



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**MICRO FIBRAS DE CELULOSA INJERTADAS CON ÁCIDO
ACRÍLICO. CARACTERIZACIÓN, APLICACIÓN COMO
REFUERZO DE PELÍCULAS DE POLI (VINIL ALCOHOL).
PROPIEDADES MECÁNICAS**

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA
JAOQUÍN JAIR FAJARDO LÓPEZ**



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.

2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



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: LUIS MIGUEL TREJO CANDELAS

SECRETARIO: Profesor: EDUARDO VIVALDO LIMA

1er. SUPLENTE: Profesor: JOSÉ LUIS LÓPEZ CERVANTES

2° SUPLENTE: Profesor: EDGAR GALICIA ANDRES

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO 108 DE FISCOQUIMICA MACROMOLECULAR, EDIFICIO D, FACULTAD DE QUIMICA

ASESOR DEL TEMA:

DR. JOAQUÍN PALACIOS ALQUSIRA

SUSTENTANTE:

JOAQUÍN JAIR FAJARDO LÓPEZ

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA), a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), al Programa de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) con clave IG100815, por el financiamiento a esta investigación.

A la Facultad de Química de la UNAM, por el presupuesto de investigación PAIP del Dr. Joaquín Palacios Alquisira y del Dr. Eduardo Vivaldo Lima.

Contenido

Contenido	iv
Índice de tablas y figuras	vi
1. Introducción	x
Objetivo.....	xii
Objetivos particulares.....	xii
Hipótesis.....	xiii
2. Antecedentes	14
2.1. Fuentes de celulosa	14
2.2. Química de la Celulosa	14
2.3. Acido acrílico (AAC)	16
2.4. Copolímero de inserto [11]	16
2.5. Mecanismo de reacción vía radicales libres	18
2.6. Caracterización de polímeros	20
2.6.1. Espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	20
2.6.2. Análisis térmicos [15]	20
2.6.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	21
2.6.4. Difracción de Rayos X (XDR)	21
3. Estado del arte	22
3.1. Nano compuestos	22
3.2. Nano celulosa	23
3.3. Antecedentes de las reacciones de inserto	24
3.4. Microondas	26
3.4.1. Naturaleza de las microondas	26
3.5. Reticulación	27
4. Parte experimental	29
4.1. Materiales y reactivos	29
4.2. Metodología	30
4.2.1. Reacciones de Inserto	30

4.2.2. Grado de inserto y eficiencia de inserto.....	30
4.2.3. Efecto de la variación en la cantidad de monómero, iniciador químico y temperatura	31
4.3. Preparación de membranas.....	32
4.3.1. Materiales y reactivos	32
4.3.1. Reforzamiento de membranas.....	33
5. Resultados y discusión	34
5.1. Insertos en Microcristales de celulosa (MCC)	35
5.1.1. Variación en la cantidad de monómero	35
5.1.2. Variación en la cantidad de iniciador químico.....	36
5.1.3. Efecto de la temperatura de reacción	37
5.2. Insertos de ácido acrílico sobre fibras de celulosa obtenidas a partir de procesos de biorefinación de residuos lignocelulósicos, provenientes del agave azul. 39	39
5.3. Cálculos para determinar conversión de monómero, grado de polimerización y número de sitios creados en la MCC.....	42
5.4. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	45
5.5. Difracción de rayos X (XRD).....	47
5.6. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	48
5.7. Análisis termogravimétricos	50
5.7.1. Análisis termogravimétrico (TGA).....	50
5.7.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	52
5.8. Pruebas de hinchamiento de las membranas reforzadas	52
5.9. Apariencia de las membranas hinchadas.....	52
5.10. Cálculo del equilibrio de hinchamiento de equilibrio.....	54
5.11. Cinética de hinchamiento	57
5.11.1. Membranas de PVA/MCC.....	58
5.11.2. Membranas de PVA/MCC-g-AAC.....	59
5.12. Pruebas mecánicas.....	61
5.12.1. Apariencia de membranas reforzadas	61
Conclusiones.....	69
Bibliografía.....	70
APÉNDICE A	76
Propiedades del Ácido Acrílico	76
Propiedades de la celulosa.....	78

Propiedades del Poli (vinil alcohol).....	79
APÉNDICE B	80
Propiedades mecánicas	80
APÉNDICE C	83
APÉNDICE D	84
APÉNDICE E	85
APÉNDICE F.....	86

Índice de tablas y figuras

Figura 1. Estructura química de la celulosa (n = DP: grado de polimerización). ...	15
Figura 2. Estructura química del ácido acrílico.....	16
Figura 3. Inserto sobre (grafting onto) de un monómero de celulosa [3].	17
Figura 4. inserto desde (grafting from) de un monómero de celulosa [3].	18
Figura 5. Representación esquemática de la co-polimerización un macro monómero [3].	18
Figura 6. Mecanismo de reacción por radicales libres de la ruta más probable de polimerización de la celulosa con un monómero de vinilo.....	19
Figura 7. Reacción de inserto de la celulosa en presencia de persulfato de potasio.	20
Figura 8. Reticulación de un polímero lineal.....	28
Figura 9. Celulosa modificada, MCC-g-AAC. Relación en la cantidad de monómero y su influencia en el grado de inserto. GD representa el % de inserto en tanto que GE es el % de eficiencia.	36
Figura 10. Celulosa modificada, MCC-g-AAC. Relación entre la cantidad de iniciador químico y su influencia en el porcentaje de inserto (GD) y la eficiencia de inserto (GE).	37
Figura 11. Celulosa modificada, MCC-g-AAC. Relación entre la temperatura y su influencia en el porcentaje de inserto (GD) y la eficiencia de inserto (GE).....	38
Figura 12. Microfotografías de fibras de agave vistas a 100x, la figura a y b son distintas vistas de la misma muestra.	39
Figura 13. Fibras de celulosa obtenidas a partir de procesos de biorefinación de residuos lignocelulósicos, provenientes del agave azul.	40
Figura 14. Influencia del tiempo de irradiación de microondas en el grado de inserto (GD).....	41
Figura 15. Fibras de celulosa modificada, FC-g-AAC.	42

Figura 16. Espectro FTIR de la MCC (a) y la celulosa modificada MCC-g-AAC (b).	46
Figura 17. Espectro WAXD, a. MCC y b. MCC-g-AAC.....	47
Figura 18.. Microfotografías SEM a diferentes aumentos. a) MCC x500, b) MCC x1500, c) MCC x3000, d) MCC-g-AAC x500, e) MCC-g-AAC x1500, f) MCC-g-AAC x3000.	49
Figura 19. TGA comparativo entre la MCC y MCC-g-AAC.....	50
Figura 20. Apariencia de cada membrana reforzada; PVA/MCC a) 5%, b) 10%, c) 15% y d) 20%, PVA/MCC-g-AAC e) 5%, f) 10%, g) 15% y h) 20% de contenido al PVA, respectivamente.....	53
Figura 21. Cinética de hinchamiento de las membranas reforzadas, PVA/MCC, a distintos porcentajes en contenido de MCC..	54
Figura 22. Cinética de hinchamiento de las membranas reforzadas, PVA/MCC-g- AAC con un GD=90% y distintos porcentajes en contenido de celulosa modificada.	55
Figura 23. Grado de hinchamiento al equilibrio ($t > 60$ min) que alcanzaron ambos tipos de membranas, PVA/MCC y PVA/MCC-g-AAC.....	57
Figura 24. Modelo de Schott de segundo orden para el hinchamiento de las membranas de PVA y PVA/MCC; a) 0%, b) 5%, c)10%, d)15% y e)20% en contenido de MCC, respectivamente.	58
Figura 25 .Modelo de Schott de segundo orden para el hinchamiento de las membranas de PVA/MCC-g-AAC; a) 5%, b)10%, c)15% y d) 20% contenido de celulosa modificada, respectivamente.....	60
Figura 26. Probeta tipo “hueso de perro” (Dogbone) de una muestra membrana de PVA.....	63
Figura 27. Efecto del contenido de MCC y MCC-g-AAC en una matriz de PVA sobre el módulo de Young.	63
Figura 28. Porcentaje de deformación en el punto máximo de carga contra del contenido de materia reforzante bajo una tensión antes de que el material se deforme de manera irreversible.....	64
Figura 29. Tensión ejercida un momento antes de que la membrana tuviera una deformación irreversible.	66
Figura 30. Curva de Esfuerzo vs Deformacion en el punto maximo de carga de ambos tipos de menbrana, a) PVA/MCC, b) PVA-g-AAC.	67
Figura 31. Probet tipo “dogbone”.....	80
Figura 32. Curva Stress vs Strain.....	82
Figura 33. TGA de una muestra de MCC.....	83
Figura 34. TGA de una muestra de MCC-g-AAC	84
Figura 35. DSC de una muestra de MCC.....	85
Figura 36. DSC de la una muestra de copolimero, MCC-g-AAC GP=90%	86

Tabla 1. Frecuencias de microondas para uso médico, industrial y doméstico.....	26
Tabla 2. Propiedades generales de principales reactivos	29
Tabla 3. Formulaciones empleadas para las reacciones de inserto de la MCC	32
Tabla 4. Propiedades generales de reactivos más importantes empleados en el reforzamiento de membranas.....	33
Tabla 5. Resultados experimentales en la modificación de cada variable, el GD y GE son tabulados.....	34
Tabla 6. Condiciones experimentales para la preparación de la celulosa modificada. GD promedio y número de sitios creados Ng	43
Tabla 7. Resumen de los eventos térmicos mostrados en el TGA de la MCC y MCC-g-AAC	51
Tabla 10. Parámetros cinéticos del modelo de segundo orden de Schott para el hinchamiento de membranas de PVA y PVA/MCC	59
Tabla 11.. Parámetros cinéticos del modelo de segundo orden de Schott para el hinchamiento de membranas de PVA/MCC-g-AAC	60
Tabla 8. Apariencia y propiedades generales de las membranas PVA/MCC.....	61
Tabla 9. Apariencia y propiedades generales de las membranas PVA/MCC-g-AAC, GD=90%.....	62
Tabla 12. Rendimiento mecánico de las membranas PVA/MCC y PVA/MCC-g-AAC. Módulo de Young (E), % de deformación (ϵ) y tensión (σ) son mostrados ..	66

Listado de abreviaturas

AAC: Ácido acrílico

APS: Persulfato de amonio

Cel: Celulosa

CNC: Nano cristales de celulosa

DMAEMA: 2-(dimetilamonio)etil metacrilato

DP: Grado de polimerización

FTIR: Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

GD:Grado de inserto en porcentaje

GPa: Giga pascales

GE: Eficiencia de inserto en porcentaje

GHz: Gigahertz

KPS :Persulfato de potasio

MCC: Celulosa microcristalina en polvo

MEHQ: Mequinol

MHz: Megahertz

MPa: Mega pascales

n_{AAC} : Numero de moles de ácido acrílico

N_g : Número de sitios de reacción

n_{MCC} : Numero de moles de celulosa microcristalina en polvo

PAAC: Poli(acido acrílico)

PMMA: Poli(metil metacrilato)

PVA: Poli(alcohol vinilico)

Rpm: Revoluciones por minuto

SEM: Microscopia electronica de barrido

T_c : Temperatura de cristalización

T_g : Temperatura de transicion vitrea

TGA: Analisis termogravimetrico

T_m : Temperatura de fusión

WAXD: Wide-angle X-ray scattering

XRD: Difracción de rayos X

1. Introducción

El presente es una era de materiales avanzados que incluyen compuestos poliméricos, nano compuestos y materiales biocompatibles [1]. Sin embargo, con el avance de la tecnología y el crecimiento industrial, se presenta un continuo deterioro del medio ambiente, como es la contaminación del aire por la quema de sustancias tóxicas, contaminación del suelo debida a la no biodegradabilidad de materiales poliméricos y a la contaminación de ríos, océanos, mantos acuíferos, etc., por las diversas actividades del ser humano. Debido a ello, investigadores del mundo han centrado su atención a materiales menos agresivos al medio ambiente, es decir, materiales que contengan fibras y polímeros de origen natural; materiales ecológicos.

Los materiales ecológicos, son una alternativa a materiales como el vidrio, carbón y fibras artificiales [2], así como materiales derivados del petróleo puesto que tienen una alta viabilidad, rentabilidad, baja densidad y bajo precio por el hecho de que compiten bien en términos de resistencia por peso de materia. En general, las fibras naturales son usadas para el reforzamiento de plásticos en la industria de materiales.

La celulosa es una materia prima orgánica muy abundante y encuentra aplicaciones en áreas tan diversas como materiales compuestos, textiles, sistemas de administración de fármacos y productos de cuidado personal [3]. La celulosa es una alternativa ecológica a los productos derivados del petróleo ya que es un recurso renovable y totalmente biodegradable bajo extensas condiciones ambientales.

La modificación de fibras de celulosa presenta excelentes desempeños mecánicos y térmicos como refuerzo para diversos compuestos.

El uso de celulosa como un medio reforzante de compuestos poliméricos, presenta una serie de ventajas: bajo costo, baja densidad, bajo consumo de energía, no tóxico, biocompatibilidad y baja abrasividad.

La modificación por inserto (“grafting”) de polímeros proporciona un medio para alterar las propiedades físicas y químicas de la celulosa y aumentar su funcionalidad[3]

La celulosa da posibilidad para muchas modificaciones en su estructura para el desarrollo de nuevos y mejores materiales.

Un método para el inserto de polímeros en la estructura de la celulosa, puede realizarse mediante el uso de microondas. La técnica de inserto por irradiación de microondas reduce significativamente el uso de disolventes tóxicos, aparte de tiempos de reacción reducidos de horas a minutos, incluso a segundos, obteniendo altos rendimientos.

En comparación con el calentado térmico o método convencional, el uso de microondas puede llegar a reducir los tiempos de inserto de 10 h a 8 min [4]

El presente proyecto se enfocó en la elaboración de un compuesto a base de una fibra natural, celulosa, debido a que es un buen candidato para llevar a cabo un reforzamiento o modificación dentro de su estructura debido a su bajo costo, baja densidad, recurso de origen renovable y altamente biodegradables así como propiedades mecánicas decentes[5].

.

Objetivo

Preparar un copolímero de celulosa y ácido acrílico. Este copolímero será utilizado para el reforzamiento de membranas de poli (alcohol vinílico) (PVA). Comparar los resultados obtenidos en productos injertados con base en fibras de Celulosa Microcristalina y fibras de celulosa obtenidas a partir de procesos de biorefinación de residuos lignocelulósicos, provenientes del agave azul.

Objetivos particulares

- 1) Preparar un copolímero a base de celulosa a partir de unas muestras de: a) celulosa comercial microcristalina, y b) fibras de celulosa obtenidas como subproducto de procesos de biorefinación de residuos lignocelulósicos, en la FQ-UNAM.
- 2) Comparar el efecto de tres variables sobre el grado de inserto: cantidad de monómero, cantidad de iniciador químico y temperatura de reacción.
- 3) Obtener los materiales mediante el uso de microondas como un método de activación de la reacción.
- 4) Caracterizar a los copolímeros obtenidos mediante: a) Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), b) análisis termo gravimétricos, c) microscopia electrónica de barrido (SEM) y d) difracción de rayos x (XRD)
- 5) Obtener membranas de PVA modificadas por refuerzo con fibras de celulosa injertadas y caracterizarlas por medio del módulo de elasticidad.
- 6) Determinar el grado de hinchamiento de las películas de PVA reforzadas.

-
- 7) Calcular el número de sitios donde se puede llevar cabo la reacción de inserto, así como el grado de polimerización de las cadenas injertadas.

Hipótesis

Mediante la modificación química de celulosa microcristalina y de la celulosa procedente de los residuos industriales del proceso de preparación de tequila asistida por microondas, es posible injertar ácido acrílico en la estructura molecular de este biopolímero, bajo condiciones controladas para conseguir una modificación en sus propiedades y, posteriormente, realizar con esas fibras un reforzamiento de membranas de poli (vinil alcohol) con esta celulosa modificada

2. Antecedentes

2.1. Fuentes de celulosa

La celulosa es el polímero orgánico más común. Se estima que la cantidad global de celulosa se encuentra en 700 000 billones de toneladas, mientras que solamente 0.1 billones de toneladas de celulosa son utilizadas actualmente para la producción de papel, textiles y compuestos farmacéuticos, entre otros [6].

La celulosa contribuye aproximadamente con 40% a la fracción de carbono en las plantas. La madera contiene entre 40 – 50% en peso de celulosa, el bagazo una proporción de 35 – 45% en peso, paja de 40 – 50%, el lino 70 – 80%, el cáñamo 75 – 80%, el ramio 70 – 75% y el yute 60 – 65%. El algodón es la fuente más pura de celulosa, conteniendo más del 90% en peso [7].

2.2. Química de la Celulosa

La celulosa es un polisacárido y al mismo tiempo un biopolímero cuyas propiedades físicas y químicas dependen de su estructura específica.

La celulosa está constituida por unidades repetidas n veces de β -D-glucopiranososa a través de enlaces tipo covalente β -1,4-glucosídico en un giro alterno del eje de la cadena de celulosa en 180° . Por lo tanto, la celulosa es un polímero de cadena lineal con tres grupos hidroxilo en cada unidad de β -D-glucopiranososa, un grupo primario en C6 y dos grupos secundarios en C2 y C3, como se observa en la Figura 1.

Ambos extremos de la cadena son químicamente diferentes. Un extremo de la cadena termina con una unidad de D-glucopiranososa la cual posee un átomo de carbono anomérico ligado a un enlace de tipo glucosídico, mientras el otro extremo

de la cadena termina con una unidad de D-glucopiranososa el cual posee un átomo de carbono asimétrico a quiral¹.

El “tamaño” molecular de la celulosa puede definirse por su grado medio de polimerización (DP). La masa molecular promedio resulta del producto de DP y la masa molecular de la unidad repetitiva de anhidroglucosa. El tamaño de la cadena de celulosa depende propiamente del tratamiento que se le a la materia prima. Por ejemplo, pulpa de madera con los valores típicos de DP son de 300 y 1700; algodón y otras fibras tienen valores en un intervalo DP de entre 800 a 10000. Para la celulosa regenerada los valores oscilan entre 250 a 500 unidades repetitiva.

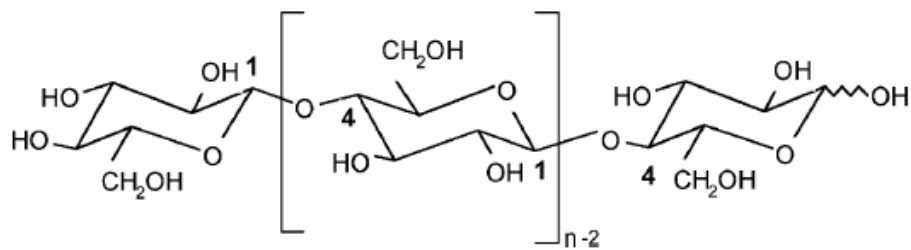


Figura 1. Estructura química de la celulosa ($n = DP$: grado de polimerización).

La estabilidad química de la molécula de celulosa depende de la sensibilidad a la hidrólisis del enlace β -1,4-glucosídico entre las unidades repetidas del monómero[3].

La combinación de un carbohidrato y un polímero en una macromolécula genera una especificidad sorprendente e impresionantes arquitecturas, reactividades y funciones. Las reacciones y propiedades de la celulosa son determinadas por las interacciones intermoleculares, reacciones de reticulación, longitud de cadenas y la distribución de los grupos funcionales en las unidades repetidas a lo largo de la cadena polimérica[8].

¹ Un carbono asimétrico es aquel que tiene los 4 sustituyentes diferentes

2.3. Acido acrílico (AAC)

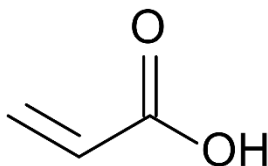


Figura 2. Estructura química del ácido acrílico.

El ácido acrílico es usado para la manufactura de plásticos, en formulaciones de pinturas, en aplicaciones de látex, en pulidores de piso, emulsiones de polímeros, en solución de polímeros para recubrimientos, acabados de cuero y recubrimientos de papel [9].

El ácido acrílico es un líquido transparente e incoloro, y en estado sólido forma agujas de cristal.

El proceso comercialmente más viable en la producción de ácido acrílico es la reacción de oxidación en fase gas del propileno. Este es un proceso económico debido al bajo costo y la gran disponibilidad del propileno [10].

El ácido acrílico experimenta reacciones características tanto de compuestos insaturados como ácidos carboxílicos alifáticos o ésteres.

El ácido acrílico reacciona fácilmente con radicales libres y con agentes electrófilos o nucleófilos. Puede polimerizar a temperatura elevada, por radiación de luz, o en presencia de peróxidos y otros compuestos que forman peróxidos o radicales libres.

2.4. Copolímero de inserto [11]

Un *graft copolymer* o copolímeros de inserto consiste en una cadena larga de polímero de cadena principal obtenido a partir de un monómero con una o más ramas (insertos) de secuencias largas de un segundo monómero.

La *copilimerización por inserto* es un método usualmente usado para la modificación en la superficie de polímeros y es una importante herramienta en la modificación física y química de polímeros o biopolímeros.

La síntesis de *copolímeros* injertados puede clasificarse de acuerdo al medio donde se lleve a cabo, homogéneo o heterogéneo, o por el mecanismo de iniciación, polimerización por radicales libres, polimerización iónica o por apertura de anillo.

Dentro de los métodos existentes para la síntesis de copolímeros tipo inserto se encuentran tres: inserto sobre (*grafting onto*), inserto desde (*grafting from*), inserto a través de (*grafting through*).

El inserto sobre (*grafting onto*), implica la reacción entre los grupos funcionales de dos diferentes tipos de polímeros, como se muestra en la Figura 3.

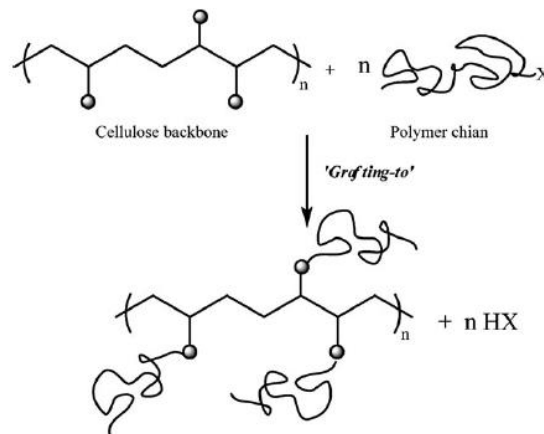


Figura 3. Inserto sobre (*grafting onto*) de un monómero de celulosa [3].

El “inserto desde” (*grafting from*) implica los grupos funcionales de un polímero que inicia la polimerización del monómero, representado en la Figura 4.

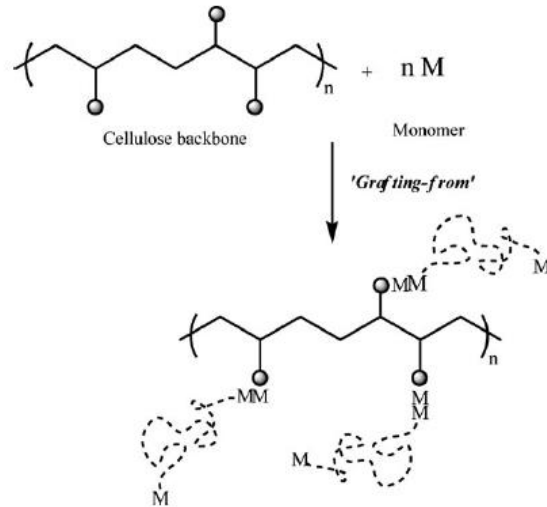


Figura 4. inserto desde (grafting from) de un momero de celulosa [3].

El inserto “a través de” (grafting through) implica la copolimerización de un macro monómero con un comonómero de bajo peso molecular, como se muestra en la figura 5.

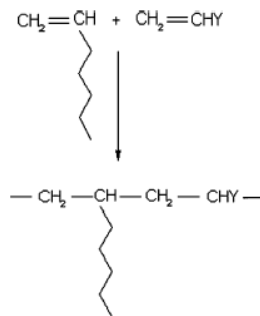


Figura 5. Representación esquemática de la co-polimerización un macro monómero [3].

2.5. Mecanismo de reacción vía radicales libres

En la copolimerización de la celulosa vía radicales libres, los radicales libres son formados por iniciadores químicos [12].

La generación de polímero vía radicales libre comúnmente consta de tres pasos, iniciación, propagación y terminación.

En la celulosa la síntesis de copolímeros inicia con la descomposición térmica del indicador químico, persulfato de potasio o persulfato de amonio, por ejemplo.

El mecanismo de reacción de la celulosa se ilustra en la Figura 6.

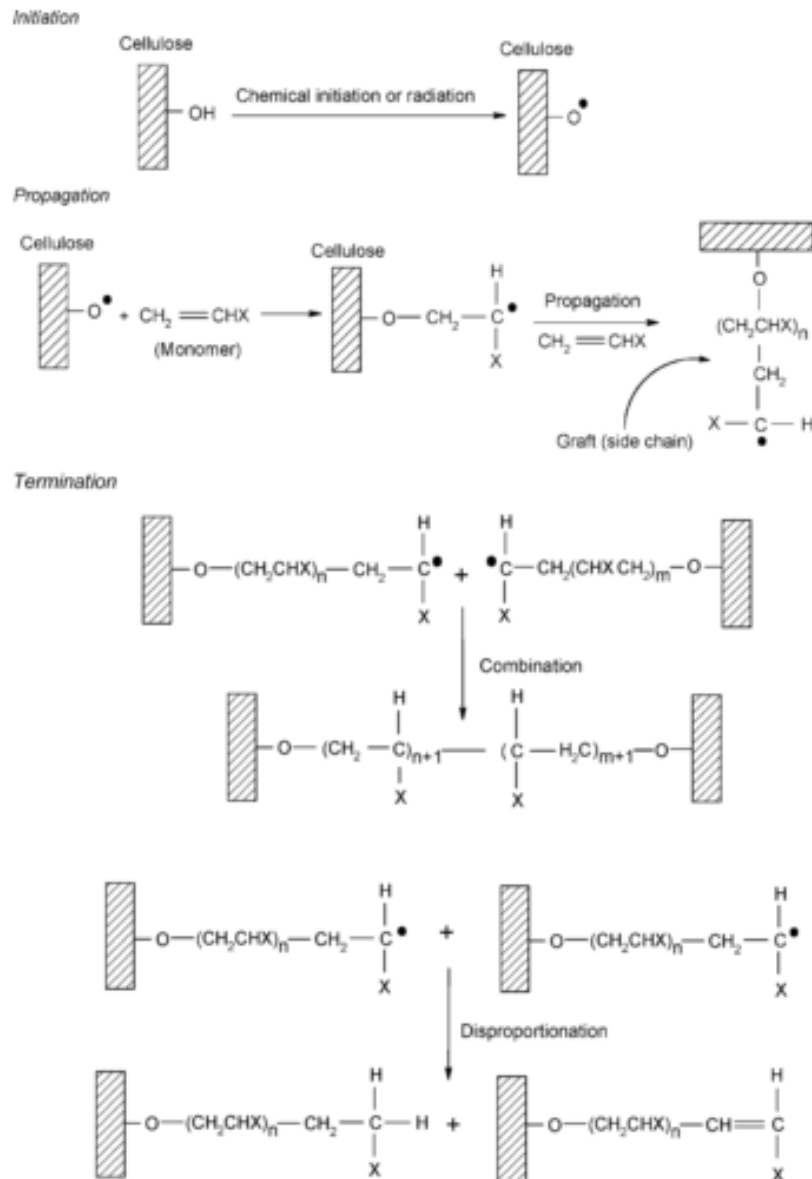


Figura 6. Mecanismo de reacción por radicales libres de la ruta más probable de polimerización de la celulosa con un monómero de vinilo.

Un paso previo a la etapa de iniciación, es la descomposición del iniciador químico, ya sea por tratamiento térmico o irradiación de energía. La Figura 7 muestra de manera simplificada el mecanismo de reacción para el persulfato de potasio (KPS).

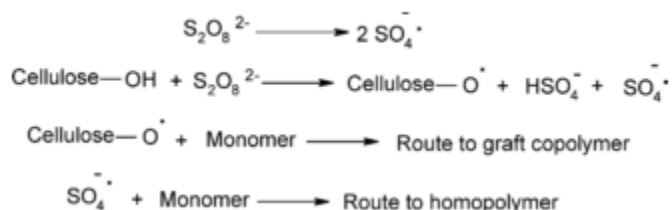


Figura 7. Reacción de inserto de la celulosa en presencia de persulfato de potasio.

2.6. Caracterización de polímeros

2.6.1. Espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica proporciona un espectro de reflectancia, bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas cuando una molécula absorbe radiación infrarroja [13]. La vibración intramolecular con frecuencia igual a la de la radiación, aumenta en intensidad, lo que genera señales con frecuencias que corresponden a la vibración de un enlace específico[14], por lo cual es posible realizar una identificación de los materiales.

2.6.2. Análisis térmicos [15]

El análisis térmico se refiere a una variedad de técnicas en las que una propiedad de una muestra se mide continuamente a medida que la muestra se somete a un programa a través de un perfil de temperatura predeterminado.

a. Análisis termogravimétricos (TGA)

El TGA muestra la pérdida de masa en la muestra, la cual puede deberse a desorción de gases o agua, o a la descomposición de la muestra.

b. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La técnica DSC mide la energía calorífica por unidad de tiempo entre una pequeña muestra de polímero pesada en un recipiente de aluminio sellado referenciado a un recipiente vacío para mantener un diferencial de temperatura entre ellos durante el calentamiento programado y la temperatura de enfriamiento. La técnica se utiliza con mayor frecuencia para caracterizar T_g , T_m , T_c .

2.6.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que sirve para analizar la morfología de materiales sólidos de todo tipo (metales, cerámicos, polímeros, biológicos, etc.), con excepción de muestras líquidas. La resolución nominal del equipo es de 3 nm lo cual permite estudiar características de los materiales a una escala muy pequeña [16].

2.6.4. Difracción de Rayos X (XDR)

La difracción es un fenómeno característico de las ondas, que consiste en la dispersión de las ondas cuando interactúan con un objeto ordenado [17]. Gracias a esta dispersión es posible deducir el ordenamiento de las partículas en la red sólida.

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica analítica utilizada principalmente para la identificación de fases de un material cristalino y puede proporcionar información sobre las dimensiones de las celdas unitarias [18].

3. Estado del arte

3.1. Nano compuestos

Nanotecnología es una área interdisciplinaria de investigación dentro de la actividad y desarrollo industrial que implica el diseño, manufactura, procesamiento y aplicación de materiales poliméricos de dimensiones del orden de 100 nm o menos [19].

Comúnmente un bio nano compuesto es definido como la combinación de dos o más materiales o fases en la cual una de sus fases tiene por lo menos dimensiones de entre 1-100 nm donde la fase con mayor concentración se refiere a la matriz o fase continua [20].

En años recientes los nano compuestos basados en fibras naturales han recibido especial atención en la integración y mejoramiento de matrices poliméricas [21].

Típicamente la clasificación de biopolímeros es dada en base al método por el cual se produce. Así, existen tres principales clasificaciones: biopolímeros de recursos naturales, derivados del petróleo y una mezcla de ambos orígenes.

Dentro de la ingeniería de materiales se han llegado a desarrollar bio nano compuestos de recursos lignocelulósicos para aplicaciones biomédicas [22], biopolímeros para sustitución y reparación de tejidos [23], en la industria alimentaria para envases, agentes antimicrobiano y sensores para control de calidad de alimentos [24], nano compuestos de carbono con aplicaciones en salud, conversión y almacenaje de energía, catálisis y productos electrónicos [25].

La introducción de materiales compuestos tiene como finalidad la solución preparar materiales biodegradables, que coincidan o superen el rendimiento de materiales de origen petrolero comúnmente usados en ingeniería [26].

3.2. Nano celulosa

Las fibras naturales son buenos candidatos para llevar a cabo reforzamiento o modificación de la estructura de un polímero debido a su bajo costo, baja densidad, recurso de origen renovable y altamente biodegradables así como decentes propiedades mecánicas [5].

Igualmente, el uso de monocristales de celulosa ha tenido satisfactorias aplicaciones para uso industrial y de uso común, como matriz para liberación de fármacos, reforzamiento de compuestos, adhesivos y productos de aseo personal [27].

El concepto de modificación de nano cristales de celulosa nace de la posibilidad de explotar la alta rigidez y resistencia de los cristales en diversas aplicaciones [26].

Dimensiones típicas de fibras de nano celulosa oscilan entre 2-20 nm de diámetro [20] y de 100 a 300 nm de longitud [28]. Sin embargo, dependiendo del origen de la celulosa los tamaños y propiedades de las fibras pueden variar.

Se ha encontrado que los cristales de celulosa poseen módulos de 150 GPa [28], resistencias estimadas en 7500 MPa y altas áreas superficiales (250 m²/g) lo cual sugiere que la celulosa puede usarse como remplazo de nanotubos de carbono en diversas aplicaciones.

Fortunati et. al. [29] realizaron el reforzamiento de matrices de poli (vinil alcohol) con nanocristales de celulosa a diferentes concentraciones de nanocristales (1, 2, 5 y 10% en peso). Los análisis realizados a la nueva matriz de PVA/CNC demostraron una modificación a la temperatura de fusión y a temperatura de cristalización, así

como tiempos prolongados al sometimiento de irradiación para producir una oxidación.

Así mismo, se ha preparado membranas de barrera PVA/CNC adicionando poli (ácido acrílico) (PAAC) como agente reticulante para proporcionar resistencia al agua al PVA [30]. Las membranas mostraron un mejoramiento mecánico y buena resistencia al agua. El ácido poli(láctico) ha sido empleado en la modificación de las superficie de nano cristales de celulosa como una forma de obtener biocompuestos nuevos y modificados [31].

3.3. Antecedentes de las reacciones de inserto

Entre de los métodos de inserto en estructuras principales de polímeros, el inserto por radicales libres es la más ampliamente usado, en comparación con los otros métodos tales como transferencia de cadena, apertura de anillo [32] o por radiación inducida.

Para la modificación en las propiedades de la celulosa, por radicales libres mediante, la forma más eficiente es la inserción de un momero, debido al fácil acceso de los grupos reactivos de la estructura principal [3].

Numerosos copolímeros son diseñados vía inserto mediante la adición de iniciadores químicos que induzcan la formación de radicales libres en la estructura principal del polímero, así como en el material para realizar el inserto.

Se ha injertado ácido acrílico en la estructura del quitosano mediante la adición de iones de cerio. La reacción fue activada mediante irradiación con microondas. El copolímero diseñado fue un superabsorbente con una capacidad de retención de agua de hasta 700 veces su peso en seco [33]. En forma similar se ha injertado en una mezcla de ácido acrílico/acrilamida para la creación de un superabsorbente con capacidad de absorción de agua destilada de 1330 g/g a 20°C [34].

Se ha modificado carboximetil celulosa ha sido modificada con ácido acrílico e irradiación con microondas como un medio para el tratamiento de aguas de ríos [35].

Similarmente, Likhitha et. al. [36] llevaron a cabo el diseño de un superabsorbente de agua con base en goma guar con acrilato de sodio/Cloisite, GG-g-NaA/Cloisite mediante el tratamiento térmico e irradiación por microondas. Se reportó mayor eficiencia en el porcentaje de inserto por medio de microondas.

Las reacciones de inserto pueden utilizarse para preparar copolímeros con los cuales se puede realizar la remoción de colorantes tóxicos [37]. El ácido acrílico fue injertado en goma guar y una nano arcilla modificada con silano. El inserto fue realizado vía microondas debido a la rapidez de la reacción en comparación con el método convencional [3].

Se han sintetizados copolímeros de poli (metacrilato de metil) (PMMA) y celulosa, Cel-g-PMMA, para formación de membranas hidrofóbicas con altas áreas superficiales como medio de separación aceite-agua mediante un tratamiento térmico y vía oxidación directa de iones de cerio (IV) [38]. El inserto de PMMA dentro de un matriz de celulosa logró aumentar en un 200% el área superficial de la celulosa.

Se han logrado diseñar membranas con acción antibiótica, es decir, membranas que pueden reducir notablemente el número de colonias de bacterias en una herida infectada. Este tipo de membranas han sido diseñadas a partir de metacrilato de 2-(dimetilamonio) etilo (DMAEMA) injertado en gazas de algodón mediante radiación gama [39].

De los trabajos anteriormente citados, se puede destacar el uso de alguna forma de irradiación, ya sea por medio de microondas o rayos gamma. En estos trabajos [40][41] se han documentado las eficiencias de inserto y los tiempos de reacción en celulosa y holocelulosa, respectivamente, por medio de calentamiento convencional. Se observaron porcentajes de inserto menores al 30% y tiempos de reacción mayores a una hora, comparativamente con el calentamiento por irradiación por microondas, donde se pueden lograr los mismos resultados con tiempos de reacción

menores a 5 min. como demuestran los resultados de los trabajos citados anteriormente.

De igual forma, se ha modificado almidón con ácido acrílico para un mejoramiento en sus propiedades [42][43][44].

3.4. Microondas

3.4.1. Naturaleza de las microondas

El calentamiento con microondas se refiere al uso de ondas electromagnéticas de ciertas frecuencias para generar calor. Las microondas son radiación electromagnética en el intervalo de frecuencia de 300 MHz a 300 GHz [4].

Para el calentamiento de alimentos por microondas se usan las frecuencias de 2450 a 950 MHz.

La Tabla 1 muestra el espectro electromagnético de la región de microondas. La radiación se encuentra en la región infrarroja con longitudes de onda de 1mm a 1m.

Tabla 1. Frecuencias de microondas para uso médico, industrial y doméstico.

	Frecuencia
Microondas	915 MHz \pm 13 MHz
	2450 MHz \pm 50 MHz
	5800 MHz \pm 75 MHz
	24125 MHz \pm 125 MHz

Los hornos domésticos y de uso industrial generalmente usan longitudes de onda de 12.5 cm (2450 MHz).

Cuando se lleva a cabo una exposición a microondas, las partículas cargadas o compuestos polares tienden a alinearse con el componente del campo magnético

de las microondas al tiempo que este invierte rápidamente su dirección. Sin embargo, las partículas cargadas no cambian de dirección tan rápido como lo hace el campo, lo cual genera fricción en el medio, lo que ocasiona un calentamiento.

Es decir, las microondas generan calor en materiales dieléctricos, induciendo una vibración molecular como resultado de la rotación dipolar y/o por polarización iónica [45].

Las microondas han sido ampliamente usadas para la modificación de las propiedades de las fibras naturales en términos de creación de copolímeros de inserto [46].

Por ejemplo, en el calentamiento tradicional la energía es transferida desde la superficie hacia dentro o hacia el bulto mediante conducción o convección. Esto resulta ineficiente ya que la superficie se encuentra a una temperatura más alta que el bulto y el recipiente debe sobrecalentarse para alcanzar una temperatura deseada. En irradiación por microondas se tiene un calentamiento interno muy eficiente debido al acoplamiento directo de la energía de las microondas con la mezcla reactiva [47].

En años reciente, esta técnica ha sido aplicada satisfactoriamente para la síntesis de nano materiales, en química del estado sólido, nanotecnología y en síntesis orgánica [48].

3.5. Reticulación

La reticulación es el entrecruzamiento de cadenas poliméricas por medio de enlaces químicos que da origen a una estructura de red tridimensional.

La Figura 8 muestra la representación típica de un polímero lineal sin grupos funcionales.

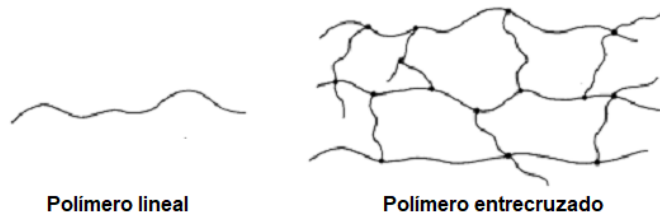


Figura 8. Reticulación de un polímero lineal.

A pesar de su naturaleza intratable una vez que se han formado, y la dificultad de fabricar polímeros altamente reticulados, dichos materiales tienen algunas propiedades sobresalientes que los hacen ideales para muchas aplicaciones.

Las propiedades incluyen excelente estabilidad dimensional y bajas tasas de fluencia, resistencia a los solventes y alta distorsión térmica o temperaturas de ablandamiento.

Las estructuras reticuladas se pueden hacer esencialmente de dos maneras: por la unión de moléculas de polímero lineales de largas para proporcionar una estructura de red infinita y por la construcción de moléculas multifuncionales de bajo peso molecular para dar estructuras ramificadas de mayor peso molecular y, eventualmente, estructuras continuas reticuladas [49].

Se emplea una baja reticulación para impartir buenas propiedades a los polímeros para ser usados como cauchos. Se usan altos grados de reticulación para impartir alta rigidez y buena estabilidad bajo condiciones térmicas y de esfuerzo [11].

El grado de hinchamiento del polímero es función del grado de reticulación, área superficial y porosidad. Cuanto mayor es la reticulación del polímero, menor es el hinchamiento y viceversa para el polímero con menor grado de reticulación.

Esto se debe principalmente a que los polímeros menos reticulados tienen una longitud de cadena más larga y son fáciles de expandir. Por el contrario, en polímeros con mayor reticulación, la longitud de la cadena es más pequeña son difícil de hinchar.

4. Parte experimental

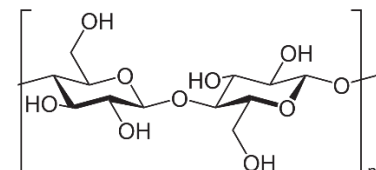
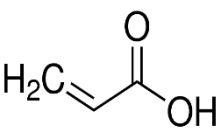
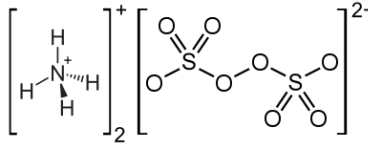
4.1. Materiales y reactivos

Celulosa microcristalina en polvo (MCC), tamaño de 20µm proporcionada por Sigma Aldrich, Persulfato de Amonio (APS) ≥98% de Sigma Aldrich, Acido Acrílico (AAC) 99% con 200 ppm de MEHQ como inhibidor de Sigma Aldrich, poli (vinil alcohol) (PVA) +99% hidrolizado de Aldrich, hidróxido de sodio (NaOH) proporcionado por BAKER, Acetona ≥99.5% de Sigma Aldrich y agua desionizada de un sistema Mili Pore Q.

Un reactor de microondas fabricado por CEM Corporation (Discover SP Microwave Synthesizer).

La Tabla 2 muestra algunas de las propiedades generales de los principales reactivos utilizados.

Tabla 2. Propiedades generales de principales reactivos.

Nombre	Estructura química	Propiedades
Celulosa microcristalizada (20µm)		Densidad del bulto: 0.6 g/ml (25°C) Tamaño: 20 µm Insoluble en agua pH: 5-7 (11 wt. %)
Ácido acrílico		Masa molar: 72.06 g/mol Densidad: 1.04 g/ml (20°C) Punto de ebullición: 141 °C Viscosidad: 1.19 cP (20°C) Líquido incoloro
Persulfato de Amonio		Masa molar: 228.2 g/mol Densidad: 1.9 g/ml Solubilidad: 0.8 g/ml Punto de fusión: 120°C Peso específico: 1.98 @20°C/4°C Pureza ≥98% Polvo cristalino

4.2. Metodología

4.2.1. Reacciones de Inserto

El ácido acrílico fue purificado con una columna empacada de alúmina y almacenado en un frasco color ámbar. El ácido acrílico ya purificado se puso en refrigeración para evitar polimerización.

Se pesaron 100 mg de muestra (MCC) y se pusieron en contacto con 8 ml de agua desionizada. Se agregó una cantidad variable de ácido acrílico purificado fue agregado a la muestra en solución y se agitó por 10 min. Posteriormente se adiciono una cantidad de persulfato de amonio (APS) como iniciador químico, y se agito la mezcla por otros 10 min.

La mezcla se colocó en un mini reactor de microondas con una temperatura, tiempo y potencia programada.

Terminada la reacción se dejó enfriar el producto a temperatura ambiente y posteriormente fue centrifugado a 4500 rpm durante 5 min para separar el sobrenadante de la celulosa modificada.

A continuación, se adicionó NaOH 1M para neutralizar el ácido acrílico que no pudo ser extraído. La solución fue nuevamente centrifugada.

Como paso final, la celulosa modificada se lavó varias veces con acetona.

La celulosa modificada se puso a secar 24hrs en una estufa de vacío a 40 °C.

4.2.2. Grado de inserto y eficiencia de inserto

El grado de inserto (GD) y la eficiencia de inserto (GE) fueron calculados con las siguientes ecuaciones:

$$GD = \frac{W_2 - W_0}{W_0} \quad \text{Ecuacion 1}$$

$$GE = \frac{W_2 - W_0}{W_1} \quad \text{Ecuacion 2}$$

Donde W_2 , W_1 y W_0 son las masas de celulosa modificada, monómero utilizado y celulosa, respectivamente.

4.2.3. Efecto de la variación en la cantidad de monómero, iniciador químico y temperatura

Se estudiaron las siguientes tres variables en el presente proyecto, cantidad de monómero (AAC), cantidad de iniciador químico (APS) y temperatura de reacción.

Se tomaron como referencia trabajos anteriores en donde la síntesis realizada presentó similitudes tales como el uso de algún polisacárido, que fuera empleado un sistema redox, fue la reacción haya sido activada por medio de microondas y que el monómero presentara una estructura similar al ácido acrílico [33][35][36][37].

Las formulaciones son mostradas en forma de tabla con las cantidades de cada una de las variables que se usaron para la experimentación. La cantidad de material a modificar se mantuvo constante para todos los experimentos ($0,1000 \pm 0.0005$ g) y se ajustó la potencia automáticamente para mantener la temperatura requerida en cada experimento ($0 < P(\text{Watts}) < 10$).

Tabla 3. Formulaciones empleadas para las reacciones de inserto de la MCC.

EXPERIMENTO	MONOMERO (g)	INICIADOR QUIMICO (g)	TEMPERATURA (°C)
MCC-g-AAC 1	0.106	0.003	60
MCC-g-AAC 2	0.318		
MCC-g-AAC 3	0.424		
MCC-g-AAC 4	0.530		
MCC-g-AAC 5	0.636		
MCC-g-AAC 6	0.742		
MCC-g-AAC 7	0.636	0.0010	60
MCC-g-AAC 8		0.0015	
MCC-g-AAC 9		0.0020	
MCC-g-AAC 10		0.0025	
MCC-g-AAC 11		0.0030	
MCC-g-AAC 12		0.0035	
MCC-g-AAC 13		0.0040	
MCC-g-AAC 14	0.636	0.0025	30
MCC-g-AAC 15			40
MCC-g-AAC 16			50
MCC-g-AAC 17			60
MCC-g-AAC 18			70
MCC-g-AAC 19			80

4.3. Preparación de membranas

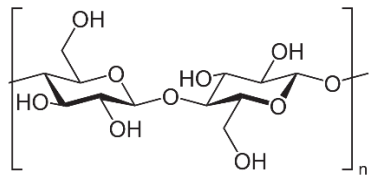
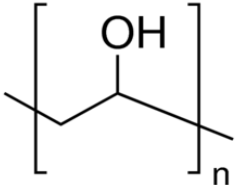
4.3.1. Materiales y reactivos

Celulosa microcristalina en polvo (MCC), tamaño de diámetro de 20µm proporcionada por Sigma Aldrich, poli (vinil alcohol) (PVA) +99% hidrolizado de Aldrich, agua desionizada de un sistema Mili Pore Q. Celulosa modificada, MCC-g-AAC 90%.

Horno de microondas domestico multimodal MS-0747C marca LG, cajas Petri de 9 cm de diámetro.

La Tabla 4 muestra los materiales más importantes empleados en el reforzamiento de las membranas.

Tabla 4. Propiedades generales de reactivos más importantes empleados en el reforzamiento de membranas.

Nombre	Estructura química	Masa Molar
Celulosa micro cristalizada		Densidad del bulto: 0.6 g/ml (25°C) Tamaño: 20 µm Insoluble en agua pH: 5-7 (11 wt. %)
Poli (vinil alcohol)		Mw: 89000-98000 g/mol Masa molar del monómero: 44 g/mol Tg: 85°C Punto de fusión: 200°C Densidad: 1.268 g/cm ³

4.3.1. Reforzamiento de membranas

La preparación de membranas de PVA con MCC y MCC-g-AAC fue llevada a cabo usando una disolución al 10% w/w de PVA y agua desionizada con distintas cantidades de material reforzante.

Las cantidades de material fueron de 0, 5, 10, 15 y 20% w/w con respecto al PVA.

La solución de PVA y el material de refuerzo fueron mezclados durante 30 min a 50°C en un baño de aceite y con agitación magnética para integrar los materiales de manera uniforme. Pasado el tiempo de calentamiento, la mezcla fue vertida en cajas Petri de 9 cm de diámetro y llevadas al horno de microondas durante 7 min con una potencia de 300W.

Dentro del horno de microondas cada caja de Petri se colocó junto con un vaso de aceite para absorber el exceso de microondas.

Las membranas formadas fueron puestas en una estufa de vacío a 50°C para eliminar el agua que puedan contener durante 24 h. Posteriormente fueron colocadas en un desecador para evitar que absorbieran humedad del ambiente.

5. Resultados y discusión

A continuación, se muestran los resultados experimentales en la modificación de celulosa.

La Tabla 5 muestra el concentrado de resultados en la modificación de cada variable, GD (grado de inserto) y GE (eficiencia de inserto).

Tabla 5. Resultados experimentales en la modificación de cada variable, el GD y GE son tabulados.

VARIABLE MODIFICADA	EXPERIMENTO	GD	GE
Monómero T=60°C APS= 0.0025g AAC= 0.102-0.746g	MCC-g-AAC 1	30	29
	MCC-g-AAC 2	69	22
	MCC-g-AAC 3	75	18
	MCC-g-AAC 4	94	18
	MCC-g-AAC 5	95	15
	MCC-g-AAC 6	92	12
Iniciador químico T=60°C APS= 0.0010-0.0040g AAC= 0.636g	MCC-g-AAC 7	85	13
	MCC-g-AAC 8	92	15
	MCC-g-AAC 9	94	15
	MCC-g-AAC 10	103	16
	MCC-g-AAC 11	88	14
	MCC-g-AAC 12	84	13
	MCC-g-AAC 13	63	10
Temperatura T=30-40°C APS= 0.0025g AAC= 0.636g	MCC-g-AAC 14	42	7
	MCC-g-AAC 15	50	8
	MCC-g-AAC 16	62	10
	MCC-g-AAC 17	88	14
	MCC-g-AAC 18	89	14
	MCC-g-AAC 19	88	14

5.1. Insertos en Microcristales de celulosa (MCC)

5.1.1. Variación en la cantidad de monómero

La Figura 9 muestra la relación existente entre el porcentaje de inserto (GD) y la variación en la cantidad de monómero. El máximo porcentaje de inserto fue logrado cuando se adicionaron 0.636 g (0.6 ml) de monómero, logrando un porcentaje de 95%. Sin embargo, la eficiencia de inserto fue baja ya que solo el 15% de la masa de ácido acrílico logró reaccionar con los grupos funcionales de la celulosa.

Como se observa en la Figura 9, el aumento en la cantidad de monómero da como resultado un aumento en %Inserto, GD, hasta alcanzar un máximo. Esto se puede explicar gracias a la gran viabilidad en el número de moléculas de monómero disponibles para la reacción frente a los grupos funcionales -OH de la celulosa. Sin embargo, las altas concentraciones de monómero favorecen la formación de homopolímero, lo cual resulta en una disminución en el porcentaje de inserto.

La Figura 9 muestra una tendencia ascendente hasta alcanzar un máximo y una subsecuente disminución. Concentraciones por encima de 0.848 g de ácido acrílico en la formulación dan como resultado una producción de poli (ácido acrílico) que dificulta la recuperación de las fibras modificadas, ya que el sistema se vuelve altamente viscoso.

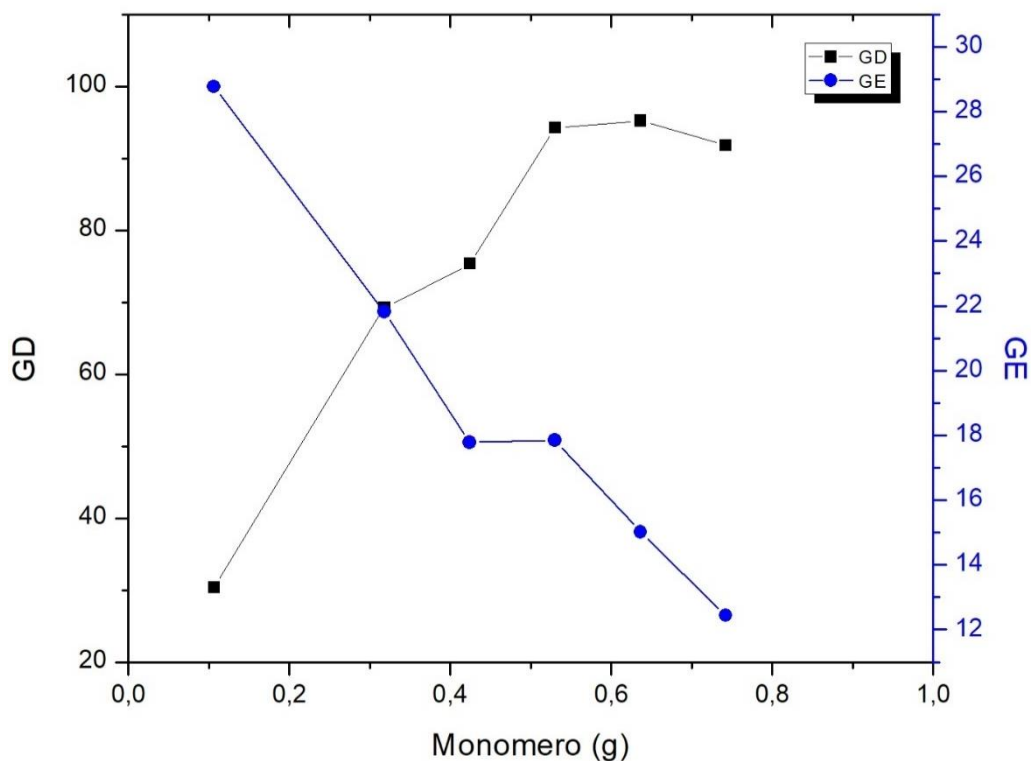


Figura 9. Celulosa modificada, MCC-g-AAC. Relación en la cantidad de monómero y su influencia en el grado de inserto. GD representa el % de inserto en tanto que GE es el % de eficiencia.

5.1.2. Variación en la cantidad de iniciador químico

La Figura 10 muestra la relación entre la cantidad de iniciador químico (APS) y el porcentaje de inserto, el grafico muestra una tendencia ascendente hasta alcanzar un máximo de 103% de inserto y una eficiencia máxima de 16.2%, localizada a la misma concentración que el mayor porcentaje de inserto. Después de tener alcanzado el máximo el sistema tiene un comportamiento diferente, este tipo de tendencia se puede explicar ya que con el aumento en la cantidad del iniciador químico se promueve una mayor producción de radicales libres formados por los grupos -OH de la celulosa para crear sitios disponibles, radicales O·, para el crecimiento de una cadena polimérica de ácido acrílico. Sin embargo, como se observa en la Figura 10, a concentraciones mayores a 0.0025 g de APS se observa

una disminución en el %GD, lo cual se debe a la formación de cadenas más cortas de monómero en la cadena polimérica ligada al -OH.

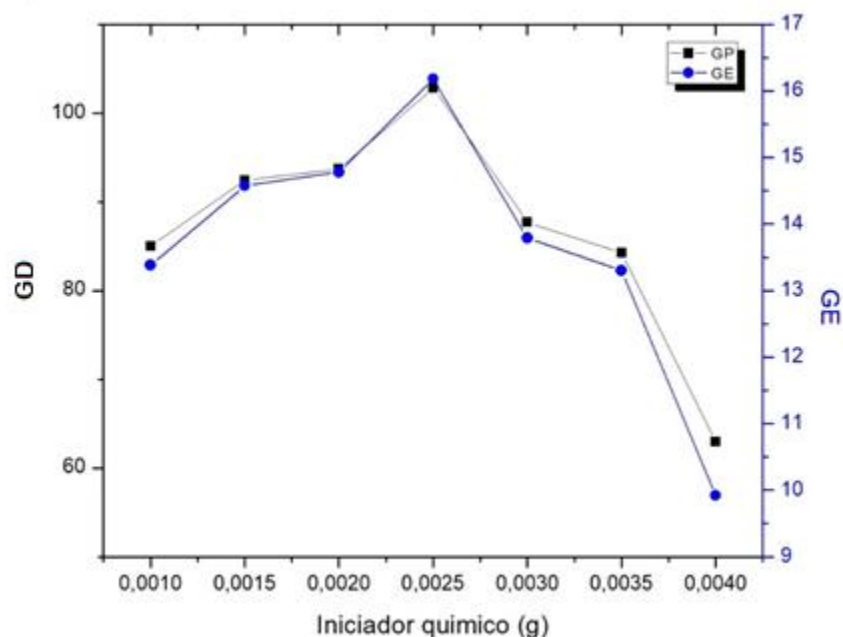


Figura 10. Celulosa modificada, MCC-g-AAC. Relación entre la cantidad de iniciador químico y su influencia en el porcentaje de inserto (GD) y la eficiencia de inserto (GE).

5.1.3. Efecto de la temperatura de reacción

La Figura 11 muestra el comportamiento del sistema cuando cambia la temperatura de la reacción.

Para estos experimentos se escogieron las cantidades de monómero e iniciador químico donde GD fue máximo.

Se observa en la Figura 11 que al aumentar la temperatura el porcentaje de inserto (GD) también aumenta hasta alcanzar un valor prácticamente se mantienen constante. Esto significa que los cambios mínimos ocurren entre 60°C y 80°C.

Este comportamiento indica que a temperaturas superiores a los 60°C hay un exceso de radicales después de que el exceso en la formación de radicales, promoviendo la formación de homopolímero de bajo peso molecular y una reducción en el porcentaje de inserto.

La eficiencia de %GE fue cercano a 14% a 60°C, lo cual significa que a partir de esta esta temperatura la rapidez de inserto es ya despreciable.

La disminución del %GD a 80°C es evidencia de que a temperaturas superiores se favorece la formación de homopolímero.

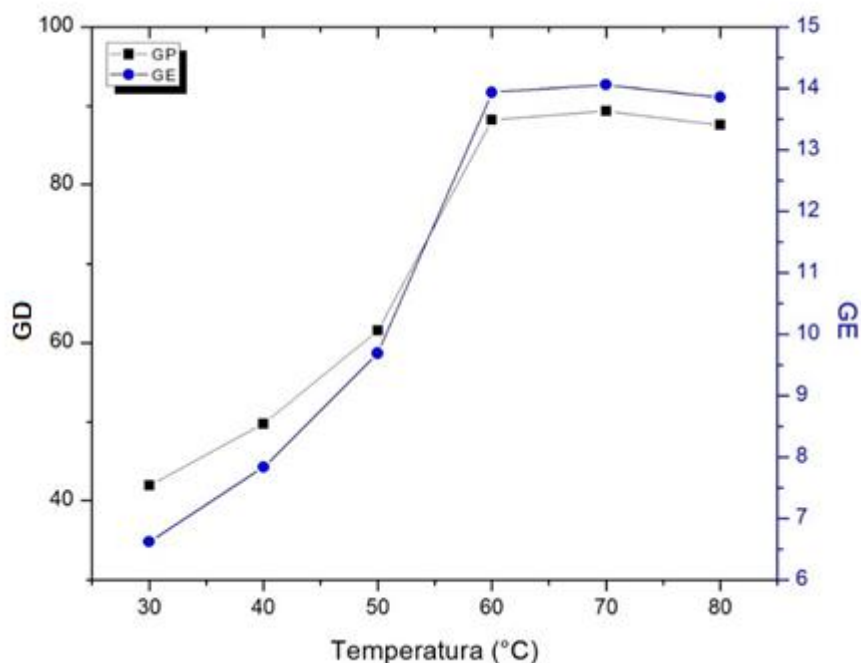


Figura 11. Celulosa modificada, MCC-g-AAC. Relación entre la temperatura y su influencia en el porcentaje de inserto (GD) y la eficiencia de inserto (GE).

5.2. Insertos de ácido acrílico sobre fibras de celulosa obtenidas a partir de procesos de biorefinación de residuos lignocelulósicos, provenientes del agave azul.

En la figura 12 se muestran algunas microfotografías de fibras de celulosa (FCA) observadas al microscopio.

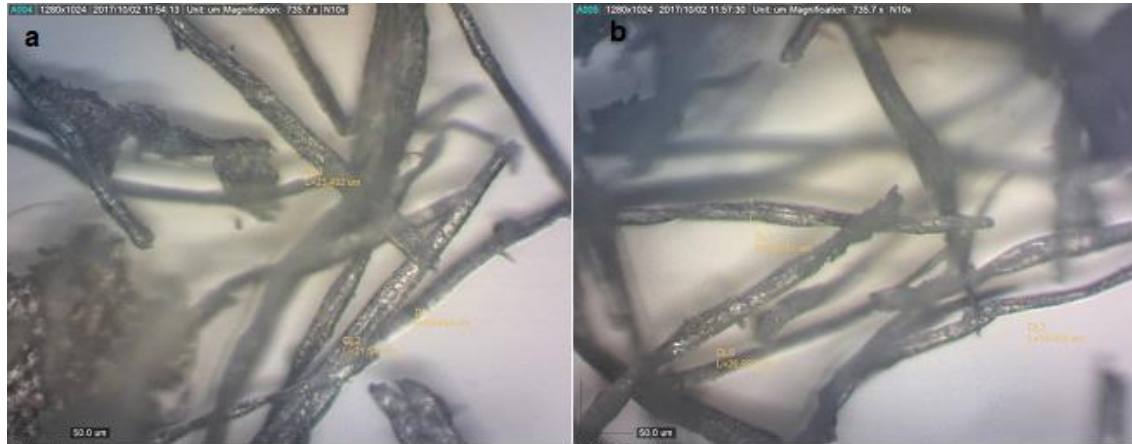


Figura 12. Microfotografías de fibras de agave vistas a 100x, la figura a y b son distintas vistas de la misma muestra.

El diámetro promedio de las FCA observadas fue de 25 µm en tanto que la longitud es superior a los 300 µm en algunas fibras. También se hacen notar la forma alargada de las fibras y el traslape formado entre ellas gracias a la gran longitud que estas presentan.

Originalmente las fibras de celulosa de agave son de un color ligeramente amarillento y de apariencia consistencia similar a la paja, Figura 10.



Figura 13. Fibras de celulosa obtenidas a partir de procesos de biorefinación de residuos lignocelulósicos, provenientes del agave azul.

En tiempo de lluvia las fibras llegaron a presentar 18% de humedad mientras que en tiempos de estiaje fue del 7%.

Para realizar las pruebas de insertos de ácido acrílico sobre fibras de celulosa provenientes del agave se varió el tiempo de irradiación de microondas empezando en 5 min hasta alcanzar los 30 min. La formulación fue tomada de los mejores resultados obtenido en los insertos sobre MCC, en cuanto al GD.

Se tomaron 0.1 gr de fibras de celulosa de agave y fueron puestas en contacto con 8 ml de agua desionizada y 0.6 ml de AAC y 0.0025 g de APS. Se uso esta formulación ya que en los insertos con de AAC sobre MCC fue la que dio mejores resultados en cuanto a que se obtuvo el mayor GD. La temperatura fue de 60 °C, a presión atmosférica.

La potencia irradiada fue ajustada automáticamente por el equipo para mantener estable la temperatura programada. La potencia se mantuvo en un intervalo de 0-10 W.

Finalizada la reacción se procedió a dejar enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente la mezcla fue centrifugada para separar las fibras de celulosa modificadas del sobrenadante.

Se añadió 1 ml de NaOH 1 M fue adicionado a las fibras y se lavaron con exceso de acetona.

Las fibras se dejaron secar en una estufa de vacío a 40°C durante 24 hrs.

La Figura 14 muestra la variación del grado de inserto con respecto del tiempo.

Se observó que aumenta el grado de inserto conforme aumenta el tiempo de reacción también aumenta. A partir de 15 min se observa un significativo aumento en el inserto hasta alcanzar su máximo en 20 min para disminuir a tiempos mayores. Esto es evidencia de que a partir de 20 minutos en adelante se favorece la formación de homopolímero, se reducen los sitios disponibles para la reacción y las cadenas injertadas sobre la celulosa posiblemente disminuyan su tamaño.

Sin embargo, la reducción en el inserto se pueda deber al método de recuperación de la celulosa modificada ya que no es posible la completa separación del sobrenadante de las fibras de celulosa.

La eficiencia de reacción (GE) en las fibras de celulosa del residuo lignocelulósico fue muy baja con un máximo del 3% en tanto que la eficiencia máxima alcanzada por la MCC fue de cerca del 20%, lo que evidencia la mejor disposición de una celulosa altamente purificada de algodón en contraste con una con muchas impurezas (minerales y material lignocelulósico) procedente del agave.

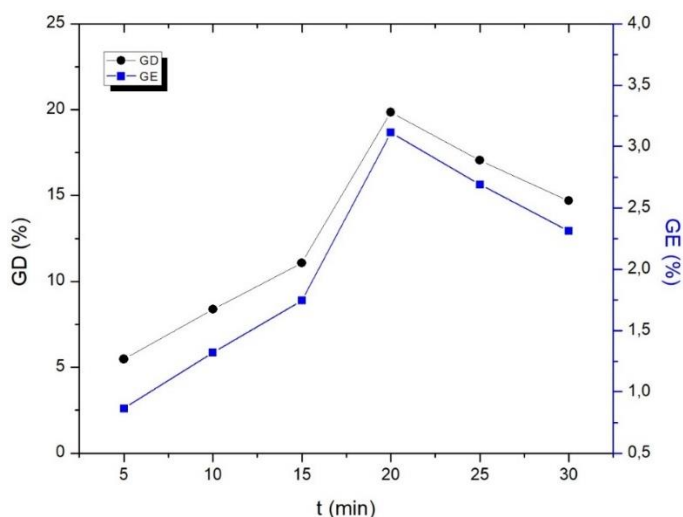


Figura 14. Influencia del tiempo de irradiación de microondas en el grado de inserto (GD) para la FCA.

Las fibras de celulosa procedentes del agave al inicio de la reacción son de color amarillento, similar al color de la paja, como se observa en la Figura 15, al término de la reacción y su subsecuente secado, las fibras adquieren una tonalidad café claro, un olor ligeramente dulce y una textura ligeramente similar al migajón.



Figura 15. Fibras de celulosa modificada, FCA-g-AAC.

5.3. Cálculos para determinar conversión de monómero, grado de polimerización y número de sitios creados en la MCC

Los cálculos necesarios para determinar la conversión de monómero, el grado de polimerización y el número de sitios creados en la MCC en la reacción de inserto se hicieron como se describe a continuación.

Para determinar la conversión del monómero se calculó de acuerdo a la Ecuación

2.
$$GE = \frac{W_2 - W_0}{W_1} \quad \text{Ecuación 2}$$

El grado de polimerización promedio (GD), se calculó haciendo uso de la Ecuación

3.
$$GP = \frac{X_{AAC} \cdot n_{AAC}}{n_{APS}} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde X_{AAC} es la conversión de monómero (AAC), n_{AAC} es el número de moles de monómero y n_{APS} las moles de iniciador químico empleadas en cada experimento.

La masa molar de la MCC se obtuvo considerando un grado de polimerización de 190 [50], tomando en cuenta la masa molar de la glucosa menos una mol de agua (180 – 18.2 g/mol).

El número de sitios creados N_g , se calculó como las moles de poli (ácido acrílico) n_{PAAC} formados por cada mol de MCC, n_{MCC} , de acuerdo con la Ecuación 5.

$$n_{PAAC} = \frac{X_{AAC} \cdot n_{AAC}}{GP} \quad \text{Ecuación 4}$$

$$N_g = \frac{n_{PAA}}{n_{MCC}} \quad \text{Ecuación 5}$$

Tabla 6. Condiciones experimentales para la preparación de la celulosa modificada, GD promedio y número de sitios creados, N_g .

VARIABLE MODIFICADA	n_{AAC} (mol)	n_{APS} (mol)	n_{PPA} (mol)	n_{MCC} (mol)	X_{AAC}	GP	N_g
Monómero	1.47E-03	1.31475E-05	1.31E-05	1.03E-06	0.2877	32	12.73
	4.41E-03		1.31E-05	1.03E-06	0.2182	73	12.75
	5.88E-03		1.31E-05	1.03E-06	0.1778	80	12.77
	7.35E-03		1.31E-05	1.03E-06	0.1785	100	12.73
	8.83E-03		1.31E-05	1.03E-06	0.1502	101	12.74
	1.03E-02		1.31E-05	1.03E-06	0.1244	97	12.72
Iniciador químico	8.83E-03	4.38251E-06	4.38E-06	1.03E-06	0.1338	269	4.26
	8.83E-03	6.57376E-06	6.57E-06	1.03E-06	0.1458	196	6.37
	8.83E-03	8.76501E-06	8.77E-06	1.03E-06	0.1478	149	8.49
	8.83E-03	1.09563E-05	1.10E-05	1.03E-06	0.1618	130	10.64
	8.83E-03	1.31475E-05	1.31E-05	1.03E-06	0.1379	93	12.78
	8.83E-03	1.53388E-05	1.53E-05	1.03E-06	0.1330	77	14.85
	8.83E-03	1.753E-05	1.75E-05	1.03E-06	0.0992	50	17.01
Temperatura	8.83E-03	1.31475E-05	1.31E-05	1.03E-06	0.0662	44	12.73
	8.83E-03	1.31475E-05	1.31E-05	1.03E-06	0.0783	53	12.77
	8.83E-03	1.31475E-05	1.31E-05	1.03E-06	0.0969	65	12.77
	8.83E-03	1.31475E-05	1.31E-05	1.03E-06	0.1393	94	12.73
	8.83E-03	1.31475E-05	1.31E-05	1.03E-06	0.1406	94	12.77
	8.83E-03	1.31475E-05	1.31E-05	1.03E-06	0.1385	93	12.70

La Tabla 6 muestra que el número de sitios creados es independiente de la cantidad de monómero empelado y de temperatura de reacción, ya que el cálculo efectuado arrojó el mismo valor (12). Por otro lado, el número de sitios es fuertemente influenciado por la cantidad de iniciador químico ya que existe un intervalo de 4 a 17 sitios creados.

De acuerdo a la ecuación 5, la cantidad de sitios creados es inversamente proporcional a n_{mcc} (número de moles) que a su vez es inversamente proporcional a la masa molar de MCC. Se tomo un valor de 9.7×10^4 g/mol para la celulosa en microcristales ya que con Shileout y colaboradores [50] estimaron el DP de una MCC alrededor de 60 y un tamaño de partícula menores a $34 \mu m$, de donde se concluye que a menor tamaño de partícula el valor GP de la celulosa es también menor y por lo tanto, N_g también será pequeño.

Cabe mencionar que para fibras de algodón GP puede tener un valor de hasta 10 000.

Todo lo anterior refleja la necesidad de medir el valor real de masa malar para la MCC utilizada en nuestros experimentos.

En el caso del grado de polimerización (GP), el tamaño de las cadenas de polímero que crecieron sobre la MCC estuvo más influenciado por la cantidad de iniciador químico presente que por la concentración del momero y temperatura de reacción. Por otro lado, N_g aumenta cuando el iniciador químico aumenta, mientras que al aumentar la concentración del iniciador químico, el GP disminuye. Se observa el comportamiento inverso al variar la cantidad de monómero y la temperatura de reacción.

El comportamiento anterior sugiere que entre menos sitios disponibles haya para la reacción, el tamaño de las cadenas injertadas será mayor.

Por lo contrario, cuando hay muchos sitios disponibles para la reacción, los tamaños serán menores.

5.4. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La Figura 16a muestra el espectro FTIR de la MCC sin modificarse observan las bandas características en 3333.73 y 2892.3 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones del estiramiento de los grupos OH y el estiramiento simétrico de los grupos CH [51].

Los picos en 1427.67 y 1315.03 cm^{-1} corresponden a la vibración tipo “tijera” de los grupos CH₂ y CH, respectivamente [52]. El pico en 1159.86 cm^{-1} corresponde al estiramiento del grupo CO. El pico mostrado en 1100 cm^{-1} corresponde al enlace C-O-C. El pico en 898 cm^{-1} pertenece al enlace β (1,4) glucosídico [53].

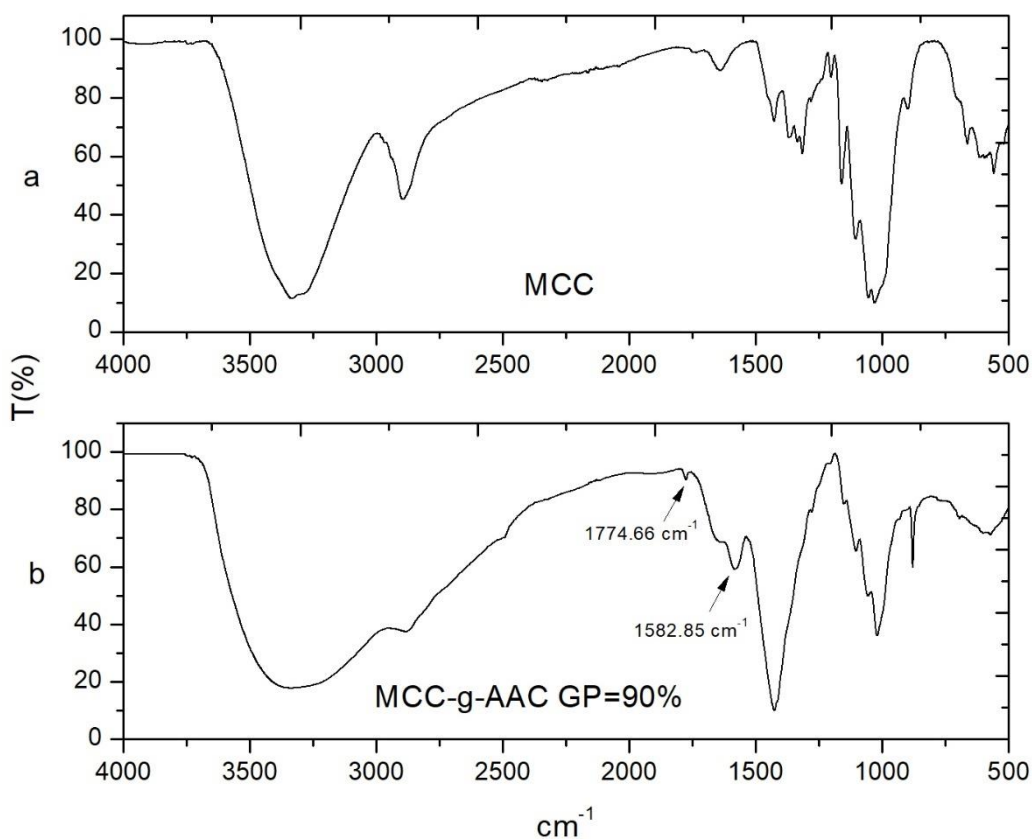


Figura 16. Espectro FTIR de la MCC (a) y la celulosa modificada MCC-g-AAC (b).

La Figura 16b muestra la aparición de un pico en 1774.66 cm^{-1} que corresponde a la esterificación del grupo vinilo (ácido acrílico) ($-\text{CO}$). El pico en 1582.85 cm^{-1} indica la presencia del anión carboxílico (COO^-). Lo anterior indica que el ácido acrílico fue injertado sobre la MCC.

5.5. Difracción de rayos X (XRD)

Se usó la técnica de difracción de rayos X de ángulo amplio (WAXD) para estudiar la estructura de MCC y MCC-g-AAC con un GD=90%.

El cálculo del índice de cristalinidad se realizó de acuerdo con la ecuación 6 [54].

$$Crl = \frac{I_{(002)} - I_{(am)}}{I_{(002)}} \times 100 \quad \text{Ecuación 6}$$

$I_{(002)}$ en la ecuación 6 corresponde al pico de alta intensidad de la fracción cristalina, y I_{am} al pico de baja intensidad de la fracción amorfa.

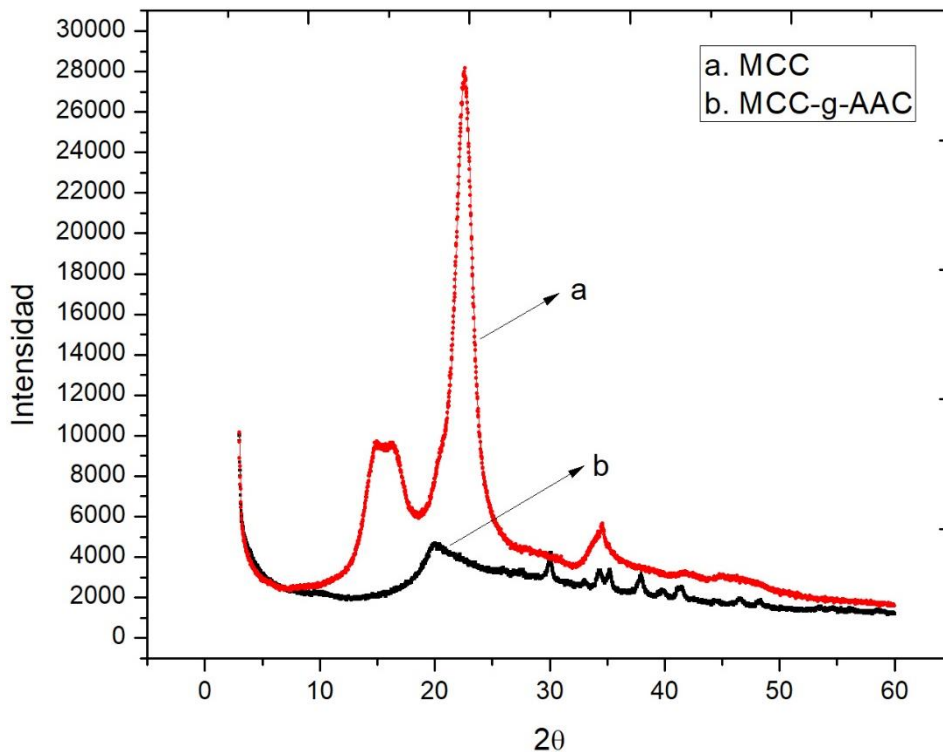


Figura 17. Espectro WAXD, a. MCC y b. MCC-g-AAC.

En la Figura 17 se muestran los espectros WAXD de Microcelulosa (MCC9 y de la celulosa modificada (MCC-g-AAC). Los espectros muestran los picos asignados a la región cristalina (002) a $2\theta \approx 22.6^\circ$, en tanto que en la región amorfa $2\theta \approx 18.6^\circ$. Dichos espectros representan la estructura típica de la celulosa tipo I.

El índice de cristalinidad de la muestra de MCC calculado con la ecuación 6 fue de 78.2%. En contraste la muestra MCC-g-AAC presentó una drástica reducción en cristalinidad, pasando de ser un material cristalino a ser un material amorfo ya que desaparecen en el espectro los picos característicos de materiales cristalinos, a y b.

5.6. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Se observó por SEM una muestra de MCC. Las Figuras 18a, 18b y 18c presentan vistas de la MCC a diferentes aumentos, mientras la Figura 18d, 18e y 18f corresponde a la celulosa injertada, MCC-g-AAC, con un GD \approx 90%.

Las microfotografías de la MCC presentan una combinación en la forma de las partículas: un conjunto de partículas definidas, lisas, alargadas sin grandes clústeres en algunas de estas partículas se observan cráteres (Figuras 18a, 18b y 18c). Al mismo tiempo otras partículas sin forma definida, su superficie es texturizada y son de menor tamaño, en comparación con las estructuras definidas.

Las estructuras de inserto resultantes del ácido acrílico sobre celulosa se muestran en las Figuras 18d, 18e y 18f. Se observan estructuras de forma irregular y superficie rugosa, con grandes acumulaciones de partículas; no se observan oquedades.

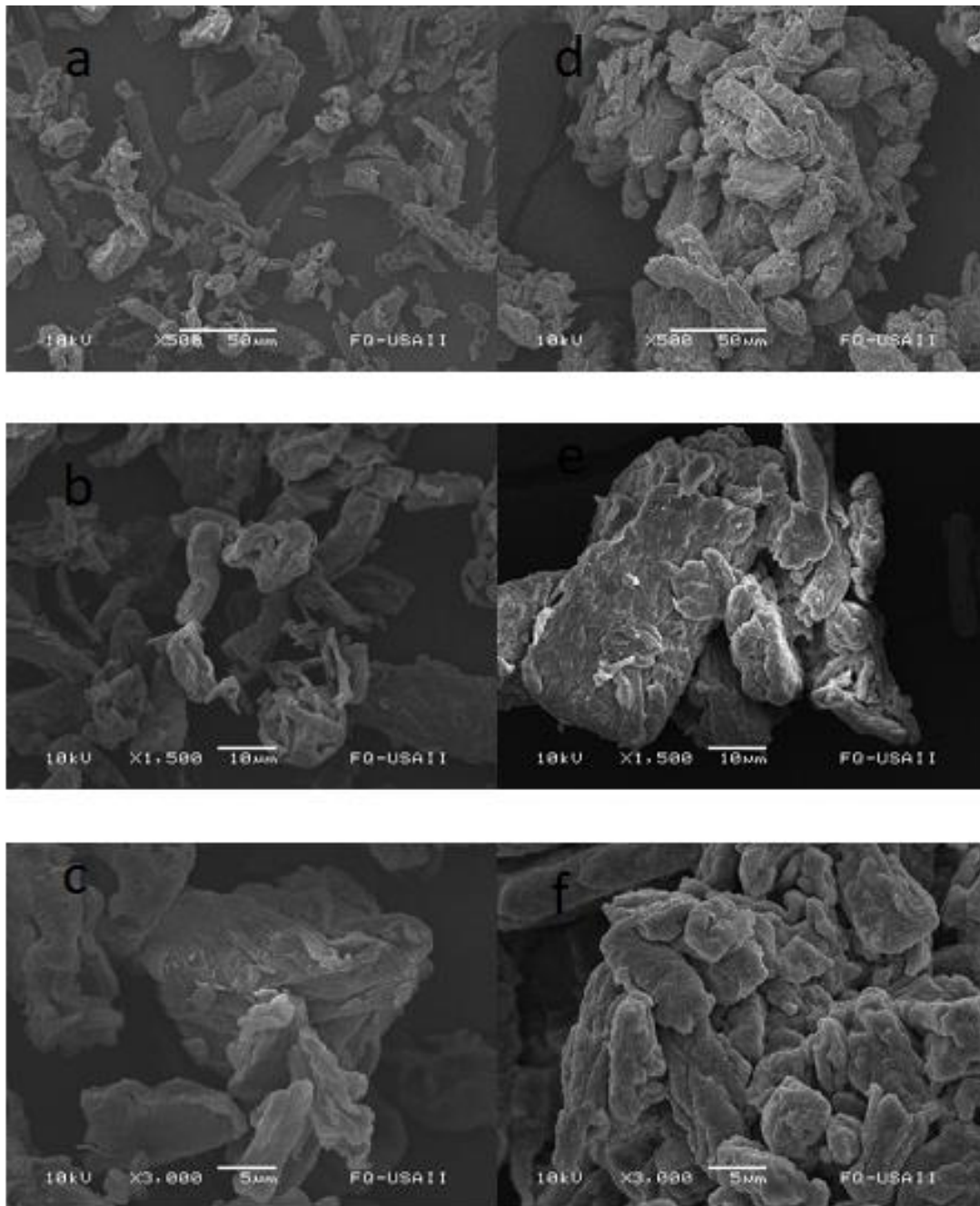


Figura 18.. Microfotografias SEM a diferentes aumentos. a) MCC x500, b) MCC x1500, c) MCC x3000, d) MCC-g-AAC x500, e) MCC-g-AAC x1500, f) MCC-g-AAC x3000.

La comparación entre ambas muestras de material manifiesta un cambio completo en la morfología de la celulosa injertada. Mientras la MCC tiene una superficie lisa, la del material injertado es rugoso lo que se le atribuye al crecimiento de las cadenas de polímero, PAA, sobre la MCC.

5.7. Análisis termogravimétricos

5.7.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

Los análisis termogravimétricos que se muestran en los Apéndices C y D corresponden a MCC y celulosa modificada, MCC-g-AAC con un GD=90%, respectivamente. El análisis fue llevado a cabo en un intervalo de temperaturas de 30 – 600°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en una atmosfera inerte de nitrógeno.

En la Figura 19 se hace una comparación de los TGA de ambos tipos de celulosa.

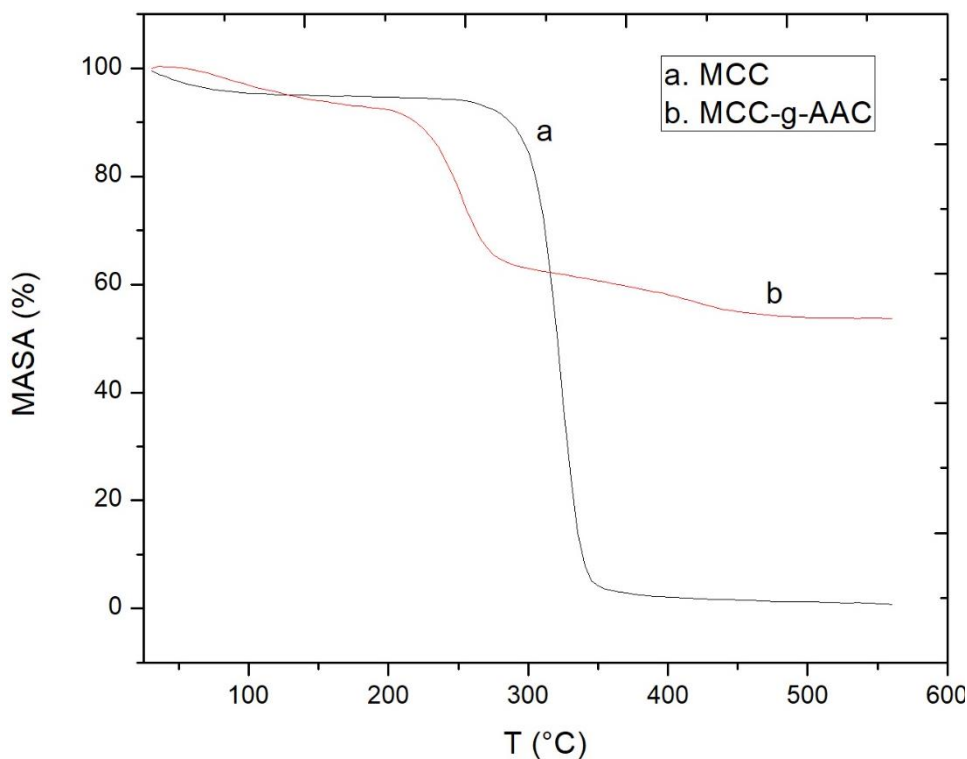


Figura 19. TGA comparativo entre la MCC y MCC-g-AAC.

El TGA de MCC muestra dos transiciones. La primera transición ocurre de 30 – 120°C donde la muestra pierde el 5.3% del peso inicial, debido a la evaporación del agua absorbida. El siguiente evento presenta un máximo a 323.72°C. A esta temperatura el material se degrada casi totalmente, como aparecen en la Figura 19.

El termograma de la celulosa modificada químicamente presenta cambios importantes con respecto al comportamiento térmico de la MCC, el primer cambio ocurre en el intervalo de 50-170°C en el que la muestra perdió 6.99% después se observa otra pérdida importante a 252.23°C, el cual corresponde al 30.22%. Siguiendo el calentamiento se observa una pérdida de 8.97% entre 300 y 500°C. En contraste la celulosa modificada a temperaturas superiores a 500°C solamente se ha degradado un 47%, como se observa en la Figura 19.

En la Tabla 7 se muestra un concentrado del análisis de los termogramas de MCC y celulosa modificada.

Tabla 7. Resumen de los eventos térmicos mostrados en el TGA de MCC y MCC-g-AAC.

Material	Intervalo °C	Pérdida de peso (%)	Temperatura de pico en derivada (°C)
MCC	30 - 120	5.3	323.72
	250 - 370	93.338	
	Residuo	1.362	
MCC-g-AAC	30 - 170	6.995	73.63
	200 - 300	30.22	252.23
	300 – 500	8.971	420.08
	Materia sin degradar	53.812	

La celulosa modificada tiene una pérdida de peso importante del 30% a 252.23°C mientras que a esa misma temperatura la MCC aún no tiene pérdidas. Esto puede asociarse a la deshidratación de las cadenas de poli (ácido acrílico) en la celulosa modificada, lo que ocasiona esa pérdida del 30%.

La MCC es menos estable térmicamente que la celulosa modificada ya que a temperaturas superiores a 500°C aún hay un 53.8% de material sin degradar.

5.7.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis de calorimetría diferencial de barrido o DSC por sus siglas en inglés mostrado en los apéndices E (MCC) y F (MCC-g-AAC), fue realizado en un intervalo de temperaturas de 0 a 600°C, a una rapidez de calentamiento de 10°C/min.

El DSC de la MCC usada en esta investigación arroja resultados importantes referentes a su temperatura de transición vítrea (T_g). Se observan dos T_g en la DSC de MCC. La primera ocurre en 149.77°C y la segunda a 188°C. Estos valores son consistente con los reportados en estudios de caracterización térmica de MCC [55]. Se observa una temperatura de descomposición a 343.10°C lo cual está representado como un proceso endotérmico en la termograma y se observa que la MCC no posee un punto de fusión.

El DSC de la celulosa modificada muestra una T_g muy parecida a la de MCC (185.63°C).

5.8. Pruebas de hinchamiento de las membranas reforzadas

Las pruebas de hinchamiento fueron realizadas en agua desionizada a temperatura ambiente, en vasos de precipitados de 50 ml. Se cortaron muestras de polímero de dimensiones de 2cmx2cm.

Para las pruebas de hinchamiento se utilizó una celulosa modificada con un $GD \approx 90\%$

5.9. Apariencia de las membranas hinchadas

La Figura 20 muestra la apariencia de las membranas PVA/MCC y PVA/MCC-g-AAC hinchadas a $t > 60$ min.

Como se observa, cada membrana de PVA con MCC va adquiriendo una tonalidad cada vez más blanquecina conforme aumenta el contenido de MCC comparado con el PVA, que es transparente.

Las membranas de PVA reforzadas con celulosa modificada adquieren una coloración menos blanquecina y más traslúcida.

Las membranas con celulosa modificada fueron capaces de conservar su forma original, de un cuadrado, al estar hinchadas, además de ser más fácilmente manejables, lo cual facilitó la medición del hinchamiento. En contraste que las membranas de PVA con MCC fueron menos manejables a cantidades de MCC del 5, 10 y 15%. Estas membranas tenían una consistencia similar al papel mojado. La membrana PVA/MCC 20% tenía una consistencia similar a las reforzadas con celulosa compuesta ya que fue capaz de conservar su forma.

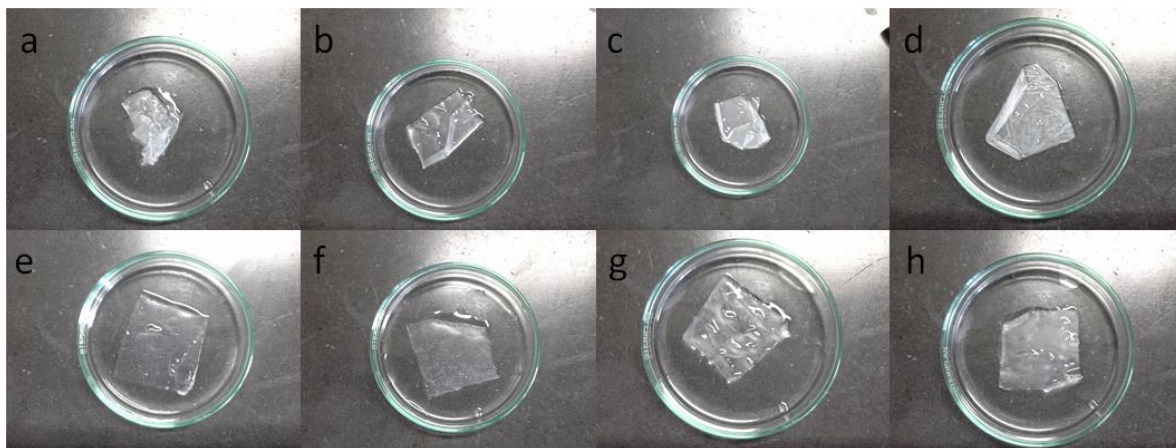


Figura 20. Apariencia de cada membrana reforzada; PVA/MCC a) 5%, b) 10%, c) 15% y d) 20%, PVA/MCC-g-AAC e) 5%, f) 10%, g) 15% y h) 20% de contenido al PVA, respectivamente.

Hubo cambios significativos con respecto a la membrana de PVA, que fue la que presentó la menor manejabilidad pese a que fue la que se hincho menos.

La cuantificación del hinchamiento se realizó midiendo la masa de la membrana hinchada con respecto a la masa de la membrana seca.

La medición del hinchamiento se realizó en intervalos de 10min durante 1h, o hasta que los cambios se mantuviesen constantes.

5.10. Cálculo del equilibrio de hinchamiento de equilibrio

El hinchamiento de equilibrio se calculó usando la ecuación 7.

$$Q_{eq}(g/g) = \frac{W_s - W_d}{W_d} \text{ Ecuacion 7}$$

Donde, W_s y W_d son peso de la muestra hinchada a tiempo t y masade la muestra seca, respectivamente.

La Figura 21 muestra los resultados obtenidos de las pruebas de hinchamiento a distintos tiempos y distintas cargas de material reforzante. Estas membranas se nombraron como PVA/MCC. Se observa un aumento importante en el grado de hinchamiento para las membranas reforzadas con MCC en comparación con PVA en ausencia de la carga.

Como se observa en la Figura 21, la curva de S contra tiempo para el PVA muestra un aumento súbito en la capacidad absorbente de agua llegando a alcanzar un valor máximo de 218% en el intervalo de 0-10min. A partir de este tiempo el hinchamiento se mantiene prácticamente constantes con valores entre el intervalo de 218-234%.

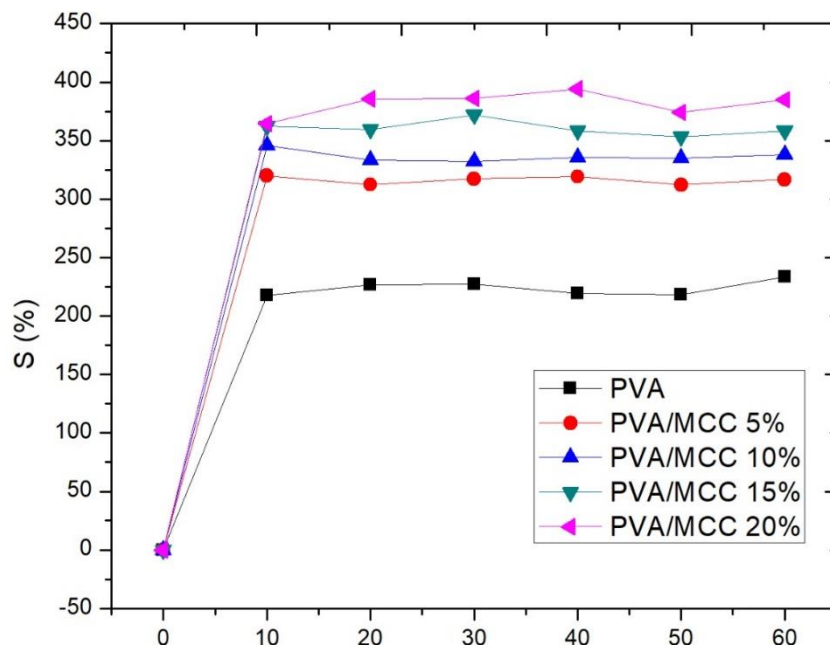


Figura 21. Cinética de hinchamiento de las membranas reforzadas, PVA/MCC, a distintos porcentajes en contenido de MCC..

Se observa en la Figura 21 que las muestras se hinchan significativamente en los primeros 10 minutos del experimento. Después de ese tiempo los cambios son poco significativos lo que indica que se alcanzó el equilibrio.

Las membranas reforzadas con distintas cantidades de MCC sigue un comportamiento similar a la membrana de PVA en el intervalo de tiempo de 0-10 min. En este intervalo se dan cambios importantes en el grado de hinchamiento y subsecuentemente llegar a un estado de equilibrio.

A medida que aumenta el contenido de MCC también aumenta el grado de hinchamiento. La membrana PVA/MCC 20% mostró el mayor grado de hinchamiento, llegando a alcanzar valores cercanos a 400%, aproximadamente el doble que el PVA. El aumento en estos valores se debe a la capacidad de retención de agua de la MCC. Se han llegado a reportar valores de capacidad de retención de agua del 76% para MCC [56]

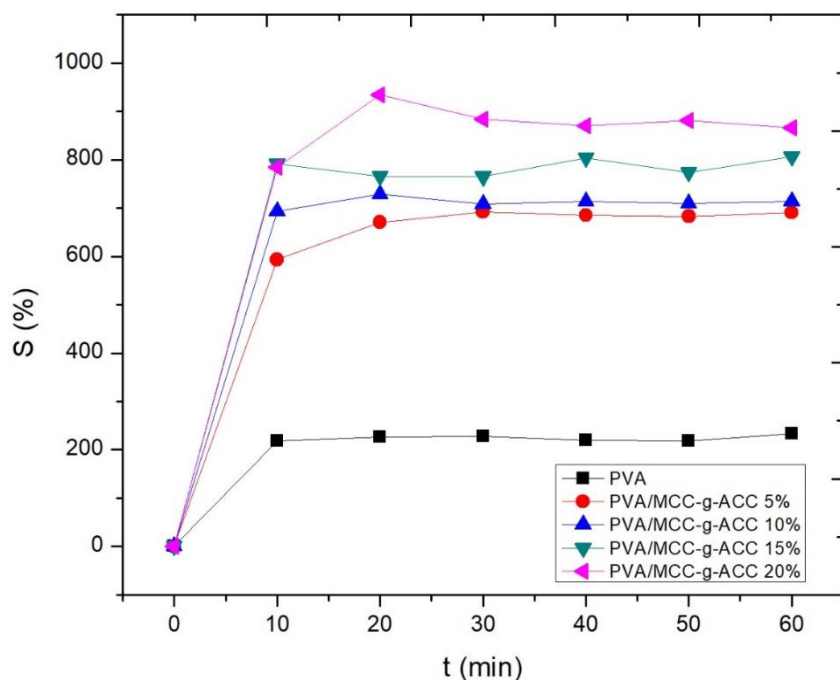


Figura 22. Cinética de hinchamiento de las membranas reforzadas, PVA/MCC-g-AAC con un GD=90% y distintos porcentajes en contenido de celulosa modificada.

La Figura 22 muestra el comportamiento de hinchamiento en agua de las membranas reforzadas con celulosa modificada, nombradas PVA/MCC-g-AAC, a distintos contenidos de material de refuerzo (MCC).

Se observa que a medida que el contenido de celulosa modificada aumenta, también aumenta el grado de hinchamiento. Esto se puede explicar por la presencia de cadenas de poli (ácido acrílico) injertadas dentro de la estructura de la celulosa ya que este polímero es de los denominados polímeros super absorbentes o SAPs por sus siglas en inglés.

También se observa en la Figura 22 el mismo comportamiento que presenta la Figura 21, es decir, un rápido hinchamiento de las membranas en el intervalo 0-10min hasta alcanzar un estado donde no se presentan cambios importantes y el grado de hinchamiento se mantiene en valores casi constantes.

Las membranas con 20% de contenido de celulosa modificada llegaron a tener un hinchamiento de 867%.

El hinchamiento de las membranas reforzadas con celulosa modificada con carga de 20% es aproximadamente cuatro veces mayor que el caso con PVA sin carga, en tanto que para la carga mínima, que es de 5%, fue cerca de tres mayor.

Para una mejor comparación, la Figura 23 muestra los grados de hinchamiento al equilibrio ($t > 60$ min) que alcanzaron ambos tipos de membranas.

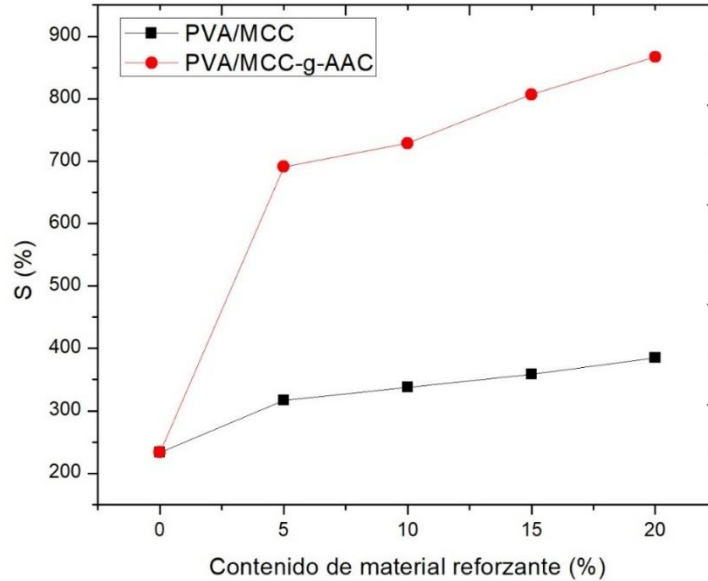


Figura 23. Grado de hinchamiento al equilibrio ($t > 60$ min) que alcanzaron ambos tipos de membranas, PVA/MCC y PVA/MCC-g-AAC.

Como se observa en la Figura 23, tanto el PVA/MCC como el PVA/MCC-g-AAC muestran un incremento lineal en el índice de hinchamiento respecto al contenido de material reforzante. Se observa un aumento significativo hasta 5% de contenido de material reforzante. A mayor contenido de material reforzante se sigue observando una tendencia lineal, pero con menor pendiente.

La curva PVA/MCC posee una pendiente menos pronunciada que la curva PVA/MCC-g-AAC, lo cual significa que las membranas reforzadas con celulosa modificada químicamente absorben más agua a un mismo tiempo.

5.11. Cinética de hinchamiento

La evaluación de la cinética de hinchamiento se realizó haciendo uso del modelo cinético de Schott de segundo orden para el hinchamiento en equilibrio de polímeros semicristalinos, como se muestra en la ecuación 8 [37].

$$\frac{t}{E_s} = \frac{1}{k_i} + \frac{1}{E_i} t \quad \text{Ecuacion 8}$$

E_s es el equilibrio de hinchamiento ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) en un momento dado t (minutos),

k_i es la constante de velocidad de hinchamiento inicial ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{min}^{-1}$) y

E_i es el valor de hinchamiento máximo o de equilibrio ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

5.11.1. Membranas de PVA/MCC

La Figura 24 muestra el ajuste realizado a los datos experimentales de hinchamiento contra tiempo obtenidos en este estudio. El factor de correlación para todas las membranas fue mayor a 0.95, lo que indica que el modelo de segundo orden de Schott es confiable y refleja el comportamiento de los datos experimentales.

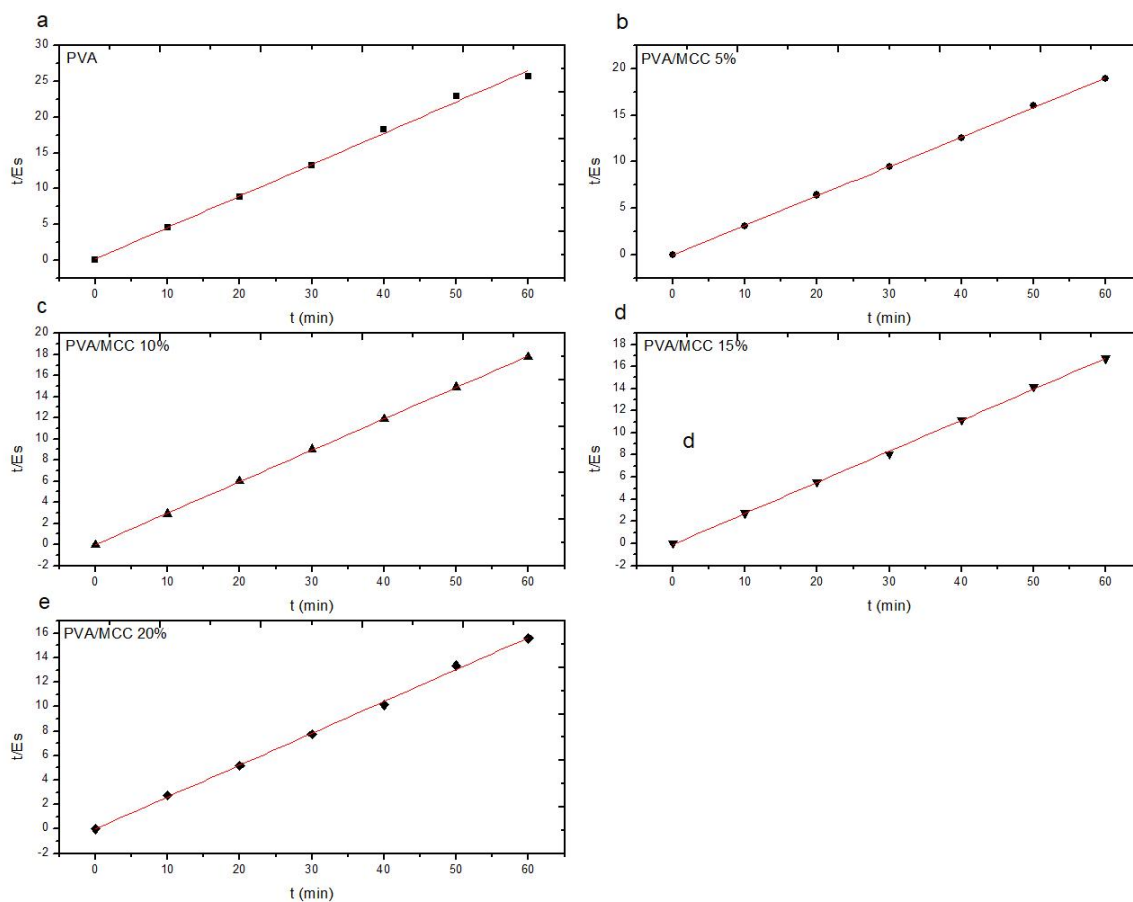


Figura 24. Modelo de Schott de segundo orden para el hinchamiento de las membranas de PVA y PVA/MCC; a) 0%, b) 5%, c) 10%, d) 15% y e) 20% en contenido de MCC, respectivamente.

La Tabla 8 muestra el concentrado de los parámetros cinéticos obtenidos por medio del modelo de segundo orden. La constante de rapidez inicial de hinchamiento, k_i , da información sobre la membrana que se hincha con mayor rapidez en los momentos iniciales.

Se observa de la Tabla 8 que el valor de k_i disminuye en el siguiente orden: 10% > 20% > 5% > 15% > 0%. La constante más alta corresponde al 10% de contenido de MCC.

Tabla 8. Parámetros cinéticos del modelo de segundo orden de Schott para el hinchamiento de membranas de PVA y PVA/MCC.

%CONTENIDO DE CELULOSA	k_i (g·g⁻¹min⁻¹)	E_i (g·g⁻¹)	R²
0%	6.18	2.28	0.99636
5%	78.68	3.15	0.99973
10%	129.87	3.36	0.99985
15%	14.16	3.56	0.99933
20%	106.95	3.84	0.99863

5.11.2. Membranas de PVA/MCC-g-AAC

La Figura 25 muestra el ajuste realizado a los datos experimentales de hinchamiento contra tiempo para las membranas PVA/MCC-g-AAC. El factor de correlación para todas las membranas fue mayor a 0.95 lo que indica que nuevamente el modelo de segundo orden de Schott es confiable y es capaz de ajustarse a los datos experimentales.

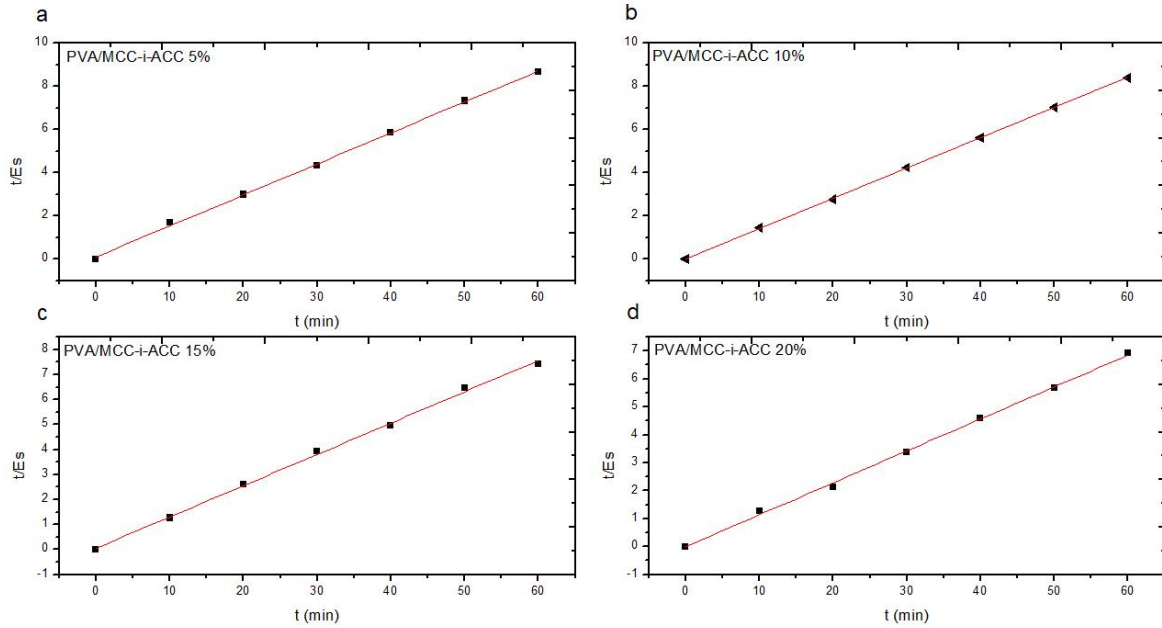


Figura 25 .Modelo de Schott de segundo orden para el hinchamiento de las membranas de PVA/MCC-g-AAC; a) 5%, b)10%, c)15% y d) 20% contenido de celulosa modificada, respectivamente.

De acuerdo con los datos mostrados en el Tabla 9, materiales reforzados con una carga de 20% se hincha con mayor rapidez en sus momentos inicial. En orden descendente el hinchamiento disminuye en la siguiente progresión 20%>10%>15%>5% siendo la membrana con 5% de refuerzo la más lenta.

El hinchamiento máximo (E_i) corresponde al alcanzado en el equilibrio

Tabla 9.. Parámetros cinéticos del modelo de segundo orden de Schott para el hinchamiento de membranas de PVA/MCC-g-AAC.

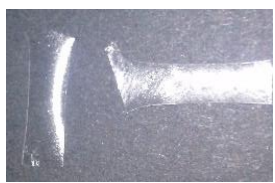



%CONTENIDO DE CELULOSA	k_i ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{min}^{-1}$)	E_i ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2
5%	9.87	6.97	0.99917
10%	129.87	3.48	0.99985
15%	18.88	7.99	0.99822
20%	546.45	8.75	0.9985

5.12. Pruebas mecánicas

5.12.1. Apariencia de membranas reforzadas





De manera general, las membranas de PVA reforzadas con MCC adquieren una tonalidad ligeramente blanquecina y homogénea, además de ser flexibles a cualquier contenido de MCC con respecto al PVA. La Tabla 8 muestra una imagen y una descripción general de cada membrana.

Tabla 10. Apariencia y propiedades generales de las membranas PVA/MCC.

Membrana	Foto	Observaciones
PVA/MCC 5%		Las membranas tienen una apariencia ligeramente blanquecina y con características similares a la membrana de PVA. En la intemperie las membranas se vuelven más flexible y se hinchan ligeramente por la captación de humedad del ambiente.
PVA/MCC 10%		Las membranas tienen una apariencia ligeramente blanquecina, con características similares a la membrana de PVA salvo que al tacto se aprecian ligeras protuberancias. En la intemperie las membranas se vuelven más flexible y se hinchan ligeramente por la captación de humedad del ambiente.
PVA/MCC 15%		La membrana tiene una apariencia ligeramente blanquecina, con características similares a la membrana de PVA salvo que al tacto se aprecian ligeras protuberancias. En la intemperie las membranas se vuelven más flexible y se hinchan ligeramente por la captación de humedad del ambiente.
PVA/MCC 20%		Las membranas son blanquecinas y las más flexible de todas las membranas. A la intemperie se vuelve notoriamente más gruesas y de color blanco.

En resumen, las membranas de PVA reforzadas con celulosa modificada, PVA/MCC-g-AAC, adquieren una tonalidad blanquecina conforme aumenta el contenido de celulosa modificada con respecto al PVA hasta alcanzar un color totalmente blanco, la Tabla 9 muestra la descripción general de cada membrana.

Tabla 11. Apariencia y propiedades generales de las membranas PVA/MCC-g-AAC, GD=90%.

Membrana	Foto	Observaciones
PVA/MCC-g-AAC 5%		Las membranas son traslucidas, suaves al tacto con características similares a las membranas reforzadas con MCC
PVA/MCC-g-AAC 10%		Las membranas son blanquecinas con regiones transparentes, rugosas al tacto y maleables. A la intemperie absorben humedad del ambiente.
PVA/MCC-g-AAC 15%		Las membranas son totalmente blanquecinas y menos flexibles. A la intemperie absorben humedad del ambiente.
PVA/MCC-g-AAC 20%		Las membranas son totalmente blanquecinas y las menos flexibles de todas las analizadas. A la intemperie absorben humedad del ambiente.

Para las pruebas mecánicas realizadas con muestras de las membranas de PVA/MCC y PVA/MCC-g-AAC se cortaron probetas tipo “hueso de perro (dogbone), (Figura 27 del Apéndice B), de espesor T_0 conocido, L_0 de 2.5 cm y anchura, W_0 , de 0.5 cm.

La Figura 26 ejemplifica la probeta tipo “hueso de perro” cortada para medir el rendimiento mecánico de las membranas PVA/MCC y PVA/MCC-g-AAC.



Figura 26. Probeta tipo “hueso de perro” (Dogbone) de una muestra membrana de PVA.

Para todos los refuerzos se utilizó celulosa modificada con $GD \approx 90\%$

El método seleccionado para medir el desempeño mecánico fue de tipo estático. La rapidez de deformación se mantuvo constante a 10 mm/min. Las mediciones se efectuaron a 22°C y 49% de humedad.

Los resultados mostrados a continuación son los obtenidos en el momento justo antes de que el material presente una deformación irreversible.

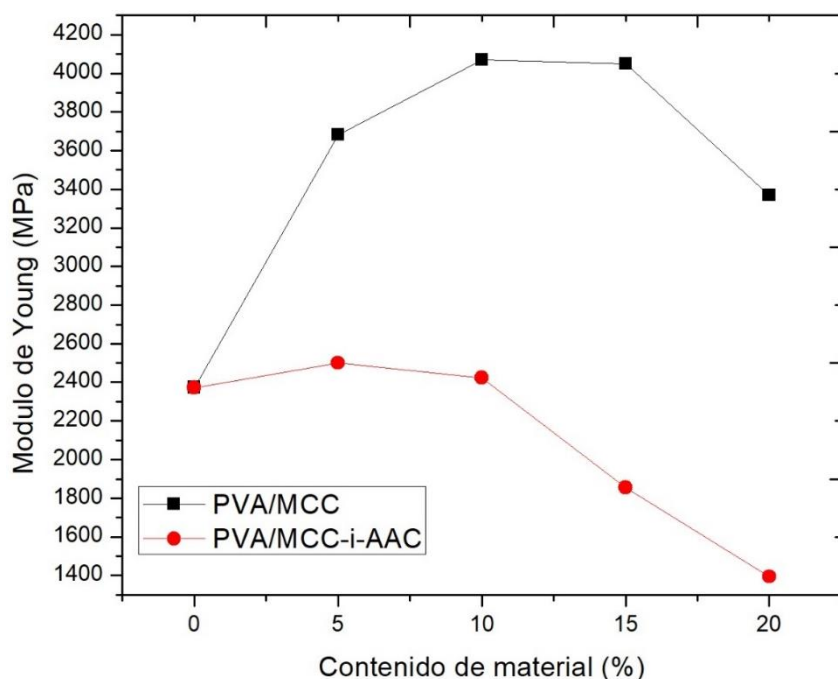


Figura 27. Efecto del contenido de MCC y MCC-g-AAC en una matriz de PVA sobre el módulo de Young.

La Figura 27 muestra cómo cambia el módulo de Young en función del porcentaje de contenido de material reforzante, para ambos materiales compuestos (PVA/MCC y PVA/MCC-g-AAC).

La curva para PVA/MCC indica que conforme aumenta el contenido de MCC en PVA, también aumenta el módulo de Young, hasta alcanzar un valor máximo de 4070 MPa, a 10% y decae a partir de 15% hasta un valor mínimo de 3370 MPa a 20%. Esto posiblemente se deba a un exceso de contenido de MCC el PVA, lo que provoca aglomeraciones y mayores imperfecciones en la estructura de la membrana, volviéndola menos resistente a los esfuerzos a los cuales fue sometida.

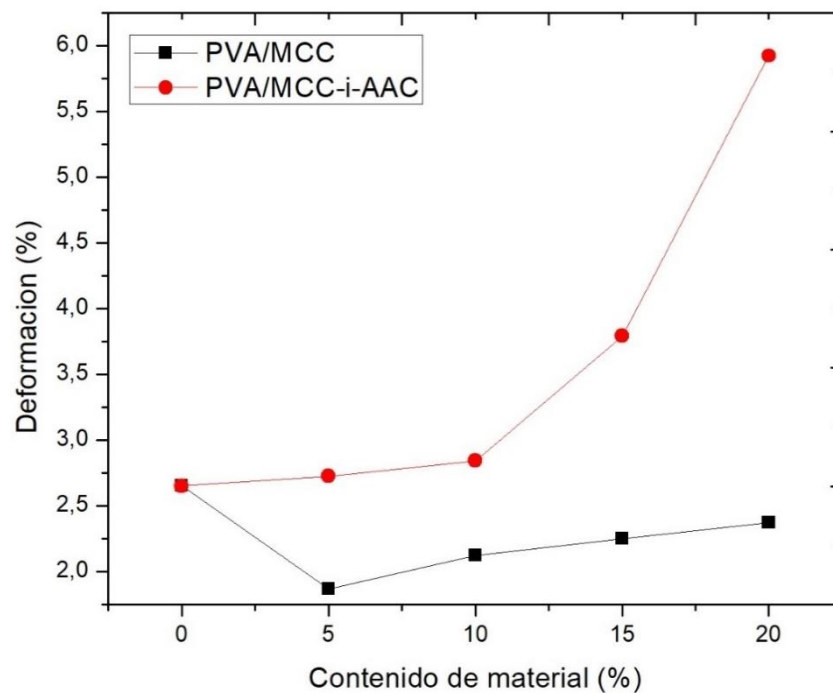


Figura 28. Porcentaje de deformación en el punto máximo de carga contra del contenido de materia reforzante bajo una tensión antes de que el material se deforme de manera irreversible.

El aumento en el módulo de Young refleja la formación de un material más resistente a las deformaciones, es decir, la fuerza para efectuar una deformación aumenta. Por el contrario, a módulos bajos el material es más susceptible a la deformación y consecuentemente a una disminución en la fuerza necesaria para realizar una deformación, haciendo más débil al material.

El módulo de Young de las membranas de PVA/MCC-g-AAC aumenta al aumentar el contenido de carga (MCC-g-AAC). Este comportamiento es abrupto entre 0 y 5% de carga y comienza a decaer a partir de este valor. Esta disminución indica la formación de un material menos resistente respecto a PVA/MCC. Sin embargo, este comportamiento se debe a la inclusión de cadenas poliméricas de PAA en MCC, lo que cambia la resistencia de las membranas.

La Figura 28 muestra la dependencia del porcentaje de deformación en el punto máximo de carga con el contenido de MCC en las membranas con PVA.

La presencia de MCC en la membrana provoca, respecto al material sin carga. Como se observa en la Figura 24 para el perfil PVA/MCC, hay una disminución abrupta en el porcentaje de deformación al añadir la carga de MCC. El valor mínimo de porcentaje de deformación ocurre a 5% de contenido de MCC y luego aumenta linealmente, pero siempre menor a la deformación del material sin carga.

Como se observa en la Figura 28, en el reforzamiento con PVA/MCC-g-AAC ocurre la situación contraria. De 0 a 10% la deformación es lineal y la deformación el mayor que el material sin carga. A partir de 5.9% de carga la deformación aumenta de forma exponencial.

Las membranas con celulosa modificada fueron más susceptibles a deformaciones lo cual es característico de materiales amorfos. El espectro WAXD muestra que la celulosa modificada es predominantemente amorfa. Por el contrario, el material reforzado con solo lo MCC muestra una región cristalina mayor, lo cual explica la disminución a la deformación de las membranas.

En conclusión, materiales cristalinos son más resistentes a los esfuerzos de deformación mientras un material amorfo es más susceptible a sufrir deformaciones cuando se aplica un esfuerzo.

Se había mencionado que módulos de Young bajos indican que el material es más propenso a la deformación y poco resistente, ver Figura 27, pero también es un indicativo de la baja tolerancia del material a ser sometido a distintos esfuerzos, Figura 25.

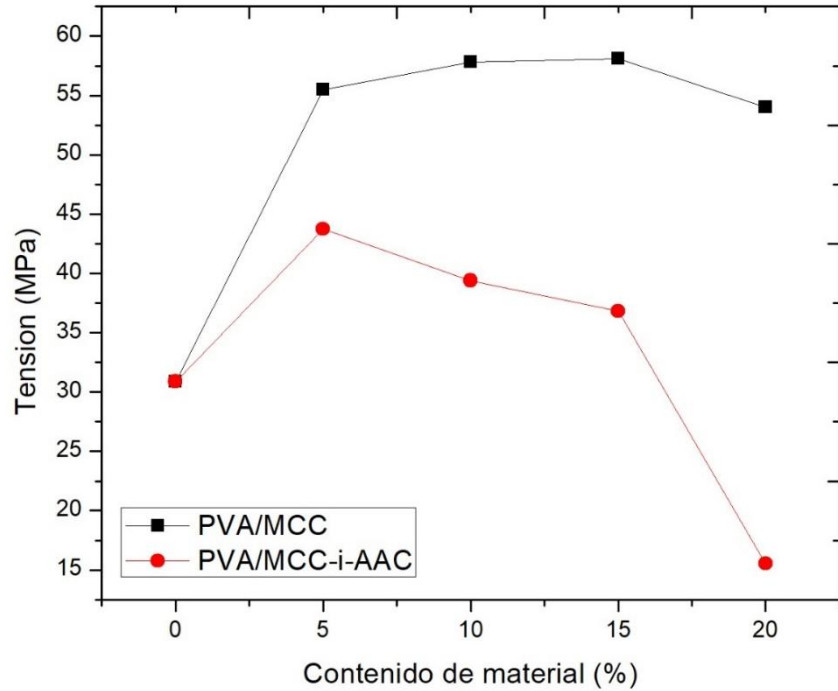


Figura 29. Tensión ejercida un momento antes de que la membrana tuviera una deformación irreversible.

Finalmente se hace el comparativo entre tensión contra % de deformación de las membranas PVA/MCC y PVA/MCC-g-AAC.

Como se ha mencionado, las membranas PVA/MCC tienen un mejor rendimiento mecánico al aplicarse un esfuerzo, este comportamiento se observa de manera más clara en la Figura 30a en tanto que en las membranas con celulosa modificada se deforman más fácilmente, como se observa en la Figura 30b.

La Tabla 12 hace un resumen de los resultados experimentales gráficos en las Figuras 27, 28, 29 y 30.

Tabla 12. Rendimiento mecánico de las membranas PVA/MCC y PVA/MCC-g-AAC. Se muestran módulo de Young (E), % de deformación (ϵ) y tensión (σ).

% Contenido de material reforzante	E (MPa)	% ϵ	σ (MPa)	E (MPa)	% ϵ	σ (MPa)
	PVA/MCC			PVA/MCC-g-AAC		
0	2373	2.651	30.883	2373	2.65	30.88
5	3681	1.867	55.483	2501	2.73	43.75
10	4070	2.123	57.819	2423	2.84	39.40
15	4049	2.252	58.102	1855	3.79	36.83
20	3370	2.37	54.027	1394	5.93	15.54

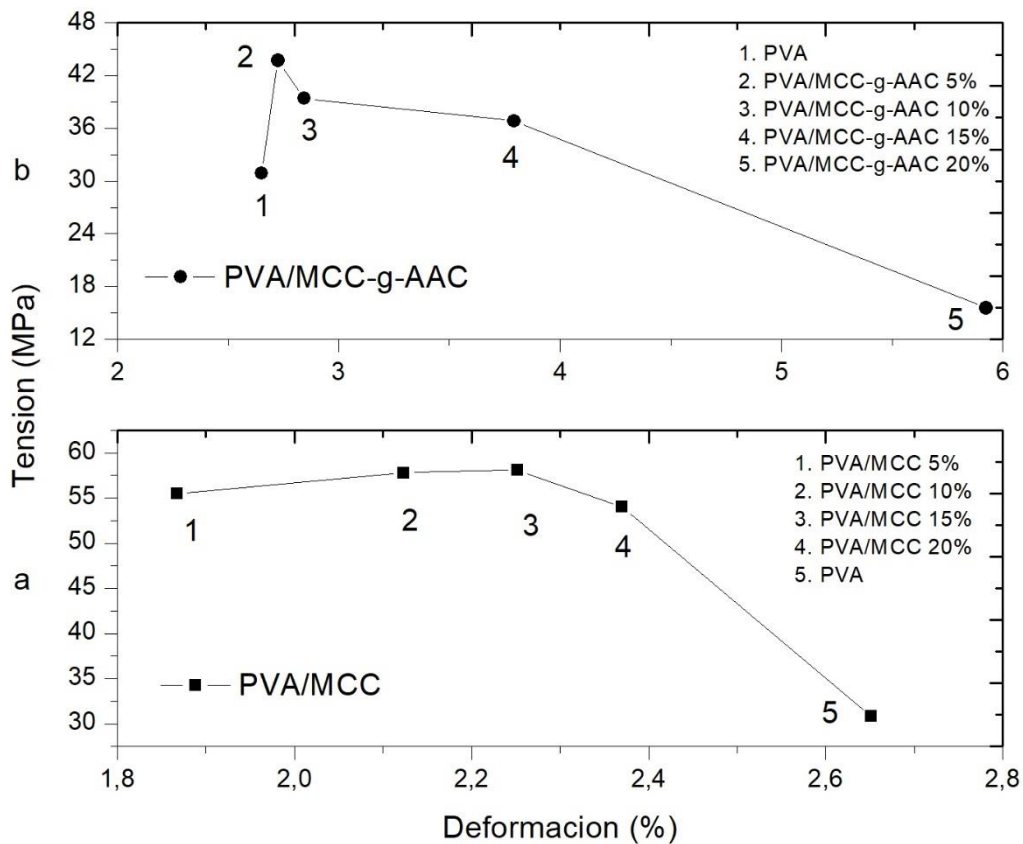


Figura 30. Curva de Esfuerzo vs Deformacion en el punto maximo de carga de ambos tipos de membrana, a) PVA/MCC, b) PVA-g-AAC.

Físicamente las membranas con celulosa modificada tienen una apariencia menos flexible, comprándolas con las reforzadas únicamente con MCC. Sin embargo, ambos materiales siguen exhibiendo un buen rendimiento mecánico respecto a membranas de PVA/MCC fabricadas mediante calentamiento convencional.

El PVA reticulado haciendo uso de microondas tiene un módulo de Young de 2373 MPa, en tanto que el PVA reticulado por calentamiento convencional ha llegado a reportar módulos alrededor de 200 MPa[57]. Esto significa que el material es 12 veces más resistente y siete veces más resiste si se compara con la membrana de menor rendimiento mecánico, PVA/MCC-g-AAC 20% con un módulo de 1394MPa. El PVA reticulado con microondas es más resistente que el PVA reticulado por calentamiento convencional.

Estructuralmente significa que la reticulación es mayor cuando se hace con microondas confiriendo al material mejor resistencia a deformaciones al hacer menos móviles las cadenas de polímero en la membrana.

Conclusiones

En el presente proyecto se logró la modificación de MCC y FCA con ácido acrílico mediante el uso de microondas se usaron estos materiales modificados para reforzar membranas de PVA.

Se obtuvieron altos valores en el grado de inserto de AAC sobre MCC dio altos grados de inserto. Por ejemplo, se obtuvieron valor de inserto mayores al 90% con una formulación de 0.636 g de AAC, 0.0025 g de APS, 0.1000 g de MCC y una temperatura de 60°C en un reactor de microondas.

En insertos sobre las fibras de celulosa provenientes del residuo lignocelulósico (FCA), la formulación empleada fue la que mejores resultados obtuvo en los valores de inserto para la MCC. Sin embargo, los resultados obtenidos con este material (FCA) fue una notable minoría en el grado de inserto. De un GD>90% con MCC, se obtuvo un GD≈20% con FCA.

El refuerzo las membranas de PVA con MCC y MCC-g-AAC se obtuvo que el contenido de celulosa modificada hace más débiles a las membranas respecto al PVA, los módulos de Young siempre estuvieron por debajo del PVA. Mientras que con un contenido de MCC las membranas aumentaron su resistencia a las deformaciones.

Se obtuvieron mejores resultados en cuanto a los módulos de Young de las membranas retículas de PVA por medio de microondas comparándolas con resultados obtenidos por el método de calentamiento convencional. De acuerdo con las muestras analizadas se obtuvo que con microondas el PVA tuvo un módulo de Young mayor a 2000MPa en comparación el valor reportado de 200MPa.

El hinchamiento de ambos tipos de membranas, PVA con MCC y MCC-g-AAC, se observaron que el hinchamiento de las membranas reforzadas con celulosa modificada fue al menos cuatro veces mayor que el de las membranas que contenían únicamente MCC. Esto indica que, las cadenas de PAAC en MCC aumentan la absorción de agua en la celulosa modificada.

Bibliografía

- [1] S. Kalia, B. S. Kaith, I. Kaur, Eds., *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites* Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011.
- [2] A. S. Singha and A. K. Rana, "A Study on Benzoylation and Graft Copolymerization of Lignocellulosic Cannabis indica Fiber," *J. Polym. Environ.*, vol. 20, no. 2, pp. 361–371, 2012.
- [3] D. Roy, M. Semsarilar, J. T. Guthrie, and S. Perrier, "Cellulose modification by polymer grafting: a review.," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 7, pp. 2046–64, 2009.
- [4] V. Singh, P. Kumar, and R. Sanghi, "Use of microwave irradiation in the grafting modification of the polysaccharides - A review," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 37, no. 2, pp. 340–364, 2012.
- [5] A. Bismarck, S. Mishra, and T. Lampke, "Plant Fibers as Reinforcement Green Composites," *Nat. Fibers, Biopolym.*, vol. 6, no. April 2005, p. 896, 2005.
- [6] N. M. Julkapli and S. Bagheri, "Progress on nanocrystalline cellulose biocomposites," *React. Funct. Polym.*, vol. 112, pp. 9-21, 2016.
- [7] O. J. Rojas, *Cellulose Chemistry and Properties : Fibers , Nanocelluloses and Advanced Materials*. Board, USA, 2016 .
- [8] D. Klemm, B. Heublein, H. P. Fink, and A. Bohn, "Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 44, no. 22, pp. 3358–3393, 2005.
- [9] S. Wong, "Acrylic acid," *ICIS Chem. Bus.*, vol. 283, no. 8, p. 34, 2013.
- [10] J. I. Kroschwitz and H. F. Herman F. Mark, *Encyclopedia of polymer science and technology*. Wiley-Interscience, 2003.
- [11] G. Odian, *Principles of Polymerization* (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2004
- [12] J. Kunze and H. P. Fink, "Structural changes and activation of cellulose by caustic soda solution with urea," in *Macromol. Symp.* 2005, vol. 223, pp. 175–187.

-
- [13] ANDREAH, "Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)." [Online]. Available: http://www.fisica.unam.mx/andreahtecnicas_equipos/ftir.html. [Accessed: 23-Jul-2017].
- [14] UAEM-UNAM, "Espectroscopía de Infrarrojo/ATR." [Online]. Available: http://cciqs.unam.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=113. [Accessed: 23-Jul-2017].
- [15] N. P. Cheremisinoff and N. P. Cheremisinoff, "2 – Thermal Analysis," *Polym. Charact.*, pp. 17–24, 1996.
- [16] UAEM-UNAM, "Microscopio Electrónico de Barrido." [Online]. Available: http://www.cciqs.uaemex.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=81&Itemid=83. [Accessed: 23-Jul-2017].
- [17] Integrating Research and Education, "X-ray Powder Diffraction (XRD)." [Online]. Available: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html. [Accessed: 23-Jul-2017].
- [18] "En el ICMA se utilizan métodos de Difracción con Rayos X para conocer la estructura de la materia Hurgando en la estructura de las moléculas."
- [19] C. Silvestre, D. Duraccio, and S. Cimmino, "Food packaging based on polymer nanomaterials," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 12, pp. 1766–1782, 2011.
- [20] M. M. Reddy, S. Vivekanandhan, M. Misra, S. K. Bhatia, and A. K. Mohanty, "Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 10–11, pp. 1653–1689, 2013.
- [21] T. Mukherjee and N. Kao, "PLA Based Biopolymer Reinforced with Natural Fibre: A Review," *J. Polym. Environ.*, vol. 19, no. 3, pp. 714–725, 2011.
- [22] E. M. Fernandes, R. A. Pires, J. F. Mano, and R. L. Reis, "Bionanocomposites from lignocellulosic resources: Properties, applications and future trends for their use in the biomedical field," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 10–11, pp. 1415–1441, 2013.
- [23] M. Okamoto and B. John, "Synthetic biopolymer nanocomposites for tissue

-
- engineering scaffolds,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 10–11, pp. 1487–1503, 2013.
- [24] T. V. Duncan, “Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 363, no. 1, pp. 1–24, 2011.
- [25] P. M. Ajayan and O. Z. Zhou, “Applications of Carbon Nanotubes,” *vol 80. Springer, Berlin, Heidelberg, 2001.*
- [26] K. Y. Lee, Y. Aitomäki, L. A. Berglund, K. Oksman, and A. Bismarck, “On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 105, pp. 15–27, 2014.
- [27] Y. Chen, C. Xu, J. Huang, D. Wu, and Q. Lv, “Rheological properties of nanocrystalline cellulose suspensions,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 157, pp. 303–310, 2017.
- [28] M. M. De Souza Lima and R. Borsali, “Rodlike cellulose microcrystals: Structure, properties, and applications,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 25, no. 7, pp. 771–787, 2004.
- [29] E. Fortunati, D. Puglia, M. Monti, C. Santulli, M. Maniruzzaman, and J. M. Kenny, “Cellulose nanocrystals extracted from okra fibers in PVA nanocomposites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 128, no. 5, pp. 3220–3230, 2013.
- [30] S. A. Paralikar, J. Simonsen, and J. Lombardi, “Poly(vinyl alcohol)/cellulose nanocrystal barrier membranes,” *J. Memb. Sci.*, vol. 320, no. 1–2, pp. 248–258, 2008.
- [31] M. Peltzer, A. Pei, Q. Zhou, L. Berglund, and A. Jiménez, “Surface modification of cellulose nanocrystals by grafting with poly(lactic acid),” *Polym. Int.*, vol. 63, no. 6, pp. 1056–1062, 2014.
- [32] A. Carlmark, E. Larsson, and E. Malmström, “Grafting of cellulose by ring-opening polymerisation – A review,” *Eur. Polym. J.*, vol. 48, no. 10, pp. 1646–1659, 2012.
- [33] G. Huacai, P. Wan, and L. Dengke, “Graft copolymerization of chitosan with acrylic acid under microwave irradiation and its water absorbency,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 66, no. 3, pp. 372–378, 2006.
-

-
- [34] J. Shu, X. Li, and D. Zhao, "Microwave-Irradiated Preparation of Super Absorbent Resin by Graft Copolymerization of Cellulose and Acrylic Acid / Acrylamide," vol. 149, pp. 799–802, 2011.
- [35] S. Mishra, G. U. Rani, and G. Sen, "Microwave initiated synthesis and application of polyacrylic acid grafted carboxymethyl cellulose," *Carbohydr. Polym.*, vol. 87, no. 3, pp. 2255–2262, 2012.
- [36] M. Likhitha, R. R. N. Sailaja, V. S. Priyambika, and M. V Ravibabu, "International Journal of Biological Macromolecules Microwave assisted synthesis of guar gum grafted sodium acrylate / cloisite superabsorbent nanocomposites : Reaction parameters and swelling characteristics," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 65, pp. 500–508, 2014.
- [37] S. B. Shruthi, C. Bhat, S. P. Bhaskar, G. Preethi, and R. R. N. Sailaja, "Microwave Assisted Synthesis of Guar Gum Grafted Acrylic Acid/Nanoclay Superabsorbent Composites and Its Use in Crystal Violet Dye Absorption," *Green Sustain. Chem.*, vol. 6, no. 1, pp. 11–25, 2016.
- [38] M. Applications, Modification of Cellulose by Polymethyl Methacrylate Grafting for Membrane Applications. *Jurnal Teknologi*, vol. 2, no. Iv, pp. 47–53, 2013.
- [39] M. A. Luna-Straffon *et al.*, "Wound debridement and antibiofilm properties of gamma-ray DMAEMA-grafted onto cotton gauzes," *Cellulose*, pp. 3767–3779, 2014.
- [40] E. F. Okieimen, "Studies on the graft copolymerization of cellulosic materials," vol. 23, no. 4, pp. 319–322, 1987.
- [41] E. F. Okieimen, J. E. Ebhoaye, Grafting Acrylic Acid Monomer on Cellulosic Materials. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, vol. 23, pp. 37–41, 1986.
- [42] Z. Reyes, M. A. R. T. I. S. G. Syz, and M. L. Huggins, "Grafting Acrylic Acid to Starch by Preirradiation. *J. Polym. Sci.*, vol. 408, no. 23, pp. 401–408, 1968.
- [43] V. D. Athawale and V. Lele, "Graft copolymerization onto starch . II . Grafting of acrylic acid and preparation of it ' s hydrogels," vol. 35, pp. 21–27, 1998.

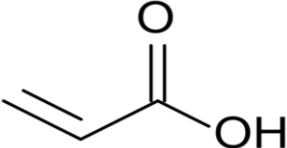
-
- [44] S. Djordjevic, L. Nikolic, S. Kovacevic, M. Miljkovic, and D. Djordjevic, "Graft copolymerization of acrylic acid onto hydrolyzed potato starch using various initiators," *Period. Polytech. Chem. Eng.*, vol. 57, no. 1–2, pp. 55–61, 2013.
- [45] H. Ramaswamy and J. Tang, "Microwave and radio frequency heating," *Food Sci. Technol. Int.*, vol. 14, no. 5, pp. 423–427, 2008.
- [46] B. S. Kaith, R. Jindal, A. K. Jana, and M. Maiti, "Characterization and evaluation of methyl methacrylate-acetylated *Saccharum spontaneum* L. graft copolymers prepared under microwave," *Carbohydr. Polym.*, vol. 78, no. 4, pp. 987–996, 2009.
- [47] A. de la Hoz, A. Díaz-Ortiz, and P. Prieto, "CHAPTER 1. Microwave-Assisted Green Organic Synthesis," in *Alternative Energy Sources for Green Chemistry*, no. 47, The Royal Society of Chemistry, 2016, pp. 1–33.
- [48] M. B. Gawande, S. N. Shelke, R. Zboril, and R. S. Varma, "Microwave-assisted chemistry: Synthetic applications for rapid assembly of nanomaterials and organics," *Acc. Chem. Res.*, vol. 47, no. 4, pp. 1338–1348, 2014.
- [49] L. E. Nielsen, "Cross-Linking – Effect on Physical Properties of Polymers", *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.*, vol. 3, no. 1, pp. 69–103, 2008.
- [50] G. Shlieout, K. Arnold, and G. Müller, "Powder and mechanical properties of microcrystalline cellulose with different degrees of polymerization.,", *AAPS PharmSciTech*, vol. 3, no. 2, p. E11, 2002.
- [51] S. Salih, Ed., *Fourier Transform - Materials Analysis*, InTech, pp. 272, 2012
- [52] R. D. Roeder, O. Garcia-Valdez, R. A. Whitney, P. Champagne, and M. F. Cunningham, "Graft modification of cellulose nanocrystals via nitroxide-mediated polymerisation," *Polym. Chem.*, vol. 7, no. 41, pp. 6383–6390, 2016.
- [53] Y. Wang, X. Wei, J. Li, F. Wang, Q. Wang, and L. Kong, "Homogeneous isolation of nanocellulose from cotton cellulose by high pressure homogenization," *J. Mater. Sci. Chem. Eng.*, vol. 1, no. October, pp. 49–52, 2013.
- [54] L. Segal, J. J. Creely, A. E. Martin, and C. M. Conrad, "An Empirical Method
-

for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer,” *Text. Res. J.*, vol. 29, no. 10, pp. 786–794, 1959.

- [55] K. M. Picker and S. W. Hoag, “Characterization of the thermal properties of microcrystalline cellulose by modulated temperature differential scanning calorimetry,” *J. Pharm. Sci.*, vol. 91, no. 2, pp. 342–349, 2002.
- [56] U. Ogochukwu, N. C, N. A. Chizoba, and O. S. Ifeanyichukwu, “Physico - Chemical Properties of Microcrystalline Cellulose Derived from Indian Bamboo,” *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res. Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.*, vol. 29, no. 2, pp. 5–9, 2014.
- [57] B. Tan, Y. Ching, S. Poh, L. Abdullah, and S. Gan, “A Review of Natural Fiber Reinforced Poly(Vinyl Alcohol) Based Composites: Application and Opportunity,” *Polymers (Basel)*., vol. 7, no. 11, pp. 2205–2222, 2015.

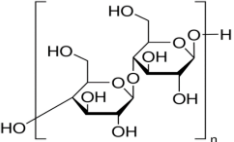
APÉNDICE A

Propiedades del Ácido Acrílico

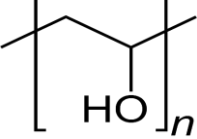
Propiedades	
Estructura química	
Peso molecular	76.06 g/mol
Estado físico	Líquido arriba de 13°C
Color	Claro e incoloro
Olor	Acre
Umbral de olor	0.092 ppm
Densidad	1.05 g/mL a 20°C 1.04 g/mL a 30°C
Solubilidad	Infinita en agua Soluble en solventes orgánicos
Higroscopicidad	Es higroscópico
Punto de llama	50°C frasco cerrado 54°C frasco abierto
Temperatura de auto ignición	412°C
Punto de ebullición	141°C a 760 mmHg 69°C a 50 mmHg 40°C a 10 mmHg
Presión de vapor	3 mmHg a 20°C
Punto de congelación	13°C
Presión crítica	56 atm
Temperatura crítica	342°C
Gravedad específica del vapor (aire=1)	>2.5
Viscosidad	1.19 cP 20°C 0.85 cP 40°C 0.73cP 50°C
Calor de combustión a 25°C	1376 kJ/g mol
Calor de fusión	11.1 kJ/g mol

Calor de polimerización	77.5 kJ/g mol
Calor de neutralización	58.2 kJ/g mol
Calor de vaporización a 27°C	27.8 kJ/g mol
Calor específico a 25°C	2.09 kJ/g mol
Constante disociación	5.5×10^{-5} a 25°C
Conductividad eléctrica	1×10^{-3} $\mu\text{s/cm}$
Conductividad térmica	0.159 W/m/K a 20°C 0.136W/m/K a 100°C
Índice de refracción	1.4185 a 25°C
Tensión superficial	28.5 dinas/cm
Constante dieléctrica a 25°C	E=6 a 1kHz E=8 a 100kHz
Sensibilidad a luz	Luz promueve la polimerización
Reactividad	Altamente reactivo por sí solo. Estable cuando es inhibido y almacenado debidamente

Propiedades de la celulosa

Propiedades	
Estructura química	
Constante dieléctrica	2.2 - 7.2 (a 50 Hz)
Fuerza eléctrica	500 kV/cm
Calor de combustión	17.46 J/g
Calor de cristalización	18.7 - 21.8 kJ/mol glucosa
Calor específico	1.00 - 1.21 J g ⁻¹ K ⁻¹
Área específica interna	10 - 200 m ² /g
Temperatura de descomposición	180°C
Punto de ignición	>290°C
Hinchamiento en agua	18%
Absorción de agua	8 -14 % Bajo condiciones normales atmosféricas (20 °C, 60 % de humedad relativa)
Modulo elástico	5.5 - 27.6 GPa
Resistencia a la tensión	300 - 1500 MPa
Elongación (%)	ε=3 - 8
Tg	220 - 255 °C
Temperatura de descomposición	>300°C

Propiedades del Poli (vinil alcohol)

Propiedades	
Estructura química	 <chem>[*]CC(O)C[*]</chem>
Tg de región cristalina	85°C
Densidad de la región amorfa a 25°C	1.26 g/cm ³
Densidad de la región cristalina a 25°C	1.35 g/cm ³
Masa molar de la unidad monomérica	44.00 g/mol
Gravedad específica	1.27-1.31
% de elongación	0-300
Calor específico	1.67 J/ (g K)
Conductividad	0.2 W/ (m K)
Punto de fusión	230 °C
pH en solución	5,7
Solubilidad en DMSO a 90°C	0.9 g/mL
Viscosidad cP (solución al 4% a 20°C)	27-33
Resistencia eléctrica	(3.1-3.8) x10 ⁻⁷ Ωcm
Índice de refracción	1.55

APÉNDICE B

Propiedades mecánicas

A elongaciones pequeñas ($\epsilon < 1\%$), la deformación de la mayoría de los polímeros tiene un comportamiento elástico lo que significa que la deformación es homogénea y pasado un tiempo finito y la recuperación es completa.

La fuerza o “Strength” es la fuerza requerida para ocasionar un cambio en el material. Existen varios tipos de fuerzas, por ejemplo, de tracción (estiramiento del polímero), compresión (compresión del polímero), de torsión (torsión del polímero), de impacto, etc.

Métodos para medir el desempeño mecánico

Existen una variedad para determinar el desempeño mecánico, estático (rapidez de deformación), transiente (tensión de relajación), de impacto (energía requerida para romper un material)

Métodos estáticos

Los métodos estáticos se refieren a la deformación a una rapidez constante. En estos tipos de pruebas generalmente las muestras se cortan en probetas tipo dogbone.

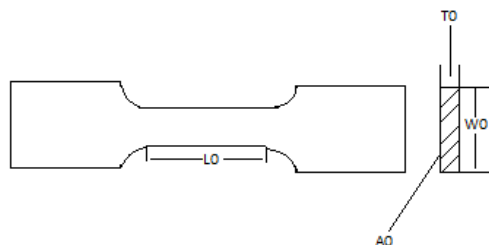


Figura 31. Probet tipo “dogbone”

De la Figura 27 es la longitud de calibre inicial, L_0 . W_0 es la anchura inicial, T_0 es el espesor inicial A_0 el área inicial de la sección transversal.

Durante la deformación la fuerza, F , es medida como función del estiramiento en el extremo fijo por medio de un transductor. Usualmente la tensión resultante es graficada como el esfuerzo (stress), σ , versus la deformación (strain), ε

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad \text{Ecuación 9}$$

Y

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde ΔL es el cambio en la longitud de calibre inicial debido a la deformación.

Los valores de esfuerzo y deformación generalmente se reportan en términos esfuerzo verdadero (true stress) y deformación verdadera (true strain).

El esfuerzo verdadero está definido como la relación de la fuerza medida con el área real de la sección transversal, A .

$$\sigma^T = \frac{F}{A} \quad \text{Ecuación 11}$$

Si asumimos que el volumen de la muestra se mantiene constante durante la deformación, el esfuerzo verdadero puede escribirse de la siguiente manera

$$\sigma^T = \sigma \frac{L}{L_0} \quad \text{Ecuación 12}$$

La deformación verdadera, ε^T , se define como

$$\varepsilon^T = \int_{L_0}^L \left(\frac{1}{\ell} \right) d\ell = Ln \left(\frac{L}{L_0} \right) \quad \text{Ecuación 13}$$

La ley de Hooke proporciona la relación entre el esfuerzo y la deformación por tracción

$$\sigma = E\varepsilon \text{ Ecuación 14}$$

Donde el factor de proporcionalidad, E, es conocido como modulo elástico o de Young

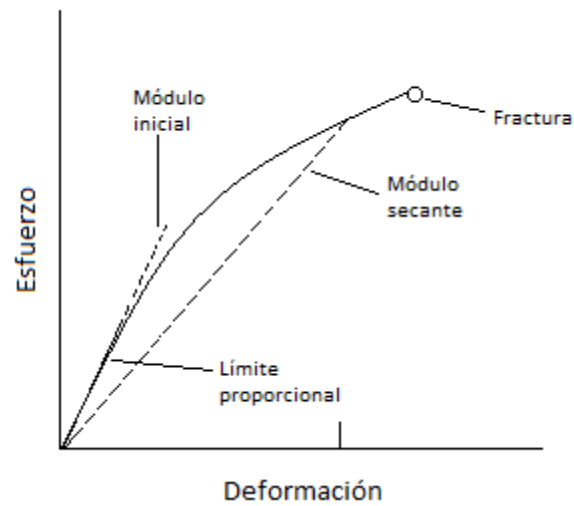
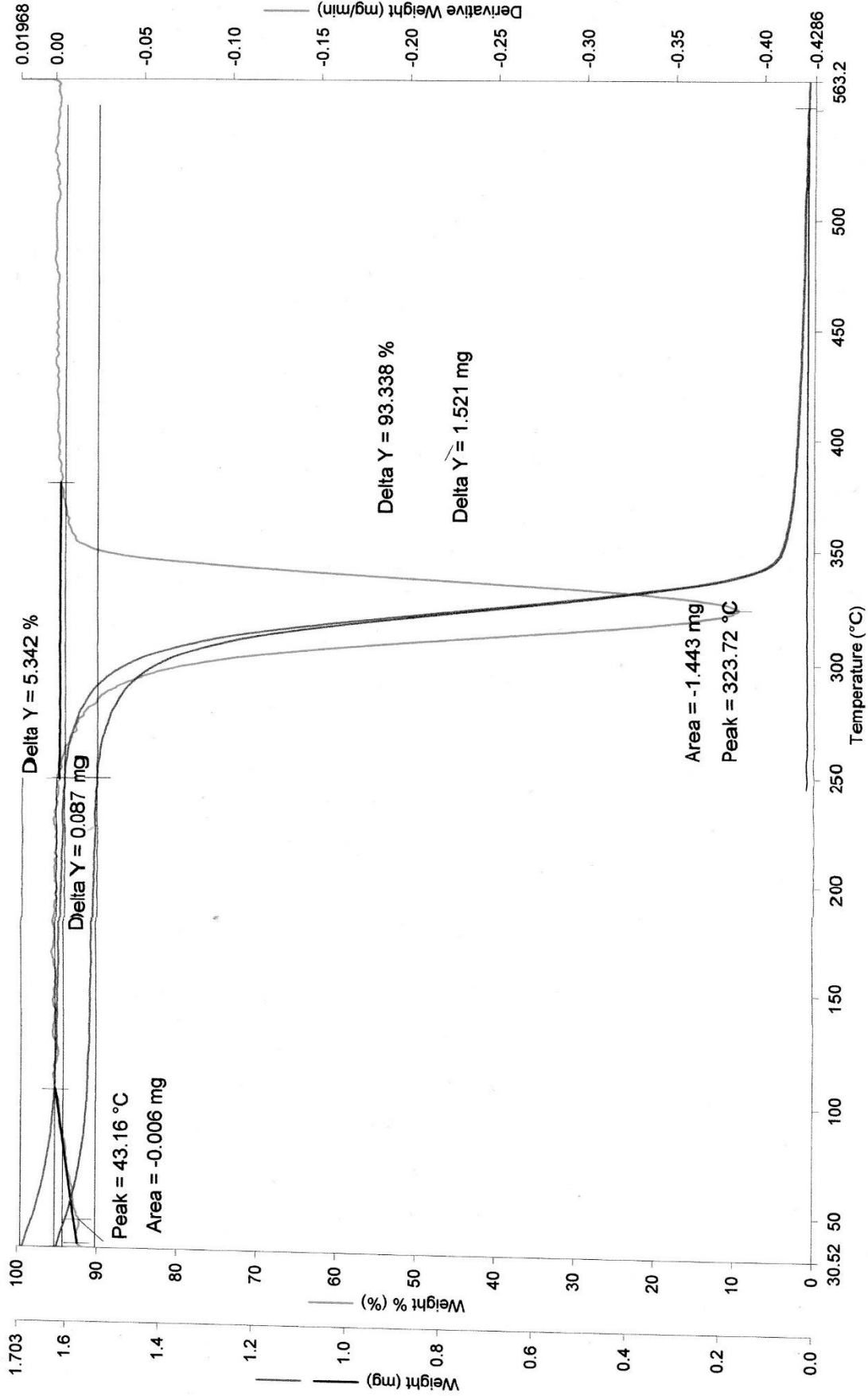


Figura 32. Curva Stress vs Strain

La Figura 2 es la representación típica de la gráfica del stress-strain para polímero cristalino. El punto en donde el módulo comienza a desviarse se conoce como límite proporcional y al valor de la pendiente asociada, se conoce como modulo inicial. El módulo secante es el valor de la pendiente desde el punto de origen hacia cualquier punto de la gráfica, generalmente al 1% de strain.

APÉNDICE C

Filename: C:\Program Files\PerkinElmer\Py... \JMCC.163d
 Operator ID: ERH
 Sample ID: JMCC
 Sample Weight: 1.630 mg
 Comment:



08/08/2017 03:43:47 p.m.

1) Heat from 30.00 °C to 600.00 °C at 10.00 °C/min

Figura 33. TGA de una muestra de MCC

APÉNDICE D

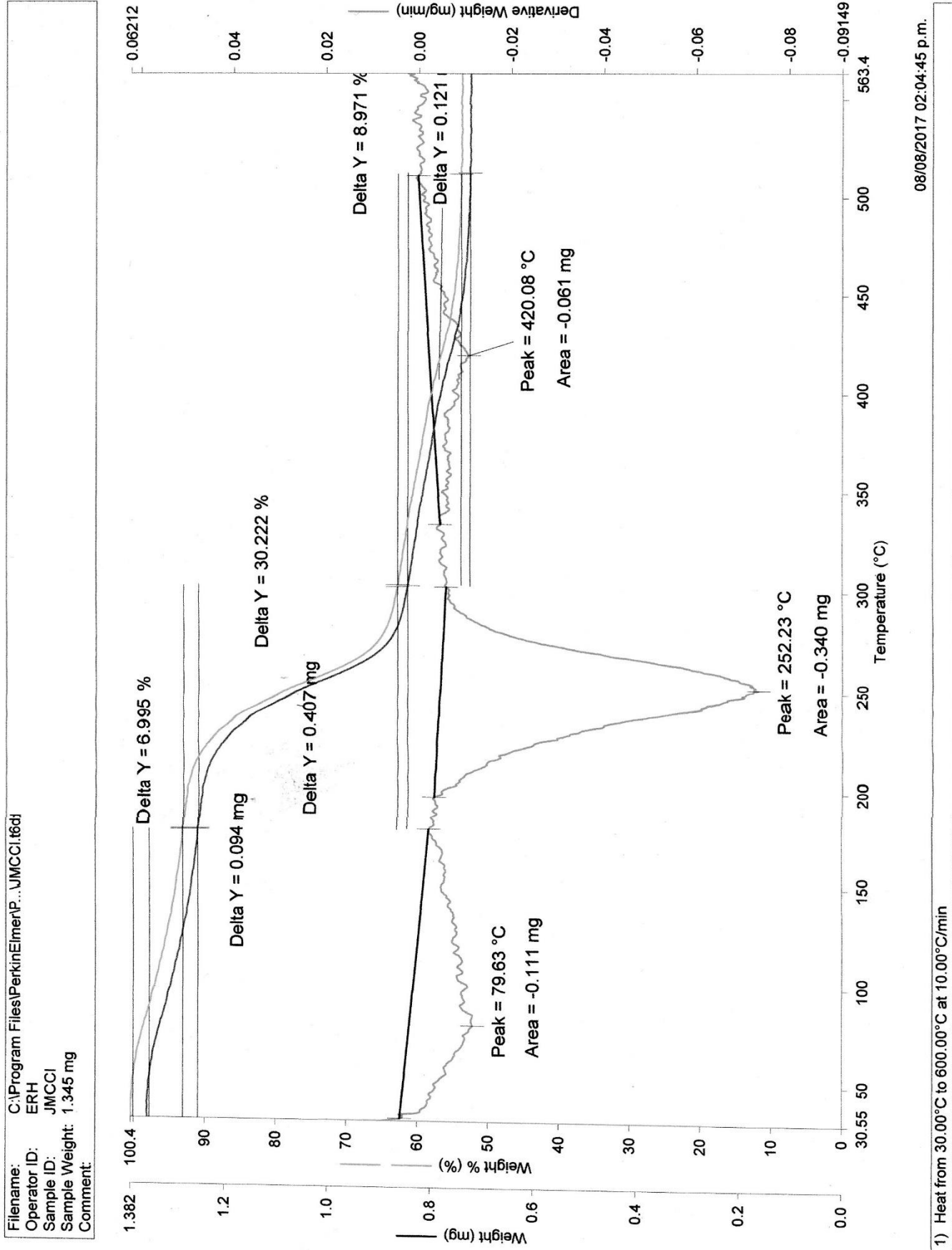


Figura 34. TGA de una muestra de MCC-g-AAc

APÉNDICE E

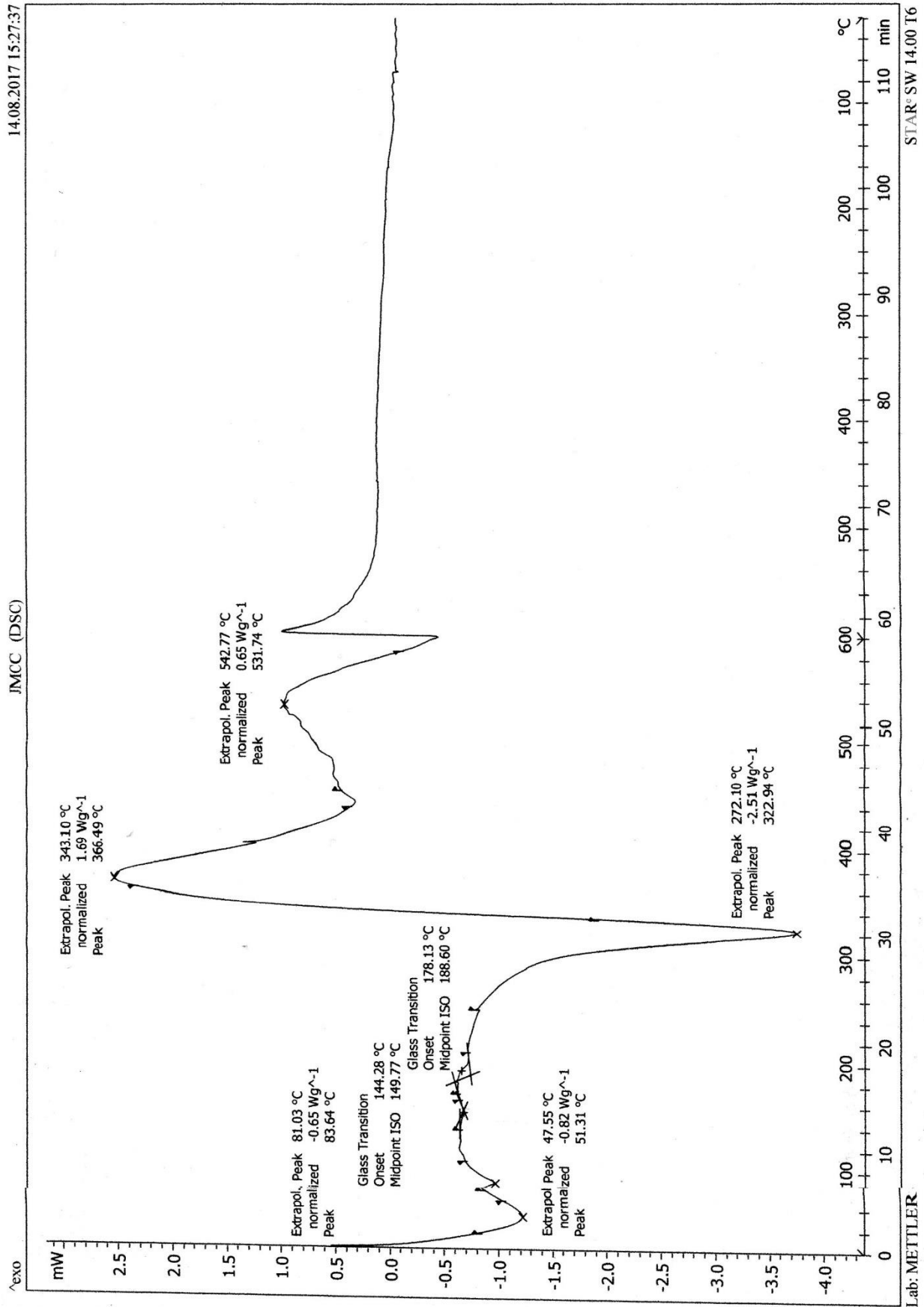


Figura 35. DSC de una muestra de MCC.

APÉNDICE F

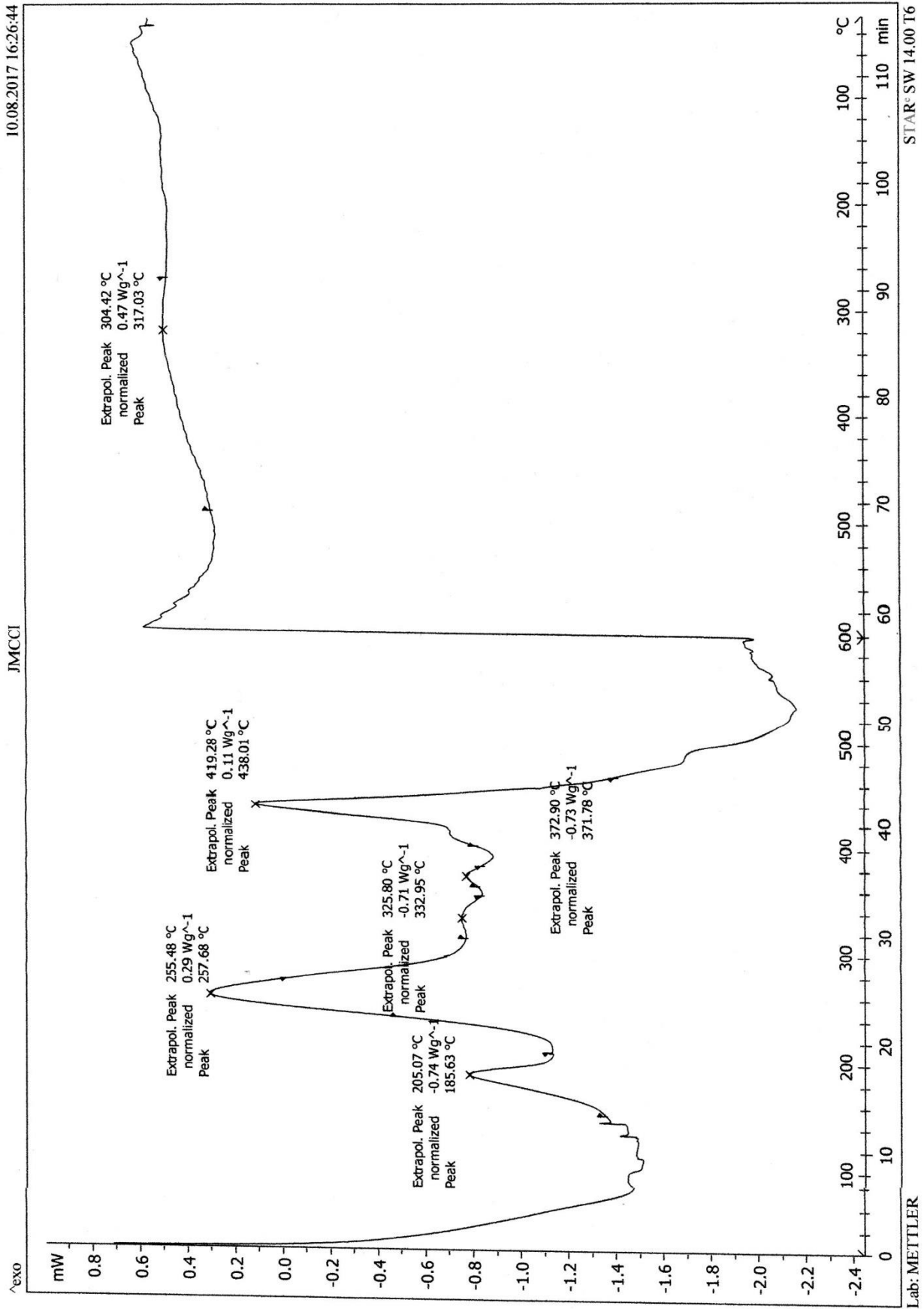


Figura 36. DSC de la una muestra de copolimero, MCC-g-AAC GP=90%