspensión ligeramente inestable. Parte de la STE se carbonizó. Al filtrar la mezcla se retiró gran parte del material carbonizado.

Para obtener las nanofibras de celulosa, se requiere una hidrólisis ácida fuerte que permita la degradación de la lignina y las hemicelulosas y disminuir el peso molecular de la celulosa. Sin embargo, si la hidrólisis es demasiado fuerte, el resultado es pérdida de material debido a carbonización, por lo que no se recomienda utilizar H₂SO₄ para el procedimiento de obtención, o bien trabajarlo a concentraciones mucho menores.

En cuanto a la hidrólisis con HCl, se observó que es preferible trabajar a concentraciones elevadas (1 M), debido a que ofrece una digestión mejor a la ST. Si la concentración del ácido no es lo suficientemente elevada, se obtienen suspensiones con partículas demasiado grandes como para permitir una filtración con papel millipore, lo cual impide la recuperación de las nanofibras. Por ende se seleccionó el método de obtención de celulosa C, correspondiente a una hidrólisis con HCl 1 M, seguido de filtrado con millipore, como el mejor.

1.2. Caracterización de Whiskers

El análisis de rayos x por el método de polvos no identificó cristalinidad en las muestras de las microfibrillas de celulosa. Los resultados del análisis de difracción de rayos x se pueden encontrar en el Apéndice B.

Correspondiente a la termogravimetría, en la gráfica de porcentaje de masa perdida vs temperatura, no se observa ningún pico inicial, lo cual indica que la muestra estaba seca desde un inicio y no hubo etapa de evaporación de agua. En el intervalo trabajado, la muestra sólo llega al 68% de su peso inicial, lo cual indica que la degradación completa ocurre después de los 300 °C. Esto coincide con la bibliografía²⁷, que habla de una degradación térmica de las fibras de celulosa entre los 200 y 500°C, dependiendo de su fuente y su modo de preparación.

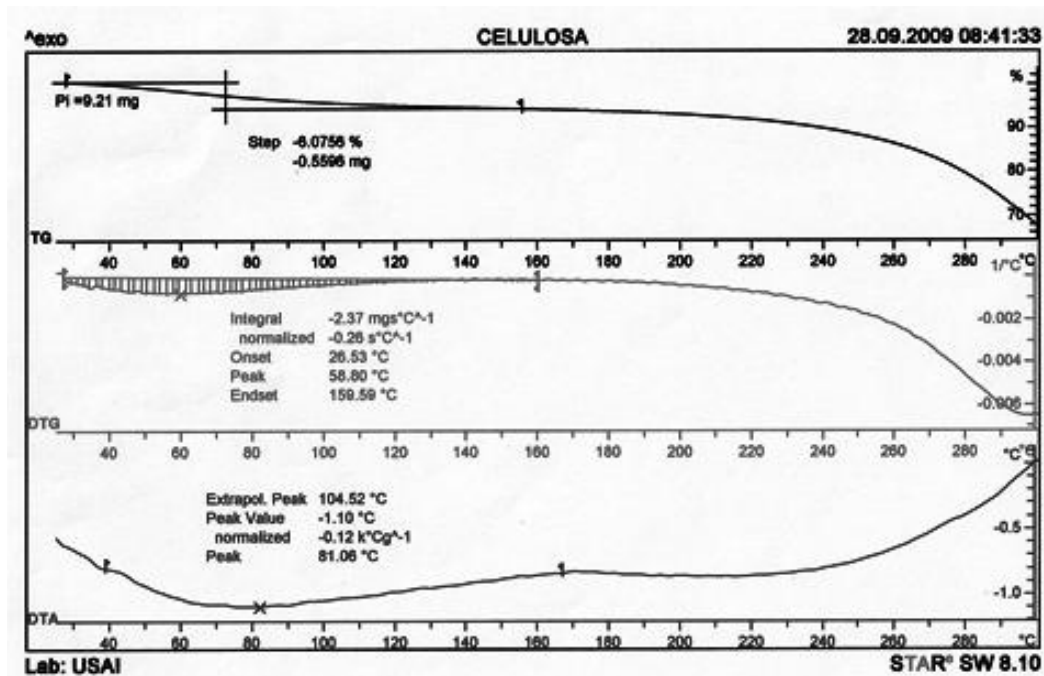


Figura 1: Termograma de la STS hidrolizada.

Resultados y Discusión

Se realizaron además dos microscopías al material: a) a la suspensión de celulosa después de pasar por el filtro Whatman #42 (tamaño de poro 2.5 μm) y b) después de pasar por el filtro millipore (tamaño de poro 0.45 μm).

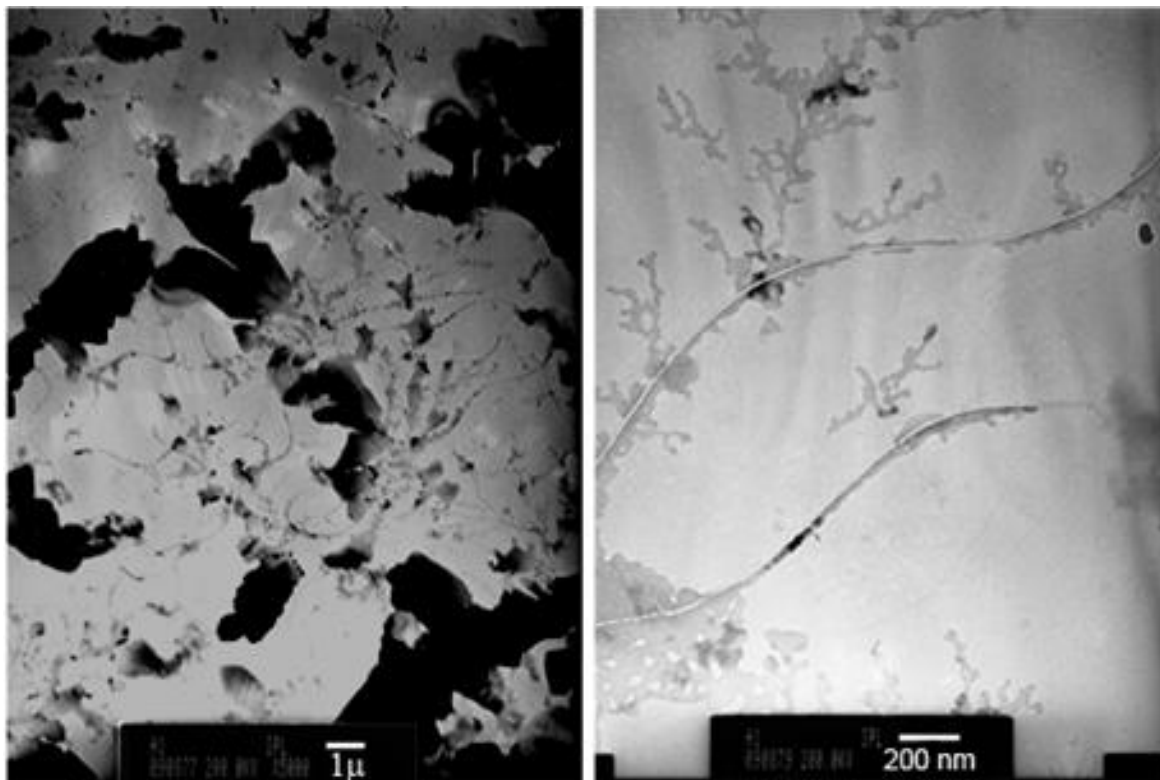


Figura 2: Microscopía de TEM de la celulosa obtenida por filtros Whatman #42.

Para la suspensión antes de ser filtrada con papel millipore, se observan algunos filamentos muy delgados y largos (aproximadamente de 10 nm de diámetro por 2-5 μm de largo). También se observan elementos de mayores dimensiones que pueden tratarse de material con degradación incompleta.

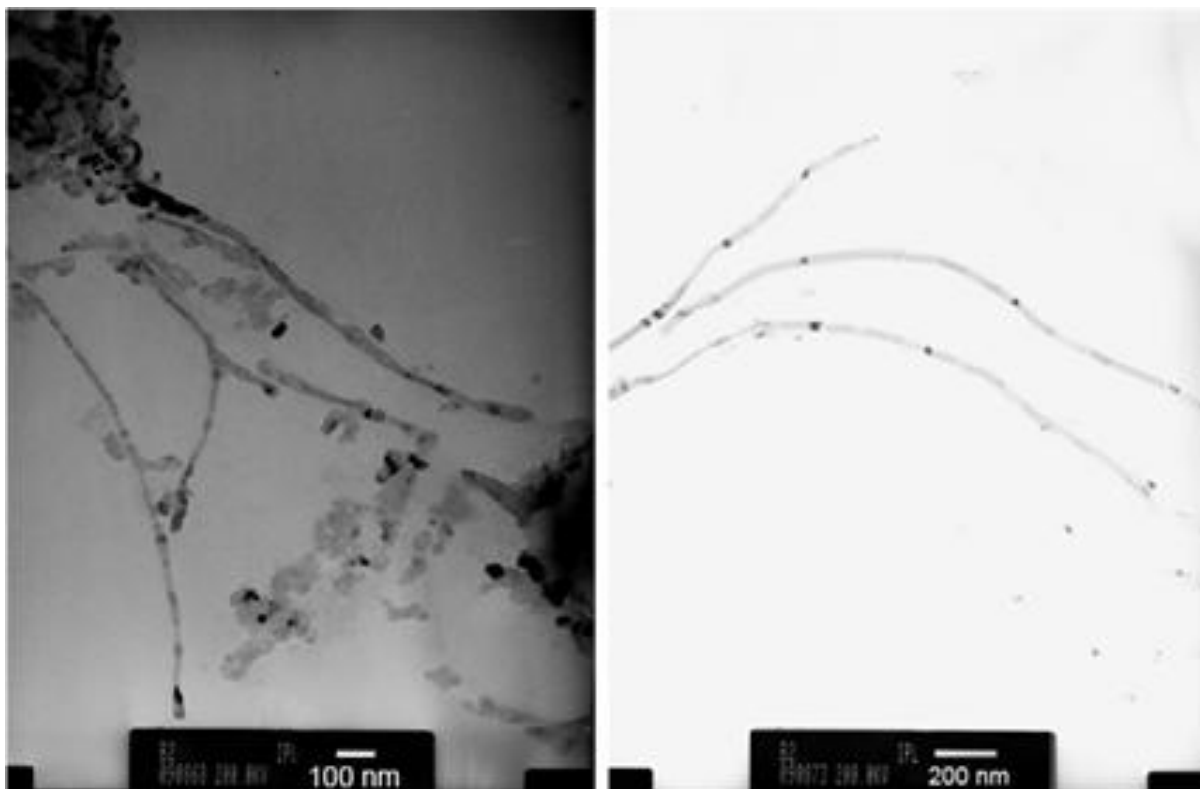


Figura 3: Microscopía de TEM de la celulosa pobtenida por filtros Millipore.

En cuanto a la suspensión filtrada con papel millipore, las microscopías también muestran los cúmulos previamente mencionados. Sin embargo, el tamaño de éstos es mucho menor a los de la muestra anterior. Nuevamente se identifican las fibras de alrededor de 10 nm de ancho. En cuanto a la longitud, el tamaño varía entre los 1 y 3 μm .

En ambos casos, se observa que las fibras son muy largas, cuando se esperaban fibras más cortas (entre 12 y 20 nm). Esto se puede deber a una digestión incompleta de la STS. En este caso, es posible que parte del xiloglucano permaneciera en el sistema, manteniendo juntas las microfibrillas de celulosa. Para asegurar una dimensión menor en las fibras, se recomienda una hidrólisis más fuerte o bien, colocar la suspensión en el ultrasonido por más tiempo.

2. Obtención de los Materiales Compuestos

2.1. Polimerización in situ por Emulsión

Antes de preparar los materiales compuestos por polimerización in situ, se preparó un blanco sin presencia de celulosa. Al iniciar esta reacción, la carga del reactor era blancuzca y ligeramente opaca. Tras varias horas de reacción, la opacidad de la carga comenzó a aumentar, significando la presencia de las partículas de polímero en emulsión. El producto final fue un líquido de apariencia lechosa. Esta emulsión se rompió al congelar la muestra. Una vez descongelada, aparecieron 2 fases. La superior, traslúcida a comparación con la inferior, era la perteneciente a la mezcla de agua y micelas de monómero. La fase más pesada correspondía al polímero y a monómero residual. El PS se purificó y la sustancia resultante fue una de apariencia blanca opaca en forma de masa.





Figura 4: Muestra purificada del blanco.



Después del blanco, se prosiguió a realizar los materiales compuestos. La siguiente tabla muestra las características de las mezclas obtenidas a partir de las polimerizaciones en emulsión. Las imágenes presentadas le corresponden a los polímeros purificados.

Resultados y Discusión

Tabla 2: Características de los materiales compuestos purificados obtenidos a partir de polimerización in situ por emulsión.

Tipo de Semilla	Características
Extraída	<p data-bbox="480 428 1143 499">Suspensión de Celulosa A Concentración aproximada de celulosa: 1% w/w</p>  <p data-bbox="383 999 1399 1142">El polímero purificado se mostró como un bloque frágil y de coloración heterogénea. La harina (identificada por color rojizo) se aglomeró tanto en la matriz polimérica como en el fondo del reactor por lo que no todas las partículas se hicieron parte de la mezcla polimérica.</p>
Sin Extraer	 <p data-bbox="383 1654 1399 1795">A diferencia del blanco y del resto de las reacciones, el copolímero de esta reacción no se presentó como látex sino que tenía la apariencia de polvo blanco y opaco. La presencia de la celulosa no es visible. (Su coloración es equivalente a la del blanco).</p>

Resultados y Discusión

Suspensión de Celulosa B Concentración aproximada de celulosa: 3 % w/w	
Extraída	 <p>Algunas partículas de la harina (coloración rojiza) se aglomeraron tanto en la base del reactor como en el agitador metálico y no llegaron a formar parte del compuesto polimérico. La coloración final fue rojiza y homogénea.</p>
Sin Extraer	 <p>Nuevamente se obtiene el polímero en forma de látex muy espeso. En el material purificado se observa una coloración amarillenta.</p>

Se encuentra una tendencia de la CE a aglomerarse. En este caso se observa que la mayoría de las partículas quedaron incrustadas en las partes metálicas del reactor (agitador y mampara). Es este comportamiento adhesivo el que impidió una mezcla homogénea en la matriz polimérica de los materiales con CE. La CS

produjo los materiales más homogéneos. Se recomienda aumentar la cantidad de emulsificante para que la mezcla sea más estable y evitar que las partículas de celulosa se precipiten.

En cuanto a la coloración, la CE generaba compuestos de apariencia rojiza y la CS producía colores más claros. En ambos tipos de celulosa, a mayor concentración de la misma dentro de la matriz polimérica, mayor era la coloración que adquiriría el compuesto final.

2.2. Mezclado en Solución

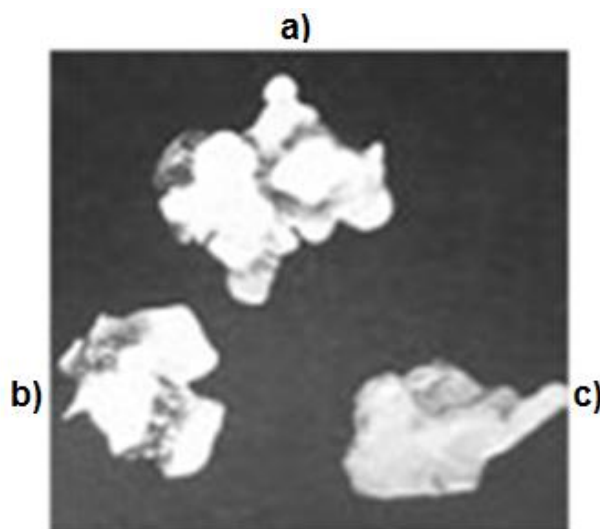


Figura 5: Películas de materiales compuestos obtenidos a partir de la mezcla en solución. a) 0%. b) 5% PS-CS. c) 5% PS-CE.

La DMF y el cloroformo son solubles entre sí, lo que permitió la mezcla de las partículas de celulosa en las cadenas extendidas de PS. Una vez secadas las muestras, a simple vista no se encontraron diferencias entre ellas, independientemente de la concentración de la celulosa (0, 3, 4, 5 o 6%) o de su

origen (ST o STE). A simple vista no es posible identificar los whiskers en la matriz polimérica.

Se obtuvieron materiales muy frágiles, los cuales no fue posible caracterizar mecánicamente.

2.3. Mezclado en Fundido por Extrusión

Inicialmente, se trabajó con PS en este tipo de mezclado pero el resultado fue un material sumamente quebradizo por lo que se optó por cambiar el PS por PP. El fin de esta extrusión fue el de incorporar las fibras de celulosa en la matriz de PP.

Para ambos tipos de celulosa, el material extrudido adquiría coloración oscura conforme aumentaba la concentración de la misma en el sistema. Tanto para los materiales a partir de STE como de STS al 5%, aparecían gránulos de hasta 0.5 mm de diámetro. Las muestras que adquirieron apariencias más homogéneas fueron las de 2 y 3%.



Figura 6: Izquierda: Material extrudido de PP-CE a concentraciones de menor a mayor. Derecho: Material extrudido de PP-CS a concentraciones de menor a mayor.

3. Caracterización de Muestras

3.1. Tamaño de Partícula

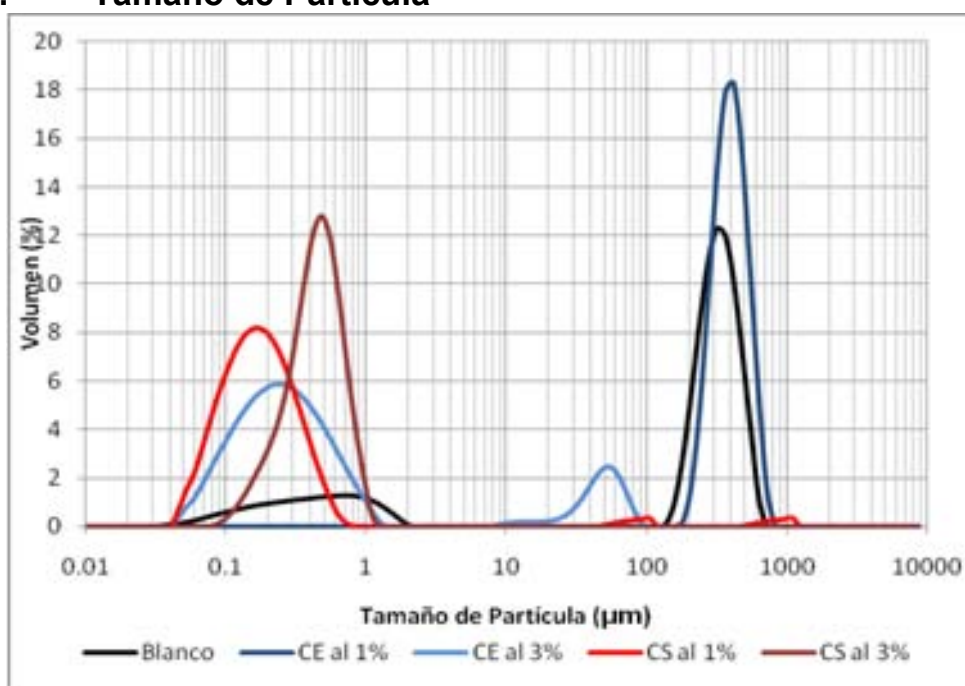


Figura 7: Distribución de tamaños de partícula de las muestras de los compuestos PS-PBA-CE y PS-PBA-CS tomadas de las reacciones en emulsión.

Tanto el blanco de PS-PBA como el compuesto con CE al 1% poseen tamaños de partícula elevados. Sin embargo, para el resto de las reacciones, los tamaños de partículas tendieron a ser menores. Para los compuestos obtenidos por mezcla en polimerización *in situ*, no se encuentra una relación entre la distribución de tamaños de partícula y la presencia de la celulosa en los compuestos.

Las propiedades físicas de los látex obtenidos a partir de polimerizaciones en emulsión (estabilidad, viscosidad, opacidad, textura, etc.) dependerán de la distribución de tamaños de partículas del material. Sin embargo, el proceso de nucleación tiene un comportamiento sumamente sensible a cualquier cambio en la

concentración de impurezas, tipo de surfactante y temperatura, por lo que es complicado tener un control sobre la distribución de tamaños de partícula¹⁷.

No se puede descartar, sin embargo, que los resultados no concluyentes se deban a errores durante la toma de muestras. Las partículas de tamaños mayores pudieron aglomerarse y precipitarse en el fondo del reactor, lo que impediría una toma de muestras características. Esto es coherente con la distribución para los compuestos al 3% con celulosa a partir de STE donde se observa una bimodalidad que ratifica la existencia de una segunda población de partículas. Una recomendación para experimentos posteriores es tomar las muestras inmediatamente después de terminar las reacciones y sin detener el sistema de agitación, o bien utilizar una cantidad mayor de emulsificante en la carga para que la emulsión sea más estable.

Un producto más estable permitiría una separación de fases más sencilla y más fácil de purificar que posteriormente podría ser procesada por medio de extrusión o inyección.

3.2. Espectrometría Infrarroja

3.2.1. Polimerización in situ por Emulsión

Los espectros obtenidos de este análisis se encuentran en el Apéndice C.

En el espectro del blanco PS-PBA, se reconoce en 1729 cm^{-1} el grupo carbonilo, correspondiente al PBA. La banda de $2872\text{-}3082\text{ cm}^{-1}$ da muestra de la presencia de enlaces carbono-carbono (presentes en el PS y el PBA). Los picos en la zona de 3080 , 2975 y de 1645 cm^{-1} pueden ser atribuidos a la presencia de enlaces dobles de carbono de monómero que no logró eliminarse de la muestra. La región $1452\text{-}1601\text{ cm}^{-1}$ corresponde al anillo aromático del PS.

Resultados y Discusión

No hay una diferencia clara en los espectros del blanco y de los compuestos con celulosa al 1% por lo que en estas muestras no se puede garantizar la presencia de la celulosa. Sin embargo, en el compuesto con CE al 1%, se reconoce la presencia del material debido a su coloración, por lo que es probable que haya habido un mezclado insuficiente y se haya tomado una muestra con poca cantidad de CE. En las muestras donde la celulosa se encontraba al 3%, las bandas del grupo OH ($3000-3650\text{ cm}^{-1}$) son bastante claras.

En la siguiente tabla se muestran los componentes identificados en las muestras de los compuestos de PS-PBA-celulosa.

Tabla 3: Componentes identificados en los materiales compuestos poliméricos de PS-PBA-celulosa. (✓ Presente, ✗ Ausente)

Compuesto	Polímero	Monómeros	Celulosa
Blanco	✓	✓	✗
1% de Concentración			
Semilla Extraída	✓	✓	✗
Semilla sin Extraer	✓	✓	✗
3% de Concentración			
Semilla Extraída	✓	✓	✓
Semilla sin Extraer	✓	✓	✓

3.2.1. Mezclado en Solución

Los espectros obtenidos de este análisis se encuentran en el Apéndice D.

Este análisis se realizó en películas de los materiales compuestos PS-celulosa. En el espectro para el blanco se ve claramente la presencia de enlaces C-H del PS así como la huella digital del compuesto en la región que indica los enlaces C-C ($1450-600\text{ cm}^{-1}$). El indicio de los anillos aromáticos del PS son los picos encontrados en la zona de los enlaces C=C en anillo ($1400-1600\text{ cm}^{-1}$). En los espectros para los compuestos con celulosa al 3%, tanto de la CE como CS, se observa la banda de enlaces O-H ($3000-3650\text{ cm}^{-1}$), así como la presencia de

Resultados y Discusión

grupos C-O ($1000-1300\text{ cm}^{-1}$). Esto confirma la presencia de celulosa en la muestra.

Sin embargo, a concentraciones iguales y mayores al 4%, la banda del grupo OH no es tan clara y no aparece la zona característica de enlaces C-O. Esto nos indica que la cantidad de celulosa en la muestra es tan pequeña que no fue detectable, es decir, no hay una integración correcta de la celulosa en la matriz polimérica. En la siguiente tabla se muestran las conclusiones obtenidas a partir de los espectros de las muestras.

Tabla 4: Componentes identificados en los materiales compuestos poliméricos de PS-celulosa. (✓ Presente, ✗ Ausente)

Concentración de Celulosa (%)	Polímero	Celulosa
0	✓	✗
Celulosa a partir de semilla extraída		
3	✓	✓
4	✓	✗
5	✓	✗
6	✓	✗
Celulosa a partir de semilla sin extraer		
3	✓	✓
4	✓	✗
5	✓	✗
6	✓	✗

Esto pudo haber ocurrido por una mala mezcla entre el master batch (del 6% de concentración) y el PS puro. Las películas formadas probablemente contenían celulosa pero, debido a la mezcla irregular, ésta se aglomeró en una zona de donde no se tomó la muestra para el infrarrojo. Esto se confirma observando los resultados al 6% de concentración. Fue ésta la mezcla madre y aunque se ve la celulosa en las concentraciones del 3%, no es así en el resto.

3.2.2. Mezclado en Fundido por Extrusión

Los espectros obtenidos de este análisis se encuentran en el Apéndice E.

En el blanco de PP se observa la huella digital del compuesto en la región de los enlaces C-C ($1500-650\text{ cm}^{-1}$). La región que muestra la presencia del CH_3 ($2850-3000\text{ cm}^{-1}$) confirma la existencia de los sustituyentes metilos de la cadena principal del PP. Sin embargo, se observan picos en la región de los dobles enlaces de carbono en anillo ($1400-1600\text{ cm}^{-1}$). Esto es inconsistente con los resultados obtenidos en la literatura para el PP puro donde estas bandas no son identificadas.

Esto se puede deber a que el PP no se purificó antes de introducir en el extrusor, por lo que los pellets pudieron contener aditivos protectores. Otro motivo que podría explicar la aparición de este grupo funcional es que el blanco no se realizó sino hasta después de que se obtuvieron todas las muestras. A pesar de que el equipo se limpió previamente con PP, puede que hayan quedado remanentes de celulosa.

Los espectros para el resto de las mezclas son prácticamente iguales (solo hubo algunas bandas corridas 10 cm^{-1}), independientemente del tipo de celulosa presente o de su concentración.

4. Diseño de Experimentos

4.1. Experimentos Exploratorios

El método de producción de compuestos de celulosa que se descartó casi inmediatamente, fue el de mezclado en solución. En este proceso, se requiere utilizar cloroformo y DMF. Estas dos sustancias son muy volátiles y su exposición

Resultados y Discusión

prolongada está relacionada a casos de cáncer. Se recomienda sustituir la DMF por N metilpirrolidona, disolvente orgánico que también es soluble en agua pero que tiene la ventaja de ser menos tóxico. Debido a la presencia de DMF, se decidió no filtrar las suspensiones con filtros millipore (ya que este proceso es muy tardado y el disolvente podía evaporarse), por lo que se le aplicó una hidrólisis con un ácido más fuerte que en el resto de los experimentos. Esto permitiría la liberación de más fibrillas de celulosa aunque también ocasionó la degradación de una buena cantidad de material. Los resultados obtenidos de este método no resultaron ser positivos: la técnica no permite una dispersión adecuada de la celulosa en el polímero. Para mejorar esta dispersión se recomienda aumentar el tiempo y la intensidad de agitación de las mezclas en solución y/o realizarlas directamente, y no a partir de un master batch.

La técnica de mezclado por polimerización en emulsión in situ presenta la ventaja de una mejor dispersión de la celulosa dentro de la matriz polimérica, pero esto es así sólo para los compuestos con concentración alrededor del 3% de celulosa. En cuanto a desventajas, se presenta la notoria coloración rojiza que adquieren los compuestos elaborados con celulosa a partir de STE.

Estas suspensiones de celulosa no fueron filtradas con millipore debido a la elevada cantidad de celulosa que se requería para realizar las reacciones. Para obtener una mezcla al 3% de CS en polímero, se requerían alrededor de 3 g de celulosa en suspensión. Filtrar esta cantidad de material con el filtro millipore hubiera requerido una gran cantidad de tiempo, en el cual la suspensión se podría degradar o volver a aglomerar.

Otro punto que hace negativo el uso de esta técnica de mezclado y que probablemente esté relacionada con los elevados tamaños de las fibras de

Resultados y Discusión

celulosa es el que éstas tendían a aglomerarse, tanto en el fondo del reactor o en sus accesorios como en la misma matriz polimérica. Esto ocasiona que la concentración real de la celulosa en la matriz polimérica sea menor a la teórica. Una recomendación es utilizar cantidades menores de monómero en la carga inicial del reactor o bien, realizar la hidrólisis de la celulosa con un ácido más fuerte.

Los compuestos obtenidos a partir del mezclado en fundido por extrusión fueron homogéneos a simple vista (menos para la concentración del 5% en donde las partículas de celulosa se aglomeraban) y hay una diferencia en la coloración para cada concentración de celulosa. Es por esto que aunque los resultados de las espectrometrías son iguales para el blanco y los compuestos con CS, se reconoce una diferencia entre ellos.

Debido a que la mezcla por solución no fue lo suficientemente eficiente y requería el uso de cantidades elevadas de disolventes orgánicos; y que la mezcla por polimerización in situ ofrecía un mezclado incompleto entre la matriz polimérica y la celulosa añadida, se eligió el método de mezclado por fundido como el más eficiente.

Después de esta selección, con el fin de determinar qué tipo de semilla ofrecería el mayor aumento al módulo de elasticidad, se realizaron pruebas a tracción para tres probetas de cada muestra de los compuestos de PP-celulosa mezclados por extrusión. Las dimensiones de las probetas fueron de 10mmx65mmx0.5 mm. Los resultados que se muestran a continuación corresponden sólo a una de las tres probetas para cada muestra, aquella que tuviera un valor medio de esfuerzo a la tensión máximo.

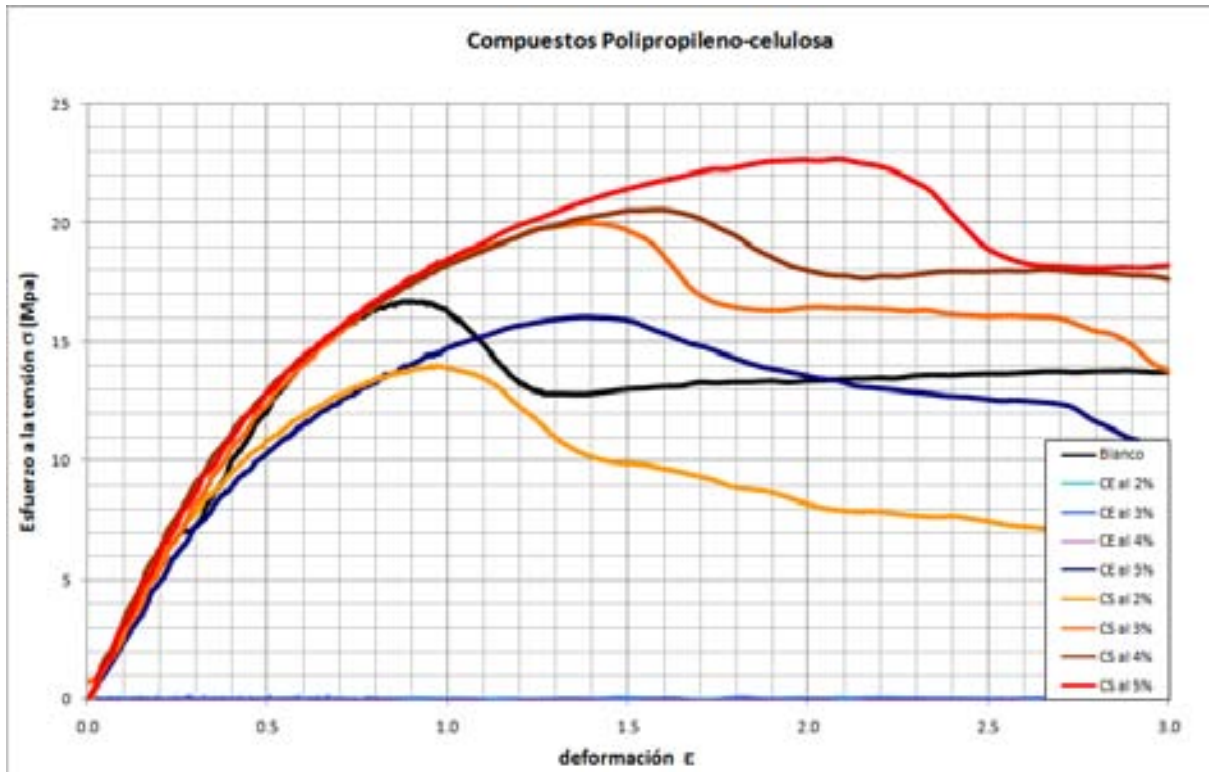


Figura 8: Gráfica esfuerzo vs deformación unitaria para los compuestos de PP-CE y PP-CS.

La curva de color negro corresponde al blanco de PP. Los colores cálidos corresponden a los resultados de las probetas con CS y los fríos a las probetas con CE.

Para el caso de las probetas con CE, se nota una disminución del esfuerzo a comparación del blanco. Para los casos de 2, 3 y 4%, las probetas se rompieron casi inmediatamente después de que se iniciaba la medición, lo que nos indica que el material a estas concentraciones es sumamente frágil.

Se calcularon los módulos tangentes al 1% de deformación para cada una de las probetas. Se calculó el promedio de E para cada una de las 3 probetas correspondientes para cada concentración y se obtuvieron los siguientes resultados:

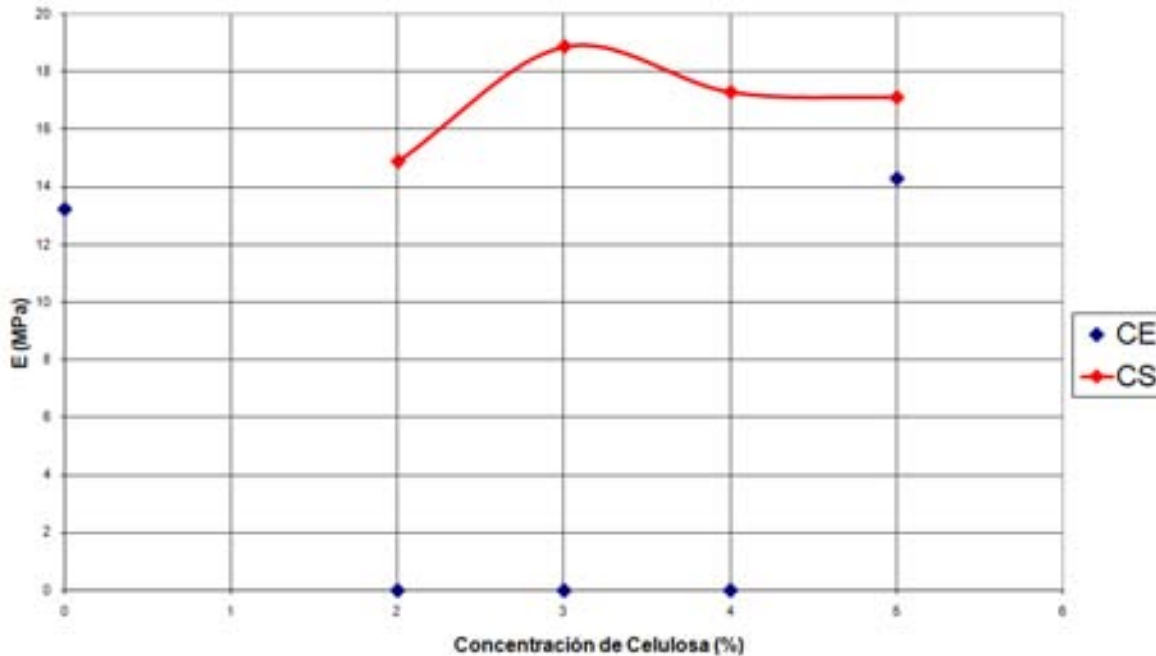


Figura 9: Gráfica de Módulo vs Concentración de Celulosa para los compuestos de PP-celulosa.

En los compuestos con CE, sólo se obtiene un aumento de 8% en el módulo de elasticidad para la mezcla al 5%. En contraste, todos los compuestos con CS, dieron valores de E superiores a los del blanco, teniendo su máximo en la mezcla al 3%. Esto quiere decir que a esta concentración se alcanza el compuesto más rígido. El módulo baja y se estabiliza después de este punto. El porcentaje de aumento de módulo de elasticidad al 3% con respecto al blanco fue de 42%.

La tendencia de la CE a aglomerarse puede ser la responsable de la pérdida de propiedades mecánicas en el polímero. Las partículas grandes incrustadas en la matriz polimérica la hacen irregular y, por lo tanto, menos resistente. Por ende el diseño de experimentos se realizó utilizando CS.

4.2. Diseño de Experimentos para el Mezclado en Fundido

La técnica de preparación de compuestos polímero-celulosa que mostró mejores resultados fue la de mezcla por extrusión, utilizando harina de semilla de tamarindo *sin extraer* (STS), por lo que el diseño de experimentos se realizó para dicho proceso. Para esto se realizaron las siguientes mezclas de PP:

Tabla 5: Diseño de experimentos para el mezclado con extrusión.

Muestra	Concentración de Celulosa (%)	Temperatura Barril/Rotor	Velocidad del Rotor
1	1	-	-
2	1	+	+
3	2	-	-
4	2	+	+
5	2	-	+
6	2	+	-
7	3	-	+
8	3	+	-

Donde el nivel bajo (-) es 170/190 °C para la temperatura en el barril y en el dado, respectivamente y 25 RPM de velocidad del rotor; y el nivel alto (+) equivale a 180/200°C y 50 RPM.

Una vez más se presenta un aumento en la coloración relacionado con el aumento de la concentración de celulosa en las muestras. Asimismo, a mayor temperatura de procesamiento y a mayor velocidad del rotor, más intensa resulta la coloración de los materiales. Esto se debe a la descomposición térmica que le ocurre tanto al polímero como a la CS (a mayor velocidad del rotor, mayor será el calentamiento producido por la fricción del material).

Se realizaron pruebas mecánicas a tracción utilizando probetas tubulares de 1.2 mm de diámetro. De 3 probetas realizadas para cada mezcla, se calcularon los promedios del módulo de elasticidad tangente al 1% de deformación. Los valores

Resultados y Discusión

obtenidos son los siguientes, se incluye el valor de la desviación estándar para las tres pruebas realizadas a cada muestra:

Tabla 6: Valores del módulo de elasticidad para las 8 muestras realizadas.

Muestra	Concentración de Celulosa (%)	Temperatura (°C)	Rotor (RPM)	\bar{E} (MPa)	σ (MPa)
1	1	-	-	1.19	0.10
2	1	+	+	1.20	0.08
3	2	-	-	1.42	0.10
4	2	+	+	1.54	0.08
5	2	-	+	1.53	0.14
6	2	+	-	1.35	0.09
7	3	-	+	1.46	0.07
8	3	+	-	2.07	0.03

La medida de desviación estándar es relativamente elevada para algunas muestras como en la 5 y en la 1. Para mejorar la calidad de los datos se recomienda realizar más mediciones para cada muestra y afinar el método de medición de E para evitar los errores humanos. Debido a esta variación entre medidas, el manejo de datos acarreará errores.

Se procede a la selección de niveles para cada factor. Para esto se calculan los promedios de E correspondientes a los mismos niveles. Por ejemplo, para el nivel + de la temperatura se calculó:

$$\bar{E} = \frac{E_2 + E_4 + E_6 + E_8}{4} = \frac{1.20 + 1.54 + 1.35 + 2.07}{4} \text{MPa} = 1.54 \text{MPa}$$

Resultados y Discusión

De ese modo se obtuvo la siguiente tabla:

Tabla 7: Promedio de E para cada nivel (alto, medio y bajo) de cada factor (temperatura, rotor y concentración de celulosa).

Nivel	Temperatura		Rotor		Concentración de Celulosa en PP	
	Valor (°C)	\bar{E} (MPa)	Valor (RPM)	\bar{E} (MPa)	Valor (%)	\bar{E} (MPa)
1 (-)	170/190	1.40	25	1.51	1	1.19
2 (+)	180/200	1.54	50	1.43	2	1.46
3	*NA	NA	NA	NA	3	1.77

*NA: No aplica.

Graficando estos valores:

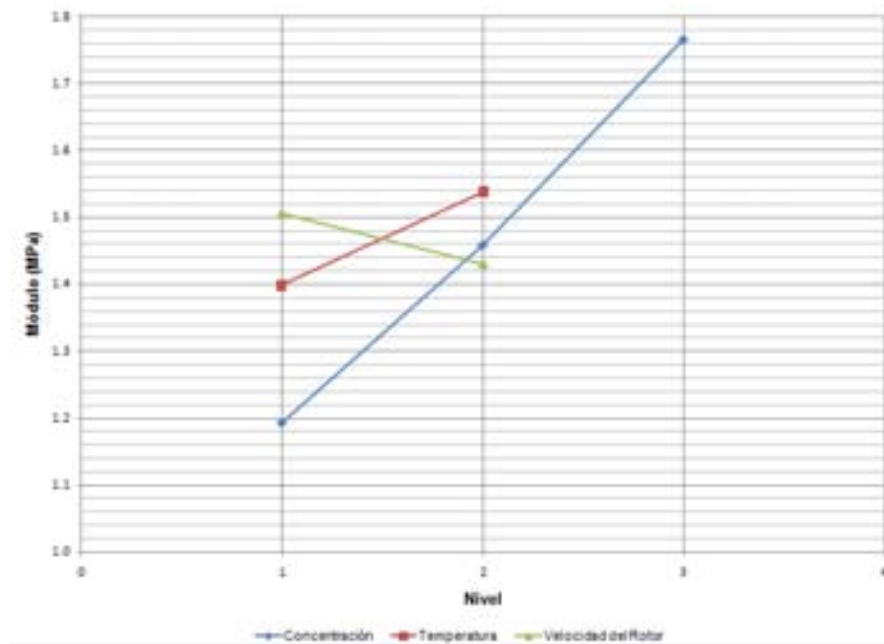


Figura 10: Gráfica de los promedios de E para cada nivel de cada factor.

En la gráfica anterior se observa nuevamente la tendencia a aumentar que posee E en relación con el aumento de la concentración de celulosa en el sistema. Como se ha explicado anteriormente, las fibrillas de celulosa funcionan como reforzantes en el polímero (análogo al concreto reforzado), aumentando su resistencia a la tensión. Se recomienda realizar pruebas a compresión para

estudiar el efecto que tienen las partículas de celulosa en una fuerza aplicada de modo diferente.

En cuanto a los valores de E relacionados con la temperatura de barril, los mejores resultados se obtienen con la temperatura más alta. En estas condiciones, el polímero se funde con mayor rapidez y posee una viscosidad reducida que permite la mezcla entre las partículas de celulosa. En cuanto a la velocidad del rotor, los mejores resultados se presentan en los procesos con velocidades bajas. Al disminuir la velocidad del rotor, aumenta el tiempo de retención del material dentro del barril, lo cual permite mayor tiempo de contacto del material fundido con las partículas de celulosa.

Con el propósito de obtener una comparación entre el material compuesto y el no modificado, se realizaron probetas con PP procesado a las condiciones del proceso determinadas como óptimas. A estas probetas se le realizaron las mismas pruebas mecánicas a tracción. Se calculó el promedio del valor de E para tres mediciones realizadas y se obtuvo el valor de 1.21 MPa. El valor de E para el compuesto de celulosa a las condiciones óptimas fue de 2.07 MPa, lo cual indica un aumento en E del 71%.

El análisis térmico del material compuesto de PP-CS al 3% y del blanco no muestra diferencia importante entre ambos. En ambos casos, el material comienza a reblandecer alrededor de los 132°C y termina de fundirse alrededor de los 181°C. De igual modo, el material comienza a descomponerse después de los 213°C. Debido a que la descomposición ocurre tanto en el blanco como en el material compuesto, se concluye que la CS no provoca que el material se descomponga anticipadamente.

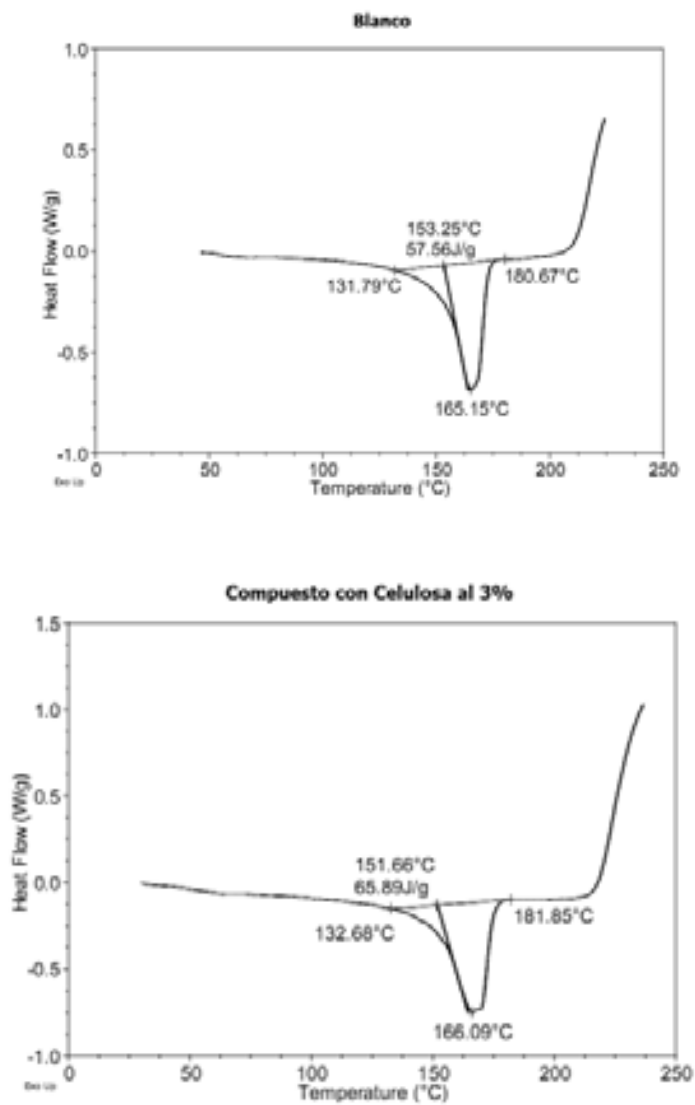


Figura 11: Diagramas de DSC para el blanco y el material compuesto de PP-celulosa al 3%.

VIII. Conclusiones y Recomendaciones

1. Conclusiones

- Se produjeron y caracterizaron materiales compuestos poliméricos de celulosa, determinando las condiciones más adecuadas del proceso.
- Se produjeron microfibrillas de celulosa a partir de STE y STS. Las segundas se caracterizaron por medio de microscopía de TEM, termogravimetría y difracción de rayos x.
- Se produjeron materiales compuestos obtenidos a partir de tres técnicas de mezclado: a) por polimerización in situ por emulsión, b) en solución y c) mezclado en fundido por extrusión. La técnica que mostró mejores resultados fue la de mezclado en fundido por extrusión.
- Se caracterizaron todos los materiales compuestos por medio de espectrometría infrarroja. Se determinaron los módulos de elasticidad de los materiales de PP-CS obtenidos por mezclado en fundido y se analizaron por medio de calorimetría diferencial de barrido.
- Las mejores condiciones de proceso para la obtención de materiales compuestos de PP-CS por mezclado en fundido fueron las siguientes: Temperatura de barril, 180°C; temperatura de dado: 200°C, velocidad del rotor: 25 RPM, concentración de celulosa: 3%.
- Se obtuvo un aumento en E del 71% en relación con el blanco y el material compuesto de PP-CS al 3%. No hubo cambio importante en las propiedades térmicas del material compuesto en relación con el blanco.

2. Recomendaciones

- Debido a que los mejores resultados se obtienen a partir de STS, se aconseja no obtener microfibrillas de celulosa a partir de STE.
- Para la elaboración de las suspensiones de celulosa, se recomienda aplicar una hidrólisis más fuerte a la STE. La concentración del ácido utilizada en este trabajo fue de 1 M. No se recomienda utilizar H_2SO_4 a menos que se encuentre a bajas concentraciones.
- Los materiales compuestos obtenidos a partir de mezclado por solución (PS-celulosa) presentaron una dispersión pobre por lo que, en este caso, no se recomienda esta técnica para la producción de materiales compuestos.
- Debido al difícil control sobre la concentración de celulosa, no se aconseja la técnica de mezclado por polimerización in situ. Esto para los materiales compuestos de PS-PBA-celulosa.
- Para el cálculo de E de los materiales compuestos, se recomienda realizar una mayor cantidad de medidas por muestra para obtener datos más confiables.

IX. Bibliografía

1. McKetta, John. (1978) **Encyclopedia of Chemical Processing and Design**. Marcel Dekker Inc. (ed). Nueva York. Vol.7. Cellulose.
2. Herman, Mark. (1985). **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. John Wiley & Sons (ed). Nueva York. Vol. 3. Cellulose, Structure and Properties. Vol.4. Fillers. Vol.14. Reinforcements. Vol.16. Microscopy.
3. Keller, Roger. (1986). **The Sigma Library of FT-IR Spectra**. Sigma Chemical Company. Estados Unidos. Vol. 1.
4. Molinarolo, Susan. (1989). **Sorption of Xyloglucan onto Cellulose Fibers**. The Institute of Paper Chemistry. Appleton, Wisconsin. Disertación Doctoral. Junio.
5. Parrota, John. (1990). **Tamarindus indica**. Servicio Forestal de Estados Unidos. Nueva Orleans. Hoja de datos St-ITF-SM-30.
6. Elvers, Barbara. (1992). **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. V. A21. Polystyrene and Styrene Copolymers; Polyolefins; V. A5. Cellulose.
7. Revol, J. et al. (1992). **Helicoidal self-ordering of Cellulose Microfibrils in aqueous Suspension**. International Journal of Biological Macromolecules. Vol. 14. #3.
8. Gilman, Edward et al. (1994). **Tamarindus indica**. Servicio Forestal de Estados Unidos. Hoja de datos ST-618.
9. Shackelford, James (1995). **Ciencia de Materiales para Ingenieros**. Editorial Pearson Education, Prentice Hall. Tercera edición. México.
10. Vincken, Jean-Paul et al. (1995). **Fractionation of Xyloglucan Fragments and Their Interaction with Cellulose**. Plant Physiology. Vol. 108. #4.
11. Pouchert, Charles. (1997). **The Aldrich Library of FT-IR Spectra**. Ed. Wiley. 2da Edición. Estados Unidos. Vol. 3.

12. Dong, Xue Ming et al. (1998) **Effect of Microcrystallite Preparation Conditions on the Formation of Colloid Crystals of Cellulose**. Cellulose. Vol. 5. #1.
13. Bledzki, A.K. et al. (1999). **Composites Reinforced with Cellulose Based Fibers**. Progress in Polymer Science. Vol. 24. #2.
14. Bautista Herrera, José Luis. (2001). **Optimización y Reducción de Variación en Calidad en la Empresa, Aplicando los Métodos Taguchi**. Tesis para obtener el grado de Maestro en Ingeniería. Ciudad Universitaria.
15. Mora Guerra, Karla. (2001). **Optimización de un Producto tipo Mermelada de Fresa Resistente a Temperatura de Horneado, Maximizando su Aceptación Sensorial Mediante el Método Taguchi**. Tesis para obtener el grado de Licenciada en Química de alimentos. Ciudad Universitaria.
16. Skoog, Douglas (2001). **Análisis Instrumental**. McGraw Hill (ed). Quinta edición. Madrid.
17. Flores-Cerrillo, Jesús. (2002). **Control of Particle size Distributions in Emulsion Semibatch Polymerization Using-Mid Course Correction Process**. Industrial & Engineering Chemistry Research. Vol. 41. #7.
18. Grunert, Maren et al. (2002). **Nanocomposites of Cellulose Acetate Butyrate Reinforced with Cellulose Nanocrystals**. Journal of Polymers and Environment. Vol. 10. #1-2.
19. Whitten, Kenneth. (2002). **Química General**. Editorial McGraw Hill. Quinta Edición. España.
20. Schabel, H.G. (2003). **Tamarindus indica**. Tropical Tree Seed Manual. Species Descriptions. Obtenido de: <http://www.rngr.net/Publications/ttsm/Folder.2003-07-11.4726>
21. Odian, George. (2004). **Principles of Polymerization**. Wiley-Interscience. (ed). 4ta edición. Estados Unidos.

22. Azizi, My Ahmed. (2005). **Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field.** Biomacromolecules. Vol. 6. #2.
23. Downing-Perrault, Alyssa (2005). **Polymer Nanocomposites are the Future.** University of Wisconsin-Stout. 1ero de marzo.
24. Laredo Sánchez, Orlando (2005). **Materiales Compuestos de Poliestirenos Funcionalizados-Arcilla: Caracterización y Optimización.** Tesis para obtener el grado de Ingeniero Químico. UNAM.
25. Medina, Pedro et al. (2005). **Aplicación de Métodos Clásicos y Robustos del Diseño Experimental en la Industria Azucarera del Valle del Cauca.** Departamento de Ingeniería Industrial. Universidad de los Andes.
26. Oksman, K. et al. (2006). **Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites.** Composites Science and Technology. Vol. 66. #15.
27. Kamel, S. et al. (2007) **Nanotechnology and its Applications in Lignocellulosic Composites, a mini Review.** Express Polymer Letters. Vol. 1, #9.
28. Morán, Juan et al. (2007) **Extraction of Cellulose and Preparation of Nanocellulose from Sisal Fibers.** Cellulose. Vol. 15, #1.
29. Morton Jones. (2007). **Procesamiento de Plásticos: Inyección, moldeo, hule y PVC.** Editorial Limusa. México.
30. Nanocompositech. **Metal Polymer Nanocomposite Synthesis.** 03/05/08. <http://www.nanocompositech.com/review-metal-nanocomposite.htm>
31. Nanocompositech. **Clay/Polymer Nanocomposites: Brief Outline.** 03/05/08. <http://www.nanocompositech.com/review-nanocomposite.htm>
32. El Tamarindo. **Club Planeta.** 18/05/08. http://www.clubplaneta.com.mx/cocina/el_tamarindo.htm

33. Michigan State University. **Infrared Spectroscopy**. 19/11/08.
<http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/Spectrpy/InfraRed/infrared.htm>
34. American Chemical Society. **The Discovery or Polypropylene and the Develompent of a New High-Density Polyethylene**. 14/05/09.
<http://portal.acs.org>
35. American Chemical Society. **Polystyrene and Styrofoam**. 14/05/09.
<http://portal.acs.org>
36. Polymer Science Learning Center. **Macrogalleria**. 07/05/09.
<http://pslc.ws/macrog.htm>
37. Tamarind Products. **Meckoni Impex**. Catálogo de productos. 18/05/09.
<http://www.indiamart.com/meckoniimpex/tamarind-products.html>.
38. Tamarind Kernel Powder. **Altrafine Gums**. Catálogo de productos. 18/05/09. http://www.altrafine.com/tamarind_kernel_powder.html.
39. Análisis del tamaño de partícula por tecnología de Difracción Láser. ¿Por qué usar la teoría “Mie”? **iesmat** Lectura recomendada. 11/06/09.
<http://www2.iesmat.com/Lectura%20recomendada/Productos-MAL/DIF-Por%20que%20usar%20la%20teoria%20MIE.pdf>
40. Weiner, Bruce. **A Guide to Choosing a Particle Sizer**. Brookhaven Instruments Corporation. 11/06/09.
<http://www.bic.com/PDFs/AGuidetoChoosingaParticleSizer.pdf>
41. IR-Infrared Spectroscopy. **Institut for Kemiteknik**. 22/06/09.
http://lww.kt.dtu.dk/~vigild/2005_04_melitek/IR.htm

Apéndice A

Hojas de datos de los pellets de poliestireno y polipropileno utilizados.

Polystyrol 145 D General Purpose Polystyrene BASF Corporation



Product Description			
Polystyrol 145 D is a medium strength, easy flowing general purpose grade, suitable for blending with impact modified Polystyrol.			
General			
Material Status	• Commercial: Active		
Availability	• Europe		
Features	• Food Contact Acceptable	• General Purpose	• Good Flow
Uses	• Blending	• General Purpose	• Sheet
Agency Ratings	• BGVD Food Contact, Unspecified Rating	• FDA Food Contact, Unspecified Rating	
RoHS Compliance	• RoHS Compliant		
Forms	• Pellets		
Processing Method	• Extrusion	• Injection Molding	
Physical	Nominal Value	Unit	Test Method
Density	1.05	g/cm ³	ISO 1183
Melt Volume-Flow Rate (MVR) (200°C/5.0 kg)	15.0	cm ³ /10min	ISO 1133
Water Absorption			ISO 62
Saturation, 23°C	0.10	%	
Equilibrium, 23°C, 50% RH	0.10	%	
Impact	Nominal Value	Unit	Test Method
Charpy Notched Impact Strength (23°C)	3.00	kJ/m ²	ISO 179/1eA
Charpy Unnotched Impact Strength (23°C)	25.0	kJ/m ²	ISO 179/1eU
Hardness	Nominal Value	Unit	Test Method
Ball Indentation Hardness (H 358/30)	150	MPa	ISO 2039-1
Thermal	Nominal Value	Unit	Test Method
Heat Deflection Temperature			
0.45 MPa, Unannealed	88.0	°C	ISO 75-2/B
1.8 MPa, Unannealed	80.0	°C	ISO 75-2/A
Vicat Softening Temperature			
-	96.0	°C	ISO 306/A50
-	88.0	°C	ISO 306/B50

Pro-fax 6331NW Polypropylene Homopolymer INDELPRO, S.A. de C.V.



General			
Material Status	• Commercial: Active		
Availability	• Latin America		
Features	• Antistatic	• Food Contact Acceptable	• Homopolymer
Agency Ratings	• FDA 21 CFR 177.1520(a) 1	• FDA 21 CFR 177.1520(b)	• FDA 21 CFR 177.1520(c) 1.1
Forms	• Pellets		
Physical	Nominal Value	Unit	Test Method
Specific Gravity	0.898	g/cm ³	ASTM D792A
Melt Mass-Flow Rate (MFR)	12	g/10 min	ASTM D1238
Impact	Nominal Value	Unit	Test Method
Notched Izod Impact (23°C)	32.0	J/m	ASTM D256A
Hardness	Nominal Value	Unit	Test Method
Rockwell Hardness (R-Scale)	105		ASTM D785
Thermal	Nominal Value	Unit	Test Method
Deflection Temperature Under Load			
0.45 MPa, Unannealed	118	°C	ASTM D648

Apéndice B

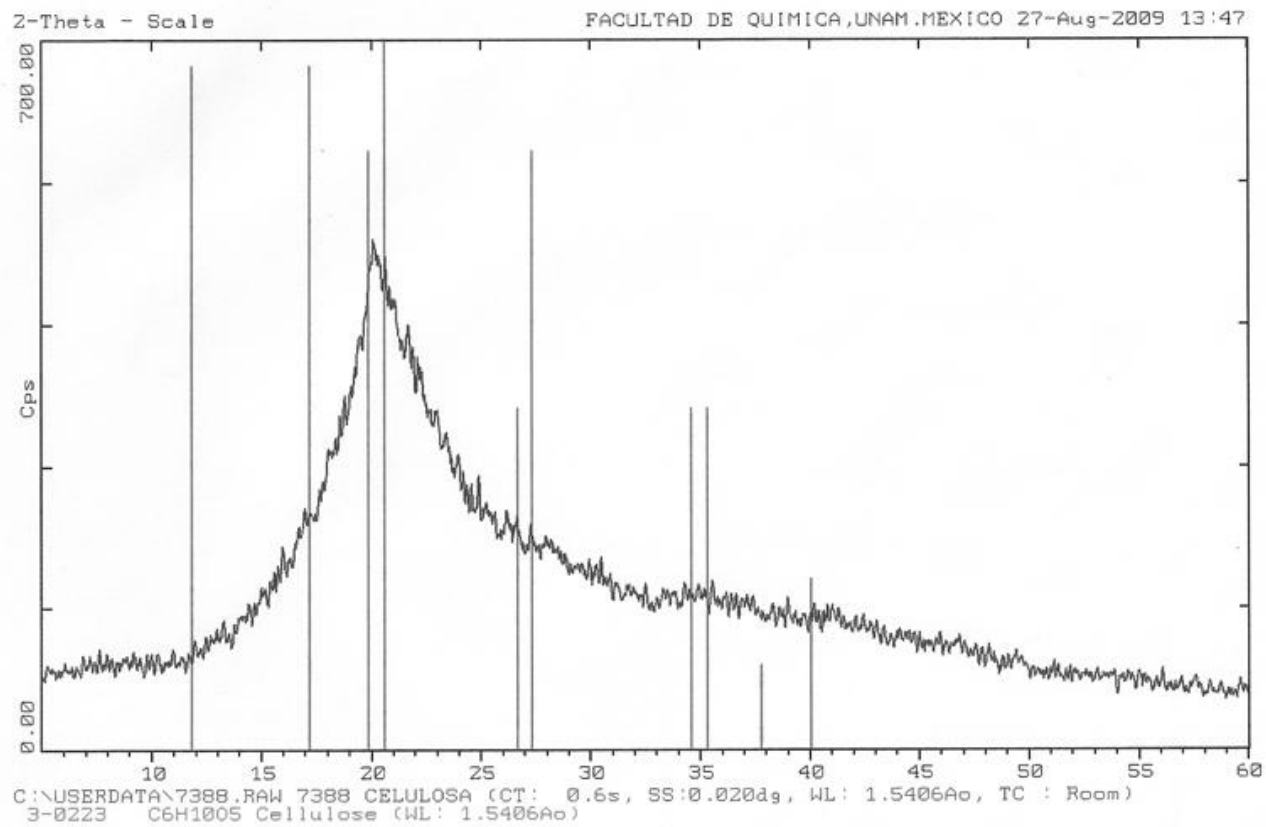
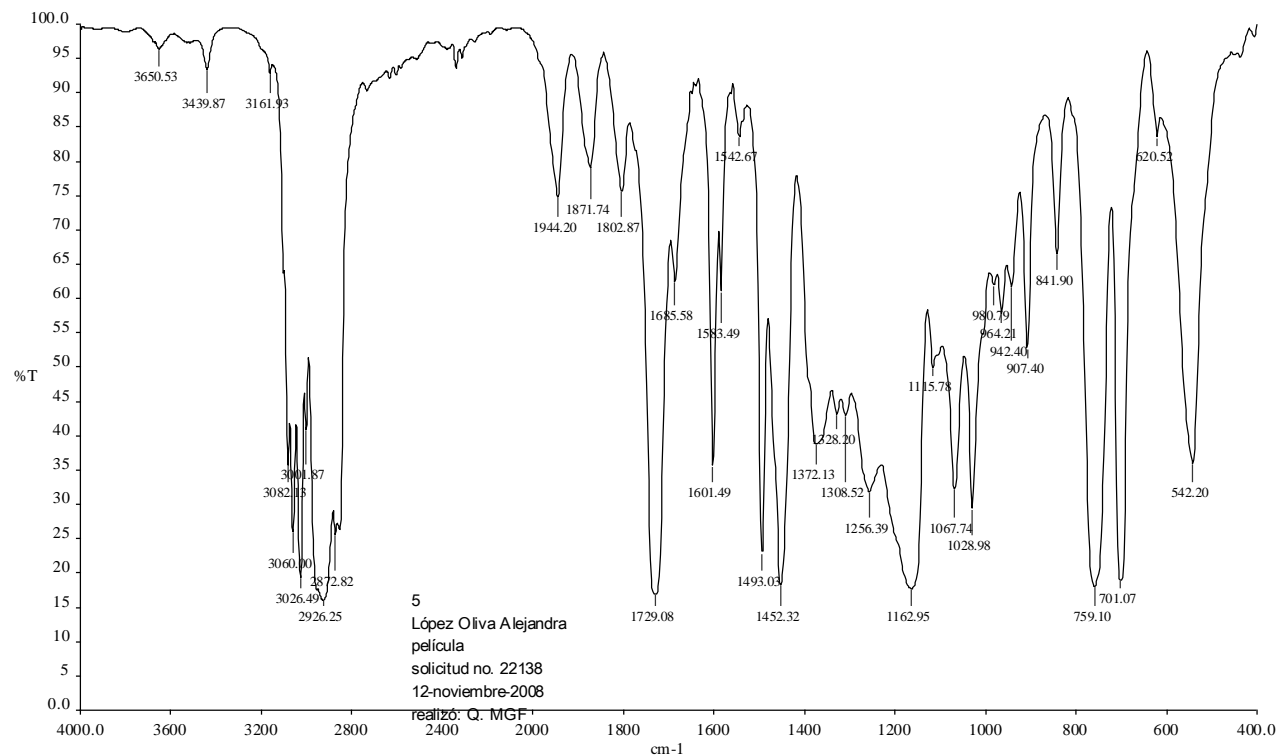


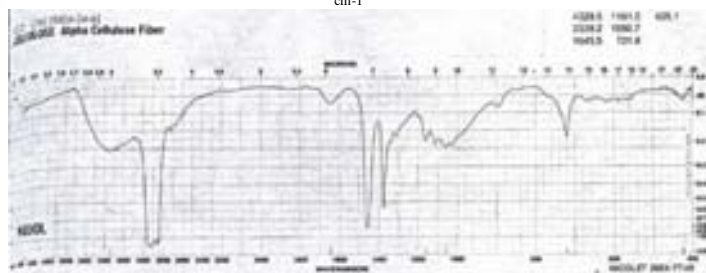
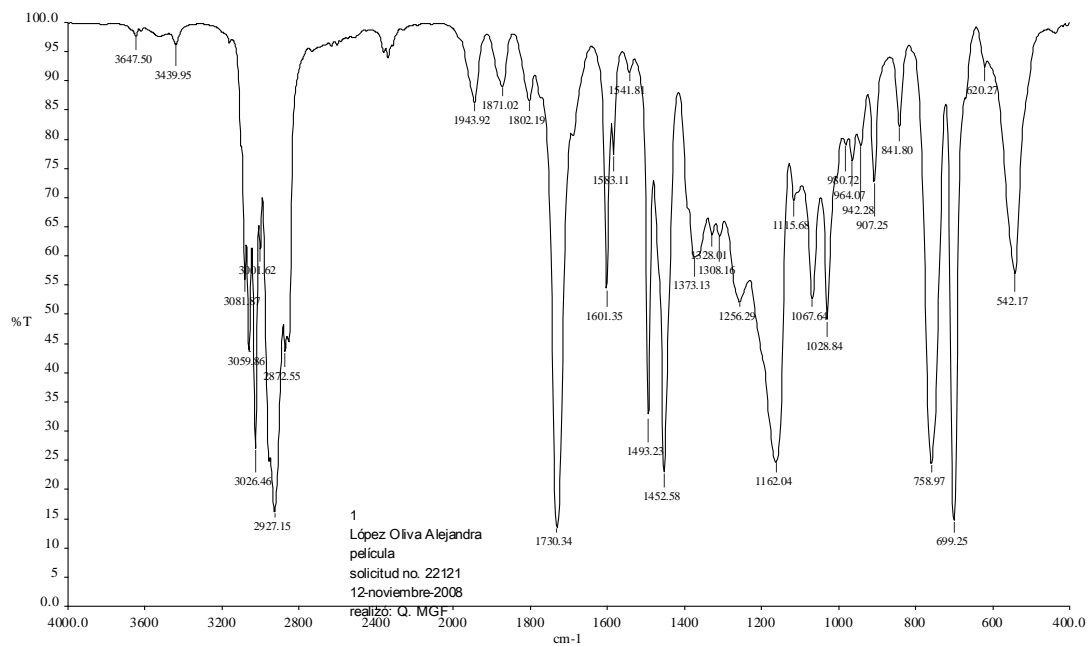
Diagrama de difracción de rayos x de una muestra de STS.

Apéndice C

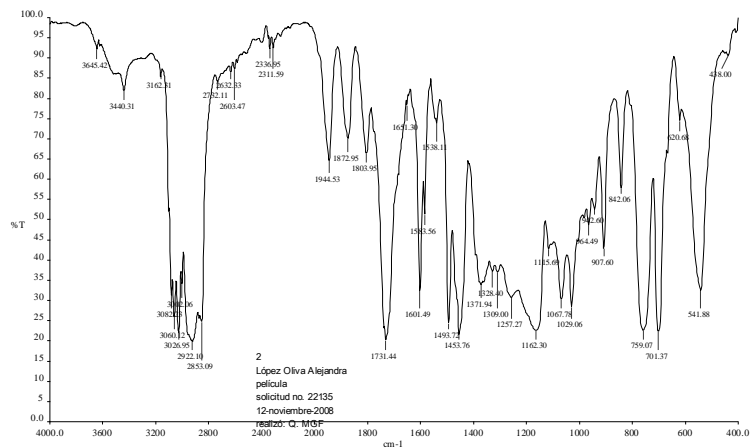
Resultados de la espectrometría infrarroja para los compuestos de PS-PBA-celulosa obtenidos por polimerización in situ por Emulsión.



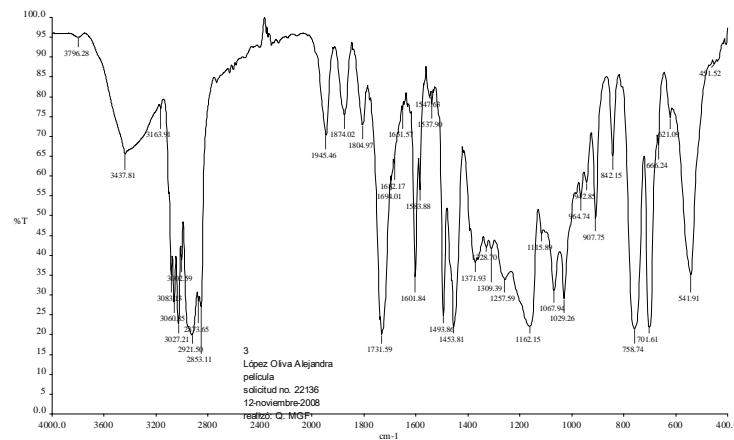
Espectro IR para el compuesto de PS-PBA. Blanco.



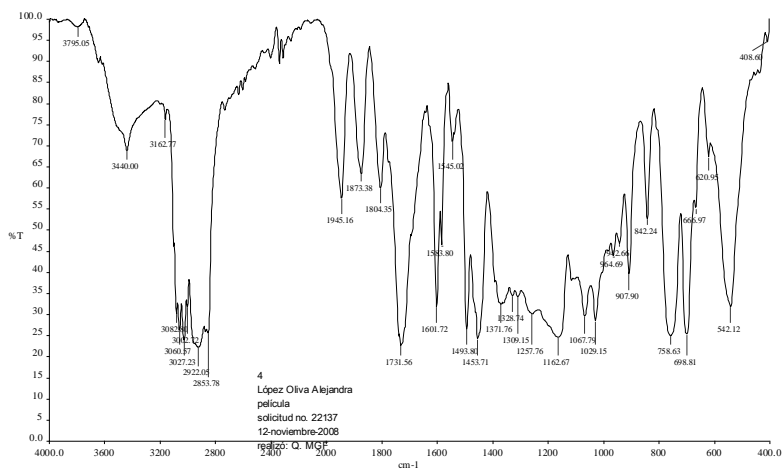
Arriba: Espectro IR para el compuesto de PS-PBA-CS, 1%. Abajo: Espectro IR para la celulosa obtenido a partir de la literatura¹¹.



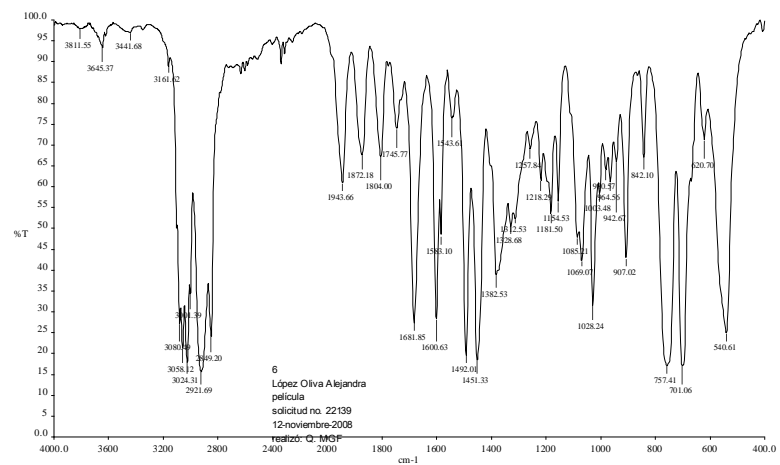
Espectro IR para el compuesto de PS-PBA-CE, 1%.



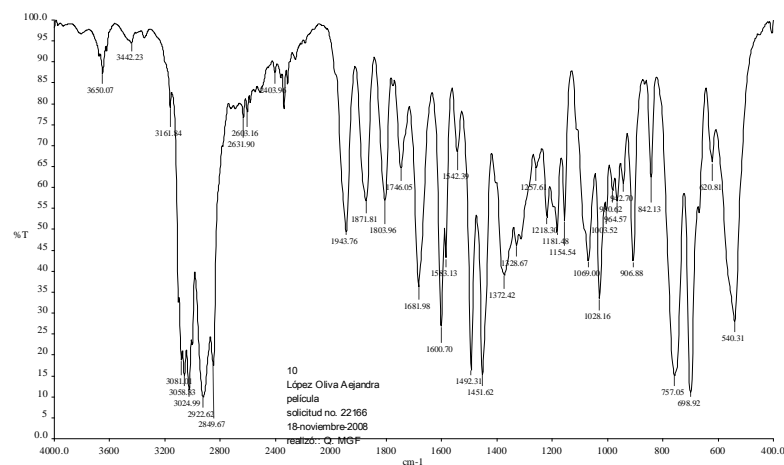
Espectro IR para el compuesto de PS-PBA-CS, 3%.



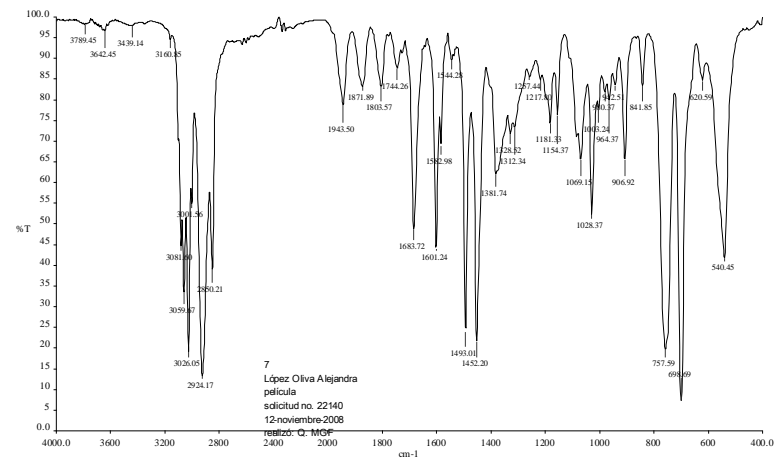
Espectro IR para el compuesto de PS-PBA-CE, 3%.



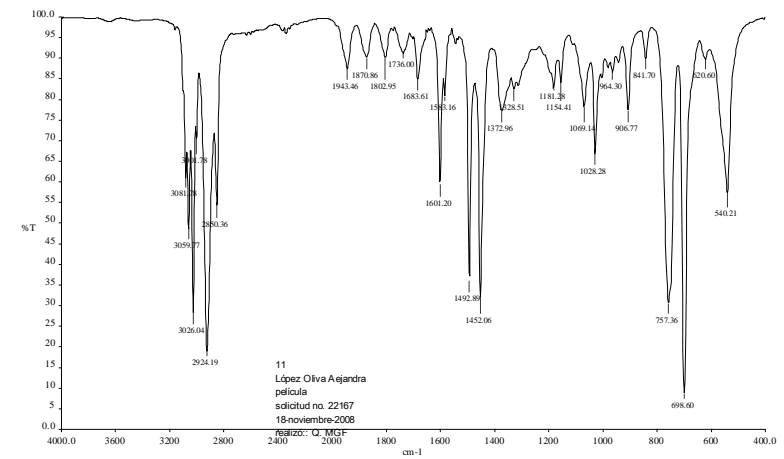
Espectro IR para compuesto de PS-CS al 3%.



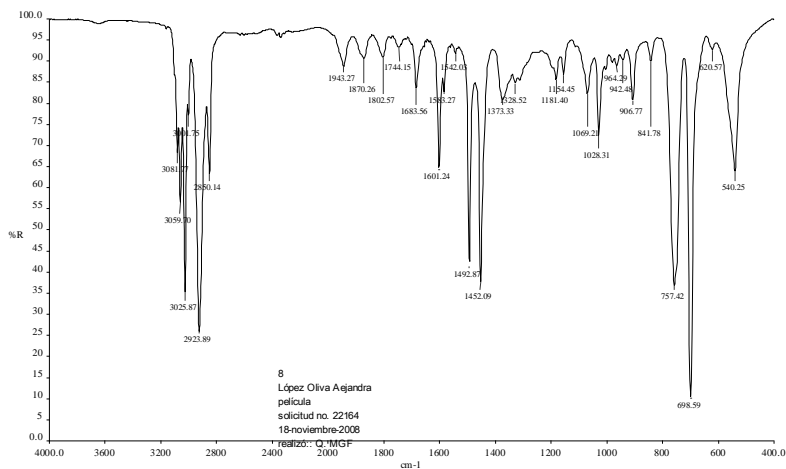
Espectro IR para compuesto de PS-CE al 3%.



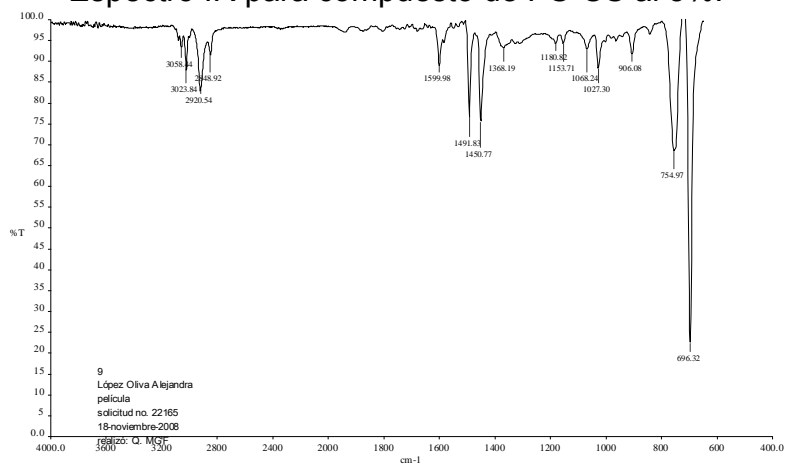
Espectro IR para compuesto de PS-CS al 4%.



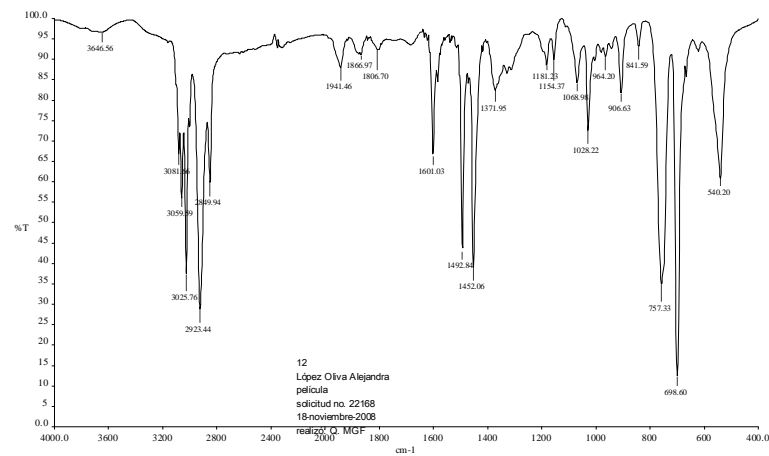
Espectro IR para compuesto de PS-CE al 4%.



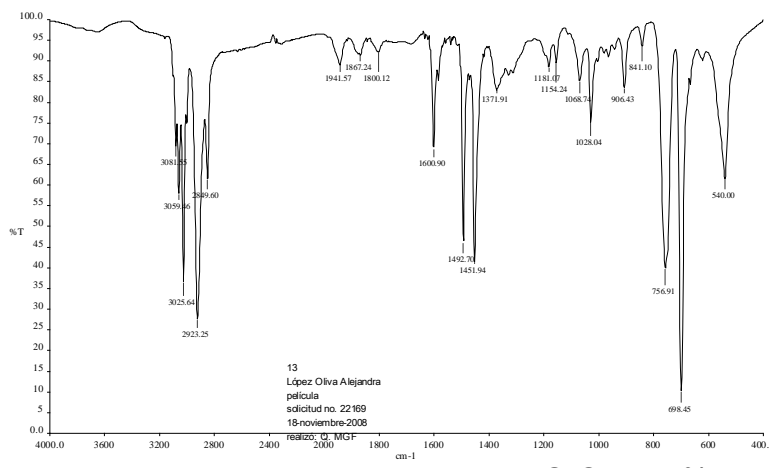
Espectro IR para compuesto de PS-CS al 5%.



Espectro IR para compuesto de PS-CS al 6%.



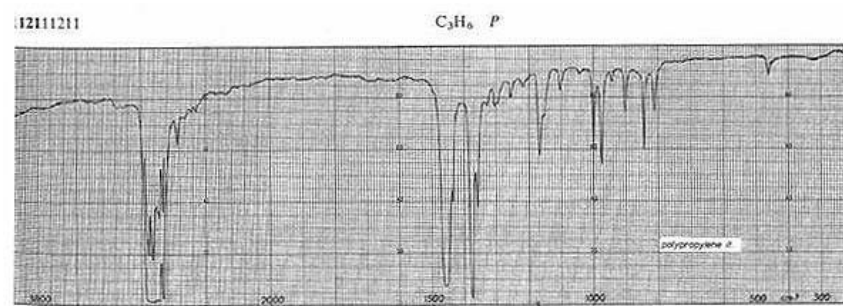
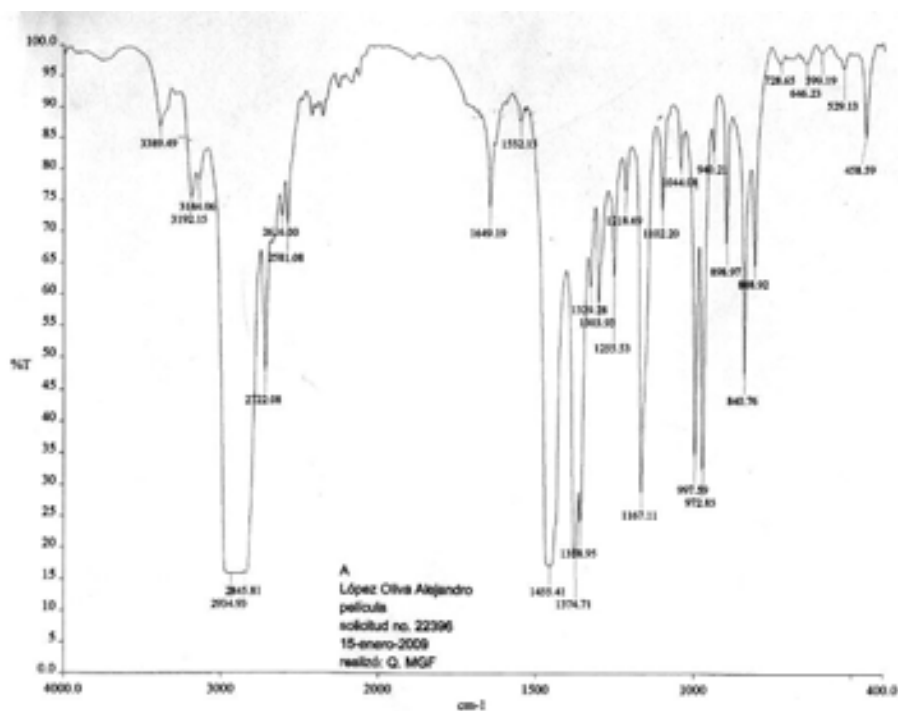
Espectro IR para compuesto de PS-CE al 5%.



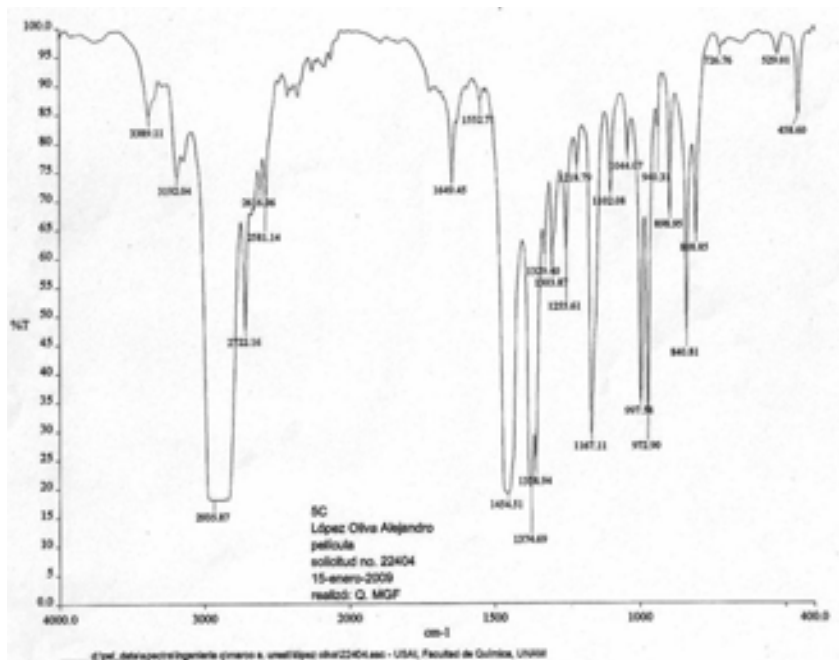
Espectro IR para compuesto de PS-CE al 6%.

Apéndice E

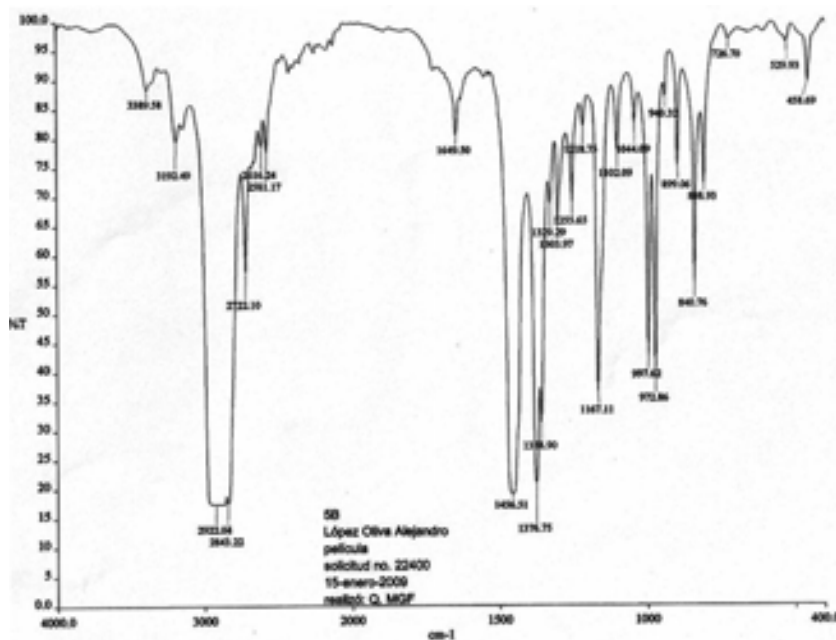
Resultados de la espectrometría infrarroja para los compuestos de PP-celulosa obtenidos por mezclado en fundido por extrusión. Debido a la gran semejanza entre todos los espectros, solo se presentan los obtenidos para el blanco y los compuestos de celulosa al 5%.



Derecha: Espectro IR obtenido para el compuesto de PP. Blanco. Izquierdo: Espectro IR del PP obtenido de la literatura⁴¹.



Espectro IR para el compuesto de PP-CE al 5%.



Espectro IR para el compuesto de PP-CS al 5%.