



CENTRO DE INVESTIGACION CIENTÍFICA DE YUCATAN, A.C.

Posgrado en Ciencias en Materiales Poliméricos

**“EFECTO DE LA MODIFICACIÓN DE CELULOSA CON HULE
NATURAL EPOXIDADO SOBRE LAS PROPIEDADES DINÁMICO-
MECÁNICAS DE BIOCOMPUESTOS PLA/CELULOSA”**

Tesis que presenta:

ING. MIGUEL CRISTÓBAL ARGÁEZ BALCÁZAR

En opción al título de:

**MAESTRO EN CIENCIAS EN
MATERIALES POLIMÉRICOS**

Mérida, Yucatán, México.

Diciembre de 2016

Mérida, Yucatán, México, a 30 de Noviembre de 2016

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de materiales y métodos experimentales, los resultados y discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante mi periodo que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las unidades y laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho centro de investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente declaración.



Ing. Miguel Cristóbal Argáez Balcázar

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.
POSGRADO EN CIENCIAS EN MATERIALES POLIMÉRICOS



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de **Miguel Cristóbal Argáez Balcázar** titulado **EFFECTO DE LA MODIFICACIÓN DE CELULOSA CON HULE NATURAL EPOXIDADO SOBRE LAS PROPIEDADES DINÁMICO-MECÁNICAS DE BIOCOPUESTOS PLA/CELULOSA** fue realizado en la Unidad de Materiales, dentro de la línea de investigación "Materiales Compuestos" del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del **Dr. Alex Valadez González**, perteneciente al Programa de Maestría en Ciencias del Posgrado en Materiales Poliméricos, del Centro.

Atentamente

Dr. Manuel Martínez Estévez
Director de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 30 de Noviembre de 2016.

EL PRESENTE TRABAJO FUE REALIZADO EN LA UNIDAD DE MATERIALES DEL
CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A.C., BAJO LA DIRECCIÓN
DEL DR. ALEX VALADEZ GONZÁLEZ

“Nunca consideres el estudio como una obligación, sino como una oportunidad para penetrar en el bello y maravilloso mundo del saber”.

Albert Einstein

DEDICATORIA

A Dios por haberme dado la oportunidad de alcanzar una meta más en mi vida, por darme la suficiente fortaleza para seguir adelante y protegerme a pesar de las adversidades y obstáculos que se nos presentan día tras día.

A mi Padre por darme la vida, por brindarme todos sus sabios consejos, valores, ética y educación para lograr todas mis metas, por ser la persona recta y estricta que necesitamos tener a nuestro lado para obligarnos a dar lo mejor de nosotros y esforzarnos al máximo para conseguir lo que deseamos. Muchas gracias Papá por todo tu cariño, amor, paciencia, tiempo, confianza y apoyo hoy, mañana y siempre. Siempre te recordaré y estarás en corazón mi querido viejo.

A mi Madre por darme la vida, por brindarme todos sus sabios consejos, comprensión, valores y educación para lograr todos mis sueños. Por ser la que me enseñó desde pequeño que ir a la escuela era para forjarnos un mejor futuro, por darme todo su amor, cariño, confianza, paciencia, tiempo y apoyo hoy, mañana y siempre. Muchas gracias por todas tus oraciones y bendiciones que me haces llegar todos los días. Te amo mamá.

A mi hermano Fausto, por brindarme todo su apoyo incondicional y darme buenos consejos para ser una mejor persona cada día. Gracias por preocuparte siempre por mi bienestar y ser un buen ejemplo de vida para mí. Te quiero hermano.

A mi hermana Vicki, por brindarme todo su apoyo cuando más lo necesite y darme buenos consejos para salir adelante. Te quiero hermana.

A Fabiola, por brindarme todo su apoyo incondicional y ayudarme a cristalizar esta nueva meta, en especial por estar a mi lado en los buenos y malos momentos en mi vida. Muchas gracias por compartirme siempre todo tu cariño, comprensión, alegría, paciencia, tiempo, confianza y consejos para ser una mejor persona cada día. Siempre te estaré eternamente agradecido.

A mis abuelitos José, Celsita, Concho y Esperanza, por brindarme todos sus imborrables consejos, valores y educación, pero en especial por enseñarme a nunca olvidar quién soy y de donde son mis raíces.

AGRADECIMIENTOS

El autor expresa su agradecimiento a todas las personas e instituciones que prestaron su colaboración y ayuda para la ejecución de esta tesis, en especial a:

- *A mi director de tesis, el Dr. Alex Valadez González, por todo su apoyo brindado durante la ejecución de la tesis de maestría, por su gran calidez humana y por compartirme sus amplios conocimientos como investigador y como pedagogo, pero en especial le agradezco su tiempo, paciencia y confianza brindada, que han repercutido en enseñanzas importantes en el campo profesional y personal. Muchas gracias.*
- *Le doy gracias a Dios por haberme permitido conocer y poner en mi camino a personas como el Dr. Pedro Jesús Herrera Franco, le agradezco sinceramente su gran calidez humana, amistad, humildad, sencillez y su enorme apoyo brindado para la culminación de mi tesis de maestría, gracias por compartirme sus grandes conocimientos y pasión por la investigación, pero en especial le agradezco su tiempo, paciencia y confianza brindada para poder conquistar nuevos éxitos en el campo profesional y personal. Gracias Totales.*
- *El Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY), por aceptarme en el programa de Maestría en Ciencias en Materiales Poliméricos.*
- *Al Proyecto CONACYT 19320 “Desarrollo de biomateriales compuestos a base de recursos renovables de celulosa para aplicaciones de ingeniería”, del programa: Cooperación Bilateral México-Hungría (HAS).*
- *El Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo financiero otorgado durante la maestría.*

- *A la empresa Plantaciones de hule de Palenque SAPL de CV., por el suministro del Hule Natural (Látex), en especial a José Fidel Arcos Aguilar quien fue el contacto con la empresa.*
- *A la Unidad de Materiales por permitirme trabajar en sus instalaciones y laboratorios para la realización de las pruebas experimentales.*
- *El personal de la Dirección de Docencia y Sub-dirección de Posgrado por su asesoría y colaboración brindada.*
- *El departamento de instrumentación, del CICY, por todo su apoyo brindado para la fabricación de piezas y aditamentos necesarios para la realización del proyecto de investigación, en especial a Leonardo Gus Peltinovich, César Ortiz Clavel, Edgar Rubén Pech Cauich y Luis Samuel Flores Mena por su tiempo y por su siempre buena disposición y colaboración. Muchas gracias.*
- *El personal de la biblioteca, del CICY, por todo su apoyo y por su siempre buena disposición y colaboración durante mi estancia de estudios de maestría, en especial a Sergio, Narcedalia y Julia por su amabilidad y amistad brindada. Felicidades por su gran labor y por facilitarnos todos los recursos necesarios a todos los estudiantes.*
- *A la M.C. María Verónica Moreno Chulim, del CICY, por haberme brindado todo su apoyo y asesoría en el trabajo experimental hecho y las pruebas de FTIR.*
- *Al M.C. Hugo Joel Carrillo Escalante, del CICY, por su gran apoyo y asesoría en la realización de las pruebas de análisis dinámico mecánico (DMA).*

- *A la M.C. Silvia Beatriz Andrade Canto, del CICY, por su grandísimo apoyo en la realización de las micrografías del SEM y por su siempre buena disposición y colaboración.*
- *Al Q.I. Santiago Duarte Aranda, del CICY, por su siempre buena disposición y colaboración para llevar a cabo la prueba de epoxidación, en especial por su gran calidez humana, humildad y don de servir.*
- *Al Ing. Miguel Ángel Rivero Ayala, del CICY, por su gran apoyo brindado en el préstamo de un controlador de temperatura para el monitoreo de las pruebas de epoxidación.*
- *A Marcial Alfredo Yam Cervantes y José Manuel Pérez Francisco, por todo su apoyo brindado y por compartirme sus conocimientos en el montaje de reacciones químicas.*
- *A M.C. Rubén Rangel Pérez Matú y M.C. Josué Francisco Chi Caballero por su valioso apoyo brindado al compartirme sus experiencias y conocimientos en el proceso de moldeo por compresión.*
- *A todos los Doctores que tuve la oportunidad de conocer durante la maestría, muchas gracias por brindarme todo su apoyo.*
- *A todos mis amigos que hice durante la maestría, gracias por todo su apoyo tanto en el trabajo como a nivel personal, por todos esos momentos que compartimos juntos y los ratos de esparcimientos que son necesarios para distraerse y tener un mejor rendimiento en los estudios. Muchas gracias.*

ÍNDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE TABLAS	viii
RESUMEN	ix
ABSTRACT	xi
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	3
ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE.....	3
1.1 Materiales compuestos	3
1.2 Ácido Poli láctico (PLA).....	8
1.3 Celulosa	11
1.4 Materiales compuestos reforzados con fibras naturales	16
1.5 Hule Natural (Látex)	21
1.5.1 Obtención del hule natural.....	22
1.6 Epoxidación del Hule Natural (Látex)	23
1.7 Antecedentes de mezclas utilizando el hule natural epoxidado (ENR)	25
1.8 Técnicas de caracterización de interés	26
1.8.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	26
1.8.2 Resonancia magnética nuclear (RMN)	27
1.8.3 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).....	27
1.8.4 Análisis dinámico mecánico (DMA)	29
OBJETIVOS	36
OBJETIVO GENERAL	36

OBJETIVOS ESPECÍFICOS	36
CAPÍTULO II	37
2 MATERIALES Y MÉTODOS.....	37
2.1 MATERIALES Y REACTIVOS	37
2.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	38
2.2.1 Metodología para la epoxidación del hule natural (látex).....	38
2.2.2 Modificación de las fibras de celulosa con hule natural	39
2.2.3 Preparación de los biocompuestos.....	40
2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL	44
2.3.1 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).....	44
2.3.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	44
2.3.3 Análisis dinámico mecánico (DMA)	45
2.3.4 Medición de ángulo de contacto de celulosa con hule natural	46
2.3.5 Resonancia magnética nuclear.....	47
CAPÍTULO III	49
3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49
3.1 Determinación del porcentaje en sólido del hule natural	49
3.2 Obtención de fibras de celulosa por el método de pulpeo.....	50
3.3 Medición de ángulo de contacto a celulosa con hule natural	52
3.4 Caracterización fisicoquímica de la celulosa	54
3.5 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear del Hule Natural	55
3.6 Caracterización fisicoquímica del Hule Natural	57
3.7 Caracterización fisicoquímica de la celulosa con hule natural epoxidado	58
3.8 Caracterización por microscopia electrónica de barrido (SEM).....	59

3.9 Caracterización dinámico mecánico (DMA)	67
CONCLUSIÓN	70
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Clasificación de los materiales.	3
Figura 1.2. Esquema de fases de un material compuesto.	4
Figura 1.3. Materiales compuestos en ingeniería.	6
Figura 1.4. Segmentación de consumo mundial de plásticos.	7
Figura 1.5. Contaminación por residuos de plásticos no biodegradables.	8
Figura 1.6. Estructura química del PLA.	10
Figura 1.7. Representación esquemática de los componentes de la célula vegetal.	14
Figura 1.8. Estructura química de la celulosa.	15
Figura 1.9. Fibras discontinuas y orientadas al azar.	16
Figura 1.10. Estructura química del hule natural.	22
Figura 1.11. Extracción del hule natural.	22
Figura 1.12. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). ...	28
Figura 1.13. Variación de E' , E'' y $\tan \delta$ con la frecuencia.	31
Figura 1.14. Representación esquemática de un comportamiento elástico.	33
Figura 1.15. Representación esquemática de un comportamiento viscoelástico. .	34
Figura 1.16. Descomposición del ángulo de desfase en sus componentes real (E') e imaginaria (E'').	35

Figura 2.1. Esquema de epoxidación del látex.....	38
Figura 2.2. Secado de impregnaciones en estufa.	40
Figura 2.3. Cámara de mezclado Brabender.....	41
Figura 2.4. Prensa hidráulica Carver.....	43
Figura 2.5. Posibles interacciones entre los polímeros.	43
Figura 2.6. Equipo espectroscopio de infrarrojo Nicolet 8700.	44
Figura 2.7. Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	45
Figura 2.8. Equipo de DMA Q800.	45
Figura 2.9. Placa rectangular para probetas de DMA.	46
Figura 2.10a. Dispositivo medidor del ángulo de contacto.	47
Figura 2.10b. Diagrama para el cálculo de ángulo que se forma entre la gota depositada y la muestra.	47
Figura 3.1. Dispositivos empleados para la prueba de porcentaje en sólidos.	49
Figura 3.2. Celulosa obtenida por pulpeo químico.	51
Figura 3.3. Histograma de frecuencia para determinar la l/d de fibras de celulosa.	51
Figura 3.4. Papel whatman con agua.....	53
Figura 3.5. Papel whatman con glicerina.	53
Figura 3.6. Papel whatman con 5% de látex ángulo de 105° (agua destilada).	54

Figura 3.7. Papel whatman con 5% de látex ángulo de 106° (glicerina).	54
Figura 3.8. Espectro infrarrojo de la celulosa.	55
Figura 3.9. Espectros del hule natural y hule natural epoxidado por ¹ H-RMN.....	56
Figura 3.10. Espectros de infrarrojos del hule natural y hule natural epoxidado. ...	58
Figura 3.11. Espectro infrarrojo de celulosa con látex epoxidado.	59
Figura 3.12. Micrografías electrónicas de barrido de la superficie de fractura de 50X y 250X de 100% PLA.	59
Figura 3.13. Micrografías electrónicas de barrido de la superficie de fractura de PLA/Celulosa de la mezcla 90/10 w/w.	60
Figura 3.14. Microscopias electrónicas de barrido de la superficie de fractura de PLA/Celulosa/Hule Natural de la mezcla 90/10 w/w.....	61
Figura 3.15. Microscopias electrónicas de barrido de la superficie de fractura de PLA/Celulosa/Hule Natural Epoxidado de la mezcla 90/10 w/w.	62
Figura 3.16. Micrografías electrónicas de barrido de la superficie de fractura de PLA/Celulosa de la mezcla 80/20 w/w.	63
Figura 3.17. Microscopias electrónicas de barrido de la superficie de fractura de PLA/Celulosa/Hule Natural de la mezcla 80/20 w/w.....	64
Figura 3.18. Microscopias electrónicas de barrido de la superficie de fractura de PLA/Celulosa/Hule Natural Epoxidado de la mezcla 80/20 w/w.....	65

Figura 3.19. Micrografías de SEM de las superficies de ruptura de las mezclas (a) y (b) de PLA/Celulosa, (c) y (d) de PLA/Celulosa/Hule Natural y (e) y (f) de PLA/Celulosa/Hule Natural Epoxidado a un porcentaje de 70/30 w/w.	66
Figura 3.20. Módulo de Almacenamiento del PLA y mezclas de PLA/Celulosa (90/10, 80/20 y 70/30 con y sin tratamiento con el hule natural epoxidado (ENR)).	68

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Propiedades mecánicas de polímeros contra el PLA.	9
Tabla 1.2. Composición química de la fibra de henequén.....	13
Tabla 1.3. Características de la celulosa química.	15
Tabla 1.4. Distintos rangos de números de onda en el infrarrojo.	28
Tabla 2.1. Materiales y cantidades empleadas en las mezclas.....	42
Tabla 3.1. Datos de porcentaje en sólido del látex.....	49
Tabla 3.2. Resultados de la prueba de ángulo de contacto con agua.....	52
Tabla 3.3. Resultados de la prueba de ángulo de contacto con glicerina.	52
Tabla 3.4. Temperatura de Transición vítrea de las mezclas.....	68

RESUMEN

El empleo de polímeros termoplásticos biodegradables es la alternativa más idónea ante el inminente agotamiento del petróleo y el deterioro ambiental que trae consigo la creciente acumulación día a día de residuos de polímeros sintéticos no biodegradables. El Poli (ácido láctico) (PLA) es un polímero termoplástico biodegradable frágil y con baja resistencia al impacto.

Una alternativa para mejorar su tenacidad es la incorporación de un refuerzo fibroso con una interfase suave que permita incrementar la disipación de esfuerzos en el material compuesto incrementando su tenacidad. Por otra parte, el látex de hule natural es uno de los polímeros más versátil utilizado en varias aplicaciones debido a su gran ventaja de elasticidad. Es un polímero insaturado, no polar y es hidrofóbico. Sin embargo, la presencia de dichas insaturaciones puede ser utilizada para crear grupos funcionales que puedan interaccionar con la celulosa y/o el PLA, como los grupos epóxidos.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos del proyecto de investigación basado en estudiar el efecto producido al modificar fibras de celulosa de henequén con hule natural epoxidado sobre las propiedades dinámico mecánicas de materiales compuestos biodegradables PLA/Celulosa.

En primera instancia se implementó la metodología para epoxidar el hule natural mediante la formación “in situ” de ácido peracético. Posteriormente se elaboraron materiales compuestos con diferentes proporciones PLA/Celulosa con celulosa modificada con hule natural epoxidado y se compararon con materiales elaborados con las mismas proporciones con celulosa sin modificar y se determinaron sus propiedades dinámico-mecánicas en un analizador mecánico dinámico (DMA). Los resultados encontrados muestran que fue posible epoxidar hasta en un 40% los grupos insaturados del hule natural.

Así mismo, el análisis de microscopia de SEM demostraron que la separación entre la matriz de PLA y la fase dispersa fibras de celulosa se presentó en menor grado en los materiales que fueron modificado con hule natural epoxidado, revelando una posible mejora en la compatibilidad de los biocompuestos PLA/celulosa/hule natural epoxidado.

Los resultados de las pruebas dinámico mecánicas muestran que la modificación de las fibras de celulosa con el hule natural epoxidado mejoran la compatibilidad celulosa-PLA y que la naturaleza de la región interfacial que se forma tiene una menor rigidez y en consecuencia debe tener una mayor capacidad para disipar energía comparada con aquella formada con la celulosa sin modificar. Este comportamiento sugiere que la incorporación del látex epoxidado mejora la adherencia fibra-matriz e incrementa la tenacidad del material compuesto.

Palabras claves: Biocompuestos, PLA, celulosa, hule natural, compatibilidad, hule natural epoxidado y propiedades dinámico-mecánicas.

ABSTRACT

The use of biodegradable thermoplastic polymers is the most suitable alternative to the imminent depletion of petroleum and the environmental deterioration that brings with it the growing accumulation of non-biodegradable synthetic polymer residues day by day. Poly (lactic acid) (PLA) is a fragile biodegradable thermoplastic polymer with low impact strength. An alternative to improve its tenacity is the incorporation of a fibrous reinforcement with a soft interface that allows to increase the dissipation of efforts in the composite material increasing its tenacity. On the other hand, natural rubber latex is one of the most versatile polymers used in various applications because of its great elasticity advantage. It is an unsaturated, nonpolar polymer and is hydrophobic. However, the presence of such unsaturations can be used to create functional groups which may interact with cellulose and / or PLA, such as epoxide groups.

This work presents the results of the research project based on the study of the effect of modifying henequen cellulose fibers with epoxidized natural rubber on the dynamic mechanical properties of biodegradable PLA/Cellulose composites. In the first instance, the methodology for epoxidizing the natural rubber was implemented through the in situ formation of peracetic acid.

Subsequently, composites with different proportions of PLA/Cellulose with cellulose modified with epoxidized natural rubber were prepared and compared with materials made with the same proportions with unmodified cellulose and their dynamic-mechanical properties were determined in a dynamic mechanical analyzer (DMA). The results show that it was possible to epoxidate up to 40% the unsaturated groups of the natural rubber.

SEM microscopy analysis showed that the separation between the PLA matrix and the dispersed phase cellulose fibers was presented to a lesser extent in the materials that were modified with natural epoxidized rubber, revealing a possible improvement in the compatibility of Biocomposites PLA/cellulose/natural epoxidized rubber.

The results of the dynamic mechanical tests show that the modification of the cellulose fibers with the natural epoxidized rubber improves the compatibility cellulose-PLA and that the nature of the interfacial region that is formed has a lower stiffness and consequently must have a greater capacity to dissipate energy compared to that formed with unmodified cellulose. This behavior suggests that the incorporation of the epoxidized latex improves fiber-matrix adhesion and increases the toughness of the composite material.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la preocupación entorno a los residuos de polímeros sintéticos ha ido en aumento. Esta problemática se centra a que son difíciles de comprimir, ocupan gran cantidad de volumen, su reciclado en ocasiones no es posible porque los plásticos vienen contaminados o mezclados con otras sustancias y hace excesivamente caro este proceso, no se degradan con el paso del tiempo, su combustión en plantas incineradoras de residuos liberan a la atmósfera gases tóxicos nocivos para el medio ambiente y aumenta el calentamiento global. El aprovechar los recursos naturales como fuente de conservación y reciclaje se convierte en una excelente opción e innovación en el desarrollo de nuevos productos biodegradables.

El empleo de polímeros termoplásticos biodegradables es la alternativa más idónea ante el inminente agotamiento del petróleo y el deterioro ambiental que trae consigo la creciente acumulación día a día de residuos de polímeros sintéticos no biodegradables. El ácido Poliláctico (PLA) es un polímero termoplástico biodegradable, con fórmula química $(C_3H_4O_2)_n$, que dependiendo de la proporción de isómeros L (+) y D (-) puede ser semicristalino o totalmente amorfo. El PLA tiene excelentes características para el contacto con alimentos y aplicaciones de embalaje. El PLA disponible comercialmente para aplicaciones en la industria del empaque y embalaje es semicristalino y por lo tanto tiende a ser frágil y con baja resistencia al impacto.

Una alternativa para mejorar su tenacidad es la incorporación de un refuerzo fibroso con una interfase suave que permita incrementar la disipación de esfuerzos en el material compuesto incrementando su tenacidad. La celulosa, es un polisacárido hidrofílico con estructura química $(C_6H_{10}O_5)_n$. Es un polímero natural renovable y es considerado el más abundante en la naturaleza.

En literatura numerosos estudios han señalado que sus propiedades mecánicas son adecuadas para ser utilizado como refuerzo mecánico en matrices termoplásticas. Así mismo, se ha reportado que la incorporación de fibras celulósicas a matrices de PLA da como resultado una disminución en las propiedades mecánicas de los biocompuestos debido a la incompatibilidad fibra-matriz.

Por otra parte, el látex de hule natural es uno de los polímeros más versátil utilizado en varias aplicaciones debido a su gran ventaja de elasticidad. Este tipo de polímero se puede definir como un material macromolecular que luego de ser deformado regresa rápidamente a su forma y dimensión inicial, luego de cesar dicho esfuerzo. Su fórmula química es $(C_5H_8)_n$, tiene una gran reactividad química por el doble enlace carbono-carbono que presenta en su estructura.

Es un polímero insaturado, no polar y es hidrofóbico. Sin embargo, la presencia de dichas insaturaciones puede ser utilizada para crear grupos funcionales que puedan interaccionar con la celulosa y/o el PLA, como los grupos epóxidos.

En el presente trabajo se estudiará la modificación superficial de fibras de celulosa con hule natural epoxidado y su efecto sobre las propiedades dinámico-mecánicas de biocompuestos de PLA-celulosa.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE

1.1 Materiales compuestos

Desde el inicio de la historia, los materiales han sido herramientas claves en el progreso, seguridad y calidad de vida de la humanidad. Es por ello, que las edades del hombre venía definido por el desarrollo y las evoluciones de los materiales como son la década de la piedra, bronce, hierro etcétera. [1, 2]

Los materiales se clasifican en varios grupos: metales, cerámicos, polímeros, elastómeros, vidrio y materiales compuestos. Cada material de estos grupos posee estructuras y propiedades distintas. (Véase Figura 1.1)

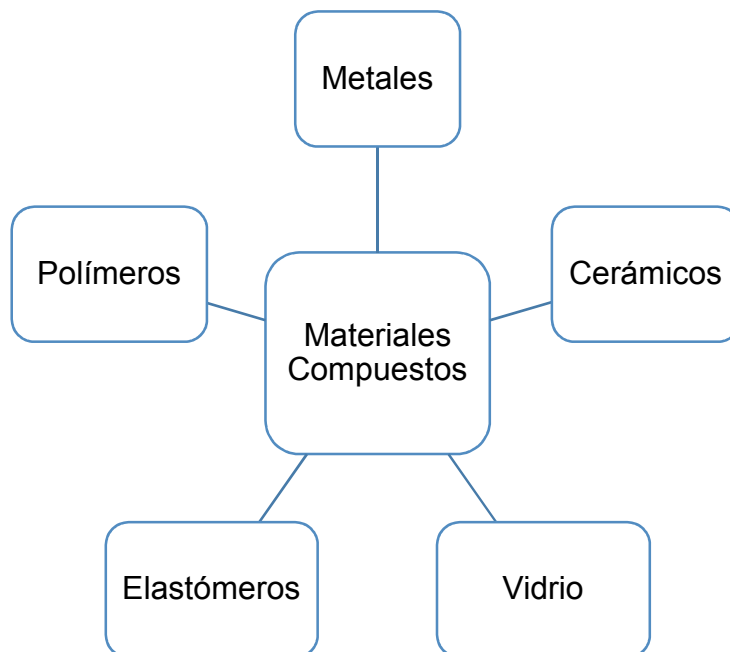


Figura 1.1. Clasificación de los materiales.

Así como la estructura electrónica de un átomo determina la naturaleza del comportamiento en cada uno de estos materiales; el arreglo de los átomos, también permite establecer los tipos de enlaces atómicos en una estructura cristalina o amorfa, lo cual juegan un papel transcendental para la comprensión de la deformación y fallas producidas por imperfecciones atómicas, que ayuden a fijar las propiedades químicas, físicas y mecánicas en estos grupos de materiales. [3]

Los materiales compuestos se forman a partir de dos o más materiales, que consta de una matriz o base metálica, polimérica o cerámica; la cual se denomina fase continua, a la que se le añade otro material de refuerzo en forma de fibras o partículas, denominada fase dispersa, con el propósito de mejorar ciertas propiedades de la matriz. El refuerzo proporciona las propiedades mecánicas al material compuesto, debido a que la matriz transmite la fuerza a las fibras, las cuales resisten la mayor parte de la fuerza aplicada y la matriz proporciona la resistencia térmica y ambiental. Tanto la matriz y refuerzo se encuentran separadas por la interfase. [4, 5] (Véase Figura 1.2)

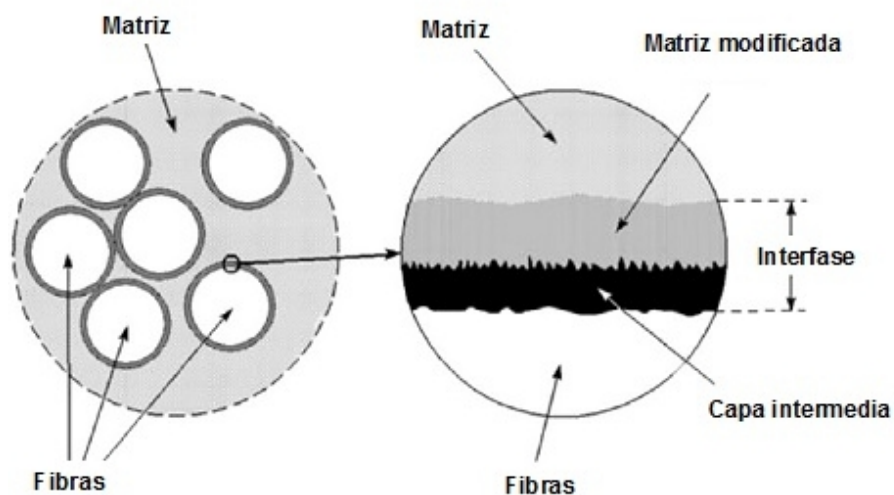


Figura 1.2. Esquema de fases de un material compuesto.

Los materiales compuestos tuvieron su origen a principios de los años 60, debido a los grandes proyectos aeroespaciales y de defensa militar utilizados en Estados Unidos y en Europa. A partir de entonces, el campo de estudio ha avanzado notablemente en todo el mundo.

Los materiales compuestos disponen de varias ventajas con relación a productos competidores, aportando numerosas cualidades funcionales como: ligereza, rigidez, resistencia al desgaste, resistencia a la fatiga, resistencia al impacto, aislamiento térmico, conductividad térmica, aislamiento acústico, aislamiento eléctrico, resistencia a la corrosión, libertad de formas de diseño y bajo costo en mantenimiento, que permite aumentar la vida útil de ciertos equipos gracias al mejoramiento de estas propiedades. [5]

Además enriquecen las posibilidades de diseño, permitiendo aligerar estructuras y realizar formas complejas, aptas para cumplir varias funciones específicas demandadas en la industria. [2]

Las nuevas actividades científico-tecnológicas como piezas claves del desarrollo y el progreso, establecen y condicionan modos de vidas, costumbres y desarrollo socioeconómico de la sociedad actual, también es importante resaltar que sin los materiales, fundamentalmente, sin los nuevos materiales compuestos y su eficiente producción, las nuevas tecnologías no serían una realidad y nuestro mundo de modernos aparatos, máquinas, ordenadores, automóviles, aviones, equipos de comunicación de sonido e imagen, etcétera, no existirían. [1] (Véase Figura 1.3)

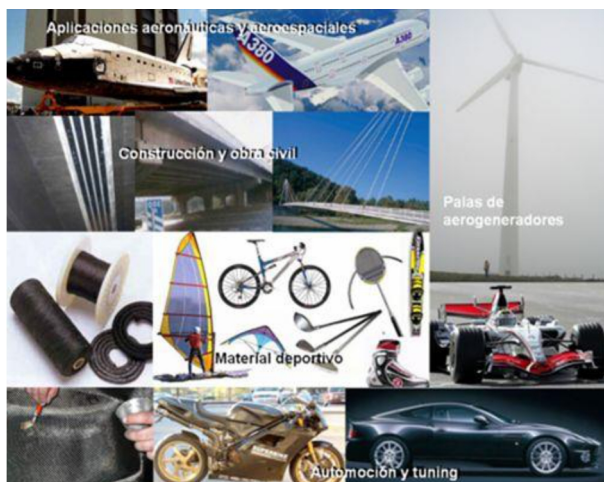


Figura 1.3. Materiales compuestos en ingeniería.

El hombre desde el comienzo de su existencia ha empleado el uso de polímeros orgánicos naturales como la carne, el pan, los vegetales o la leche que contienen celulosa, almidón y proteínas. Además, el hombre ha utilizado desde la antigüedad tejidos a base de cuero, lana, pieles seda o algodón y construía cabañas con madera, bambú, hojas, etcétera; para protegerse contra el viento y la intemperie. En la segunda mitad del siglo XIX, los compuestos orgánicos alcanzaron un nivel respetable de conocimiento, intensificándose la investigación en nuevos polímeros y copolímeros.

El descubrimiento de los procesos químicos para la fabricación de polímeros sintéticos de fuente de petróleo crudo fue un avance significativo, en la ciencia de los materiales y allanó el camino para la producción de plásticos comerciales de gran consumo y más versátil del mercado, alcanzándose volúmenes de producción muy trascendentes. Estos materiales presentan características y propiedades combinadas de resistencia, flexibilidad, ligereza, fácil producción y bajo costo. [1, 2]

Estas características que poseen los polímeros sintéticos hacen que se emplea en grandes cantidades a nivel industrial.

Por ejemplo, un análisis de mercado de producción y consumo mundial la industria del plástico ha crecido de 1.5 millones de toneladas en el año 1950 a 250 millones de toneladas en el año 2010, llegando a un consumo de 330 millones de toneladas en el año 2015, con un crecimiento anual de +6.5% para llegar a 351.5 millones de toneladas actualmente. En esta segmentación de consumo mundial de plásticos es dominada por la industria de envases y embalaje con un 37% seguida de la industria de la construcción con un 21%. [6] (Véase Figura 1.4)

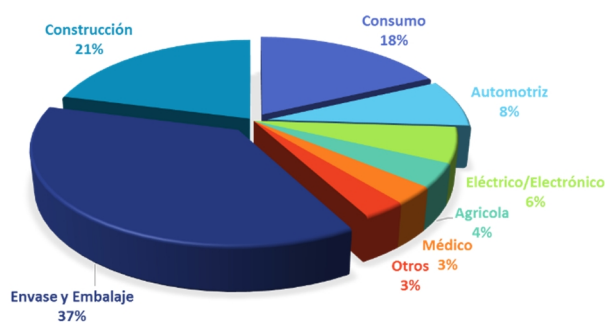


Figura 1.4. Segmentación de consumo mundial de plásticos.

La categoría que más crece son los envases flexibles, donde domina el Polietileno y el Polipropileno. Otro mercado nuevo y creciente son los envases para productos farmacéuticos y médicos.

Sin embargo, se encontró que estos materiales para ser extremadamente durable fueron considerados los polímeros sintéticos, obtenidos de fuente no renovables y no son biodegradables. El promedio anual de plásticos post-consumo de la generación de residuos del 2006 a 2012 es de 25 millones de toneladas y ha ido aumentando cada año.

Por lo general, esta generación de residuos termina contaminando calles y parques en las ciudades ocasionando gran acumulamiento de basura en vertederos municipales.

Asimismo, contaminan la flora y fauna como son playas, arrecifes, lagos, ríos, selvas y bosques, afectando seriamente la vida silvestre y marina. Por último, la incineración de estos residuos en los vertederos de basura libera a la atmósfera gases tóxicos de efecto invernadero como el metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) y óxido nitroso (N_2O) dañando el medio ambiente además de aumentar el calentamiento global. (Véase Figura 1.5)



Figura 1.5. Contaminación por residuos de plásticos no biodegradables.

1.2 Ácido Poli láctico (PLA)

La creciente preocupación existente en la actualidad sobre la preservación de nuestro medio ambiente ha ido en aumento. El desarrollo de biocompuestos ha atraído la atención tanto de industriales y académicos debido al creciente interés en desarrollar nuevos materiales sustentables y respetuosos con el medio ambiente.

Por esta razón en los últimos años se ha realizado una gran cantidad de investigaciones en el área de polímeros procedentes de fuentes renovables y que posean la propiedad de biodegradabilidad; debido a estas características el ácido poli láctico (PLA) ha sobresalido con mayor importancia debido a sus propiedades de biodegradabilidad y biocompatibilidad que posee. [7, 8]

Así mismo, cuenta con propiedades tales como rigidez, resistencia a la tensión, resistencia a la luz ultravioleta, transparencia, facilidad de impresión, resistencia a la humedad, resistencia al rayado y al desgaste. [9, 10, 11]

El PLA puede ser procesado por métodos convencionales como extrusión, película tubular soplada, moldeo por inyección y termoformado. [8]

En la actualidad, el PLA está considerado como el biopolímero de más alto potencial y gran competidor para reemplazar a polímeros sintéticos de origen petroquímico, debido a que sus propiedades mecánicas han demostrado ser similares al Poli estireno (PS) y Poli etilen tereftalato (PET); así lo han señalado diversas investigaciones realizadas en literatura. [12] (Véase Tabla 1.1)

Tabla 1.1. Propiedades mecánicas de polímeros contra el PLA.

Polímero	Resistencia a tensión (MPa)	Módulo de Young E (GPa)
LDPE	6.2 – 17.2	0.14 – 0.19
HDPE	20 – 37.2	0.41 – 1.03
PET	68.9	2.8 – 4.1
PS	41.3 – 51.7	3.1
PA	62 – 82.7	1.2 – 2.8
PP	33 – 37.9	1.1 – 1.5
PLA (L+)	40 - 60	3 - 4

SÖDERGARD [13]

Para poder obtener el PLA, se realiza mediante el monómero de ácido láctico, el cual puede ser obtenido mediante vía química o biotecnológica.

La producción biotecnológica está basada en la fermentación bacteriana de sustratos ricos en carbohidratos por microorganismos de la biomasa y por sustratos derivados de plantas como la sacarosa proveniente de azúcar de caña y remolacha azucarera, lactosa proveniente de lactosuero, y dextrosa procedente de almidón hidrolizado. La sacarosa refinada y glucosa son los más utilizados.

OC(=O)COC(=O)[C@H](O)COC(=O)C(=O)O

10

Agregado a todas las propiedades, características y ventajas que brinda el PLA, la viabilidad comercial no le ha concedido que el auge del PLA aumente, el mayor uso que ha tenido es en aplicaciones biomédicas tales como materiales de sutura, matrices para regeneración de tejidos como la piel, cartílagos etcétera. [14, 16]

Aunado a todas las ventajas que son muy apreciadas en el PLA para poder ser empleado como un polímero de origen renovable para sustituir a polímeros de origen petroquímico, el PLA tiene desventajas como una elevada fragilidad, pobre estabilidad térmica y un costo relativamente alto, que limitan su uso en aplicaciones de la vida cotidiana. [17]

El mayor productor de PLA es NatureWorks que posee una capacidad de producción de 140,000 toneladas por año y precios de venta entre €2.5 y €5.5 por kilogramo. Además de NatureWorks existen otras empresas productoras de PLA como Cargil Dow y Chronopol Inc. Cargil Dow (Minneapolis), Hycail (Holanda), Mitsui Chemical Inc (Japón), La empresa Chronopol Inc (Golden) maneja precios entre 4 a 6 dólares la libra. [9, 10, 18, 19]

Debido a las dos principales desventajas del PLA de fragilidad y elevado costo, en los últimos años se han realizado diversos estudios de investigación orientadas en mejorar las propiedades del PLA y disminuir su costo añadiendo otros polímeros como refuerzos o rellenos, que permitan obtener plásticos de origen renovable y biodegradable que cumplan con las propiedades muy similares a los polímeros comerciales.

1.3 Celulosa

El interés en la investigación y la ingeniería, en las últimas décadas ha estado cambiando de materiales monolíticos a materiales poliméricos reforzados con fibras.

Las fibras sintéticas, especialmente las fibras de aramida, carbono y vidrio han sido utilizadas en materiales poliméricos para reforzamiento, dominando las industrias aeroespacial, automotriz, construcción, deportiva por mencionar algunas. Sin embargo, estas fibras presentan varias desventajas comparadas contra las fibras naturales como: que no son biodegradables, reciclables, renovables, presentan el doble de densidad, tienen costos más altos, son abrasivas para procesarlas en máquinas y si se calcinan liberan enormes cantidades de dióxido de carbono (CO_2) a la atmósfera afectando al medio ambiente. Debido a estas desventajas, el potencial de las fibras naturales han ido aumentando y generando mucho material de investigación como agentes de refuerzos en materiales compuestos. [20]

Las fibras naturales se subdividen en función de sus orígenes, procedentes de plantas, animales o minerales. Generalmente, las fibras de plantas que más son utilizadas son el lino, cáñamo, yute, sisal, coco y henequén para reforzar matrices poliméricas. México es uno de los productores de la planta de henequén y es originaria de la península de Yucatán. Es una planta monocotiledónea cuya designación botánica es *Agave fourcroydes*. El grupo de las fibras duras o fibra nativa, pertenecen a las fibras que se extraen directamente de las hojas de henequén que cuentan con alta resistencia mecánica.

Durante la desfibración de la hoja de las fibras de henequén y también durante la transformación de las fibras sin procesar en cuerdas, se produce aproximadamente el 10% de desecho de fibras que no son utilizados por su calidad y longitud. Estas fibras de desecho podrían utilizarse rentablemente en la fabricación de materiales compuestos reforzados con fibras porque poseen propiedades físicas y mecánicas atractivas; y darle así, un mayor beneficio económico para su cultivo y procesamiento. [21, 22, 23]

Organismos fotosintéticos como plantas, algas y algunas bacterias producen más de 100 millones de toneladas de biomasa al año, la mitad de la cual está constituida por celulosa.

El término “celulosa” se refiere al residuo obtenido mediante ciertos procesos químicos de materiales vegetales, su contenido de celulosa varía con el proceso de pulpeo y con el material empleado.

La celulosa es un polisacárido, es un polímero natural renovable y es considerado el componente orgánico más abundante sobre la tierra. Se ha estimado que cada año se biosintetizan alrededor de 10 toneladas de celulosa.

En las plantas, la composición química de las fibras naturales varía en función del tipo y origen de la fibra; contienen principalmente distintas proporciones de celulosa, comúnmente la composición está dada por intervalo entre un 60-80% de celulosa, un intervalo entre 4-20% (w/w) de hemicelulosa, un 2-20% (w/w) de lignina, hasta un 5% (w/w) de pectina y agua. El análisis químico de fibras cortas de henequén muestra un porcentaje de 60% (w/w) de celulosa. [24, 25] (Véase Tabla 1.2)

Tabla 1.2. Composición química de la fibra de henequén.

Componente	Porcentaje (w/w)	TAPPI ^b Standard
Celulosa	60%	TAPPI T9 m-54
Hemicelulosa	28%	TAPPI T9 m-54
Lingnina	8%	TAPPI T9 m-54
Extraíbles	4%	TAPPI T12 m-59
Cenizas	0.5%	TAPPI T15 m-58

^bTechnical Association of Pulp and Paper Industry (TAPPI)

La celulosa no se encuentra pura en la naturaleza y junto con la lignina y hemicelulosa le proporciona estructura y soporte a la planta. Son las responsables de las propiedades mecánicas de las fibras naturales y presentan una morfología fibrilar. [22] (Véase Figura 1.7)

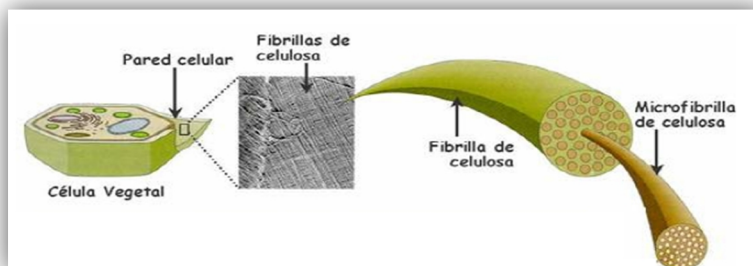


Figura 1.7. Representación esquemática de los componentes de la célula vegetal.

En la Figura 1.8 se presenta la estructura química de la celulosa, debido a la influencia de sus enlaces se comporta como un polímero hidrofílico, de suficiente longitud de cadena polimérica para ser insoluble en agua, ácidos diluidos o álcalis a temperaturas ordinarias.

Es un polímero lineal y de peso molecular variable, es policristalino ya que sus fibras poseen zonas cristalinas incrustadas en zonas amorfa, poseen áreas que parecen estar nítidamente ordenadas, paralelas unas a otras y estrechamente empaquetadas (zona cristalina). Se forma por la unión de moléculas de β -D-glucosa unidas entre sí, a través de enlaces β -1,4-glucosídicos, los cuales contienen grupos hidroxilos. Sin embargo, el verdadero monómero de la celulosa lo constituye unidades de anhidroglucosa. [25]

Los grupos hidroxilos forman enlaces de hidrógeno inter e intramolecular con la macromolécula y asimismo con otras moléculas polares. Los enlaces de hidrógeno no solamente afectan las propiedades físicas sino también la reactividad química. El principal enlace de hidrógeno se localiza entre el hidroxilo OH y del carbono C₃ y el oxígeno del anillo de una molécula vecina.

El grado de polimerización (GP) de la celulosa nativa es alrededor del orden de 15000 obtenido por viscosimetría. Por otra parte, el peso molecular de la celulosa puede variar mejorando las condiciones de extracción. Pueden ir desde 127,357 hasta un elevado (aproximadamente de 500,000). [22, 23, 26]

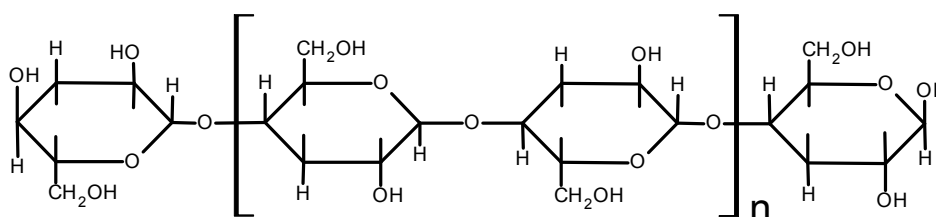


Figura 1.8. Estructura química de la celulosa.

Se han reportados parámetros que permiten la evaluación de calidad y pureza de la celulosa mediante las técnicas estándares de la “American Society for Testing Materials” (ASTM). (Véase Tabla 1.3)

Tabla 1.3. Características de la celulosa química.

α -celulosa	98.95% (w/w)
β -celulosa	0.28% (w/w)
γ -celulosa	1.04% (w/w)

Los términos α , β y γ -celulosa se relacionan con la pureza de la pulpa celulósica. Por lo tanto, el término α -celulosa representa la fracción de celulosa más pura y de mayor peso molecular; que es insoluble en una solución de hidróxido de sodio (18 w/w%), mientras que la β -celulosa son solubles en esta solución y se precipitan por acidificación de la misma; tanto la β -celulosa y γ -celulosa no se consideran como celulosa verdadera ya que por lo general están formadas de otros tipos de azúcares como xilosa, galactosa etcétera. Y representan la cantidad degradada y de hemicelulosa presentes en la pulpa de celulosa. [23, 25]

El área comercial de gran importancia donde es utilizada la celulosa es la industria papelera y textil, así como para el área científica. Se han realizado diversos estudios de investigación que van enfocados a mejorar ciertas propiedades en polímeros comerciales.

Por lo general, se ha utilizado la celulosa como material de refuerzo en matrices termoplásticas como termofijas, para mejorar las propiedades mecánicas y bajar los costos de ciertos polímeros que exhiben un valor comercial alto como el PLA. [27]

1.4 Materiales compuestos reforzados con fibras naturales

En los últimos años se ha dedicado gran atención a la explotación de fibras celulósicas como refuerzo para materiales compuestos termoplásticos.

El rendimiento y las propiedades de los materiales compuestos dependen de varios factores como el contenido, orientación y longitud de la fibra, baja resistencia a la absorción de humedad, características de los componentes individuales y de su compatibilidad interfacial. Para asegurar las interacciones interfaciales apropiadas, se deben modificar sus propiedades superficiales. Además, el uso de polímeros termoplásticos con cargas en forma de partículas o refuerzo de fibras cortas ha crecido rápidamente debido a su buena capacidad de procesamiento y capacidad para ser reciclados. [28, 29] (Véase Figura 1.9)

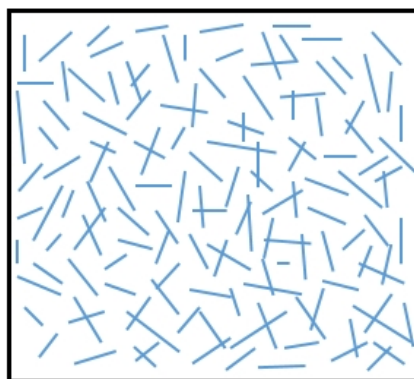


Figura 1.9. Fibras discontinuas y orientadas al azar.

Se añaden rellenos a la matriz polimérica con el fin de mejorar sus propiedades térmicas y mecánicas. Sin embargo, hay algunos efectos adversos, es decir, como tenacidad y elongación final que los polímeros sufren a menudo debido a la adición de cargas. [28]

Además, una de las principales desventajas de las fibras de celulosa que ha impedido una utilización más amplia es su naturaleza hidrofílica que presenta su superficie provocando la falta de una buena adhesión, que dan origen a interfases débiles fibra-matriz y dispersiones no homogéneas con la mayoría de las matrices poliméricas que son hidrofóbicas y, como resultado, puede causar una pérdida de las propiedades mecánicas. Para evitar esto, la superficie de la fibra tiene que ser modificada para promover la adhesión. [21, 30]

Debido a la incompatibilidad entre matrices poliméricas y el refuerzo de fibras naturales (como la celulosa) se han estudiado tres métodos generales para mejorar la adhesión interfacial.

- Tratamiento a la superficie de la fibra.
- Modificación de la matriz.
- Adicionando un compatibilizante.

En los últimos años se ha incrementado el uso de agentes compatibilizantes con el fin de reducir la energía interfacial entre dos o más polímeros o entre una carga y la matriz polimérica. Los compatibilizantes son moléculas bifuncionales las cuales son capaces de estabilizar los enlaces en la interfase fibra-matriz, aumentando así la adhesión, mejorando la dispersión de los refuerzos y favoreciendo las propiedades mecánicas en los biocompuestos. [7]

El uso de agentes compatibilizantes es muy frecuente en el caso de requerir la unión de dos fase que son incompatibles, como la mayoría de matrices poliméricas (como el PLA) y las fibras de celulosa.

Es por ello, que se han realizado diversas investigaciones con el fin de mejorar la compatibilidad fibra-matriz empleando diferentes tipos de compatibilizantes como: silanos, titanatos, isocianatos, arcillas modificadas (MMT), polímeros maleados como el anhídrido maleico (MA) etcétera. [31]

A. N. Frone *et al.* [32] Estudiaron la influencia del tratamiento químico mediante un agente de acoplamiento de silano sobre celulosa microcristalina (HMCC) hidrolizada con ácido y microfibrillas de celulosa (MF), como rellenos de reforzamiento para matriz de PLA. La celulosa microcristalina (HMCC) fue modificada por un tratamiento de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 96% combinado con sonicación. Utilizaron como agente compatibilizante un silano (3-aminopropiltietoxisilano) (APS) al 10% en peso (w/w) sin ninguna purificación para la modificación superficial en ambas superficies de las fibras. Los compuestos se prepararon incorporando 2.5% del HMCC y MF tratadas y no tratadas en una matriz de PLA usando la técnica de mezclado en estado fundido. Los resultados de espectros de FTIR confirmaron la reacción química entre el agente de acoplamiento de silano y ambos tipos de fibras de celulosa; Especialmente los picos característicos de grupos amina y siloxano encontrados en los espectros de fibras tratadas con silano.

El resultado de las fibras extraíbles observadas en las imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM) enfatizó la mala adhesión entre las fibras de celulosa en la matriz de PLA, disminuyendo significativamente el fenómeno después del tratamiento con el aminosilano. Los resultados del análisis térmico mecánico dinámico (DMTA) mostraron que tanto las fibras sin tratar como las tratadas con silano condujeron a una mejora del módulo de almacenamiento de PLA, principalmente en la mezcla de PLA/HMCC y lo atribuyeron a una mayor adherencia de la fibra-matriz en la zona interfacial debido a la presencia de interacciones comprobada mediante FTIR.

Ellos concluyen que el módulo de almacenamiento de compuestos de PLA se incrementó mediante la silanización incluso a temperaturas más altas, especialmente después del tratamiento térmico.

Ester Rojo *et al.* [33] Estudiaron el efecto de tratamientos químicos con hidróxido de sodio (NaOH) y dos tipos de silanos de fibra de celulosa y su influencia sobre las propiedades mecánicas e interfaciales de mezclas con una matriz fenólica. El tratamiento con álcali de las fibras fueron al 1% y 5% de NaOH y con los agentes de acoplamiento silanos son 2.2% en peso (w/w) de (3-aminopropil) trimetoxisilano (APS) y 1.5% en peso (w/w) del 3-(2-aminoetilamino) propiltrimetoxisilano (AAPS).

Los resultados reportados por microscopia electrónica de barrido (SEM) demostraron la mala adhesión interfacial fibras-matriz de la mezcla. Mientras que el tratamiento álcali con NaOH presentaron daños en las fibras, aparición de orificios provocando mala adhesión fibra-matriz. Mientras que los tratamientos con ambos silanos mejoraron la adhesión interfacial en la mezcla, aunque el silano AAPS exhibió mejor adhesión interfacial de las fibras con la matriz fenólica.

Los resultados reportados en las propiedades mecánicas del compuesto fenólico reforzado con fibras de celulosa tratadas con el silano AAPS exhibieron un mejor rendimiento mecánico, con un 25% en la resistencia a la tensión, un 52% en elongación y 110% en SED respectivamente, comparados con las propiedades del compuesto no reforzado.

Ellos concluyeron que el silano AAPS actuó como un agente de acoplamiento eficaz entre las fibras celulósicas y la matriz fenólica, mejorando las propiedades mecánicas de los compuestos finales en tensión y flexión. Además, con el tratamiento mejoró la compatibilidad de la matriz con las fibras, que condujo a la formación de interfaces cohesivas entre ambos materiales y mejoró la dispersión de las fibras celulósicas en la matriz fenólica.

Matheus Poletto *et al.* [29] El objetivo de este estudio fue investigar el efecto causado por la adición de un agente de acoplamiento sobre la adhesión interfacial fibra-matriz de la mezcla de Poliestireno (PS) reforzados con fibra de celulosa y su influencia sobre las propiedades mecánicas y mecánicas dinámicas del compuesto.

Los materiales compuestos fueron elaborados usando un extrusor de doble husillo corrotativo y posteriormente usaron el método de moldeo por inyección. Usaron tres niveles de carga de fibra [10%, 20% y 30% en peso (w/w)] y una cantidad fija de agente de acoplamiento al [2% en peso (w/w)] de estireno con anhídrido maleico (SMA) que contiene un 30% en peso de grupos de anhídrido maleico.

Los resultados que obtenidos mostraron que una carga de fibra de celulosa de más del 20% en peso provocaba una disminución de las propiedades mecánicas.

El uso del agente de acoplamiento mejoró el módulo de almacenamiento y redujo los valores máximos de amortiguación de los compuestos debido a la mejor adherencia interfacial.

Encontraron que la altura del pico de amortiguación dependía del contenido de fibra de celulosa y de la adhesión interfacial entre la fibra y la matriz. Las micrografías SEM indicaron fuerte unión y buena humectación entre las fibras de celulosa y la matriz de PS. Los valores del factor de adhesión confirmaron que la mejor adherencia ocurre cuando se utiliza el agente de acoplamiento. Por último, concluyen que la incorporación de fibras de celulosa en la matriz de PS sin agente de acoplamiento da como resultado una mala adherencia interfacial y reduce las propiedades mecánicas evaluadas. Sin embargo, cuando se usa el agente de acoplamiento, las propiedades mecánicas se mejoraron sustancialmente.

Los valores del factor de adhesión más bajos obtenidos para los compuestos tratados demuestran que en todas las formulaciones la adhesión fibra-matriz se mejoró en comparación con el material compuesto no tratado y como resultado se aumentaron las propiedades mecánicas.

Los resultados mostraron que la adición de agentes compatibilizantes ayudaron a reducir la energía interfacial en las fibras de celulosa aumentando la adhesión sustancialmente con las matrices poliméricas. Las moléculas de los compatibilizantes reaccionaron con los grupos funcionales de la celulosa cambiando su superficie hidrofílica que presentan, ayudando a formar interfases cohesivas que mejoraron la compatibilidad fibra-matriz en las mezclas, así lo demostraron las caracterizaciones de FTIR y SEM. Por último, las propiedades mecánicas de resistencia a tensión y flexión aumentaron en los materiales compuestos; asimismo, los módulos de almacenamiento mejoraron con la adición del compatibilizante en las propiedades mecánicas dinámicas.

En los últimos años, el desarrollo de biocompuestos ha atraído tanto la atención industrial como académica debido al creciente interés en el desarrollo de nuevos materiales sustentables y respetuosos con el medio ambiente. Una alternativa bastante atractiva es el hule natural para explorar su comportamiento como agente compatibilizante, debido a que es obtenido de fuentes renovables, es biocompatible, tiene bajo costo y debido al doble enlace C-C insaturado que presenta su cadena principal puede funcionalizarse y crear sitios activos que reaccionen tanto con las fibras de celulosa y el PLA. [34, 35]

1.5 Hule Natural (Látex)

El hule natural es un biopolímero, que tiene propiedades elásticas excepcionales. Este tipo de polímero se puede definir como un material macromolecular que puede sufrir deformaciones muy grandes sin romperse, recuperando su forma original espontáneamente, cuando la fuerza deformadora cesa.

Este biopolímero, puede considerarse derivado del monómero isopreno, por adición en posiciones 1,4; es un Poli (isopreno 1,4). Sus cadenas están formadas, casi exclusivamente por el isómero Cis: y formar su estructura química de Poli (cis-1,4-isopreno). [36] (Véase Figura 1.10)

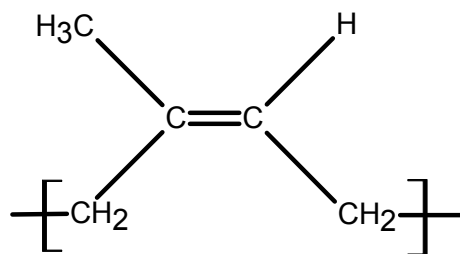


Figura 1.10. Estructura química del hule natural.

1.5.1 Obtención del hule natural

La palabra látex es usada comúnmente para describir una dispersión coloidal de una sustancia polimérica en un medio acuoso. Sin embargo, en años recientes también se utiliza aunque el medio no sea necesariamente acuoso.

Al referirse a látex natural, se entiende que es el producto que se obtiene del árbol de caucho llamado (*Hevea Brasiliensis* de la familia Euforbiáceas), por medio de un tratamiento sistemático de “sangrado”. Se profundiza la corteza hasta llegar al tejido vegetal y se recoge el látex que fluye por la herida del árbol. Es una sustancia de color blanca y lechosa cuando se hace una incisión profunda. [37] (Véase Figura 1.11)



Figura 1.11. Extracción del hule natural.

El hule, mantenido a temperaturas bajas (alrededor de 0°C), cristaliza gradualmente, alcanzando grados de cristalinidad máximos de $\approx 27\%$.

El caucho cristalizado es más duro, pero sigue siendo elástico debido a las partes amorfas que son mayoritarias.

El hule en estado natural está compuesto por cadenas poliméricas lineales. La operación de entrecruzar estas cadenas, para formar redes tridimensionales, se denomina proceso de vulcanización. Se puede vulcanizar con reactivos que producen radicales libres, como los peróxidos, azocompuestos, nitrocompuestos, etcétera, o también con elementos como el azufre, selenio, telurio.

Los entrecruzamientos se introducen, para que su deformación sea reversible, lo que se logra uniendo entre sí las cadenas mediante enlaces covalentes, que evitan el deslizamiento de unas sobre otras. Las propiedades elásticas del material dependen de la proporción de entrecruzamiento que se introducen para formar la red tridimensional. [36]

El hule natural es uno de los materiales más versátil usado ampliamente en muchas aplicaciones. Tiene varias ventajas como bajo costo, baja histéresis, alta elongación a la rotura, resistencia a altas temperaturas, excelentes propiedades dinámicas y resistencia a la fatiga; lo cual lo hace útil donde es importante la baja absorción de energía, tales como los neumáticos de gran tamaño (tractor), o neumáticos que trabajan en condiciones severas como los de avión, en los que su combinación de baja histéresis, alta resistencia a altas temperaturas y gran resistencia mecánica lo hacen insustituible. [38, 39]

1.6 Epoxidación del Hule Natural (Látex)

Por definición en literatura se sabe que un epóxido es un éter cíclico de tres miembros, al que también se le llama oxirano. Los epóxidos son intermediarios valiosos en síntesis y se utilizan para convertir los alquenos en otros grupos funcionales.

Se convierte un alqueno en un epóxido mediante un peroxiácido, que es un ácido carboxílico que tiene un átomo adicional de oxígeno en un enlace –O-O- (peroxi). La epoxidación de un alqueno es claramente una oxidación, porque se agrega un átomo de oxígeno. La preparación de los epóxidos se puede llevar a cabo a partir de halohidrinas o de dobles enlaces carbono-carbono. La epoxidación de un polímero olefínicamente insaturado implica la adición de un átomo de oxígeno al doble enlace carbono-carbono; convirtiéndose así en un anillo oxirano. [40]

El hule natural (NR) presenta propiedades como resistencia al aceite, permeabilidad al aire, y resistencia a la abrasión, que pueden ser mejoradas por la epoxidación. Tanto el hule natural seco y látex de hule natural pueden ser epoxidado. [41]

Los procesos de epoxidación se ven significativamente influenciados por los reactivos empleados y distintas variables de reacción, por esta razón se han llevado a cabo varios estudios para preparar el hule natural epoxidado (ENR).

Hay estudios realizados donde han modificado el hule natural por el método de bromación antes de epoxidarlo. Posteriormente, se ha utilizado un peróxido de hidrógeno para estimular la reacción. Otros estudios indican que han empleado el ácido acético, así como un ácido perfórmico para la epoxidación del hule natural. [42-45] Actualmente se emplea un método de epoxidación “in situ” utilizando un ácido fórmico y un peróxido de hidrógeno.

La epoxidación del látex de hule natural es preferida porque es más conveniente económicamente y seguro. En este trabajo se llevará a cabo la epoxidación “in situ” del hule natural (látex de campo) empleando peracético a base de ácido fórmico y un peróxido de hidrógeno.

1.7 Antecedentes de mezclas utilizando el hule natural epoxidado (ENR)

Sengloyluan *et al.* [46] Estudiaron los efectos de diferentes contenidos de moles de epóxidos del hule natural epoxidado (ENR) usado como compatibilizante sobre mezclas de matriz de hule natural reforzado con sílice.

El hule natural epoxidado que utilizaron fue a 10, 38 y 51% moles de epóxido usando un intervalo de 2.5 a 15 partes por cien partes de hule (phr). Los resultados de resistencia a la tensión del compuesto hule natural/sílice mejora con un porcentaje del ENR, y el valor óptimo se observa a 7.5 phr del ENR-51. Los resultados globales muestran que la matriz de hule natural reforzada con sílice mejora sustancialmente añadiendo ENR como un compatibilizante, cuando se compara con un compuesto sin ENR. Ellos concluyen que el ENR puede ser utilizado como un compatibilizante en la mezcla hule natural reforzado con sílice debido a las interacciones y/o reacciones entre los grupos epóxidos del ENR y los grupos funcionales sobre la superficie de la sílice.

Zainoha *et al.* [47] Estudiaron el efecto sobre las propiedades mecánicas y morfológicas del material compuesto de PLA reforzado con diferentes porcentajes de quitosano (CS) utilizando el hule natural epoxidado (ENR) como compatibilizante. Utilizaron 5%, 10% y 15% (phr) del refuerzo CS y 20 (phr) del compatibilizante de ENR-25 (con un 25% de moles de epóxidos). La mezcla la realizaron en solución. Los resultados obtenidos por microscopia electrónica de barrido (SEM) de las superficies fracturadas de los materiales compuestos revelaron una textura lisa y homogénea con buena dispersión de CS. Sin embargo, para la mezcla de 15% en peso (w/w) de CS, se observó una separación de fase y mala adherencia en los polímeros. Los resultados de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) mostraron algunos niveles de interacción atractiva entre CS, PLA y ENR en los compuestos. Las propiedades mecánicas de resistencia a la tracción y módulo de tracción mejoraron significativamente con la adición de CS a la matriz de PLA, mientras que el porcentaje de resistencia a fractura disminuyó.

Ellos concluyeron que los estudios micro-estructurales mostraron una buena interacción atractiva entre los componentes de los compuestos con aglomeración visible con una carga de CS más alta (15% en peso). La resistencia a la tracción para ambos compuestos aumentó hasta con la carga de 5% en peso (w/w) de CS mientras que el módulo de tracción mostró mejoras hasta con una carga de 10% en peso de CS.

El porcentaje de resistencia a la ruptura disminuyó constantemente con el aumento de la carga de CS que se atribuye a la restricción del movimiento de las cadenas causada por las partículas de CS más rígidas. Los aumentos en las propiedades de lo atribuyen a una mejor adhesión de las partículas de CS incorporadas en la matriz polimérica debido al compatibilizante ENR.

Los resultados presentados en los estudios anteriores demuestran que el hule natural epoxidado (ENR) puede actuar como un interesante compatibilizante en la mezcla de PLA y celulosa, debido a que puede reducir la energía interfacial en la superficie de la celulosa y mejorar la compatibilidad con la matriz de PLA.

1.8 Técnicas de caracterización de interés

1.8.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM), permite estudiar la relación morfológica de las mezclas con relación a la separación de las fases y brinda información acerca de los cambios conformacionales de la muestra. Esta técnica permite la proyección de la imagen de la superficie de cuerpos sólidos, desde la cámara de operación del equipo a través de un tubo de rayos catódicos, controlando la nitidez de la imagen mediante los mando de control y moduladores de interacción entre los electrones y la muestra. [48]

1.8.2 Resonancia magnética nuclear (RMN)

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica utilizada para determinar una estructura única de compuestos conocidos y para interpretar nuevas estructuras.

Los espectrómetros proporcionan una gran cantidad de información estructural utilizando unos pocos miligramos de un compuesto. Identifica la estructura de carbono-hidrógeno de un compuesto orgánico. El hecho de que ciertos núcleos isotópicos tales como ^1H (protón) o ^{13}C tengan un spin nuclear que da como resultado un momento magnético proporciona la base para la RMN. El número cuántico de spin nuclear es $\frac{1}{2}$ para núcleos ^1H y ^{13}C . Se permiten dos estados de espín, $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$, cuando estos núcleos se colocan en un campo magnético aplicado (B_0), los dos estados de espín se separan. El estado de giro $+\frac{1}{2}$, que está alineado con B_0 , está a una energía ligeramente inferior al estado de giro $-\frac{1}{2}$, que está alineado con B_0 . Un pequeño exceso de giros existe en el estado de espín $+\frac{1}{2}$ en equilibrio. El fenómeno de RMN, ocurre cuando los protones en el estado de giro $+\frac{1}{2}$ absorben energía de una frecuencia específica y cambian sus estados de giro a $-\frac{1}{2}$. El espectrómetro registra el espectro de RMN a medida que estos núcleos vuelven al equilibrio en un proceso llamado relajación. [49]

1.8.3 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

El FTIR es un método ampliamente utilizado para investigar las interacciones intermoleculares y el comportamiento de fase entre los polímeros.

La espectroscopia molecular se basa en la interacción entre la radiación electromagnética y las moléculas.

Dependiendo de la región del espectro en la que se trabaje y por tanto de la energía de la radiación utilizada (caracterizada por su número de onda), esta interacción será de diferentes naturalezas: excitación de electrones, vibraciones moleculares y rotaciones moleculares. [50]

La absorción infrarroja de las moléculas se debe a los cambios de los estados vibracionales y rotaciones al absorber la radiación infrarroja. (Véase Figura 1.12)

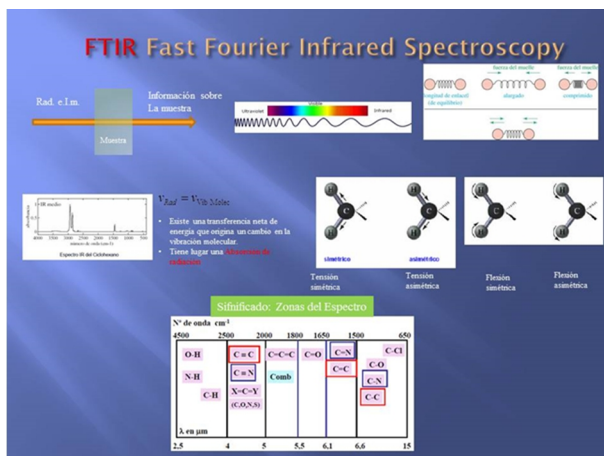


Figura 1.12. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

Aunque el infrarrojo se extiende desde 10 a 14,300 cm^{-1} , desde un punto de vista funcional se divide en tres zonas como se puede observar en la Tabla 1.4.

Tabla 1.4. Distintos rangos de números de onda en el infrarrojo.

Infrarrojo	cm^{-1}
Lejano	10 a 650
Medio (IR)	650 a 4500
Próximo	4000 a 12500

Existen modos vibracionales que inducen oscilaciones que pueden entrar en resonancia con un haz de IR. Esto produce un intercambio de energía entre el haz y las moléculas constituyentes. Existe un comportamiento característico para un enlace con un tipo atómico, un entorno químico y una concentración de enlaces determinadas. Un espectro infrarrojo puede manifestar bandas asociadas a prácticamente todos los compuestos moleculares.

Cada una de estas bandas correspondería a un movimiento de vibración de uno de los enlaces dentro de la molécula lo cual constituye la huella dactilar del compuesto. Cada compuesto tendrá entonces un comportamiento particular frente a un haz de infrarrojos, en esto se basa la eficacia de la técnica. [50, 51, 52]

1.8.4 Análisis dinámico mecánico (DMA)

Muchos materiales, incluyendo los polímeros se comportan tanto como un sólido elástico y un fluido viscoso, es decir, tienen un comportamiento viscoelástico.

La viscoelasticidad significa un comportamiento intermedio entre el de un líquido viscoso, en el que la velocidad de deformación es proporcional a la fuerza aplicada, y la de un sólido puramente elástico, en el que la deformación es proporcional a la fuerza aplicada. En sistemas viscosos el trabajo realizado en el sistema es disipado como calor, mientras que en un sistema elástico todo el trabajo es almacenado como energía potencial, similar a lo que sucede al estirar un resorte.

Los materiales poliméricos presentan una naturaleza dual:

Sólido Elástico. Ofrece una respuesta inmediata, es decir, se comporta como un resorte o muelle y no depende del tiempo, se rige bajo la ley de Hook.



$$\sigma = E\varepsilon \text{ (Ecuación 1.1)}$$

Fluido Viscoso. Ofrece una respuesta progresiva, es decir presenta un cierto retardo en relación al estado tensional aplicado y depende del tiempo. Se comporta como un cilindro émbolo y se rige bajo la ley de Newton.



$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \text{ (Ecuación 1.2)}$$

En muchas aplicaciones, el componente inelástico o viscoso, es crítico; que determinan propiedades mecánicas tales como la rigidez, resistencia a tensión y resistencia al impacto, que son de gran importancia e influyen en el diseño y selección de materiales compuestos para la realización de un proyecto industrial o una investigación científica. [53]

El análisis mecánico dinámico (DMA) es una técnica que proporciona información valiosa de la estructura, morfología y comportamiento viscoelástico de los materiales poliméricos que otros tipos de pruebas mecánicas no proporcionan, ya que mide la respuesta del material cuando es deformado sinusoidalmente.

Mediante el ensayo de una prueba en el DMA se pueden determinar varios parámetros, de los cuales, tres son los importantes.

- El módulo de almacenamiento (E'), representa una medida de energía máxima almacenada en el material durante un ciclo de oscilación, es el componente elástico y está relacionado con la rigidez de la muestra.
- El módulo de pérdida (E''), representa el componente viscoso y esta relacionando con la capacidad de la muestra para disipar la energía como calor, mecánica u otros mecanismos a través de movimientos moleculares, transiciones y procesos de relajación.
- La $\tan \delta$ (Ecuación 1.1), proporciona información sobre la relación entre el módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento, y está relacionado con el grado de movilidad molecular del material. (Véase Figura 1.13)

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \text{ (Ecuación 1.3)}$$

La mayoría de los ensayos en el DMA son llevados a cabo usando una frecuencia fija y una amplitud constante (deformación) mientras se varía la temperatura y la respuesta del material se estudia como una función de la temperatura. También se pueden realizar mediciones a una temperatura y amplitud fija, y la respuesta de la muestra se estudia como una función de frecuencia. [54, 55]

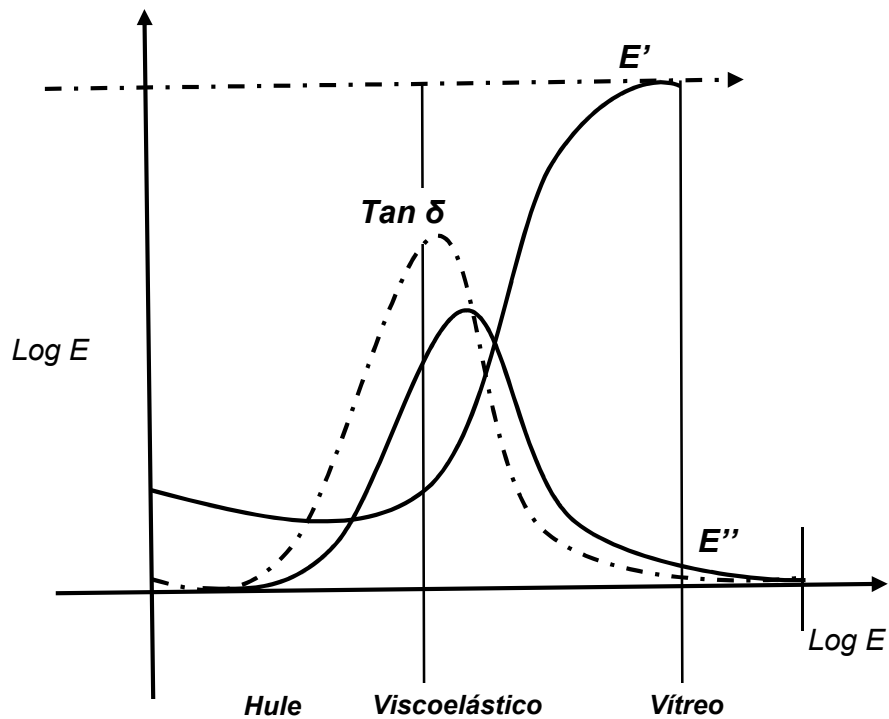


Figura 1.13. Variación de E' , E'' y $\tan \delta$ con la frecuencia.

En un ensayo en DMA se pueden realizar otras mediciones como: estudios de relajación, multifrecuencia, cedencia, multideformación etcétera. Todos los materiales presentan comportamientos diferentes (curva modulo-temperatura) dependiendo de su estructura y condición de procesado.

La curva del módulo de almacenamiento contra la temperatura en un ensayo de DMA está relacionado con el módulo de Young y se asocia con la rigidez del material en función de la temperatura. Nos proporciona información sobre si una muestra tiene un comportamiento rígido o frágil.

La temperatura de transición vítrea (T_g) es una transición de segundo orden que influye en un cambio en sus propiedades fisicoquímicas y mecánicas en un material polimérico.

Por ejemplo si hacemos pasar un polímero por la T_g experimenta un incremento en su capacidad calorífica (capacidad de un cuerpo para absorber calor) y experimenta un cambio pasando de un comportamiento vítreo a uno viscoso o huloso. Es decir, en términos mecánicos pasa de un comportamiento rígido a uno elastomérico.

El valor máximo de la curva $\tan \delta$ ocurre en la región de la T_g donde el material presenta un cambio en su comportamiento mecánico, de frágil a viscoso, esto se debe al movimiento de pequeños grupos funcionales y cadenas de moléculas dentro de la estructura en un polímero, el grado de movilidad molecular será mayor mientras el valor del pico de la curva sea más grande o se incremente.

Un área grande es indicativo que el material puede absorber y disipar mejor la energía, debido a una gran movilidad molecular. El área bajo la curva de la $\tan \delta$ es la cantidad total de energía que puede ser absorbida por un material durante un experimento. [54, 56]

En una prueba de DMA la respuesta dinámica en materiales elásticos se va comportar como un resorte. Cuando a un material le aplicamos un estado tensional dinámico definido por una onda sinoidal donde σ_0 , es la amplitud y ω la frecuencia tenemos:

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t) \text{ (Ecuación 1.4)}$$

Como se rige bajo la ley de Hook que establece la proporcionalidad entre el esfuerzo " σ " y deformación " ε " a través del módulo elástico " E " de tal manera que la deformación va seguir un comportamiento similar, por lo cual se dice que están fase. (Véase Figura 1.14)

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \text{sen}(\omega t) \text{ (Ecuación 1.5)}$$

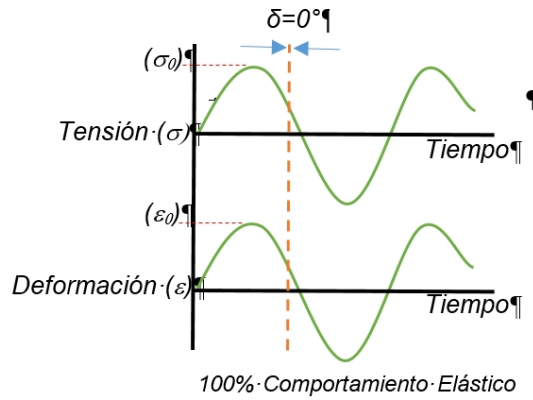


Figura 1.14. Representación esquemática de un comportamiento elástico.

Mientras que en una prueba de DMA se alcanza un comportamiento viscoelástico lineal y equilibrado, el esfuerzo “ σ ” y la deformación “ ε ” varían sinusoidalmente, pero la deformación presenta un desfase respecto al esfuerzo. Este desfase proporciona información sobre los diferentes movimientos moleculares que tienen lugar en la cadena del polímero. Una deformación sinusoidal con una amplitud ε_0 y una frecuencia ω esta dada por:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \text{ (Ecuación 1.6)}$$

Y produce en la muestra un esfuerzo de amplitud σ_0 , desfasado un ángulo, δ , respecto a la deformación (Véase Figura 1.15).

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \text{ (Ecuación 1.7)}$$

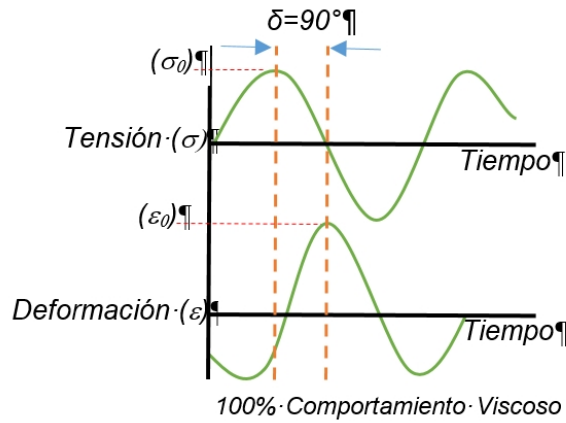


Figura 1.15. Representación esquemática de un comportamiento viscoelástico.

Como la expresión del módulo:

$$E^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\sigma_0 \sin(\omega t + \delta)}{\varepsilon_0 \sin(\omega t)} \text{ (Ecuación 1.8)}$$

Expandiendo la componente del esfuerzo $\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$ a $\sigma_0 \sin \omega t * \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t * \sin \delta$ observamos que el esfuerzo se puede considerar en dos componentes, 1) $\sigma_0 \cos(\delta)$ que se encuentra en fase con la deformación; y 2) $\sigma_0 \sin(\delta)$, 90° fuera de fase respecto a la deformación.

Como consecuencia del desfase entre el esfuerzo y la deformación, la forma matemática más apropiada de analizar los módulos de relajación es la notación compleja, de modo que el módulo de Young, E, cociente entre el esfuerzo y la deformación se define como:

$$E^* = E' + iE'' \text{ (Ecuación 1.9)}$$

Donde la componente real del módulo, E' , denominada módulo de almacenamiento, está relacionada con la energía almacenada por el polímero en cada período, y la componente imaginaria, E'' , denominada módulo de pérdida, hace referencia a la fracción de energía disipada por dicho polímero. [57] (Véase Figura 1.16)

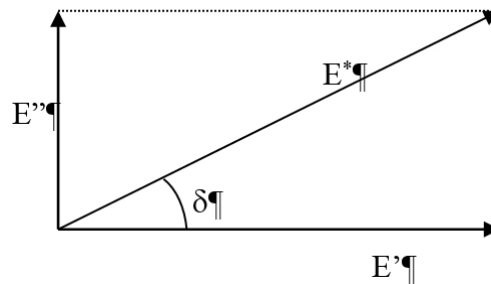


Figura 1.16. Descomposición del ángulo de desfase en sus componentes real (E') e imaginaria (E'').

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto de la modificación superficial de fibras de celulosa con hule natural epoxidado sobre las propiedades dinámico-mecánicas de biocompuestos de PLA/celulosa.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Implementar la metodología para epoxidar el hule natural (látex).
- Modificación superficial de la celulosa con el hule natural epoxidado (ENR).
- Caracterización fisicoquímica de celulosa impregnada con hule natural y hule natural epoxidado.
- Elaboración de materiales compuestos PLA/celulosa con al menos tres contenidos de fibra: 0, 10%, 20%, 30% w/w.
- Evaluar las propiedades dinámico-mecánicas de los materiales compuestos PLA/celulosa.

CAPÍTULO II

2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 MATERIALES Y REACTIVOS

- Ácido poli láctico (PLA)

Se utilizó el ácido poli láctico (PLA) como matriz de los compuestos elaborados, biopolímero 3251D grado inyección del proveedor “NatureWorks” en forma de pellets y tiene una densidad de 1240 kg/m^3 , antes de usar este material fue secado a 60°C durante 12 horas para quitar la humedad y poder utilizarlo en la cámara de mezclado. Como se reporta por Seena *et. al.* [11] modificando algunos parámetros como se describe más adelante.

- Las fibras de henequén fueron suministrada por Desfibradora Yucateca, S. A. (DESFYUSA), Mérida, Yucatán. Las fibras de celulosa que se utilizaron se obtuvieron de acuerdo al método descrito por Cazaraurang *et. al.* [24]
- El Poli (cis 1,4 isopreno) o también conocido como hule natural (látex), fue suministrado en forma de emulsión por Plantaciones de hule de Palenque SAPL de CV.
- Hule natural epoxidado (ENR)

Para la preparación del hule natural epoxidado (ENR) se utilizó un surfactante no iónico con nombre comercial Tergitol NP-9 de la marca Aldrich para estabilizar el hule natural, ácido fórmico con 95% de pureza y peróxido de hidrógeno con 50% de pureza de la marca Fermont.

2.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.2.1 Metodología para la epoxidación del hule natural (látex)

La epoxidación del hule natural (látex) se llevó a cabo mediante la metodología empleada por Vernekar *et. al.* [58] La metodología consistió en verter 46 gr del hule natural (látex) con (40% drc) en un matraz de tres bocas equipado con un agitador mecánico, un embudo de adición y un condensador de reflujo. El látex es diluido al 20% con agua destilada y estabilizado con 10 phr de surfactante no iónico. A continuación, se agregó gota a gota con agitación constante y calentado a 40°C (4.7 gr, 0.65 mol) de ácido fórmico durante 50 minutos y una velocidad de agitación de 70 rpm. Posteriormente, se añadió el peróxido de hidrógeno (24 gr, 43.6%, 0.75 mol) gota a gota durante 30 minutos manteniendo la misma velocidad de agitación. La temperatura de reacción fue elevada a 50°C manteniéndose así durante todo periodo de reacción restante. Después la velocidad de reacción fue elevada 200 rpm. Finalmente, después de 10 horas de reacción se retiró la muestra y se paró la reacción mediante un baño en frío para conservar en emulsión la muestra. (Véase Figura 2.1)

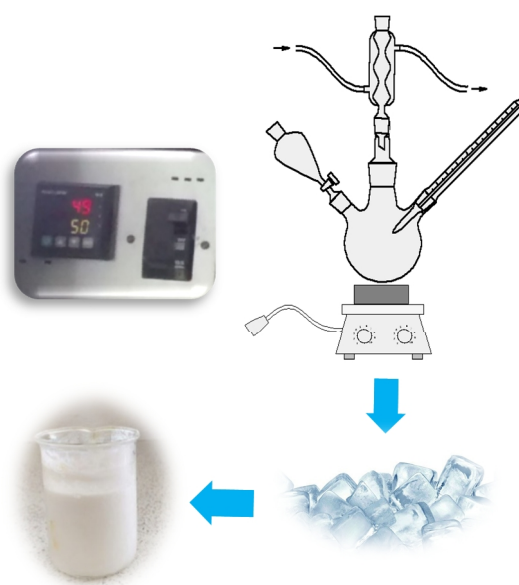


Figura 2.1. Esquema de epoxidación del látex.

2.2.2 Modificación de las fibras de celulosa con hule natural

Se realizaron tres diferentes impregnaciones de las fibras de celulosa como se describe a continuación.

- Primero se realizó la dispersión de 25 grs de fibras de celulosa en 10 Lts de agua destilada durante 2 horas con una velocidad de agitación de 1600 rpm aproximadamente. Este paso sirvió para poder dispersar las fibras ya que se encontraban muy aglomeradas. Se realizaron dos dispersiones con estas condiciones. Obteniéndose 50 grs de fibras de celulosa aproximadamente.
- Posteriormente, se realizó la dispersión de 25 grs de fibras de celulosa en 10 Lts de agua destilada con las mismas condiciones del paso anterior. Se procedió a la impregnación de las fibras de celulosa con hule natural sin modificar con una concentración al 10% en peso w/w y una velocidad de agitación de 1600 rpm durante una hora. Se realizaron dos impregnaciones con estas condiciones. Obteniéndose 52 grs de fibras de celulosa impregnadas con látex.
- A continuación, se realizó la dispersión de 25 grs de fibras de celulosa en 10 Lts de agua destilada durante 2 horas con las mismas condiciones del primer paso. Posteriormente, se impregnaron las fibras con el hule natural epoxidado de 0.65 moles con una concentración al 10% en peso w/w y una velocidad de agitación de 1600 rpm durante 2 horas. Se llevaron a cabo dos impregnaciones con estas condiciones. Se realizaron dos impregnaciones con estas condiciones. Obteniéndose 54 grs de fibras de celulosa impregnadas con látex.

Finalmente, se filtraron todas las impregnaciones realizadas y se procedió a secar las muestras en una estufa a una temperatura de 40°C con vacío durante 48 horas. A continuación las fibras modificadas se pusieron en un desecador a 25% de HR y 25°C. (Véase Figura 2.2)

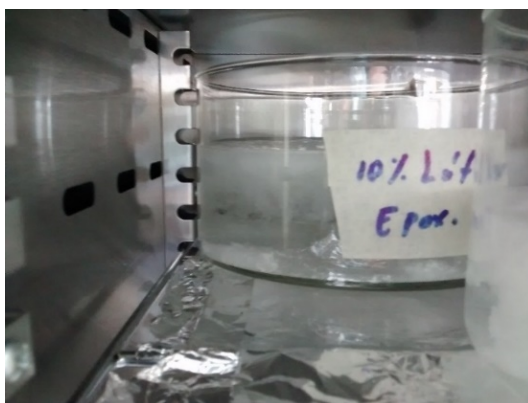


Figura 2.2. Secado de impregnaciones en estufa.

2.2.3 Preparación de los biocompuestos

Antes de realizar las mezclas se procedió a secar los pellets de PLA a 60°C durante 24 horas con vacío con el propósito de eliminar la humedad en el material. Las fibras de celulosa sin modificar y las fibras de celulosa modificadas con hule natural epoxidado fueron secadas a 40°C con vacío durante 12 horas.

Se llevó a cabo la elaboración de las mezclas de PLA/Celulosa en una cámara de mezclado intensivo marca Brabender PLE 330 de tres zonas de calentamiento bajo las siguientes condiciones. (Véase Figura 2.3)

Se utilizó una temperatura de 180°C en las tres zonas de calentamiento con una velocidad de 50 rpm y un tiempo de mezclado de 10 minutos para todas las mezclas.



Figura 2.3. Cámara de mezclado Brabender.

Descripción del procedimiento de mezclado.

1. Primero se procesó el 100% PLA con los parámetros antes mencionados para tenerlo de referencia.
2. La segunda mezcla de PLA con fibras de celulosa, consistió en colocar primero los pellets de PLA en la cámara de mezclado durante 2 minutos para que fundiera, después de agregaron las fibras de celulosa con un lapso de tiempo de 2 minutos esperándose hasta llegar a los 10 minutos de mezclado.
3. La tercera mezcla consistió, en agregar primero la mitad de la cantidad total en peso de los pellets de PLA en la cámara de mezclado esperando 3 minutos de fundido, en seguida, se vertieron las fibras de celulosa impregnadas con hule natural original (sin modificar) durante 2 minutos; posteriormente, se agregó la otra mitad del peso total de los pellets de PLA y se esperó hasta llegar los 10 minutos de mezclado.

4. La cuarta mezcla se llevó a cabo siguiendo los mismos parámetros de la tercera mezcla, con la diferencia que aquí se agregaron las fibras de celulosa impregnadas con hule natural epoxidado. A partir de la segunda mezcla se variaron los porcentajes de fibras de celulosa entre 10%, 20% y 30 % en peso (w/w). (Véase Tabla 2.1)

Tabla 2.1. Materiales y cantidades empleadas en las mezclas.

Mezclas	Proporciones % (w/w)			
	PLA	Celulosa	Celulosa/Látex original	Celulosa/Látex epoxidado
M1	100	--	--	--
M2	90	10	--	--
M3	90	--	10	--
M4	90	--	--	10
M5	80	20	--	--
M6	80	--	20	--
M7	80	--	--	20
M8	70	30	--	--
M9	70	--	30	--
M10	70	--	--	30

Finalmente, las mezclas obtenidas fueron peletizadas para reducir su tamaño y almacenadas en un desecador a 25°C.

A partir de las mezclas obtenidas se procedió a elaborar los especímenes para las pruebas a tensión en el DMA. La elaboración de los especímenes se realizó por la técnica de moldeo por compresión, bajo las siguientes condiciones.

Se realizaron en una prensa hidráulica marca Carver con gabinete, con una temperatura de calentamiento de 190°C, con una presión final de 2.33 MPa y un tiempo total de compresión de 11 minutos. [59, 60] (Véase Figura 2.4)



Figura 2.4. Prensa hidráulica Carver.

Posibles mecanismos de interacciones y enlaces entre el PLA, celulosa y el hule natural epoxidado. (Véase Figura 2.5)

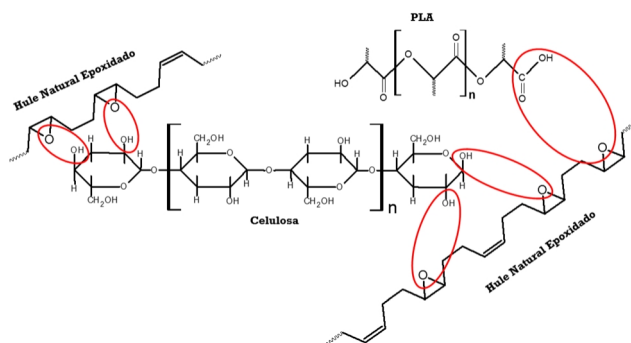


Figura 2.5. Posibles interacciones entre los polímeros.

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL

2.3.1 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

Para realizar los espectros de Infrarrojo se utilizó la técnica de espectroscopia ATR-FTIR del equipo marca Nicolet 8700 utilizando el modo de transmisión. (Véase Figura 2.6)

Las condiciones del análisis fueron: 100 barridos, resolución de 4 cm^{-1} .



Figura 2.6. Equipo espectroscopio de infrarrojo Nicolet 8700.

2.3.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Para llevar a cabo la caracterización de la morfología de las muestras se realizó mediante un Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL JSM-6360LV manejado a 25 kV. Los especímenes analizados se obtuvieron mediante el proceso de moldeo por compresión y se ensayaron mediante la prueba mecánica a tensión en el Analizador Mecánico–Dinámico.

Las muestras fueron recubiertas previamente con oro. Antes del análisis los especímenes de ensayo fueron acondicionados en un desecador, a una humedad relativa del 54% y una temperatura de 25°C . (Véase Figura 2.7)

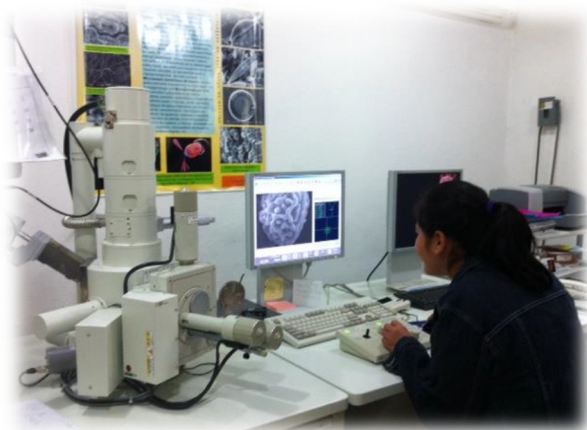


Figura 2.7. Microscopio electrónico de barrido (SEM).

2.3.3 Análisis dinámico mecánico (DMA)

Para llevar a cabo el análisis de las propiedades mecánico dinámico de las mezclas se utilizó el analizador Mecánico-Dinámico Q800, Marca TA. (Véase Figura 2.8)



Figura 2.8. Equipo de DMA Q800.

El procedimiento de preparación de las probetas consistió en elaborar placas rectangulares de aluminio de 15 cm de largo y 5.5 cm de ancho aproximadamente con cavidades rectangulares para las probetas cuyas dimensiones son 30 mm de largo por 3 mm de espesor y 8 mm de ancho (Véase Figura 2.9)

Condiciones de análisis: se utilizó el modo multi-frecuencia con una amplitud (esfuerzo) de oscilación constante para evaluar las propiedades viscoelásticas de las mezclas. La temperatura se varió de 30°C a 90°C a una frecuencia fija de 1 Hz, con una rapidez 3°C/min. El esfuerzo osciló alrededor de una componente estática producida por una fuerza estática de 1.77 N con una fuerza dinámica de 1.42 N aproximadamente.

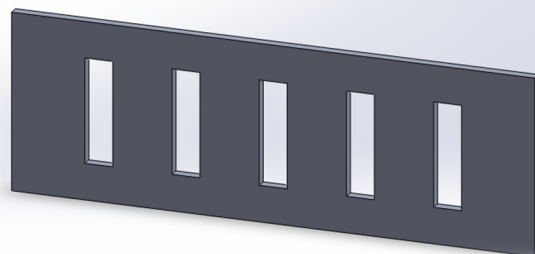


Figura 2.9. Placa rectangular para probetas de DMA.

2.3.4 Medición de ángulo de contacto de celulosa con hule natural

La prueba se llevó a cabo en un medidor de ángulo de contacto, es un dispositivo óptico modelo CAM-Plus que proyecta una luz sobre una pantalla equipada con un goniómetro para medir ángulos (Véase Figura 2.10a). Este dispositivo cuenta con un porta-probeta en forma plana facilitando la manipulación de las muestras durante las diversas mediciones; se cortaron los especímenes a una medida de 2.5 cm de largo y 2 cm de ancho.

Con la ayuda de una microjeringa con capacidad de 10 μL se depositó cuidadosamente la gota de agua destilada sobre la superficie de los especímenes. Así mismo, se procedió a depositar las gotas con otros tipos de disolventes y obtener las mediciones pertinentes de los ángulos de contactos.

Posteriormente la imagen de la gota es proyectada sobre una pantalla para medir el ángulo de contacto entre la gota y la muestra (Véase Figura 2.10b). Se realizaron seis réplicas por cada formulación. El ensayo se realizó en base a la norma ASTM D-5946. [61, 62]



Figura 2.10a. Dispositivo medidor del ángulo de contacto.

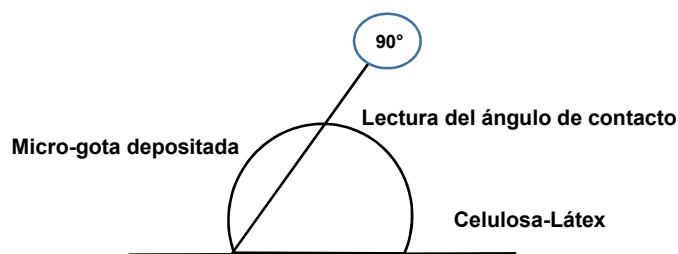


Figura 2.10b. Diagrama para el cálculo de ángulo que se forma entre la gota depositada y la muestra.

2.3.5 Resonancia magnética nuclear

El espectro de ^1H -RMN se realizó en un espectrómetro Bruker Avance Ultrashield con sonda dual de 5 mm operado a una frecuencia de 400 MHz.

El procedimiento para obtener los espectros de látex original y látex epoxidado fue el siguiente.

Se disolvió 50 mg del hule natural y del hule natural epoxidado y 2 ml de cloroformo deuterado (CDCl_3) y se colocaron en un tubo de RMN de 5 mm de diámetro.

Este análisis fue utilizado para calcular el porcentaje en moles de grupos epoxi utilizando la (ecuación 2.1) basado en el trabajo de Sengloyluan *et. al.* [46]

$$\% \text{moles de grupos epoxido} = \frac{b}{a + b} \times 100$$

Donde **a** es el área del pico que corresponde al protón de la olefina del hule natural que se encuentra a 5.1 ppm del espectro y **b** es el área del pico del hidrogeno atribuido al anillo oxirano que se localiza a 2.7 ppm del espectro.

CAPÍTULO III

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Determinación del porcentaje en sólido del hule natural

El objetivo de esta prueba es determinar cuál es el porcentaje en masa de sólidos del hule natural. Esta prueba se realizó bajo la norma ASTM D1076-14. Para determinar el total de contenido en sólidos.

Se colocaron 5 ml tanto del látex original como de látex epoxidado en una caja petri de vidrio. Posteriormente se introdujo en una estufa a una temperatura de 105°C durante 24 horas. Después se secar las muestras en la estufa, se procedió a pesar las muestras hasta peso constante dando los siguientes resultados. (Véase Figura 3.1 y Tabla 3.1)

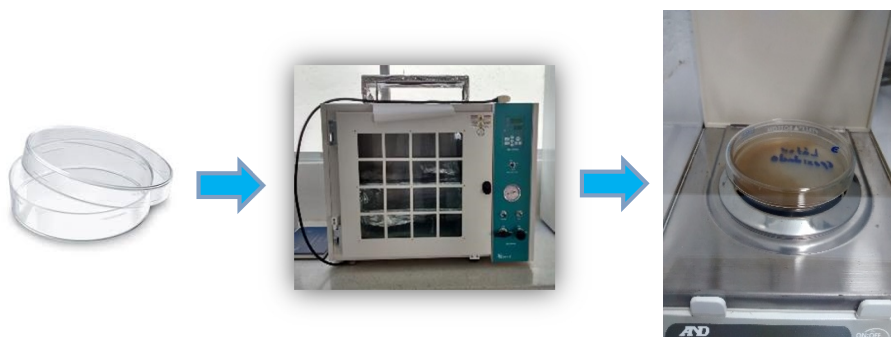


Figura 3.1. Dispositivos empleados para la prueba de porcentaje en sólidos.

Tabla 3.1. Datos de porcentaje en sólido del látex.

Descripción	Porcentaje en sólidos (gr/ml)	Porcentaje en sólido (%)
Látex original	0.190	20%
Látex epoxidado	0.380	40%

3.2 Obtención de fibras de celulosa por el método de pulpeo

Este proceso se llevó a cabo mediante la metodología de Cazaraurang *et. al.* [24]

1. Hidrólisis

Se prepararon lotes de 750gr. de fibra de henequén en solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 1%, agitándola y calentando, una vez que hierva la solución se procede a contar 1 hora con el recipiente tapado.

Durante ese tiempo se homogeniza la mezcla para que el tratamiento sea homogéneo para toda la fibra. Terminando el tiempo de reacción, se filtra y se realizan 6 lavados con agua destilada.

2. Cloración

Después de obtener el lote hidrolizado se preparó una solución de hipoclorito de sodio ($NaClO$) al 3.5% y se empieza a contabilizar el tiempo y el pH inicial. Una vez que alcance el pH de 9.2, hay que homogenizar la solución con las fibras, posteriormente se dispone a lavar las fibras 4 veces con agua destilada.

3. Extracción alcalina

Al producto del paso 2 (holocelulosa) se remoja en una solución de hidróxido de sodio ($NaOH$) al 20% exotérmica durante 10 minutos con la ayuda de un agitador mecánico después de los 10 minutos se comienza a contabilizar 50 minutos con agitación constante a 600 rpm para homogenizar la mezcla. Posteriormente se realizan 6 lavados con agua destilada.

4. Blanqueo

Posteriormente se preparó una solución de hipoclorito de sodio ($NaClO$) al 0.5% y se le agrega el producto anterior (extracción alcalina) y con la ayuda de un agitador mecánico se agita la mezcla a 600 rpm durante 1 hora. Este paso sirve para eliminar los grupos cromofóricos que le dan color a la celulosa.

Se realizan 6 lavados con agua destilada una vez limpia la celulosa se colocan en recipientes (charolas) para que sequen rápido y luego se coloca en la estufa a peso constante. (Véase Figura 3.2)



Figura 3.2. Celulosa obtenida por pulpeo químico.

En la Figura 3.3 se presenta un histograma de frecuencia para determinar la l/d de las fibras de celulosa y mediante este valor encontrar el diámetro de las fibras. Las fibras de celulosa tienen una longitud que va desde 1.5 mm hasta 5 mm aproximadamente. El valor de la $l/d = 63 \pm 16$. Si despejamos de esta relación el diámetro “d” nos queda: $d = l/63 \pm 16$, dando un valor de $d = 0.0238$ mm aproximadamente.

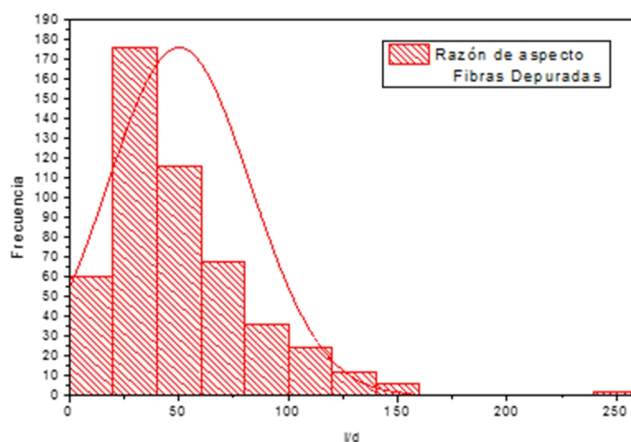


Figura 3.3. Histograma de frecuencia para determinar la l/d de fibras de celulosa.

3.3 Medición de ángulo de contacto a celulosa con hule natural

Se realizaron seis pruebas de depósitos de gota con agua destilada y glicerina sobre las superficies de celulosa, papel filtro whatman sin látex original y papel filtro whatman impregnado con 5% en peso (w/w) de látex original obteniendo los siguientes resultados: (Véase las Tabla 3.2 y Tabla 3.3)

Tabla 3.2. Resultados de la prueba de ángulo de contacto con agua.

Agua destilada			
# de Pruebas	Celulosa	Papel whatman	Papel whatman con 5% de látex
1	29	36	105
2	38	34	107
3	36	32	106
4	42	28	105
5	36	25	104
6	44	27	104
Media	37.50	30.33	105.17
Desviación std.	5.28	3.94	1.07

Tabla 3.3. Resultados de la prueba de ángulo de contacto con glicerina.

Glicerina			
# de Pruebas	Celulosa	Papel whatman	Papel whatman con 5% de látex
1	68	85	104
2	64	78	103
3	68	75	106
4	62	80	100
5	71	77	105
6	64	69	107
Media	66.17	77.33	104.17
Desviación std.	3.37	4.85	2.27

En las Figuras 3.4 y 3.5 se puede observar una imagen representativa de la prueba donde se deposita la gota de agua destilada y glicerina respectivamente sobre la superficie del papel whatman de celulosa.

Los resultados de la medición del ángulo con valores por debajo de los 90° que presentan estas figuras se observa claramente como la gota se extiende por la superficie del papel por lo que existe un mejor grado de humectabilidad en las muestras, esto puede atribuirse a las propiedades hidrofílicas con las que cuenta la celulosa.

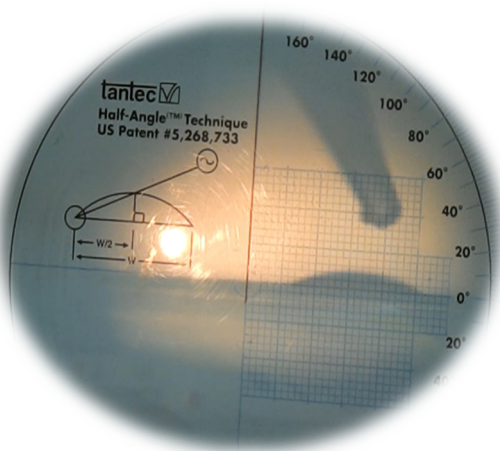


Figura 3.4. Papel whatman con agua.

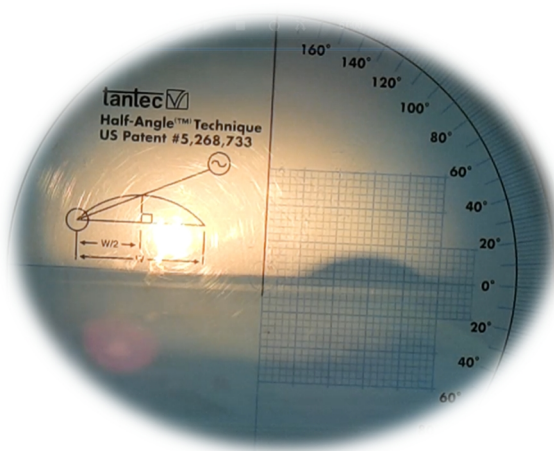


Figura 3.5. Papel whatman con glicerina.

En las Figuras 3.6 y 3.7 se puede observar las imágenes representativas de la prueba, los resultados de los ángulos con valores mayores a 90° muestran claramente que la gota no se extiende sobre la superficie del papel whatman, disminuyendo así el grado de humectabilidad, esto puede atribuirse a la presencia del látex sobre la superficie del papel whatman de celulosa, debido a que presenta propiedades hidrofóbicas.

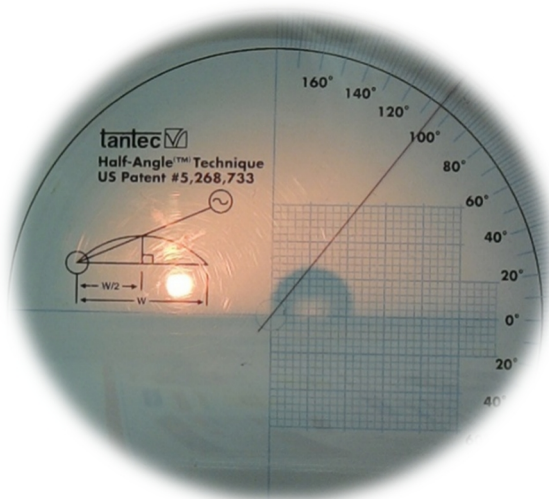


Figura 3.6. Papel whatman con 5% de látex ángulo de 105° (agua destilada).

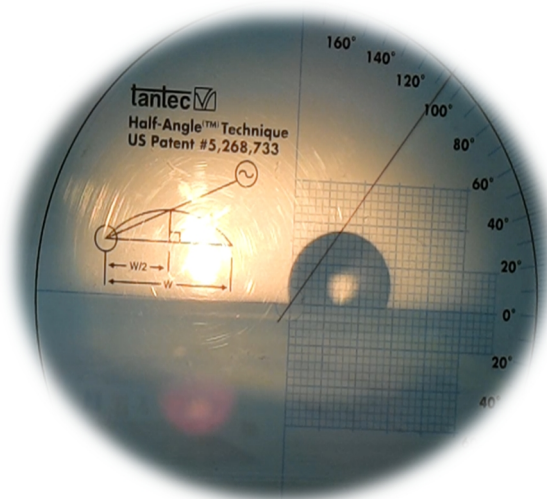


Figura 3.7. Papel whatman con 5% de látex ángulo de 106° (glicerina).

3.4 Caracterización fisicoquímica de la celulosa

Mediante la técnica de FTIR-ATR se caracterizó la celulosa. En la Figura 3.8 se observa el espectro de infrarrojo de una muestra característica de celulosa. El espectro muestra un pico a 3332 cm^{-1} el cual es atribuido a vibraciones de estiramiento característicos de los grupos hidroxilos OH y moléculas de agua absorbida que presentan una banda ancha en la región de $3570\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ presentes en la celulosa. Se puede observar un pico a 2905 cm^{-1} que es atribuido a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H de los metilenos CH_2 . El pico a 1645 cm^{-1} es asignado a flexión del enlace O-H de las moléculas de agua absorbida. Asimismo, el pico a 1432 cm^{-1} corresponde a la deformación asimétrica del enlace C-H de los metilenos.

En la región entre $1000\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ se observa una banda ligeramente ancha que corresponden a los estiramientos de los enlaces C-C y C-O probablemente traslapados, los cuales presentan bandas de absorción característicos a 1150 cm^{-1} y 1250 cm^{-1} respectivamente. [26, 32, 52]

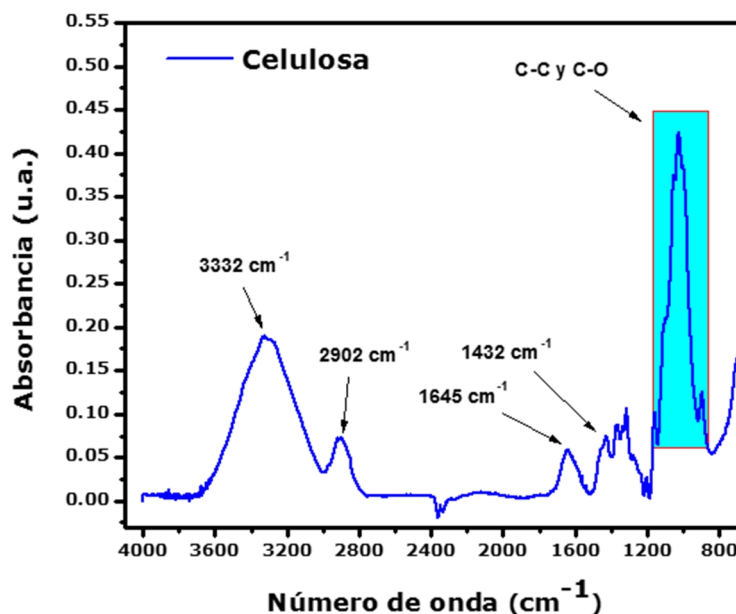


Figura 3.8. Espectro infrarrojo de la celulosa.

3.5 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear del Hule Natural

En la Figura 3.9 del espectro de ^1H -RMN se puede observar el área del pico que corresponde al protón de la olefina del hule natural que se encuentra a 5.1 ppm del espectro identificado con la letra **a** y el área del pico del hidrogeno atribuido al anillo oxirano que se localiza a 2.7 ppm del espectro identificado con la letra **b**.

Se puede observar que el espectro a 5.1 ppm presenta una mayor área del pico este es asociado con el doble enlace $\text{C}=\text{C}$ de la cadena insaturada del hule natural (látex al 40% drc), mientras que los espectros identificado como ácido fórmico 0.65 moles y 0.5 moles a 5.1 ppm presentan una menor área de pico, mientras que a 2.7 ppm del espectro presentan una área de pico mayor correspondiente al anillo oxirano de los grupos epóxidos formados, comparado con el espectro del (látex 40% drc).

Para la concentración de grupos epóxidos presentes en los espectros se realizó mediante la ecuación 2.1 mencionada en el capítulo II índice 2.3.5.

Para el espectro de 0.65 moles de ácido fórmico se obtuvo un porcentaje de grupos epóxidos del 39% $\approx$ 40%, mientras que el espectro de 0.5 moles de ácido fórmico se obtuvo un porcentaje de grupos epóxidos del 28.57% $\approx$ 29%.

Estos resultados obtenidos demuestran que se llevó a cabo el proceso de epoxidación de hule natural (látex) y concuerdan con los resultados obtenidos por Sengloyluan *et. al.* [46]

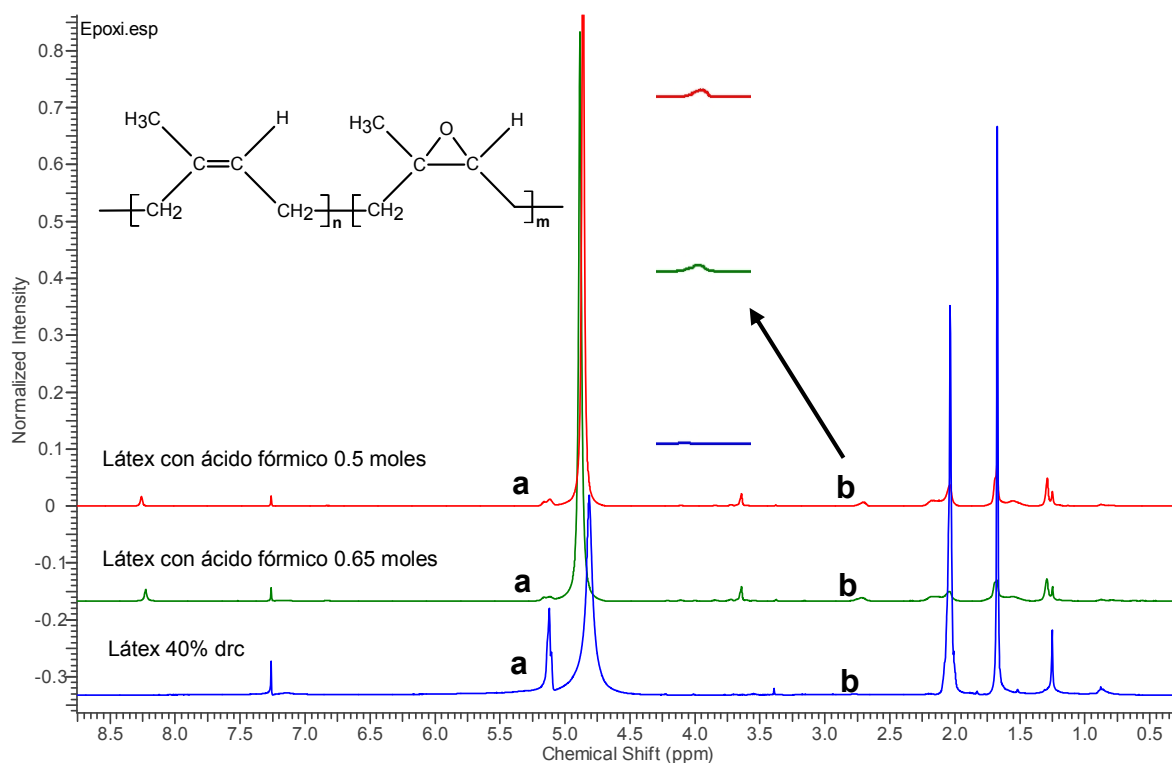


Figura 3.9. Espectros del hule natural y hule natural epoxidado por ^1H -RMN.

3.6 Caracterización fisicoquímica del Hule Natural

Mediante la técnica de FTIR-ATR se caracterizó el hule natural epoxidado elaborado por el método antes mencionado en capítulo II. En la Figura 3.10 se presenta el espectro obtenido del hule natural original (40% drc), el hule natural epoxidado 0.65 moles de ácido fórmico y el hule natural epoxidado 0.5 moles de ácido fórmico.

Se puede observar en la figura los principales enlaces que conforman la estructura química del hule natural (látex). Las intensidades presentadas en los picos a 3036 cm^{-1} y a 836 cm^{-1} son atribuidos a las vibraciones de estiramiento del doble enlace $\text{C}=\text{C}$ característico del hule natural, cabe resaltar como la intensidad de la banda correspondiente al hule natural 40% drc es mayor comparado con las intensidades de bandas presentados por los estiramientos del hule natural epoxidado de 0.5 moles fórmico y hule natural epoxidado de 0.65 moles fórmico.

Esto puede atribuirse a que los espectros del hule natural epoxidado promueven la formación de grupos epóxidos rompiendo el doble enlace $\text{C}=\text{C}$ y por lo mismo sus bandas de absorción presentan una disminución en estas intensidades.

Por otra parte, se pueden observar las absorciones de los picos a 1249 cm^{-1} y a 875 cm^{-1} número de onda atribuido a las intensidades que presentan las vibraciones de estiramiento del anillo epóxido. Cabe señalar como las intensidades de las bandas de absorción del anillo epóxido correspondientes al hule natural epoxidado de 0.5 moles fórmico y hule natural epoxidado de 0.65 moles fórmico son más grandes con respecto al hule natural 40% drc, esto se puede atribuir a que los espectros del hule natural presentan ruptura del doble enlace $\text{C}=\text{C}$ en su estructura principal debido a la reacción del peracético para promover la formación de grupos epóxidos en el hule natural epoxidado. También, se puede observar el pico a 1378 cm^{-1} del estiramiento correspondiente al grupo metilo CH_3 del hule natural.

Estos resultados obtenidos confirman que se ha llevado a cabo el proceso de epoxidación del hule natural y concuerdan con los estudios de epoxidación realizados por Wichan *et. al.*, y Hamzah *et. al.* [41, 63].

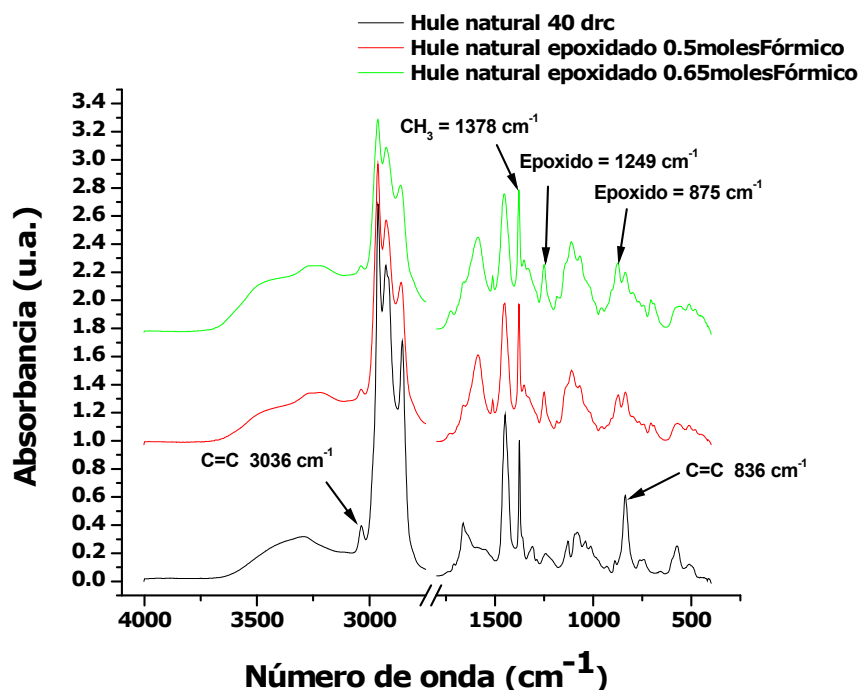


Figura 3.10. Espectros de infrarrojos del hule natural y hule natural epoxidado.

3.7 Caracterización fisicoquímica de la celulosa con hule natural epoxidado

Mediante la técnica de FTIR-ATR se caracterizó la celulosa injertada con látex epoxidado con 0.65 moles. En la Figura 3.11 se presentan los espectros infrarrojos de celulosa injertada con diferentes porcentajes de látex epoxidado. Esta caracterización se realizó con la finalidad de observar cómo se comportaban los distintos espectros y elegir el mejor porcentaje de látex epoxidado para preparar las impregnaciones de celulosa con el látex epoxidado. Después, de analizar los resultados se seleccionó el porcentaje de 10% en peso (w/w) para la impregnación de las fibras de celulosa, debido a que podría proporcionar mejores resultados de recubrimiento de las fibras de celulosa.

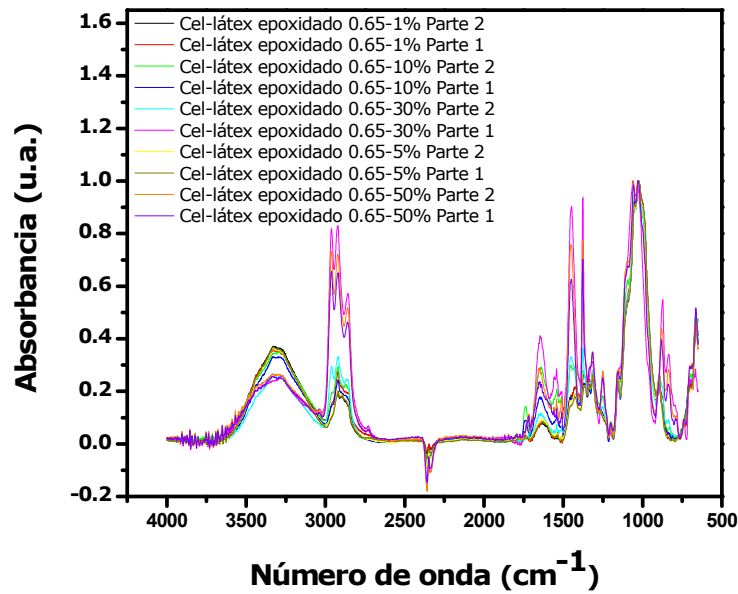


Figura 3.11. Espectro infrarrojo de celulosa con látex epoxidado.

3.8 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis realizado por microscopía electrónica de barrido (SEM) nos permite evaluar la morfología correspondiente a las superficies de la sección transversal de las probetas ensayadas a tensión en el DMA de las mezclas de PLA/Celulosa y PLA/Celulosa/Hule Natural a tres diferentes porcentajes trabajados. En la Figura 3.12 se presentan la micrografía del PLA puro con magnificaciones de 50X y 250X, se puede observar una superficie uniforme, homogénea y lisa, propio de la morfología que presenta el PLA puro con una superficie de ruptura frágil.

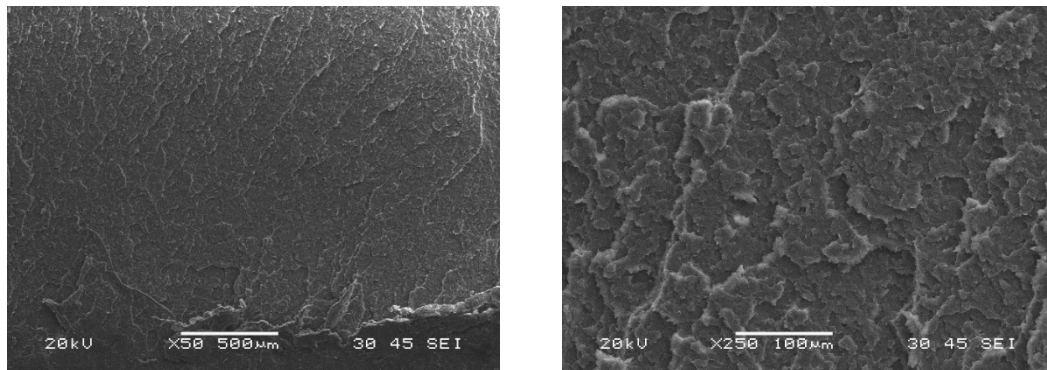


Figura 3.12. Micrografías electrónicas de barrido de la superficie de fractura de 50X y 250X de 100% PLA.

Todas las imágenes que se presentan en este análisis son a dos diferentes magnificaciones. En la Figura 3.13 se pueden observar las micrografías de SEM de las mezclas 90/10 w/w de PLA/Celulosa. En las imágenes a) y b) de la mezcla binaria de PLA/Celulosa se observa una superficie de fractura no homogénea con la presencia de varios orificios dejados por fibras extraídas por pullout.

Asimismo, se puede distinguir la presencia de fibras lisas con tamaño de longitudes de separación extensos en las que no se observa que se quedó adherida la matriz, lo cual es indicativo que existe un desprendimiento interfacial fibra-matriz. Esto se debe a su fuerte naturaleza hidrofílica de la celulosa en su superficie, que lleva a dispersiones no homogéneas e interfaces débiles con la matriz de PLA. [32]

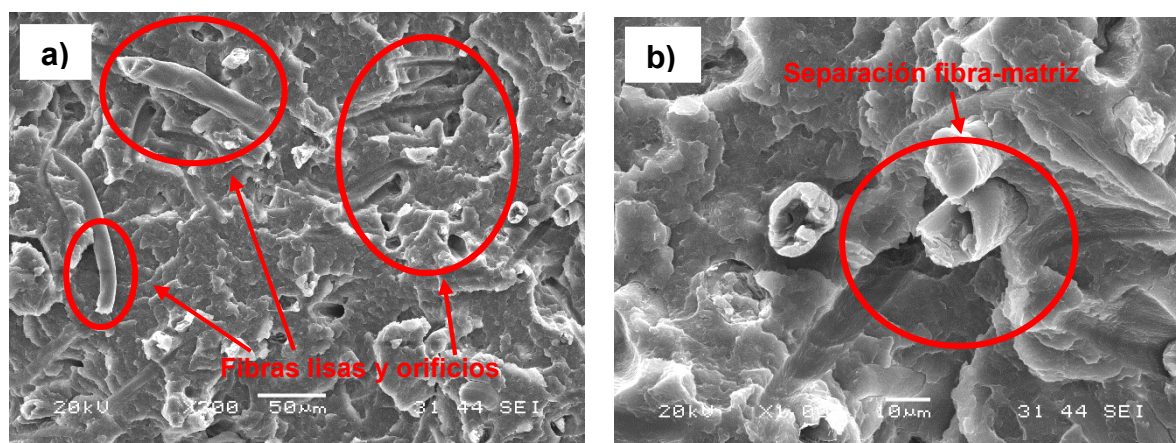


Figura 3.13. Micrografías electrónicas de barrido de la superficie de fractura de PLA/Celulosa de la mezcla 90/10 w/w.

En la Figura 3.14 se presentan las micrografías de SEM de la mezcla 90/10 w/w del material compuesto de PLA/Celulosa/Hule Natural.

En las imágenes c) y d) se pudo observar una superficie de fractura no homogénea con la presencia de orificios y fibras lisas sobre la superficie aunque en menos número que la mezcla PLA/Celulosa. Además, se observa separación, desgajo y rompimiento interno en las fibras de celulosa que conlleva a la formación de interfaces débiles fibra-matriz.

La presencia del Hule Natural sobre la matriz de PLA puede estar ocasionando una mejor interacción entre ellos por su naturaleza hidrofóbica de ambos, aunque no lo suficientemente fuerte con las fibras de celulosa que poseen superficies hidrofílicas.

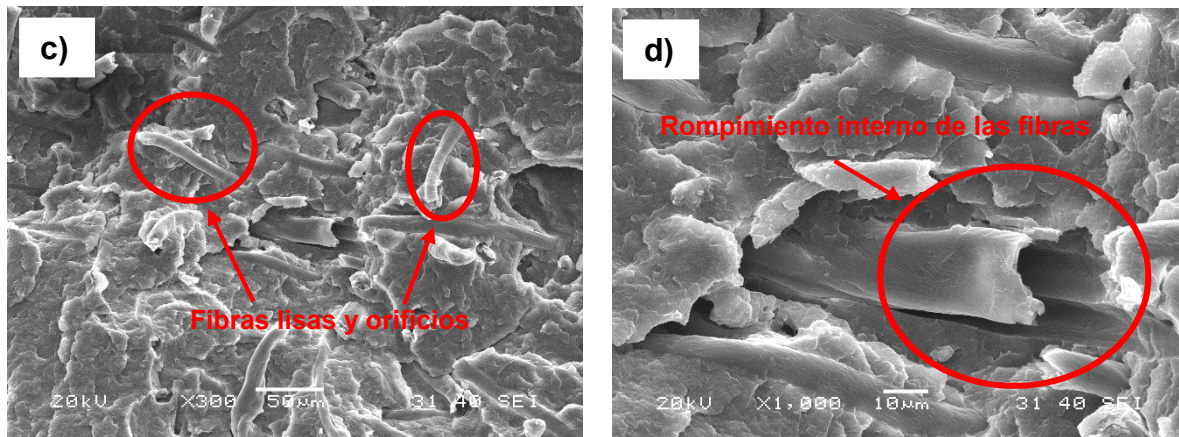


Figura 3.14. Microscopías electrónicas de barrido de la superficie de fractura de PLA/Celulosa/Hule Natural de la mezcla 90/10 w/w.

En la Figura 3.15 se presentan las imágenes e) y f) de SEM correspondiente a la mezcla 90/10 w/w de PLA/Celulosa/Hule Natural Epoxidado (modificado).

Aquí se observa una superficie de fractura más homogénea reduciéndose en gran número los orificios y fibras lisas sobre la superficie.

Así mismo, el tamaño de longitud de separación de las fibras se reduce significativamente que conlleva a tener una mejor adhesión interfacial fibra-matriz en el material, lo cual sugiere que el Hule Natural Epoxidado está mejorando la compatibilidad entre el PLA y la Celulosa.

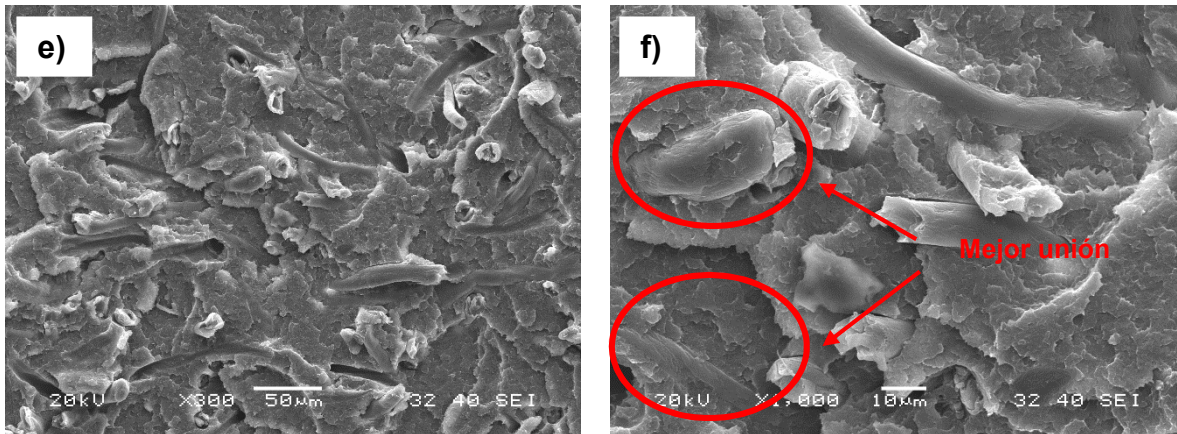


Figura 3.15. Microscopías electrónicas de barrido de la superficie de fractura de PLA/Celulosa/Hule Natural Epoxidado de la mezcla 90/10 w/w.

En la Figura 3.16 se presentan las imágenes a) y b) que corresponden a la mezcla 80/20 w/w de PLA/Celulosa. Se observa una superficie de fractura no homogénea con la aparición de varios orificios dejados por las fibras extraídas.

De igual forma, se distinguen fibras lisas con tamaño de longitudes de separación largos en las que no se observa adhesión de la matriz PLA a las fibras de celulosa, lo cual indica que presentan un desprendimiento interfacial fibra matriz.

Se puede apreciar un comportamiento de morfología igual a la mezcla 90/10 w/w antes mencionada.

Esto se debe, a que el PLA presenta propiedades hidrofóbicas mientras que la Celulosa presenta propiedades hidrofílicas. [32, 64]

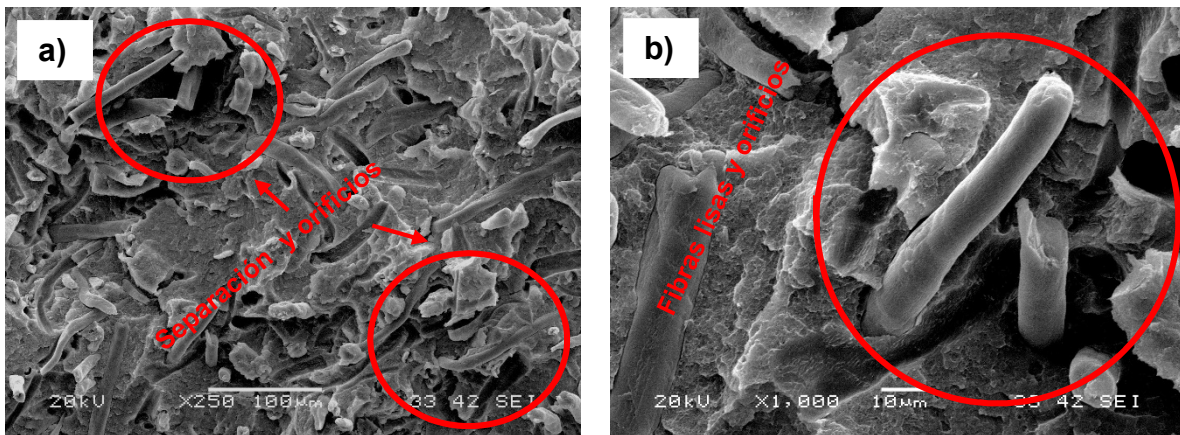


Figura 3.16. Micrografías electrónicas de barrido de la superficie de fractura de PLA/Celulosa de la mezcla 80/20 w/w.

En la Figura 3.17 se muestran las micrografías de SEM de la mezcla 80/20 w/w del material compuesto de PLA/Celulosa/Hule Natural (sin modificar).

En las imágenes c) y d) se pudo observar una superficie de ruptura no homogénea aunque con una ligera mejor distribución de las fibras comparadas con la mezcla 90/10, esto puede ser atribuido al aumento del porcentaje de las fibras.

Del mismo modo, se observan fibras lisas y orificios sobre la superficie de ruptura pero en menor número comparada con la mezcla de PLA/Celulosa; provocando separación y una adhesión débil en la interfase fibra-matriz.

Esto es atribuido a las propiedades hidrofílicas de la celulosa con hule natural que presenta propiedades hidrofóbicas y el PLA que también posee estas mismas propiedades hidrofóbicas.

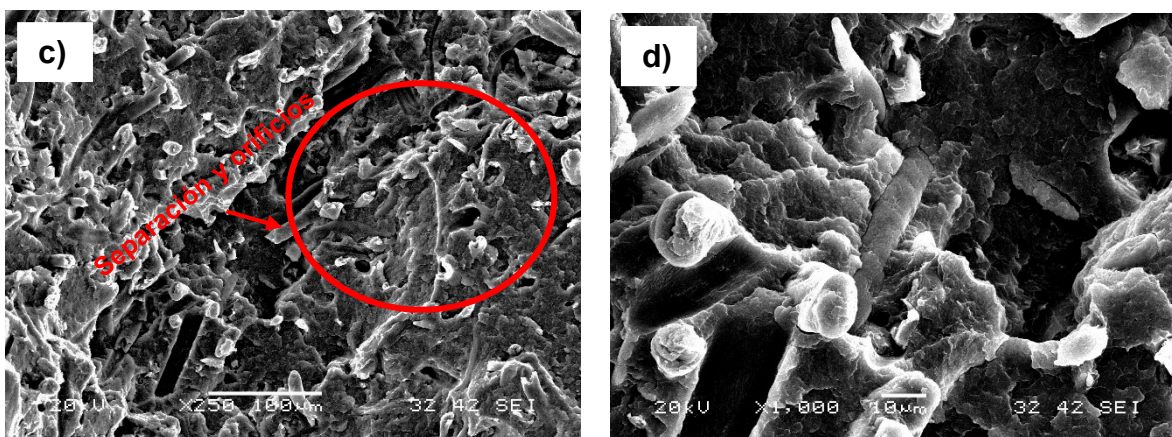


Figura 3.17. Microscopías electrónicas de barrido de la superficie de fractura de PLA/Celulosa/Hule Natural de la mezcla 80/20 w/w.

En la Figura 3.18 se presentan las imágenes e) y f) de SEM correspondiente a la mezcla 80/20 w/w de PLA/Celulosa/Hule Natural Epoxidado (modificado).

En la imagen se puede observar una superficie de fractura más homogénea y una mejor dispersión las fibras.

Asimismo, las fibras lisas extraídas y los orificios disminuyeron en forma significativa, acompañada de una clara disminución en el tamaño de longitud de separación de las fibras con la matriz.

Esto se puede atribuir a que existió interacción entre los grupos hidroxilos de la celulosa con los grupos epoxis presentes en el hule natural epoxidado y también existiera la reacción con los ácidos carboxílicos presentes en las partes terminales de las cadenas de PLA, mejorando la compatibilidad entre las fibras de Celulosa y la matriz de PLA, conduciendo a la formación de interfaces cohesivas entre la fibra y la matriz. [47]

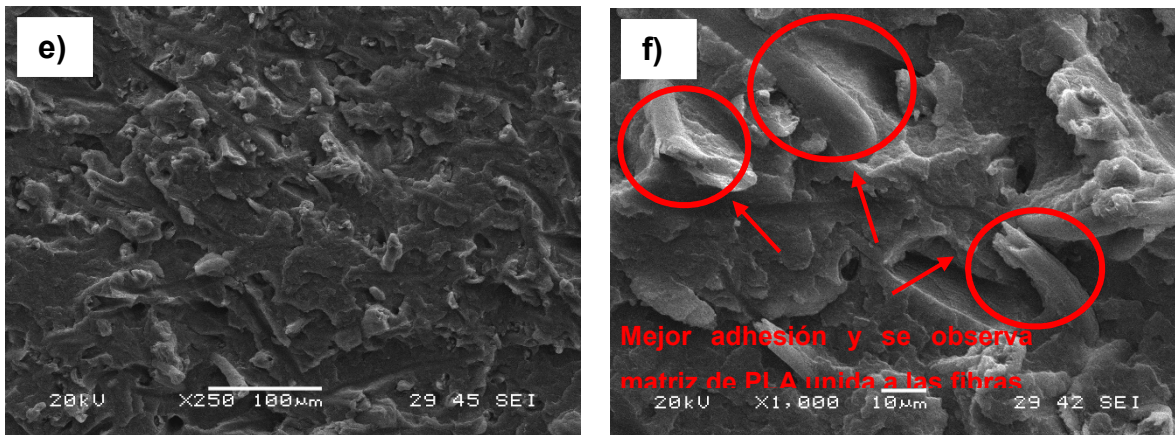


Figura 3.18. Microscopías electrónicas de barrido de la superficie de fractura de PLA/Celulosa/Hule Natural Epoxidado de la mezcla 80/20 w/w.

En la Figura 3.19 se presentan las micrografías de SEM de las mezclas 70/30 w/w a dos diferentes magnificaciones. Tanto las imágenes a) y b) que corresponden a la mezcla de PLA/Celulosa y las c) y d) correspondiente a la mezcla de PLA/Celulosa/Hule Natural (sin modificar) muestran las mismas características que las mezclas 90/10 w/w y 80/20 w/w antes mencionadas, es decir, presentan superficies de ruptura no homogéneas, con la aparición de gran número de fibras lisas sin evidencia de matriz adherida a ellas y varios orificios dejados por las fibras extraídas por pullout.

De igual forma, se observa separación y una adhesión débil en la interface fibra-matriz en el material, causando pobre compatibilidad en ambas mezclas. Las imágenes e) y f) muestran la mezcla de PLA/Celulosa/Hule Natural Epoxidado (modificado). Se observa una superficie de ruptura más homogénea disminuyendo las fibras lisas extraídas reduciendo el tamaño de longitud de separación entre las fibras y la matriz como lo exhibe la magnificación 1,000X.

Asimismo, el número de orificios se ve reducido y se pudo observar una mayor adhesión interfacial de las fibras de celulosa con la matriz de PLA, demostrando que hule natural epoxidado está ayudando a mejorar la compatibilidad en el material compuesto.

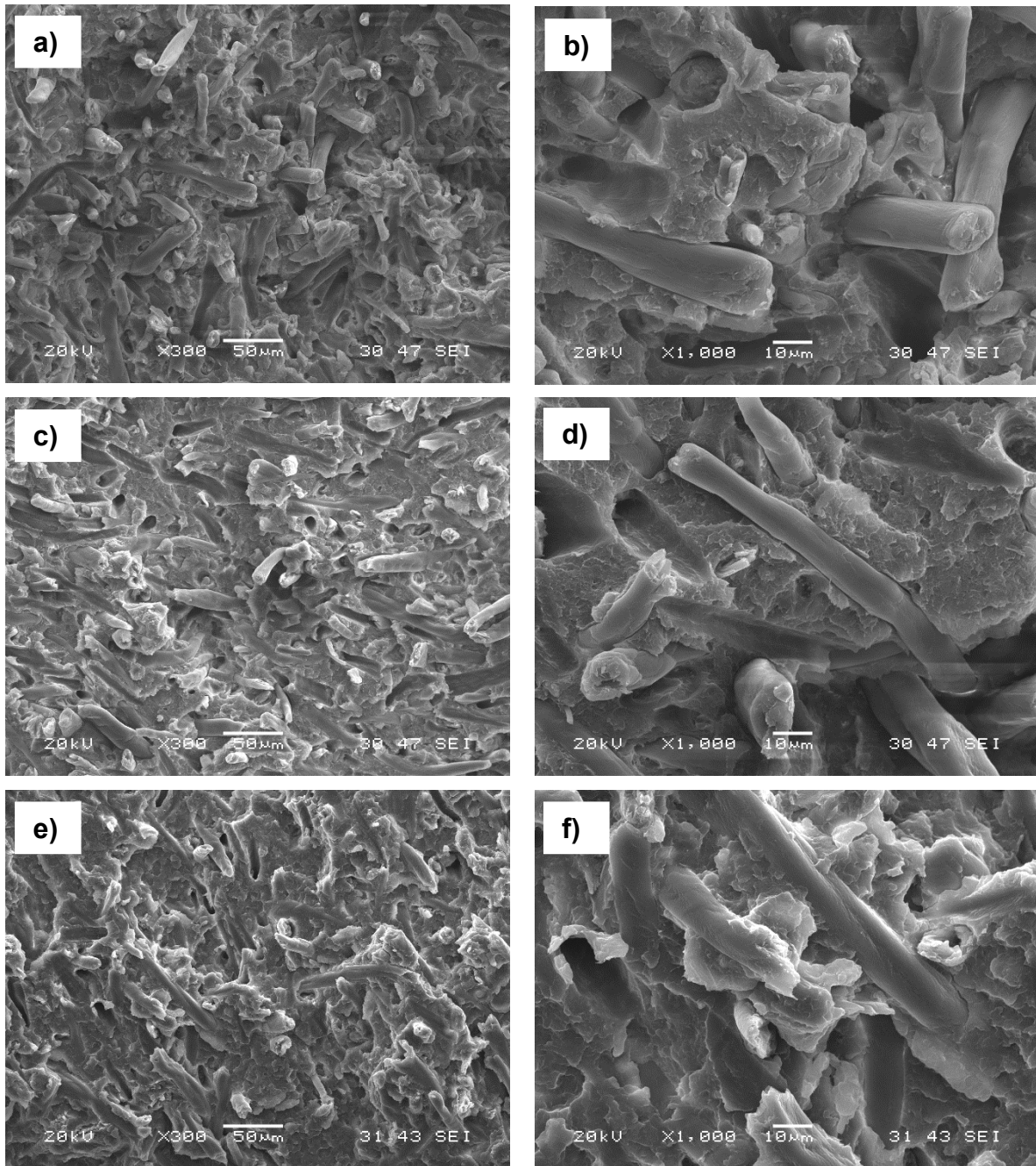


Figura 3.19. Micrografías de SEM de las superficies de ruptura de las mezclas (a) y (b) de PLA/Celulosa, (c) y (d) de PLA/Celulosa/Hule Natural y (e) y (f) de PLA/Celulosa/Hule Natural Epoxidado a un porcentaje de 70/30 w/w.

3.9 Caracterización dinámico mecánico (DMA)

En la Figura 3.20 se presentan los resultados correspondientes a los módulos de almacenamiento (E') obtenidos durante la caracterización dinámico-mecánica de los materiales compuestos PLA/Celulosa, con y sin modificación con el látex epoxidado. En dicha figura se pueden apreciar los resultados para el biopolímero de (PLA) y para tres concentraciones de fibra de celulosa (10, 20 y 30% en peso w/w), éstas con y sin tratamiento con el látex epoxidado (ENR).

Puede observarse que en el intervalo de temperatura estudiado, 40-120 °C, el comportamiento del módulo de almacenamiento es similar para todos los materiales estudiados, es decir presenta una leve caída en el intervalo 40-50 °C, una caída pronunciada entre 50-80 °C y una recuperación entre 90-120 °C.

El descenso leve del módulo de almacenamiento con la temperatura que se observa en el primer intervalo es el típico reportado para materiales compuestos termoplásticos semi-cristalinos antes de la temperatura de transición vítrea (T_g). [29, 55]. La caída abrupta en el segundo intervalo es la característica de que el material experimenta una transición secundaria o debido al cambio en el volumen libre a esta transición se le conoce como temperatura de transición vítrea o T_g . Es, en este caso la T_g de todos los materiales analizados está en el intervalo de temperaturas de 60-70 °C que corresponde al PLA utilizado [65] el incremento en el módulo en el tercer intervalo es debido a la cristalización en frío que experimenta el PLA [66].

Así mismo, puede verse que el módulo de almacenamiento se incrementa con el contenido de celulosa con y sin tratamiento con el ENR. En lo que respecta a la fibra de celulosa sin tratamiento, los incrementos son de un 10, 27 y 41% para los contenidos de celulosa del 10, 20 y 30% respectivamente. Este comportamiento ha sido reportado por varios autores para materiales compuestos termoplásticos reforzados con fibras naturales. [24, 32, 33]

Cuando las fibras de celulosa son tratadas con el ENR, se mantiene la tendencia de un aumento en E' con el contenido de fibra, sin embargo estos incrementos son menores cuando se los compara con sus respectivos pares sin tratamiento. En este caso los incrementos en E' son 6, 22 y 37% para contenidos de celulosa del 10, 20 y 30% respectivamente.

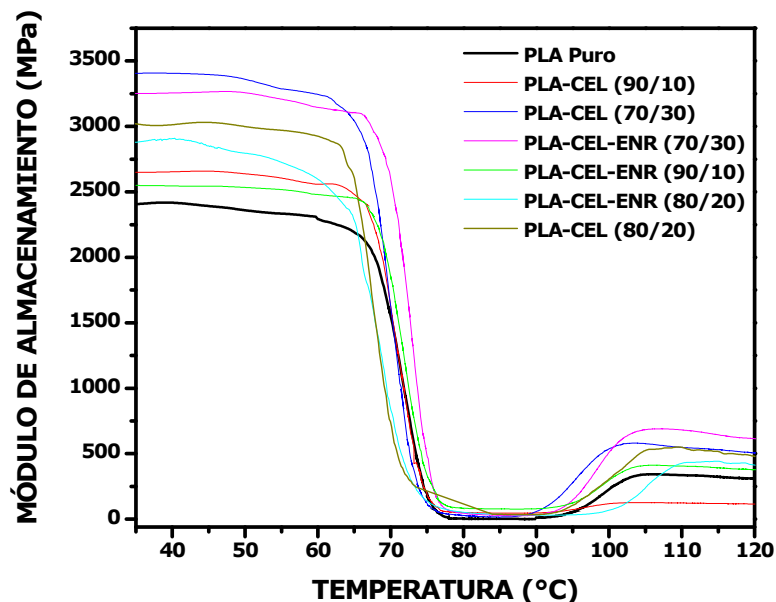


Figura 3.20. Módulo de Almacenamiento del PLA y mezclas de PLA/Celulosa (90/10, 80/20 y 70/30 con y sin tratamiento con el hule natural epoxidado (ENR).

Tabla 3.4. Temperatura de Transición vítrea de las mezclas.

Mezcla	Tg (° C)
PLA	70
PLA-CEL (90/10)	70
PLA-CEL-ENR (90/10)	71
PLA/CEL (80/20)	69
PLA/CEL-ENR (80/20)	72
PLA/CEL (70/30)	69
PLA/CEL-ENR (70/30)	70

En la Tabla 3.4 se presentan las temperaturas de transición vítrea para los materiales estudiados. En ella se puede ver que solamente para el material con un contenido de celulosa del 20% en peso se nota un leve corrimiento de la Tg a temperaturas mayores, indicativo de una mejor adherencia fibra-matriz. [34, 64, 66, 67, 68].

Estos resultados muestran que la modificación de las fibras de celulosa con el hule natural epoxidado mejora la compatibilidad PLA-celulosa y que la naturaleza de la región interfacial que se forma tiene una mayor capacidad para disipar energía comparada con aquella formada con la celulosa sin modificar. Este comportamiento sugiere que la incorporación del látex epoxidado mejora la adherencia fibra-matriz y disminuye la rigidez del material compuesto. Esto quizás se puede atribuir al hecho de que la interfase formada es de una naturaleza más elástica y más dúctil que la matriz de PLA y lo cual mejoraría la resistencia al impacto de los materiales compuestos.

CONCLUSIÓN

- Se implementó una metodología para la obtención de α -celulosa a nivel planta piloto, obteniéndose un rendimiento promedio del 57%, valor muy cercano a los reportados en la literatura.
- Se implementó una metodología adecuada para injertar grupos epoxi al hule natural.
- Las pruebas del ángulo de contacto demostraron que la modificación de la celulosa con una emulsión al 5% en peso (w/w) de hule natural original cambia la naturaleza de su superficie, que pasa de ser claramente hidrofílica (ángulos menores a 90°) a una superficie hidrofóbica (ángulos superiores a 90°).
- Con el análisis de espectroscopia infrarrojo FTIR-ATR se comprobó que mediante la epoxidación del hule natural se logró el injerto de grupos epoxis, así lo evidenciaron las bandas correspondientes al enlace epoxi.
- La caracterización de resonancia magnética nuclear nos permitió corroborar los resultados de epoxidación del hule natural y poder calcular el porcentaje de grupos epóxidos en la reacción.
- La morfología de los especímenes observadas mediante SEM demostró que la modificación química del hule natural epoxidado mejoraron la compatibilidad de las fibras de celulosa y la matriz de PLA.

- Los resultados de las pruebas dinámico mecánicas muestran que la modificación de las fibras de celulosa con el hule natural epoxidado mejoran la compatibilidad celulosa-PLA y que la naturaleza de la región interfacial que se forma tiene una menor rigidez y en consecuencia debe tener una mayor capacidad para disipar energía comparada con aquella formada con la celulosa sin modificar. Este comportamiento sugiere que la incorporación del látex epoxidado mejora la adherencia fibra-matriz e incrementa la tenacidad del material compuesto.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos (Volumen I), editado por Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC), Madrid, Abril 2004, pp. 17-22.
2. Sanjay K. Mazumdar; Ph.D. "Composites Manufacturing: Materials, Product, and Process Engineering," CRC Press LLC, 2001.
3. Donald R. Askeland, "Ciencia e Ingeniería de los Materiales," Universidad de Missouri-Rolla, Internacional Thomson Editores, tercera edición, 1998.
4. W. F. Caley, G. J. Kipouros and Kinston P. W. "The potential application of natural minerals in ceramic and metal-matrix composites," CIM Bulletin, 86,116 (1993).
5. Jones Robert M. "Mechanics of Composite Materials," Second Edition, Taylor & Francis, 1999.
6. Leonardo Castro Purg. "Los plásticos en el ámbito mundial," 2 Junio, 2011.
7. Wassamon Sujaritjun; Putinun Uawongsuwan; Weraporn Pivsa-Art; Hiroyuki Hamada. "Mechanical property of surface modified natural fiber reinforced PLA biocomposites," Energy Procedia. 34, 664–672, 2013.
8. D. Garlotta; "A literatura review of poly (lactic acid)," Journal of polymers and the environment. 19, 63-83, 2002.

9. Ray E. Drumright; Patrick R. Gruber and David E. Henton. "Polylactic acid technology," *Advanced Materials*. Vol. 12, pp. 1841–1846, 2000.
10. Willian Andrew. *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastic: Properties, Processing and Applications*. 2012.
11. Seena Joseph; E. Deenadayalan; P. A. Mahanwar. "Studies on Melt Processable Biocomposites of Polylactic Acid," *J. Polym Environ*. 23, 321-333, 2015.
12. Ruedee Jaratrotkamjorn; Chuanpit Khaokong; Varaporn Tanrattanakul. "Toughness Enhancement of Poly (lactic acid) by Melt Blending with Natural Rubber," *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 124, 5027–5036, 2012.
13. SÖDERGARD "Lactic Acid Based Polymers for Packaging Materials for the Food Industry," *Conference Proceedings. The Food Biopack Conference*. Copenhagen, Denmark. 2000, pp. 19-22.
14. Majid Jamshidian; Elmira Arab Tehrany; Muhammad Imran; Muriel Jacquot; and Stéphane Desobry. "Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies," *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. Vol. 9, 2010.
15. Garde A; Schmidt A; Jonson G. "Agricultural crops and residuals as a basis for polylactate production in Denmark," *Proceeding of the food Biopack Conference, Copebhagen*, 2000. pp. 45-51.
16. PURAC. "Medical and pharmaceutical implants," *DOCUMENTATION PURAC*. <http://www.purac.com>. Hollande. 1998.

17. Luigi Botta; Vincenzo Fiore; Tommaso Scalici; Antonino Valenza and Roberto Scaffaro. "New Polylactic Acid Composites Reinforced with Artichoke Fibers," *Materials*. Vol. 8, 7770–7779; 2015.
18. R. Q. Alfonso. "Obtención de parámetros de sellado de un empaque resellable". Universidad Nacional Autónoma de México, 2012.
19. CHEM SYSTEMS. "Biotech Routes to Lactic Acid/Polylactic acid," *Perp. program New Report Alert*. Chem system. Jun 2002
20. Paul Wambua; Jan Ivens; Ignaas Verpoest. "Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?," *Composites Science and Technology*. Vol. 63 1259–1264, 2003.
21. P.J. Herrera-Franco; A. Valadez-González. "Mechanical properties of continuous natural fibre-reinforced polymer composites. *Composites*," Parte A: 35 applied science and manufacturing, 339-345, 2004.
22. K. Bledzki; J. Gassan. "Composites reinforced with cellulose based fibres," *Progress in Polymer Science*. Vol. 24, 221-274, 1999.
23. González Chí P. I. Determinación del peso molecular de la celulosa nativa de la fibra de henequén. Tesis de Licenciatura. UADY, Mérida, Yucatán, México, 1988.
24. Cazaraurang-Martínez M; Peraza-Sánchez S y Cruz-Ramos C. "Dissolving-Grade Pulp from Henequén Fiber," *Cellulose Chemistry and Technology*. Vol. 24, 629-638, 1990.

25. Amar K. Mohanty; Manjusri Misra; Lawrence T. Drzal. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites. CRC Press, 2005.
26. Canché E. G. Materiales compuestos con fibras de celulosa injertadas con poliacrilatos. Tesis de doctorado. Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jalisco, México, 1996.
27. Mark H; Bikales N; Overberger C; Merges G. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Vol. 3, John Wiley and Sons, New York, 1985.
28. Valadez-González; J. M. Cervantes-Uc; R. Olayo; P. J. Herrera-Franco. "Effect of fiber surface treatment on the fiber–matrix bond strength of natural fiber reinforced composites," Composites Part B: 30 engineering, 309–320, 1999.
29. Matheus Poletto and Ademir J. Zattera. "Mechanical and dynamic mechanical properties of polystyrene composites reinforced with cellulose fibers: Coupling agent effect," Journal of Thermoplastic Composites Materials. 2015.
30. Geethamma V. J; Thomas S and Kuriakose B. J. "Short coir fiber-reinforced natural rubber composites: effects of fiber length, orientation, and alkali treatment," Journal Applied Polymer Science. Vol. 55, 583–594, 1995.
31. Wittawat Wongsorat; Nitinat Suppakarn and Kasama Jarukumjorn. "Effects of compatibilizer type and fiber loading on mechanical properties and cure characteristics of sisal fiber/natural rubber composites," Journal of Composite Materials. 1-11, 2013.

32. N. Frone, S. Berlioz, J. F. Chailan, D. M. Panaitescu, D. Donescu. "Cellulose Fiber-Reinforced Polylactic Acid," Polymer Composites. DOI 10.1002/pc.21116, 2011.
33. Ester Rojo; Mercedes Oliet; M. Virginia Alonso; Belen Del Saz-Orozco; Francisco Rodriguez. "Mechanical and Interfacial Properties of Phenolic Composites Reinforced With Treated Cellulose Fibers," Polymer Engineers and Science. DOI 10.1002/pen.23772, 2014.
34. Natacha Bitinis; Elena Fortunati; Raquel Verdejo; Julien Bras; Jose Maria Kenny; Luigi Torre; Miguel Angel López-Manchado. "Poly (lactic acid)/natural rubber/cellulose nanocrystal bionanocomposites. Part II: Properties evaluation," Carbohydrate Polymers. Vol. 96, 621-627, 2013.
35. Tiwen Xu; Zhixin Jia; Yuanfang Luo; Demin Jia; Zheng Peng. "Interfacial interaction between the epoxidized natural rubber and silica in natural rubber/silica composites," Applied Surface Science. Vol. 328, 306–313, 2015.
36. Arturo Horta Zubiaga. Macromoléculas. Tomo II. Universidad Nacional de Educación a Distancia. Madrid, 1991.
37. Gustavo E. Rojo Martínez; Rosa Martínez Ruiz; Jesús Jasso Mata. El cultivo del Hule en México. Universidad Autónoma Indígena de México. 1ª edición, México, 2011.
38. Teh P. L; Mohd Ishak Z. A; Hashim A. S. "Effects of epoxidized natural rubber as a compatibilizer in melt compounded natural rubber-organoclay nanocomposites," Eur Polym J. Vol. 40, 2513–2521, 2004.

39. Ismail M. N. and Turkey G. M. "Effect of fillers and vulcanizing systems on the physicomechanical and electrical properties of EPDM vulcanizates," Polym Plast Technol Eng. Vol. 40, 635–652, 2001.
40. Wade L. G., Jr. (1993). Química orgánica. Editorial Pearson Educación. 2da edición. México.
41. Adul Na Wichian. "Preparations and Mechanical Property of the Epoxidized Natural Rubber from Field Latex," Rubber Thai Journal. Vol. 2, 1-8, 2013.
42. Burfiled D. R; Lim K. L. and Law K. S. "Epoxidized of Natural Rubber Latices: Methods of Preparation and Properties of Modified Rubber," J. Appl. Polym. Sci. Vol. 29, 1661-1673, 1984.
43. Gelling. I. R. "Modification of Natural Rubber Latex with Peracetic Acid," J. Appl. Polym. Sci. Vol. 58, 86-96, 1985.
44. Cambell D. S. and Farley P. S. "Acid-catalysed Hydrolysis of Epoxidized Natural Rubber: Gel formation during Latex Epoxidation," J. Nat. Rub. Res. Vol. 10, 242-25, 1995.
45. Nguyen viet Bac. "On the Stability and In Situ Epoxidation of Natural Rubber in Latex by Performic Acid," J. Appl. Polym. Sci. Vol. 42, 2965-2973, 1991.
46. Karnda Sengloyluan; Kannika Sahakaro; Wilma K. Dierkes; Jacques W. M. Noordermeer. "Silica-reinforced tire tread compounds compatibilized by using epoxidized natural rubber," European Polymer Journal. Vol. 51, 69-79, 2014.

47. Zainoha Zakaria; Md. Saiful Islam; Azman Hassan; M. K. Mohamad Haafiz; Reza Arjmandi; I. M. Inuwa and M. Hasan. "Mechanical Properties and Morphological Characterization of PLA/Chitosan/Epoxidized Natural Rubber Composites," *Advances in Materials Science and Engineering*, Article ID 629092, 7 pages, 2013.
48. Joseph I. Goldstein; Dale E. Newbury; Patrick Echlin; David C. Joy; A. D. Roming Jr.; Charles E. Lyman; Charles E. Lyman; Charles Fiori; Eric Lifshin. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Second Edition, Plenum Press, New York and London 1992.
49. Joseph W. LeFevre; SUNY Oswego. *Using Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy to Identify an Unknown Compound*. Chemical Education Resources, Inc. 2000.
50. Douglas A. Skoog; F. James Holler; Stanley R. Crouch. *Principios de análisis instrumental*. Sexta edición, Cengage Learning, 2008.
51. Osborne T. Fearn and P. H. Hindle. *Practical NIR spectroscopy with applications in food and beverage analysis*. Longman Scientific and Technical, 2nd ed. Harlow, England, 1993.
52. John Coates. *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000. pp. 10815–10837.
53. John J. Aklonis; William J. Macknight; Mitchel Shen. *Introduction to polymer viscoelasticity*. Wiley-Interscience. 1972.

54. Javier Iván Cauich Cupul. Estudio de la degradación de la interfase de un material compuesto fibra de carbón-resina por efectos higrotermicos. Tesis de maestría. Centro de Investigación Científica de Yucatán Mérida, Yucatán, México. 2004.
55. N. Saba; M. Jawaid; Othman Y. Alothman; M.T. Paridah. "A review on dynamic mechanical properties of natural fibre reinforced polymer composites," *Construction and Building Materials*. Vol.106 149-159, 2016.
56. K. P. Menard, "Dynamic Mechanical Analysis", CRC press, New York, 1999.
57. T. Murayama. "Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Materials", Elsevier Scientific, Amsterdam – Oxford – New York, 1978.
58. S. P. Vernekar; M. B. Sabne; S. D. Patil; A. S. Patil; S. B. Idage; C. V. Avadhani and S. Sivaram. "Effect of latex concentration on epoxidation of natural rubber (NR) latex," *Journal of applied polymer science*. Vol. 44, 2107-2114, 1992.
59. Nina Graupner; Axel S. Herrmann; Jörg Müssig. "Natural and man-made cellulose fibre-reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites: An overview about mechanical characteristics and application areas," *Composites: Part A* 40, 810–821, 2009.
60. Sunil K. Majhi; Sanjay K. Nayak; Smita Mohanty; Lakshmi Unnikrishnan. "Mechanical and fracture behavior of banana fiber reinforced Polylactic acid biocomposites," *Int J. Plast Technol*. Vol. 14 (Suppl 1): S57–S75, 2010.
61. Standard Test Method for Corona-Treated Polymer Films Using Water Contact Angle Measurements. ASTM International, 2009.

62. J. F. Chi. Estudio de las condiciones de proceso para preparación de películas delgadas a partir de polipropileno nanoreforzado con Paligorskita. Tesis de maestría. Centro de Investigación Científica de Yucatán. Mérida Yucatán, 83-89, 2014.
63. Rosniza Hamzah; Mohamad Abu Bakar; Melati Khairuddean; Issam Ahmed Mohammed and Rohana Adnan. "A Structural Study of Epoxidized Natural Rubber (ENR-50) and Its Cyclic Dithiocarbonate Derivative Using NMR Spectroscopy Techniques," *Journal Molecules*. Vol. 17, 10974-10993, 2012.
64. Eustathios Petinakis; Long Yu; Graham Edward; Katherine Dean; Hongsheng Liu; Andrew D. Scully. "Effect of Matrix-Particle Interfacial Adhesion on the Mechanical Properties of Poly(Lactic Acid)/Wood-Flour Micro-Composites," *Journal Polym Environ*. Vol. 17, 83-94, 2009.
65. Kunyu Zhang; Vidhya Nagarajan; Manjusri Misra and Amar K. Mohanty. "Supertoughened Renewable PLA Reactive Multiphase Blend System: Phase Morphology and Performance," *ACS Applied Materials Interfaces*. Vol. 6, 12436-12448, 2014.
66. T. Tábi; P. Tamás; J. G. Kovács. "Chopped basalt fibres: A new perspective in reinforcing poly(lactic acid) to produce injection moulded engineering composites from renewable and natural resources," *Express Polymer Letters*. Vol. 7, No. 2, 107-119, 2013.
67. Karin M. Almgren and E. Kristofer Gamstedt. "Characterization of Interfacial Strees Transfer Ability by Dynamic Mechanical Analysis of Cellulose Fiber Based Composite Materials," *Composite Interfases*. Vol. 17, 845-861, 2010.

68. Jaqueline G. L. Cosme; Vanessa M. Silva; Regina R. C. Nunes; Paulo H. S. Picciani. "Development of Biobased Poly(Lactic Acid)/Epoxidized Natural Rubber Blends Processed by Electrospinning: Morphological structure and Thermal properties," Materials Sciences and Applications. Vol 7, 210-219, 2016.