



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

**Obtención y Modificación de Nanocristales de
Celulosa de Residuos de Agave Tequilana Weber
para la Producción de Nanorefuerzos para Poli
(ácido láctico)**

Tesis que presenta:

M.C. Soledad Cecilia Pech Cohuo

En opción al título de

**DOCTORA EN CIENCIAS
MATERIALES POLIMÉRICOS**

Mérida, Yucatán, México
Septiembre de 2018

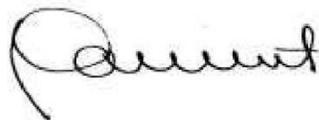
*CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.
POSGRADO EN CIENCIAS MATERIALES POLIMÉRICOS*



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de Soledad Cecilia Pech Cohuo titulado "Obtención y Modificación de Nanocristales de Celulosa de Residuos de Agave Tequilana Weber para la Producción de Nanorefuerzos para Poli (ácido láctico)". Fue realizado en la Unidad de Materiales, en la Línea de Investigación de Materiales Compuestos y Nanomateriales en los laboratorios de Química Macromolecular del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección de los Dres. Jorge Alonso Uribe Calderón y Gonzalo Canché Escamilla, perteneciente al Programa de Posgrado en Materiales Poliméricos de este Centro.

Atentamente.



Dr. Manuel Martínez Estévez
Director de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 21 de Agosto de 2018

Mérida, Yucatán, México. A 21 de Septiembre de 2018

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 el período 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 dicha información le pertenece en términos de la Ley de la Propiedad Industrial, por lo que no me reservo ningún derecho sobre ello.



Soledad Cecilia Pech Cohuo

Esta tesis se realizó en la Unidad de Materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., bajo la dirección de los Dres. Jorge Alonso Uribe Calderón y Gonzalo Canché Escamilla, con el financiamiento del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a Dios, a mis padres, hermanos y familia política, pero en mayor medida a los motores de mi vida: Didier y Emma Cecilia, sin su amor incondicional, apoyo y sobre todo comprensión, no lo hubiese logrado. Gracias por estar conmigo en aquellos momentos en que el estudio y el trabajo ocuparon mi tiempo y esfuerzo.

AGRADECIMIENTOS

- A Dios Padre, por otorgarme la fortaleza, salud y paciencia para lograr mis objetivos, y por bendecirme con su infinita bondad y amor.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo No. 378058, otorgada para realizar mis estudios.
- Al Centro de Investigación Científica de Yucatán por el uso de su infraestructura, así como a su personal técnico de la Unidad de Materiales, en especial a: Santiago Duarte Aranda por su colaboración en las micrografías SEM, Rossana Faride Vargas Coronado por su ayuda en el laboratorio, Wilberth Antonio Herrera Kao por su apoyo con las técnicas de caracterización térmicas y Javier Cauich Cupul por resolver mis dudas durante las pruebas mecánicas. De la Unidad de Biotecnología a Mirbella Cáceres Farfán e Irma Leticia Medina Baizabal y a Rosa María Galaz Ávalos de la Unidad de Bioquímica y Biología Molecular, por su ayuda en los procedimientos de liofilización.
- A los directores de esta tesis, Dr. Jorge Alonso Uribe Calderón y Dr. Gonzalo Canché Escamilla por la dirección a lo largo de este camino, su infinita paciencia, el apoyo brindado en la consecución de los objetivos, la confianza otorgada y sobre todo por las grandes enseñanzas que han marcado mi vida profesional.
- A mi comité tutorial Dr. Alex Valadez González y Dr. Víctor Vladimir Amilcar Fernández Escamilla, por sus valiosas contribuciones a esta tesis, así como su apoyo y colaboración para la realización de la misma.
- Al comité revisor Dr. Carlos Rolando Ríos Soberanis y Dra. Gloria I. Bolio López por su dedicación en la revisión del trabajo y las aportaciones realizadas.
- A los Doctores pertenecientes a la Unidad de Materiales que compartieron sus conocimientos y experiencia.

- Al Antropólogo y Lingüista Fidencio Briceño Chel, Investigador Titular del Centro-INAH-Yucatán, por la ayuda en los trámites para la beca de Mujeres Indígenas-CONACYT.
- Al Dr. Denis Rodrigue por recibirme en su equipo de trabajo en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Laval, así como al técnico Yann Giroux y al M.Sc. Valerian Hirshberg por su apoyo en las pruebas reológicas.
- Una mención especial para los compañeros Josué Francisco Chi Caballero, Rubén Rangel Pérez Matú y Ricardo Dzib Salazar, quienes con su valiosa ayuda técnica contribuyeron a la realización de esta tesis.
- Agradezco todo el apoyo y cariño brindado por parte de mi esposo Didier, mi hija Emma, mis padres, hermanos y familia política que siempre me alentaron a continuar con mis estudios y a superarme. Gracias Totales Familia.
- A mis amigos: Lizie, Leticia, Dalay Jhonny, Omar, Milton, Miguel, Francisco, Nancy, Carlos G., Carlos D. y Luis por su incondicional apoyo, además de tener siempre la fórmula para arrancarme una carcajada y hacer mucho más ameno el trabajo. Gracias Totales Amigos.
- Y a todas las personas que de una forma u otra colaboraron en la realización de esta tesis.

“Todos estamos hechos por otros miles de personas. Cada ser que hizo algo bueno por nosotros, o nos dijo algunas palabras de aliento o aprobación, influyó en nuestra personalidad y nuestros hechos. Es por eso que se vuelven parte de cualquier éxito nuestro”.

George Matthew Adams, escritor (1878-1962).

PRODUCTOS ACADÉMICOS Y PRESENTACIONES

- **Pech-Cohuo Soledad Cecilia**, Uribe-Calderón Jorge Alonso, Canché-Escamilla Gonzalo, “Obtención de una Película Delgada de Compuestos PLA-Nanocristales de Celulosa (NCC’s) mediante Extrusión-Soplo”. Memorias del XVI Congreso de estudiantes del Centro de Investigación Científica de Yucatán, Competencia de carteles organizada por el posgrado de Materiales Poliméricos, Mérida, Yucatán, 26 y 27 de marzo, 2015.
- **Pech-Cohuo Soledad Cecilia**, Uribe-Calderón Jorge Alonso, Canché-Escamilla Gonzalo, “Obtención de una Película Delgada de Compuestos PLA-Nanocristales de Celulosa (NCC’s) mediante Extrusión-Soplo”. Memorias del XVII Congreso de estudiantes del Centro de Investigación Científica de Yucatán, Competencia de carteles organizada por el posgrado de Materiales Poliméricos, Mérida, Yucatán, 10 y 11 de marzo, 2016.
- **Soledad Cecilia Pech Cohuo**, Jorge Alonso Uribe Calderón, Denis Rodrigue, Gonzalo Canché Escamilla, Alex Valadez Gonzalez, Victor Vladimir Almícar Fernandez Escamilla, “Rheologic Characterization of Poly (Lactic Acid)/Cellulose Nanocrystals”. 4th US-Mexico Symposium on Advances in Polymer Science, XXX Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México A.C. (Macromex 2017). Del 3 al 7 de diciembre de 2017, Los Cabos, Baja California Sur, México. **Best Research Poster Presentation Award in the topic Macromolecules and Nanotechnology of Macromex 2017.**
- **Soledad-Cecilia Pech-Cohuo**, Gonzalo Canche-Escamilla, Alex Valadez-González, Victor Vladimir Amilcar Fernández-Escamilla, and Jorge Uribe-Calderon, “Production and Modification of Cellulose Nanocrystals from Agave tequilana Weber Waste and Its Effect on the Melt Rheology of PLA,” International Journal of Polymer Science, vol. 2018, Article ID 3567901, 14 páginas, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/3567901>.

CONTENIDO

CONTENIDO	1
LISTADO DE FIGURAS.....	4
RESUMEN.....	6
ABSTRACT	7
CAPÍTULO 1.....	8
INTRODUCCIÓN.....	8
1.1- Introducción.....	9
1.2- Justificación.....	11
1.3- Planteamiento del problema.....	12
1.4- Hipótesis	12
1.5- Objetivos	12
CAPÍTULO 2.....	14
FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	14
2.1- Celulosa	15
2.1.1-Procesos para obtención de celulosa.....	16
2.1.2- Fuentes de celulosa	17
2.1.3- Nanocristales de celulosa	19
2.1.3.1- Características fisicoquímicas.....	21
2.1.3.2- Características morfológicas	22
2.1.3.3- Características mecánicas	24
2.1.4- Fuentes alternas de celulosa para la producción de NCC.....	24
2.1.5- Modificación superficial de NCC mediante injerto	25
2.2- Poli (ácido láctico).....	27
2.3- Compuestos PLA/NCC	29
2.5- Reología de nanocompuestos PLA/NCC	30
2.5.1- Dinámicas oscilatorias	31
2.5.2- Elongacionales	32
2.6- Procesamiento para obtención de películas y láminas de PLA/NCC.....	34
2.7- Características de películas PLA/NCC.....	35
CAPÍTULO 3.....	36
MATERIALES Y MÉTODOS.....	36
3.1- Materiales	37
3.2- Obtención y modificación de Nanocristales de celulosa fibras de BATW	37
3.2.1- Extracción de celulosa	37
3.2.2- Obtención de Nanocristales de celulosa	37

3.2.3- Reacciones de Injerto con poli (2-EHA) y cloruro de oleilo.....	38
3.2.4- Caracterización fisicoquímica de NCC prístinos e injertados	39
3.2.5- Caracterización Morfológica.....	40
3.2.6- Energía superficial	40
3.3- Nanocompuestos de PLA/NCC (prístinos e injertados).....	41
3.3.1- Obtención de los nanocompuestos	41
3.3.2- Caracterización térmica del nanocompuesto PLA/NCC prístinos e injertados.....	42
3.3.3 Morfología de los nanocompuestos de PLA/NCC prístinos e injertados.	42
3.4 Caracterización reológica del nanocompuesto PLA/NCC prístinos e injertados.	42
3.4.1- Preparación de muestras para reología a cortante y elongacional	42
3.4.2- Dinámicas oscilatorias	43
3.4.3- Elongacionales.....	43
3.5- Caracterización mecánica de láminas delgadas.	44
CAPÍTULO 4.....	45
RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	45
4.1- Extracción y caracterización de celulosa de BATW	46
4.2- Obtención y modificación de NCC	53
4.2.1. Obtención de los NCC.....	53
4.2.2- Caracterización Fisicoquímica.....	55
4.2.3- Caracterización Morfológica.....	65
4.2.4- Energía superficial	69
4.3- Caracterización Térmica de los nanocompuestos PLA/NCC prístinos e injertados ...	71
4.4- Caracterización Morfológica de los nanocompuestos PLA/NCC y PLA/ (NCC/2-EHA).	76
4.5- Caracterización Reológica de los nanocompuestos PLA/NCC (prístinos e injertados)	81
4.5.1- Reología Dinámica Oscilatoria	81
4.5.2- Reología elongacional.....	86
4.6- Caracterización mecánica de películas.....	90
CONCLUSIONES	93
RECOMENDACIONES	96
Referencias	97
APÉNDICE A.....	115
APÉNDICE B.....	111
APÉNDICE C.....	113
APÉNDICE D.....	117
APÉNDICE E	122
APÉNDICE F	124

LISTADO DE TABLAS

- Tabla 2.1. Cristalinidad de celulosa y nanocelulosa de varias fuentes.
- Tabla 2.2. Diámetro de nanopartículas de celulosa de varias fuentes.
- Tabla 2.3. Composición química del bagazo de Agave.
- Tabla 2.4. Propiedades mecánicas a tensión del PLA y el LDPE.
- Tabla 3.2. Tensiones superficiales de los líquidos empleados.
- Tabla 3.2. Temperaturas de ensayo para ensayos elongacionales.
- Tabla 4.1. Índice de cristalinidad para celulosa I y II y un porcentaje estimado de los polimorfismos en las muestras.
- Tabla 4.2. Rendimiento porcentual de los NCC.
- Tabla 4.3. Porcentaje de Conversión, adición y eficiencia de injerto del 2-EHA en los NCC.
- Tabla 4.4. Índice de cristalinidad de la celulosa I y II y estimación del porcentaje del polimorfismo en las muestras.
- Tabla 4.5. Asignación de bandas de los espectros FTIR de NCC, NCC/2-EHA y NCC.
- Tabla 4.6. Análisis XPS de NCC, NCC/2-EHA y NCC/CO.
- Tabla 4.7. Ángulo de contacto (θ), valores de la componente no polar (γ_s^d), componente polar (γ_s^p) y energía superficial γ_s de NCC no modificados y modificados.
- Tabla 4.8. Propiedades Térmicas del PLA y grado de cristalinidad.
- Tabla 4.9. Propiedades mecánicas para el PLA y los nanocompuestos.

LISTADO DE FIGURAS

- Figura 2.1. Diagrama esquemático de la estructura de una fibra.
- Figura 2.2. Estructura de la macromolécula de celulosa.
- Figura 2.3. a) Mecanismo de hidrólisis ácida y b) esterificación de superficies de NCC.
- Figura 2.4. Esquema de reacción de una polimerización por injerto de 2-Etilhexil acrilato (2-EHA) iniciada por Ce (IV).
- Figura 2.5. Esquema de modificación de reacción con cloruro de oleóilo.
- Figura 2.6. Estructura química del D, D-láctico (p.f. 97 °C), L,L-láctico (p.f. 97 °C) y D,L-láctico (meso-láctico, p.f. 52 °c). p.f.=punto de fusión.
- Figura 4.1. Micrografías MEB de a) fibra de BATW, b) fibra de celulosa y c) fotografía de celulosa.
- Figura 4.2. a) Termogramas de descomposición y b) diferencial de masa residual de las muestras de fibra y celulosa de BATW.
- Figura 4.3. Difractograma de fibras y celulosa ATW.
- Figura 4.4. Espectros FTIR de fibra de BATW y celulosa.
- Figura 4.5. Espectros FTIR de fibra de BATW y celulosa para los intervalos de a) 1500-800 cm^{-1} y de b) 3900-2800 cm^{-1} .
- Figura 4.6. a) Solución de NCC, b) NCC liofilizados, c) solución 0.3% p/v de NCC/2-EHA, d) NCC/2-EHA liofilizados, e) solución de NCC y f) NCC/CO liofilizados.
- Figura 4.7. Termogramas de TGA a) y DTGA b) de NCC's, NCC/2-EHA y NCC/CO.
- Figura 4.8. Difractograma de fibras de BATW, celulosa, NCC y NCC/2EHA.
- Figura 4.9. Difractograma de NCC/CO.
- Figura 4.10. Espectros FTIR de NCC, NCC/2-EHA y NCC/CO, b) Espectro de la banda correspondiente a las vibraciones del enlace R-SO₃H.
- Figura 4.11. Espectros FTIR de fibra de NCC, NCC/2-EHA y NCC/CO para los intervalos de a) 1500-800 cm^{-1} y de b) 3900-2800 cm^{-1} .
- Figura 4.12. Espectros XPS para a) NCC, b) NCC/2-EHA, c) NCC/CO.
- Figura 4.13. Micrografías de MEB a), b) NCC c), d) NCC/2-EHA y e), f) NCC/CO.
- Figura 4.14. Micrografías de MEB a) NCC, b) NCC/2-EHA y c) NCC/CO.
- Figura 4.15. Micrografías MET de NCC (a-c), NCC/2-EHA (d, e) y NCC/CO (f, g).
- Figura 4.16. Ángulos de contacto para los NCC con a) diyodometano, b) etilenglicol y c) agua. NCC/2-EHA con d) diyodometano, e) etilenglicol y f) agua. NCC/CO con g) diyodometano, h) etilenglicol y i) agua.

Figura 4.17. Comportamiento térmico del PLA virgen y procesado, compuestos de PLA/NCC, compuestos PLA/NCC-g-2EHA y compuestos PLA/NCC-g-CO, al 1% de NCC.

Figura 4.18. Termogramas TGA (a) y DTGA (b) del PLA virgen y procesado, compuestos de PLA/NCC, compuestos PLA/NCC-g-2EHA y compuestos PLA/NCC-g-CO, al 1% de NCC.

Figura 4.19. Micrografías MEB de a) PLA V, nanocompuestos PLA/NCC b) 0.5 %, c) 1% d) 2%, nanocompuestos PLA/(NCC/2-EHA) e) 0.5% f) 1% y g) 2%, nanocompuestos PLA/(NCC/CO) h) 0.5% i) 1% y j) 2%.

Figure 4.20. Micrografías MET de nanocompuestos PLA/NCC a) 0.5%, b) 1%, c) 2%, nanocompuestos PLA/(NCC/2-EHA) d) 0.5%, e) 1% y f) 2% y nanocompuestos PLA(NCC/CO) g) 0.5%, h) 1%, i) 2%.

Figura 4.21. a) Viscosidad compleja, b) Módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') del PLA virgen (PLA V) a diferentes temperaturas.

Figura 4.22. Viscosidad compleja del PLA virgen y procesado, a) nanocompuestos PLA/NCC, b) PLA/NCC-g-EHA y c) PLA/NCC-g-CO.

Figura 4.23. Módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') del PLA V (■), PLA P (■), PLA/NCC, PLA/NCC-g-2EHA y PLA/NCC-g-CO, al 0.5% (●), 1% (▲) y 2%(▼). Los símbolos rellenos corresponden a G' (■) y los no rellenos a G'' (□).

Figura 4.24. Resultados extensionales para PLA V (a), PLA P (b), PLA/NCC (0.5%) (c) y PLA/NCC-g-2EHA (0.5%) (d). Las tasas de deformación fueron 0.05 s⁻¹(■), 0.1s⁻¹ (■), 0.5s⁻¹(■) y 1s⁻¹(■), la línea (-) corresponde a los datos viscoelásticos lineales obtenidos.

Figura 4.25. Resultados extensionales para PLA/NCC (1%) (a), PLA/NCC-g-2EHA (1%) (b), PLA/NCC (2%) (c) y PLA/NCC-g-2EHA (2%) (d). Las tasas de deformación fueron 0.05 s⁻¹(■), 0.1s⁻¹ (■), 0.5s⁻¹(■) y 1s⁻¹(■), la línea (-) corresponde a los datos viscoelásticos lineales obtenidos (VEL).

RESUMEN

Se investigó la producción y modificación de nanocristales de celulosa (NCC) de desechos de bagazo de *Agave Tequilana Weber* (BATW) para la producción de modificadores de flujo en fundido. Los NCC se obtuvieron de residuos de BATW por medio de hidrólisis ácida e injertados con 2-Etil Hexil Acrilato (2-EHA) y cloruro de oleilo (CO) para promover la compatibilidad con polímeros no polares como el PLA. La morfología de los NCC se determinó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) siendo ésta en forma de barras, esferas y como una red porosa (*porous network*). Se observó que la cristalinidad de las fibras de celulosa incremento de 73% a 94% después de la hidrólisis (NCC) determinada por Difracción de Rayos X (DRX). La modificación superficial de los NCC se corroboró usando Espectroscopia con Transformada de Fourier (FTIR) y Espectroscopia Foto electrónica de Rayos X (XPS). Los resultados del Análisis Termogravimétrico (TGA) indican que los NCC injertados presentaron mejor estabilidad térmica que los NCC prístinos. La energía superficial de los NCC disminuyó después de la modificación superficial lo cual promovió la dispersión de los NCC en PLA dispersados mediante el mezclado en fundido. Los nanocompuestos PLA/NCC fueron caracterizados reológicamente (cortante y elongacional), térmicamente (Calorimetría Diferencial de Barrido DSC y Análisis Termogravimétrico TGA). Se determinó que los materiales compuestos PLA/NCC incrementaron su cristalinidad y estabilidad térmica con el aumento del contenido de NCC prístinos y modificados siendo los nanocompuestos PLA/(NCC/2-EHA) los que mostraron mejores resultados. Los nanocompuestos con NCC/2-EHA en forma de láminas delgadas mostraron mejores propiedades mecánicas que su contraparte con NCC prístinos.

Se observó que la viscosidad y los modulos almacenamiento y pérdida aumentaron con el contenido de NCC prístinos e injertados con poli(2-EHA), contrariamente los nanocompuestos con NCC/CO mostraron una disminución de las propiedades reológicas atribuida a un efecto de plastificación. Por otro lado, los compuestos PLA/NCC y PLA/(NCC/2-EHA) mostraron un comportamiento de resistencia a la deformación; de los resultados reológicos se considera que los NCC injertados con 2-EHA representan una interesante alternativa para ser considerados como modificadores biodegradables reológicos para polímeros con baja resistencia al fundido.

ABSTRACT

The production and surface modification of cellulose nanocrystals (CNC) from *Agave Tequilana Weber* waste (ATW) for the production of melt flow modifiers for polymers were investigated. For that, CNC were obtained from ATW residues by means of acid hydrolysis and grafted with 2-ethyl hexyl acrylate (2-EHA) and oleoyl chloride (OC) to promote compatibility with nonpolar polymers, such as PLA. The morphology of CNC occurred as rods, spheres and the so-called porous network observed by scanning electron microscopy (SEM) and electron transmission microscopy (TEM). The crystallinity of the cellulose fibers was ~73% and increased up to ~94% for CNC followed by X-ray diffraction (XRD). Polymer grafting was assessed using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-ray Electron Spectroscopy (XPS). Upon surface modification, the grafted CNC presented better thermal stability than CNC pristine evaluated by Thermogravimetric Analysis (TGA), and the surface energy of the CNC was decreased which could promote CNC dispersion within polymers. Both, pristine and surface modified CNC were melt mixed with PLA to produce nanocomposites at different concentrations of CNC. Thermal properties of PLA/CNC nanocomposites were characterized through differential scanning calorimetry (DSC) and Thermogravimetric analysis (TGA). It was determined that pristine and grafted CNC with 2-EHA increased crystallinity of PLA. In addition, thermal stability of PLA/CNC nanocomposites was increased with CNC content, better results were observed with grafted CNC. The tensile mechanical properties for the nanocomposites in thin sheet form were determined; higher values were obtained for nanocomposites containing grafted CNC than those from pristine CNC. The shear rheological properties were increased with the content of either pristine or grafted CNC showing 2-EHA composites a shear thinning behavior. Contrary, in the composites contained CNC/OC a plasticizing effect was observed. On the other hand, PLA/CNC nanocomposites exhibited strain-hardening behavior during the evaluation of extensional rheological properties. Grafted CNC seems to be an interesting alternative to be considered as biodegradable rheological modifier for low melt strength polymers.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1- Introducción

La producción de los conocidos como “materiales verdes”, aquellos derivados de recursos naturales, es de gran interés en las áreas industriales y de la investigación de materiales [1] debido a que éstos dejarían una menor “huella” ambiental después de su uso [2]. De ser así, se contribuiría en la reducción de la acumulación desmedida de los polímeros *comodities* como polipropileno, polietileno, poliestireno, entre otros; debido a que éstos requieren de años para degradarse completamente en componentes inocuos para el ambiente [3]. Entre estos materiales se encuentra el poli (ácido láctico) (PLA, por sus siglas en inglés), el cual es un bioplástico que posee atractivas propiedades mecánicas y biodegradabilidad completa siendo un posible sustituto de muchos polímeros convencionales provenientes de procesos petroquímicos. A pesar de lo anterior, el PLA posee baja resistencia al impacto [4, 5], baja estabilidad térmica, escasas propiedades de barrera [1], problemas durante su procesamiento por su baja resistencia a fundido [6]. Lo anterior limita el empleo del PLA en aplicaciones automotrices, electrónicas o en la producción de películas para embalaje alimenticio [1]. Para mejorar sus propiedades termomecánicas o añadir otras características, el PLA se ha reforzado con fibras de vidrio [7], hidroxipatita [8], carbonato de calcio [9], entre otros aditivos. Así mismo, existen reportes del reforzamiento del PLA con fibras celulósicas y nanocelulósicas provenientes del bambú [10], madera [11], desechos de paja de arroz [12] y fibras de banano [5], los materiales resultantes son completamente biodegradables debido a que el material de refuerzo también lo es.

Los nanocristales de celulosa (NCC) pueden obtenerse a partir de desechos agrícolas, comúnmente conocidos como materiales lignocelulósicos debido a su contenido de celulosa, lignina y hemicelulosa, lo que proporciona una interesante oportunidad para darle alto valor agregado a productos de desecho. En México, el agave azul (*Agave Tequilana Weber*) es una planta que se cultiva extensamente para la producción de la bebida alcohólica denominada tequila. En el proceso de producción de tequila se genera el bagazo de agave, que es el residuo que se obtiene después de que las piñas de agave fueron cocidas, exprimidas, y molidas. El bagazo es principalmente corteza y paquetes vasculares contenidos en el interior de la cabeza del agave, y ~49.1% en peso de celulosa [13]. Este residuo representa aproximadamente el 40% del peso total de agave procesado y en los últimos años se ha generado anualmente alrededor de 400,000 toneladas [14]. Por lo general, el bagazo de agave es incinerado o colocado en un relleno sanitario. Se estima que una fábrica de Tequila como *José Cuervo®* es capaz de generar 100 toneladas de

bagazo por día. En la actualidad las tequileras están más interesadas en biodegradar el bagazo para producir composta que en aprovecharlo para obtener productos de mayor valor agregado [15]. Por lo que la utilización de este residuo en la elaboración de productos naturales es una propuesta muy atractiva para reducir la acumulación del bagazo y la producción sustentable de nuevos materiales.

En este sentido, una alternativa para uso del bagazo de las piñas del agave es su incorporación como refuerzo a matrices poliméricas, por ejemplo, el PLA. Para obtener mejoras en las propiedades de los compuestos reforzados es necesario incrementar la adhesión interfacial entre el PLA y las fibras naturales o celulósicas [16]. Existe una incompatibilidad natural entre el PLA (de naturaleza hidrofóbica) y las fibras de celulosa (naturaleza hidrofílica). Esta incompatibilidad puede ser superada al modificar la superficie de los NCC con agentes promotores de la adhesión. Así, la selección de los agentes de superficie y aditivos derivados de recursos naturales que puedan ser empleados en la formulación representan un reto [16].

Una opción para producir compuestos completamente biodegradables reforzados con NCC con una interacción interfacial satisfactoria es el empleo de agentes acoplantes de base biológica en la modificación superficial de los nanorefuerzos [16, 17] como el cardanol derivado de disocianato de tolueno (CTDIC), disocianato de lisina (LDIC), quitina y quitosano, derivados de ácidos grasos (cloruro de oleoil), zeina (una proteína natural extraída del maíz soluble en alcohol), o goma guar (polisacárido acumulado en la endosperma de la planta Guar) [17].

Existen numerosos reportes de la incorporación de NCC a un gran número de matrices poliméricas, incluyendo PLA [4, 11, 18-20]; sin embargo, la investigación del uso de nanocelulosa modificada para mejorar la adherencia con el PLA es limitada. Lee *et al* [18] estudiaron la esterificación de nanocelulosa con ácido acético (C_2), ácido hexanoico (C_6) o ácido dodecanóico (C_{12}), para incorporarlo al PLA mediante extrusión. Entre los resultados se encuentran mejoras en el módulo y la resistencia a tensión cuando se utilizó C_6 y C_{12} sugiriendo la adherencia interfacial entre la matriz polimérica y la nanocelulosa funcionalizada. Por otro lado, Menezes *et al* [21] mencionan NCC injertados con grandes cadenas moleculares se dispersan menor dificultad durante el mezclado en fundido (extrusión).

El uso de NCC modificados como refuerzo en matrices poliméricas como el PLA pudieran actuar como potenciadores de la viscosidad o modificadores reológicos [22, 23] o como estabilizadores térmicos [23].

Goffin *et al* [24] reportaron mejoras en la compatibilidad entre la policaprolactona (PCL) y el PLA por la adición de nanopartículas de celulosa injertados con PCL, PLA o copolímeros P(CL-b-LA) obteniendo mejores propiedades reológicas. Bitinis *et al* [25] reportó que el injertar largas cadenas de alquilos sobre la superficie de las nanopartículas de celulosa incrementan el módulo de almacenamiento y la viscosidad compleja de compuestos de PLA/hule natural/nanopartículas de celulosa en comparación con las nanopartículas prístinas. Se ha reportado que el empleo de nanopartículas funcionalizadas incrementan las propiedades reológicas extensionales; por ejemplo, Wu *et al* [26] reportaron que al injertar PLA sobre nano-SiO₂ y evaluar las propiedades reológicas extensionales de PLA/SiO₂ y PLA/SiO₂-g-PLA las nanopartículas SiO₂ actúan como enredamientos físicos en la matriz durante los flujos extensionales mostrando un comportamiento de resistencia a la deformación de los nanocompuestos. Es importante mencionar que no hay reportes del comportamiento de flujo elongacional de nanompuestos PLA/NCC.

Este trabajo se plantea obtener nanocristales de celulosa a partir de desechos de bagazo de piña de *Agave Tequilana Weber (ATW)* para producir NCC, modificarlos superficialmente con cloruro de oleilo y 2-etil hexil acrilato (EHA), y estudiar su comportamiento como modificadores reológicos en una matriz de PLA.

1.2- Justificación

El PLA es un polímero que ha llamado la atención de los investigadores debido a su biodegradabilidad y potencial uso en la elaboración de películas para embalaje de alimentos. Éste presenta baja resistencia al fundido durante el procesamiento lo que representa una dificultad técnica para la elaboración de películas delgadas mediante el proceso de soplado. Para reducir este problema, es posible hacer uso de nanorrellenos injertados con largas cadenas moleculares (por ejemplo de C₆ a C₂₂) [18, 27, 28] y usarlos como modificadores reológicos del PLA. Tomando en cuenta la biodegradabilidad de la matriz y de su aplicación final, el uso de NCC injertados con cloruros de ácido o EHA se presenta como alternativas viables, debido a que el primero es de origen biológico [17, 18, 27, 28] y el segundo es un material biocompatible susceptible a degradarse por hidrólisis [29]. Así, NCC modificados del bagazo de piña del *ATW* pueden ser considerados como refuerzos biodegradables [17, 29] y contribuirían a la reducción de la acumulación de este desecho y los problemas de contaminación que con lleva sus disposición final.

1.3- Planteamiento del problema

El poli(ácido láctico) (PLA) es un polímero que por su estructura lineal exhibe baja resistencia en fundido lo que reduce las posibilidades de ser transformado en películas delgadas por métodos convencionales, esta baja resistencia en fundido pudiera incrementarse al adicionar de nanocristales de celulosa (NCC) a partir de residuos agroindustriales como el bagazo de piña de *ATW*. Incluso, con el empleo de agentes acoplantes de origen natural (cloruro de oleoilo) o biocompatibles (EHA) se pudieran desarrollar modificadores reológicos para producción de compuestos de PLA destinados al embalaje de alimentos. Este trabajo plantea el estudio del proceso de obtención de NCC del bagazo de *Agave Tequilana Weber* y su modificación con cloruro de oleoilo y EHA. Así mismo, el estudio del comportamiento reológico elongacional y a cortante del material compuesto PLA/NCC modificado para la elaboración de láminas delgadas y la caracterización mecánica y fisicoquímica de éstas.

1.4- Hipótesis

Los NCC de bagazo de *Agave Tequilana Weber* modificados superficialmente pueden mejorar las propiedades reológicas (a cortante y elongacional) y mecánicas de nanocompuestos PLA/NCC obtenidos mediante mezclado en fundido.

1.5- Objetivos

Objetivo General

Determinar el efecto de la incorporación de NCC de bagazo de *Agave Tequilana Weber* modificados superficialmente con cloruro de oleoilo y EHA sobre las propiedades reológicas (a cortante y elongacional), y las propiedades mecánicas de materiales compuestos PLA/NCC.

Objetivos Específicos

1. Obtener NCC de las fibras del bagazo de la piña de *Agave Tequilana Weber*.
2. Funcionalizar los NCC con cloruro de oleóilo y EHA.
3. Caracterizar fisicoquímicamente los NCC prístinos e injertados.
4. Obtener y caracterizar fisicoquímicamente nanocompuestos de PLA con NCC prístinos e injertados mediante extrusión.

5. Caracterización reológica a cortante y elongacional de los nanocompuestos.
6. Caracterización mecánica.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1- Celulosa

Las fibras vegetales están compuestas principalmente por celulosa, lignina, hemicelulosa y extractivos, como se observa en la figura 2.1. La hemicelulosa es un polímero de glucosa de cadena corta y bajo peso molecular que sirve como agente conector entre las microfibrillas de celulosa proporcionando reforzamiento estructural a la pared celular de las plantas. La lignina es un material amorfo que actúa como cemento entre los filamentos de celulosa. Los extractivos incluyen grasas, ceras, resinas, proteínas, gomas, terpenos y azúcares simples, que pueden ser removidos con solventes orgánicos o agua, y funcionan como reservas de energía o contra ataques microbianos. Los extractivos tienen grandes influencias sobre las propiedades físicas como color, olor y resistencia a la pudrición de las fibras [16, 30, 31].

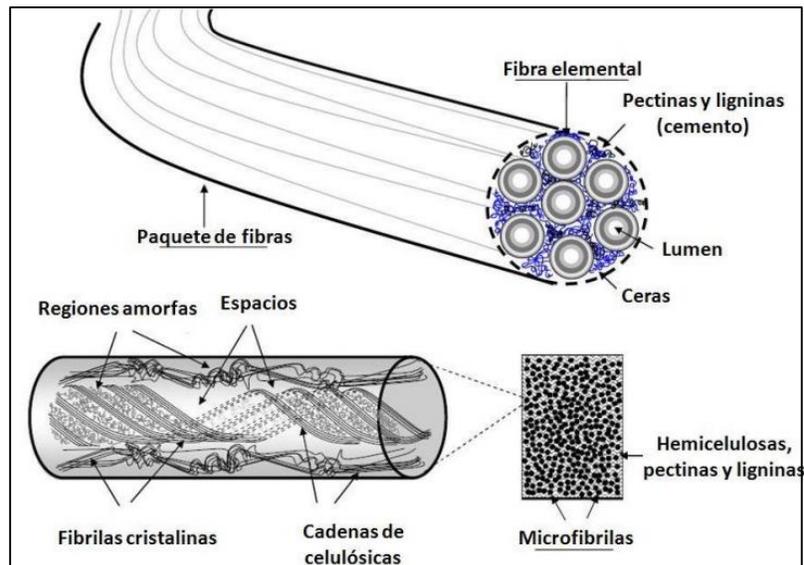


Figura 2.1. Diagrama esquemático de la estructura de una fibra [32].

La celulosa es un polímero lineal de β -anhidroglicopiranosido con uniones 1,4 β -glicosídicos. La fórmula general es $(C_6H_{10}O_5)_n$, su estructura molecular se observa en la figura 2.2 y su densidad es 1.50 g/cm^3 . La macromolécula de celulosa se conforma por cientos a millones de unidades de glucosa dependiendo de su fuente. Los grupos -OH en la cadena de celulosa forman enlaces de hidrógeno entre las moléculas. Estos enlaces forman paquetes de estructuras cristalinas llamadas microfibrillas, que son las que construyen las fibras de celulosa [16, 30]. Los grupos -OH representan sitios activos para las modificaciones químicas como la esterificación [33]. Las fibras de celulosa son de bajo

costo, ampliamente disponibles, y por su origen natural al degradarse producen componentes inocuos para el ambiente y son fáciles de reciclar [16].

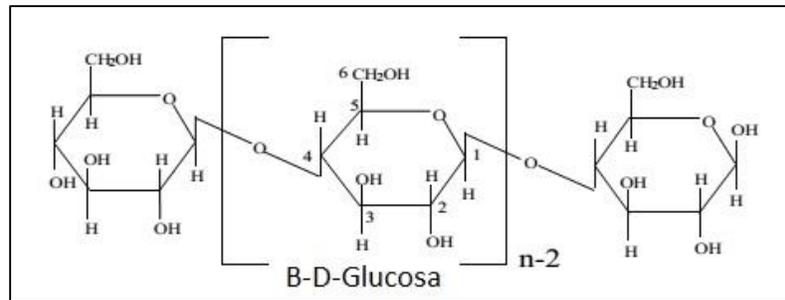


Figura 2.2. Estructura de la macromolécula de celulosa.

Existen varios polimorfismos de la celulosa cristalina (I, II, III y IV). La celulosa I es la celulosa cristalina que es naturalmente producida por una variedad de organismos (plantas, arboles, tunicados, algas y bacterias), algunas veces se le conoce como celulosa “natural”. Su estructura es termodinámicamente metaestable debido a que puede convertirse a celulosa II o III. La celulosa II es la estructura más estable de relevancia técnica y puede producirse por dos procesos: regeneración (solubilización y recristalización) y mercerización (tratamientos de hidróxido de sodio acuosos). La celulosa II tiene una estructura monoclinica, y ha sido usada para hacer celofán (películas transparentes), Rayón y Tencel™ (fibras textiles sintéticas). La celulosa III se obtiene de la celulosa I o II mediante tratamientos con amoníaco líquido, y usando posteriores tratamientos térmicos se puede obtener celulosa IV[34, 35].

En la literatura se reportan diferentes métodos para la obtención de celulosa a partir de diferentes materiales lignocelulósicos, los que pueden clasificarse en procesos químicos y mecánicos [33, 36].

2.1.1-Procesos para obtención de celulosa

La celulosa puede obtenerse mediante procesos mecánicos y químicos, entre los procesos mecánicos se encuentran técnicas de compresión, procesos de enrollamiento mecánico, homogeneización, explosión al vapor, pulverización a temperaturas criogénicas, entre otros; éstos producen grandes gradientes de corte causando rupturas transversales a lo largo del eje longitudinal de las fibras celulares, provocando la extracción de celulosa [36].

Los procesos químicos para la obtención de pulpas celulósicas consisten en el tratamiento de los materiales lignocelulósicos con reactivos químicos como soluciones alcalinas o ácidas, solventes orgánicos (con ácido acético, soluciones ácidas de metanol o etanol acuoso) a altas temperaturas. Los procesos químicos para la obtención de celulosa también involucran la oxidación con peróxido de hidrogeno (H_2O_2) o con hipoclorito de sodio ($NaClO$) para la deslignificación [33]. Cazaurang-Martinez *et al* [37] reportaron un proceso de 4 pasos para obtener celulosa de fibras de henequén (*Agave Fourcroydes*), que consiste en: 1) una prehidrólisis con una solución suave de H_2SO_4 ; 2) un tratamiento con $NaClO$ hasta un pH ~ 9; 3) una extracción con una solución de hidróxido de sodio ($NaOH$), (20% p/p); y 4) un blanqueamiento con una solución de $NaClO$ (5 - 10% p/p). El paso de la prehidrólisis mejora la eficiencia de los pasos posteriores, debido a que disuelve la hemicelulosa [38] y promueve el hinchamiento de las fibras facilitando el acceso de la fase fluida al interior de la pared celular. En el paso 2, el pH de la solución de $NaClO$ es 12 o mayor encontrándose principalmente el hipoclorito como anión el cual oxida rápidamente a la lignina degradándola. La cinética de depolimerización de la celulosa de primer orden con respecto a la concentración de hipoclorito. En la extracción alcalina se disuelve la hemicelulosa sobrante del paso 1 y la cloro-lignina formada en el paso 2 para obtener celulosa pura [37]. Finalmente, se blanquea la celulosa con $NaClO$, el contenido de α -celulosa prácticamente no se ve afectada por este paso [37].

2.1.2- Fuentes de celulosa.

Existen varias fuentes de celulosa las cuales presentan diferentes características:

Madera. La madera es una muy abundante fuente de celulosa, su principal uso es en la elaboración de la pulpa de celulosa y papel. Los materiales típicos son pulpas Kraft blanqueadas y pulpa disuelta (usada para la producción de productos de celulosa regenerada como el Rayón) [34]. En general, la extracción de los NCC comienza con la madera “purificada”, es decir madera con un contenido reducido de lignina, hemicelulosa e impurezas.

Tunicados. Los tunicados son los únicos animales conocidos que producen microfibrillas de celulosa. Los tunicados son una familia de animales marinos que tienen una cubierta consistente de microfibrillas de celulosa embebidas en una matriz de proteína. El principal género utilizado para obtención de celulosa es la conocida como “sea squirts” (*Ascidacea*) habiendo más de 2300 especies de *Ascidacea*. Las propiedades de la estructura de estas

microfibrillas cuentan con pequeñas diferencias entre si debido a los procesos de formación [34].

Algas. Varias especies de algas (verdes, grises, rojas, amarillo-verde, etc.) producen microfibrillas de celulosa dentro de la pared celular. Existen considerables diferencias en la estructura de la microfibrilla de celulosa entre las varias especies de algas debido a los diferentes procesos de biosíntesis, los trabajos en la literatura están más enfocados en especies de algas verdes [34].

Bacterias. La especie más estudiada de bacterias es la *Gluconacetobacter xylinus* (reclasificado del *Acetobacter xylinum*) [39]. Bajo condiciones especiales de cultivo, la bacteria secreta microfibrillas de celulosa produciendo una capa de gel compuesta de microfibrillas de celulosa y ~97% de agua. El motivo por el cual la bacteria genera celulosa es incierto, pero se ha sugerido que es necesario para su supervivencia, como una protección contra la luz ultravioleta, o para actuar como una barrera a los hongos, levaduras y otros organismos. La ventaja de las bacterias es la posibilidad de ajustar las condiciones de cultivo para modificar la formación y cristalización de la microfibrilla de celulosa [34].

Plantas. Como la madera, las plantas son una fuente primordial de celulosa, porque ellas son abundantes y también existe una infraestructura preexistente en las industrias textiles para cosechar, pulpear (por ejemplo para tratar y aislar las partículas de celulosa del tamaño de micras), y procesar el producto. En general, las plantas pueden ser purificadas similarmente a la madera. Una amplia variedad de plantas han sido estudiadas para la obtención de celulosa y NCC incluyendo: algodón [40, 41], ramie [42], lino [43], paja de trigo [44], tubérculos de papa [45] y raquis de banano [5]. Las plantas de agave constituyen una de las fuentes disponible para la obtención de celulosa por ser una planta altamente fibrosa [32]. Se ha explorado el uso de *Agave Fourcroydes* (henequén) [46], *Agave Sisalana* (sisal) [47], *Agave Tequilana Weber* (agave azul) [14, 48, 49], *Agave Atrovirens Karw* (maguey pulquero) y *Agave Angustifolia* [50].

De estas fuentes de celulosa se pueden extraer 4 tipos de partículas, cada una de ellas diferente en tamaño, razón de aspecto, morfología, cristalinidad, estructura del cristal y propiedades de uso final.

Fibras de celulosa de plantas y madera (pulpas blanqueadas), son las más grandes partículas de esta clasificación [36].

Celulosa microcristalina (CMC). Son generalmente descritas como celulosa purificada y parcialmente depolimerizadas con un promedio de unidades monoméricas entre 200 y 450. Los CMC son ampliamente usados como agentes de control reológico y en la industria

farmacéutica. En esta última, se usan como excipientes en la producción de polvos y tabletas, y son comúnmente conocidos como rellenos, aglutinantes, desintegradores y antiadherentes [36].

Celulosa microfibrillada (CMF). Generalmente se obtienen cuando las fibras de celulosa se someten a grandes esfuerzos mecánicos de corte. Ellas son usadas como agentes espesantes en la industria de alimentos y cosméticos [36].

Nanopartículas de celulosa (NPC). Cuentan con al menos una dimensión en el orden de los nanómetros, se dividen en nanofibrillas de celulosa y nanocristales de celulosa [36].

2.1.3- Nanocristales de celulosa

Las NPC son materiales ideales sobre los cuales se puede sostener una nueva industria de compuestos biopoliméricos. Existen varias clasificaciones de éstas, pero en general se consideran nanopartículas de celulosa cuando al menos tienen una dimensión en el orden nanométrico [[36]. Cabe mencionar que la nomenclatura de las partículas de celulosa no ha sido estandarizada y debido a esto existe un inconsistente uso de términos en la literatura. Se describirá brevemente dos tipos de nanopartículas de celulosa que en general son las que más se han reportado.

Celulosa nanofibrillada o nanofibrillas (CNF). Se produce cuando técnicas específicas que facilitan la fibrilación se incorporan en el refinamiento mecánico de las pulpas de madera y de plantas. Idealmente consisten en nanopartículas individuales con dimensiones laterales de alrededor de 5 nm. Sin embargo es un reto producir nanocompuestos completamente degradables o biocompatibles, conteniendo CNF con grandes razones de aspecto y diámetros por debajo de 100 nm, debido a que tienen una fuerte tendencia a aglomerarse [36].

Nanocristales de celulosa (NCC). Son partículas similares a barras (baja relación de aspecto) o en forma de *whiskers* (grandes relaciones de aspecto) que se producen mediante tratamientos de hidrólisis ácida de las pulpas de plantas y madera, así como de CMC, CMF o CNF [36]. Los NCC frecuentemente también se denominan *whiskers* o *nanowhiskers* (NW) [51], se consideran una nueva clase de nanomateriales con muchas propiedades atractivas. Estas nanopartículas son cristales con diámetros en el intervalo de 3-20 nm y longitud en el intervalo de 100-600 nm [36]. Estas dimensiones y la cristalinidad dependen de las fuentes de la celulosa. Por ejemplo de la celulosa bacteriana y proveniente de tunicados se producen largos *whiskers*, mientras que la celulosa de otras fuentes vegetales produce pequeñas estructuras [52]. También se ha reportado la preparación de

nanocristales de celulosa de forma esférica proveniente de fuentes de algodón [53] y cáscara de uva [40]. Las aplicaciones potenciales de los NCC incluyen (pero no se limitan) a películas de barrera, películas antimicrobianas, películas transparentes, dispositivos flexibles, como rellenos de reforzamiento para polímeros, implantes biomédicos, liberación controlada de fármacos, fibras y textiles, plantillas para componentes electrónicos, membranas de separación, baterías, súper capacitores, en polímeros electroactivos, etc. [34].

Los NCC se obtienen principalmente mediante tratamientos ácidos, las características químicas y la eficiencia en la producción de los NCC dependen de la naturaleza y la proporción utilizada del ácido [4]. El ácido sulfúrico y el clorhídrico son los más empleados en la preparación de NCC; sin embargo, también se han utilizado ácido fosfórico y maléico [36]. Durante la hidrólisis ácida de la celulosa con ácido sulfúrico ocurre la protonación de oxígeno glucosídico (ruta 1) u oxígeno cíclico (ruta 2), y posteriormente la división de los enlaces glucosídicos inducidos por la adición de agua (Figura 2.3 a) [53]. Este proceso de hidrólisis produce dos fragmentos con cadenas más cortas conservando la estructura básica. Las regiones amorfas de la celulosa son las más susceptibles a las reacciones hidrolíticas que la región cristalina [53]. Además de la ruptura de cadenas, se presenta la esterificación de los grupos hidroxilo en la celulosa hidrolizada con ácido sulfúrico (Figura 2.3 b). Esta reacción de esterificación produce un “medio éster-ácido” o también llamado “sulfato de celulosa” [53]. La presencia de grupos sulfato sobre los NCC resulta en superficies cargadas negativamente que se repelen entre sí y no permiten la agregación de los NCC mediante enlaces de puente de hidrógeno [54]. Se han empleado diferentes condiciones para la hidrólisis de la celulosa con ácido sulfúrico los cuales producen diferentes rendimientos de NCC dependiendo de las fuentes de celulosa. Por ejemplo, Bondeson *et al* [55] reportan rendimientos del 30% a partir de celulosa de abeto rojo con una solución al 63.5% de H_2SO_4 , a 44°C y 130 min de agitación. Hamad y Hu [56] obtuvieron 22.4% de rendimiento con una concentración del 64% de H_2SO_4 , a 45°C y 25 min de agitación a partir de celulosa de madera comercial (60 % cedro rojo del oeste y 40 % de picea, abeto y pino). Lu y Hsieh [57] obtuvieron rendimientos de 6.4% a partir de celulosa de desechos de cascarilla de arroz. Jiang *et al* [58] obtuvieron NCC a partir de desechos de cáscara de tomate con un rendimiento a partir de celulosa de 15.7%. En ambos trabajos se realizó hidrólisis ácida con H_2SO_4 al 64%, temperatura de 45°C y 30 min de agitación.

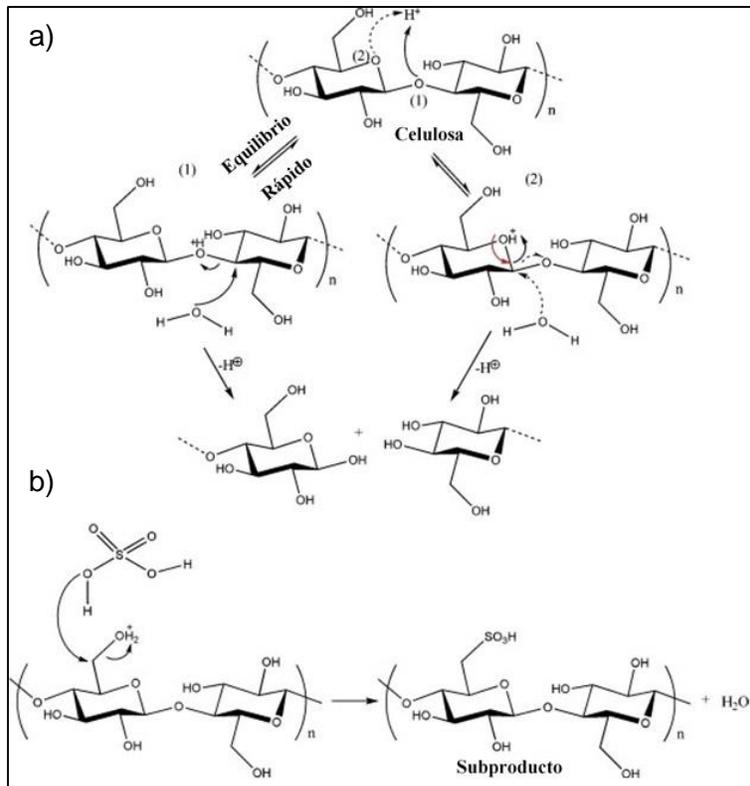


Figura 2.3. a) Mecanismo de hidrólisis ácida y b) esterificación de superficies de NCC [53].

2.1.3.1- Características fisicoquímicas.

Los nanocristales de celulosa tienen una alta razón de aspecto, relativa baja densidad (1.6 g/cm^3) y una superficie reactiva de grupos laterales $-OH$ que facilitan el injerto de otras especies para obtener diferentes propiedades superficiales (funcionalización de superficie). La funcionalización superficial permite el auto-ensamblaje, controla la dispersión dentro de matrices poliméricas y la resistencia de adhesión partícula-partícula y matriz-partícula [34]. Las propiedades térmicas de las nanopartículas de celulosa se describen en términos de su degradación y expansión térmica. El inicio de la degradación térmica se ha detectado entre $200\text{-}300^\circ\text{C}$, dependiendo de la tasa de calentamiento, tipo de partícula y tipo de modificación superficial [34]. La expansión térmica en la celulosa cristalina sobre la dirección axial se ha estimado en $0.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [59], la cual es más de un orden de magnitud menor que para muchos metales y cerámicos [60], y comparable a otras fibras anisotrópicas con grandes módulos, como las fibras de carbono.

Por otro lado, la celulosa presenta fases cristalina y amorfa; las cadenas de celulosa se unen por enlaces fuertes de hidrógeno en las regiones cristalinas (ordenadas), mientras que enlaces débiles de hidrógeno ocurren en las regiones amorfas (desordenadas).

Durante el aislamiento de los nanomateriales la cristalinidad es afectada por los diferentes tratamientos químicos y mecánicos. La celulosa parcialmente mercerizada consiste de más de un polimorfismo de celulosa (tipo I y II) [61]. Se ha encontrado que la celulosa tipo I al someterse a procesos de aislamiento para obtener nanocelulosa adquiere el polimorfismo de celulosa tipo II [62]. Mientras que cuando se elaboran NCC a partir de celulosa tipo II la estructura se conserva. Los NCC de celulosa tipo II poseen una mejor estabilidad térmica y mejores propiedades reológicas que su contraparte de tipo I [41]. En la Tabla 2.1 se encuentran algunos de los valores de cristalinidad de la celulosa y las nanopartículas de celulosa de diferentes fuentes. La alta cristalinidad de la nanocelulosa comparada a las fibras de residuos celulósicos se atribuye a la remoción de los componentes no celulósicos durante los procesos de aislamiento. Los datos de cristalinidad entre estudios en general deben compararse cautelosamente debido a los diferentes instrumentos y métodos utilizados. Es importante destacar que varios factores determinan el valor de cristalinidad final de la nanocelulosa como: el origen de la celulosa [61], las condiciones de los procesos de aislamiento [57, 63-65] y pretratamientos [61].

Tabla 2.1. Cristalinidad de celulosa y nanocelulosa de varias fuentes

Fuente	% Cristalinidad		Ref.
	celulosa	nanocelulosa	
Cáscara de arroz	61.8	86, 91.2*	[57]
Banana	72	87.1	[5]
Fibras de cáscara de coco	38.9	50.9-65.9*	[63]
Cáscara de tomate	69	80.8	[58]
Bagazo de caña de azúcar	63.5	72.5	[65]
	76	87.5	[64]
Bambú	66.44 (celulosa I)	59.62 (celulosa II)	[62]
Cáñamo	61.9	71.2	[66]
Cáscara de cebada	N.D.	66	[67]
ATW	N.D.	71	
Residuos de Patata dulce	59.79	72.53	[45]

N.D. Información no disponible

2.1.3.2- Características morfológicas

Las fibras celulósicas consisten de diferentes paredes celulares estructuradas, por lo que al someterse a tratamientos químicos y mecánicos es posible afectar la morfología en

tamaño y aspecto (liso o rugoso). Se ha observado que las fibras celulósicas están compuestas de microfibras individuales unidas por lignina y al someterse a tratamientos químicos se reduce su tamaño y modifica la rugosidad superficial. Lo anterior se atribuye a la remoción de componentes como la hemicelulosa, lignina y ceras [61]. La morfología de la nanocelulosa se determina comúnmente mediante microscopía electrónica de transmisión (MET), microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía de fuerza atómica (MFA). Los diámetros y longitudes de nanocelulosa de diversas fuentes se muestra en la Tabla 2.2 Las diferentes geometrías y dimensiones de nanocelulosa confirman una fuerte dependencia de la fuente de obtención [61] y las condiciones de los tratamientos empleados para su aislamiento [57, 63-65]. En la producción de nanopartículas de celulosa se han encontrado tres formas: barras, esferas y *whiskers*. Incluso se ha reportado una cuarta forma denominada “*porous network*” asociada con procesos de liofilización, dispersión en agua, el proceso de secado en la preparación de la muestra de TEM o una combinación de las anteriores [53]. La forma más común hallada en los procesos son las barras; sin embargo, es posible encontrar en un mismo proceso de aislamiento dos a tres formas [40, 53].

Tabla 2.2. Dimensiones de nanopartículas de celulosa de varias fuentes

Fuente	Diámetro (nm)	Longitud (nm)	Morfología	Ref.
Cáscara de arroz	30.7, 11.2	270, 117	Barras	[57]
Banana	30.9	200-1300	Barras y <i>whiskers</i>	[5]
Fibras de cáscara coco	5.3-6.6	177-218	Barras	[63]
Cáscara de tomate	3.3	135	Barras	[58]
Cáscara de uva	<10	50-100	Barras	[40]
	<5	N.A.	Esferas	
Bagazo de caña de azúcar	20-60	250-480	Barras	[65]
	4	255		[64]
Bambú	15-30	100-200	Barras	[62]
Cañamo	30-100	>1000	Barras, Whiskers	[66]
Cáscara de cebada	10	329	Barras	[67]
ATW	11	323	Barras	
Algodón	<10	200-400	Barras	[53]
	10-100	N.A.	Esferas	

	N.D.	N.D.	<i>"Porous network"</i>	
Lino	10-30	100-500	Barras	[43]
Residuos de camote	20-40	N.A.	Esferas	[45]

N.A. No aplica, N.D. Información no disponible

2.1.3.3- Características mecánicas

Las propiedades mecánicas son influenciadas por la estructura cristalina (I, II), porcentaje de cristalinidad, anisotropía, defectos y los métodos y técnicas para medir las propiedades. En general los NCC tienen resistencia a la tensión de 7.5-77 GPa, módulos elásticos axiales y transversales de 110-220 GPa y 10-50 GPa, respectivamente [34].

2.1.4- Fuentes alternas de celulosa para la producción de NCC.

A pesar de que la madera es la mayor fuente de nanopartículas de celulosa, existen otras fuentes como los residuos agrícolas y cultivos de plantas anuales. Estos materiales son considerados como una efectiva fuente alterna de celulosa para producir NCC con propiedades aceptables. Varios investigadores han sugerido usar cultivos de plantas anuales como lino, cáñamo, sisal, fibras de kenaf y cultivos agrícolas incluyendo racimos vacíos de frutas, arroz, caña de azúcar, piña y trigo. Estas últimas fuentes de celulosa poseen bajos contenidos de lignina y hemicelulosa.

Por otro lado, los bioresiduos industriales tienen una ventaja comparada a otras materias primas celulósicas debido a su bajo o ningún costo además que su uso puede contribuir a resolver problemas de disposición final para las industrias. Actualmente, estos bioresiduos industriales son incinerados o usados como productos de bajo costo para alimentar animales. Entonces, el desarrollo de nuevos productos de nanocelulosa a partir de bioresiduos es una ruta potencial para incrementar el valor de los recursos agrícolas [61]. Existen reportes de la obtención de nanopartículas de celulosa a partir de desechos agrícolas y cultivos de plantas anuales la cáscara de arroz [57], banana [5], fibras de cáscara de coco [63], cáscara de tomate [58], cáscara de uva [40], bagazo de caña de azúcar [64, 65], bambú [62] cáñamo [66], cascara de cebada [67] y bagazo de *Agave Tequilana Weber* [67].

En México durante la producción de tequila, después del proceso de extracción del jugo de la piña de *ATW*, se genera una gran cantidad de residuos lignocelulósicos (bagazo de agave) que por lo general es un material de desecho y que se acumula en las zonas de

producción de tequila. Una de las formas de disposición de estos residuos es la producción de composta y de alimento para ganado; sin embargo, estas aplicaciones no son suficientes para manejar la enorme cantidad de fibra generada [49]. El bagazo de la piña del *ATW* debido a su contenido de celulosa (Tabla 2.3) puede ser una alternativa para la obtención de celulosa y de NCC.

Tabla 2.3. Composición química del bagazo de *ATW* [14].

Componentes	Porcentaje en peso
Extraíbles con agua	5.4
Extraíbles con etanol	1.5
Extraíbles con benceno	1.2
Lignina Klason	15.9
Holocelulosa (Hemicelulosa y celulosa)	76.1

Aunque estas fibras se han utilizado para la obtención de celulosa y su aplicación en la obtención de materiales compuestos, en la actualidad existen pocos reportes de la obtención de NCC de la fibra de *ATW* [67], haciéndolas atractivas para la investigación y obtención de productos con alto valor agregado a partir de estos residuos.

2.1.5- Modificación superficial de NCC mediante injerto

Uno de los mayores retos durante la incorporación de NCC en matrices poliméricas son la obtención de una buena adherencia interfacial y dispersión [16]. Una práctica común es el injerto de especies orgánicas en la superficie de NCC; por ejemplo, el injerto de monómeros acrílicos mediante una polimerización de radicales libres utilizando como iniciador nitrato de amonio y cerio [68]. En este método, sugerido por Mino y Kaizerman [69] induce la formación de radicales libres sobre las moléculas de celulosa por la oxidación directa con iones $Ce(IV)$, es de fácil aplicación y de alta eficiencia de injerto comparada con otros sistemas redox [68, 70, 71]. En la figura 2.4 se muestra el esquema de la reacción de injerto del monómero de 2-Etilhexil acrilato; al inicio de la reacción existe la formación del complejo $Ce(IV)$ -celulosa, el cerio se reduce a $Ce(III)$ oxidando a la celulosa y formando un radical libre; como resultado el enlace entre los átomos de carbono 2 y 3 de la unidad de anhidroglucosa se rompe. El radical libre puede reaccionar con un monómero e iniciar la polimerización de injerto o puede sufrir otra reacción con $Ce(IV)$ [72]. Se ha reportado el

uso de otros acrilatos para su injerto sobre NCC como etil acrilato y butil acrilato, las nanocelulosa injertadas presentaron mayor estabilidad térmica que su contraparte prístina sin cambios en la nanoestructura. Esta modificación con polímeros acrílicos ofrece una forma de mejorar la compatibilidad de la nanocelulosa con polímeros sintéticos [68].

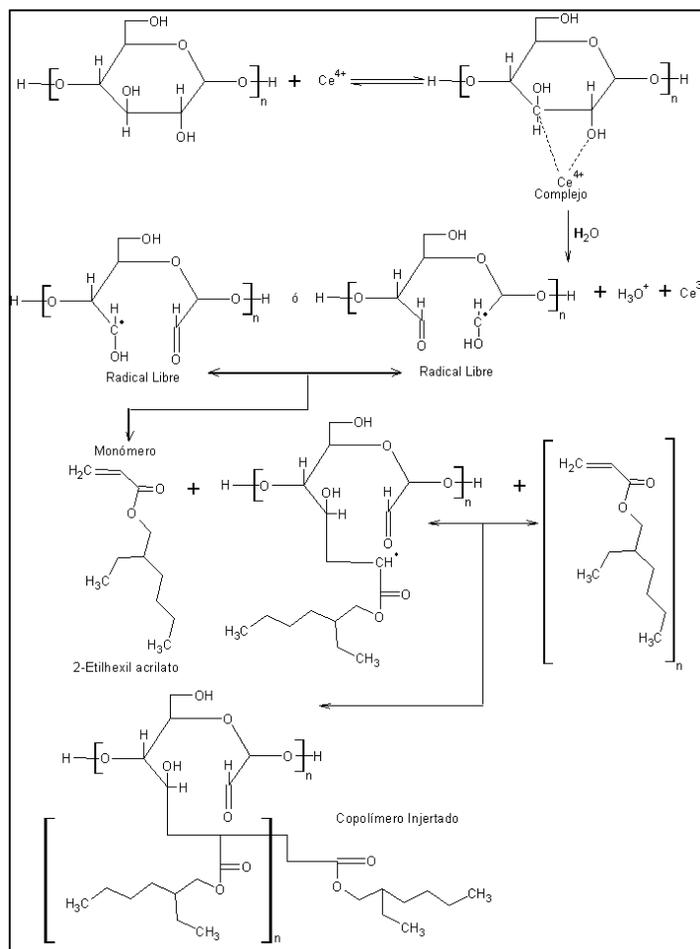


Figura 2.4. Esquema de la reacción de polimerización por injerto de 2-Etilhexil acrilato (2-EHA) iniciada por Ce(IV) [72].

Otra opción para producir nanorefuerzos completamente biodegradables con NCC con una interacción interfacial satisfactoria es el empleo de derivados de ácidos grasos como agentes de acoplamiento [17, 18, 28, 73]. Corrales *et al* [28] reportaron el uso de cloruro de oleilo como agente de acoplamiento para compuestos polímeros/celulosa. El cloruro de oleilo es capaz de reaccionar con los grupos hidroxilos de la celulosa por medio de una reacción de esterificación la cual se lleva a cabo sobre los grupos hidroxilos en la superficie externa de la fibra. La larga cadena hidrocarbonada del cloruro de oleilo induce la

hidrofobicidad de la superficie de la fibra y puede mejorar la compatibilidad entre la celulosa tratada y la matriz polimérica. En la figura 2.5 se muestra el esquema de la reacción de esterificación entre el cloruro de oleoilo y los grupos hidroxilos de la celulosa. Los cloruros de ácido reaccionan con los grupos $-OH$ para formar ésteres a través de una sustitución nucleofílica del grupo acilo por el mecanismo de adición-eliminación. El ataque del grupo $-OH$ al grupo carbonilo electrofílico da lugar a un intermediario que pierde el cloruro, prosigue con una desprotonación que da lugar al éster y ácido clorhídrico [74]. Las reactividades de los 3 grupos $-OH$ presentes en la celulosa son diferentes, pudiendo el $-OH$ del C6 reaccionar 10 veces más rápido que los otros dos grupos. El $-OH$ del C2 puede reaccionar dos veces más rápido que el $-OH$ del C3. Lo anterior se debe a que a comparación de los otros dos grupos alcohólicos secundarios, el grupo alcohólico primario en el C6 tiene un eje de rotación libre alrededor del enlace entre el C5 y C6, haciéndolo más reactivo [75].

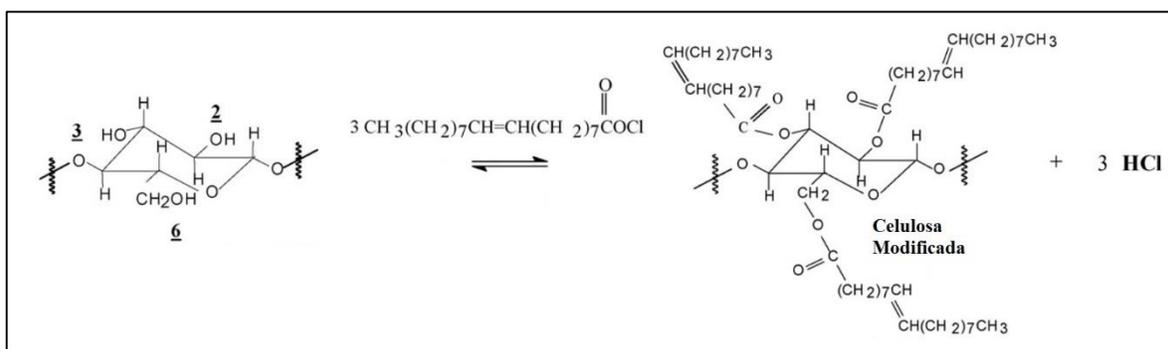


Figura 2.5. Esquema de modificación de reacción con cloruro de oleoilo [28].

2.2- Poli (ácido láctico)

El poli(ácido láctico) (PLA) es un poliéster termoplástico biodegradable producido a partir del ácido L,L- y D,D-láctico, que a su vez se obtienen de la fermentación del almidón de maíz. Este polímero puede degradarse ambientalmente en un tiempo corto y los productos generados son de muy baja toxicidad, eventualmente se convierten en dióxido de carbono y agua. El PLA puede ser amorfo o semicristalino dependiendo de la estereoquímica y la historia térmica [16].

En la figura 2.6 se observan los isómeros ópticos del ácido láctico (debido a la presencia de los dos centros quirales) el D,D-láctico y el L,L-láctico; además, existen dos isómeros ópticamente inactivos el meso-láctico y la mezcla racémica del D,D-láctico y L,L-láctico, llamada rac-láctico [4]. El control de la razón del contenido de los monómeros del ácido L:D

es de gran importancia debido a que esta razón ejerce un fuerte efecto sobre las propiedades del material a través de la cristalinidad. Generalmente, altos contenidos del monómero ácido L favorece la cristalización [76]. El PLA es un biopolímero que por sus propiedades se puede comparar al Polietilen Tereftalato (PET) en muchos aspectos y también al polipropileno (PP). Así del PLA se pueden obtener películas transparentes, fibras o preformas para botellas. Es adecuado para el contacto con alimentos y se le utiliza en aplicaciones de embalaje debido a sus excelentes características organolépticas (color, olor, sabor, etc). La temperatura de transición vítrea (T_g) es $\sim 58^\circ\text{C}$ y la de fusión (T_m) está en el intervalo de $130^\circ\text{-}230^\circ\text{C}$, dependiendo de su estructura y composición. Las propiedades reológicas del PLA son afectadas por factores intrínsecos como la distribución de pesos moleculares, grado y tipo de ramificación, la composición de los esteroisómeros y estabilidad en fundido [16]. El PLA es un polímero lineal que presenta baja resistencia al fundido; sin embargo, para ciertas aplicaciones es deseable incrementar esta propiedad a través de introducir ramificaciones con largas cadenas [3, 6, 16].

Una de las aplicaciones del PLA es la producción de películas para la industria alimentaria [16] mediante extrusión-soplo, por lo cual se requiere que el polímero posea una resistencia al fundido relativamente alta. Comparado con las poliolefinas, el PLA tiene menor resistencia al fundido, y por lo tanto la formación de una burbuja estable durante el procesamiento es un reto. Entonces, se hace necesario la utilización de aditivos como potenciadores de la viscosidad o modificadores reológicos del PLA [22, 23]. Estos aditivos pueden ser un segundo polímero o compuestos naturales o sintéticos que protegen al PLA de la degradación y/o provocan interacciones entre las cadenas poliméricas, reduciendo la posibilidad de disminución de peso molecular y/o incrementan la viscosidad del PLA, respectivamente [23].

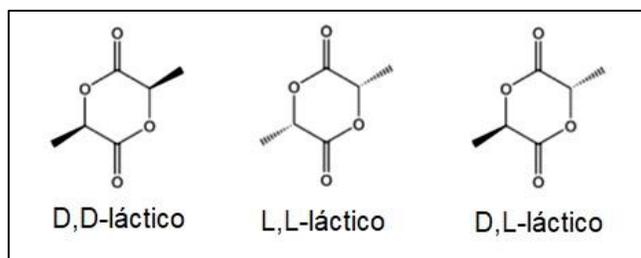


Figura 2.6. Estructura química del D,D-láctico (p.f. 97°C), L,L-láctico (p.f. 97°C) y D,L-láctico (meso-láctico, p.f. 52°C). p.f.=punto de fusión [4].

Las películas de PLA son rígidas y presentan menores porcentajes de elongación que las poliolefinas (Tabla 2.4) [77]; por lo que, durante el procesamiento de extrusión-soplo se producen arrugas en la película al colapsar la burbuja [23]. Hiltunen *et al* [78] mezclaron PLA con un plastificante (triacetato de glicerol), y varios agentes antiadhesivos, como talco, TiO₂ y CaCO₃. Encontraron que la resistencia al estallido de las películas sopladas fue mejor que las típicas películas de polietileno y polipropileno. Para modificar las propiedades termo-mecánicas [4], así como añadir otras como el control de la biodegradación y mejorar el procesamiento en fundido del PLA, varios tipos de refuerzos nanométricos como nanoarcillas [79], nanopartículas de silicio [26] y NCC [25, 80, 81] se han adicionado. Al adicionar los NCC a una matriz de PLA el mayor reto es obtener una buena dispersión de las nanopartículas dentro de la matriz debido a las diferentes naturalezas de estos materiales [4].

Tabla 2.4. Propiedades mecánicas a tensión del PLA y el LDPE [77]

Polímero	Módulo de Young (MPa)	Elongación a la ruptura%	Resistencia (MPa)
PLA	1975	9.3	55
LDPE	152	78	18

2.3- Compuestos PLA/NCC

Para la elaboración de nanocompuestos PLA/NCC se han desarrollado diferentes métodos de procesamiento y estrategias químicas para mejorar la compatibilidad interfacial entre el PLA y la nanocelulosa. Sin embargo, existen pocos reportes de las aplicaciones finales de estos nanocompuestos [4].

Oskman *et al* [20] estudió el uso de una suspensión de NPC previamente tratados con N,N-dimetilacetamida (DMAc) y cloruro de litio (LiCl), con la finalidad de hinchar y separar parcialmente los NCC. Esta suspensión se incorporó al polímero fundido durante los procesos de extrusión. La dispersión de los NPC dentro de la matriz fue apreciable; sin embargo, el DMAc/LiCl provocó la degradación de los compuestos procesadas a altas temperaturas. Otra alternativa utilizada, fue el poli(vinil alcohol) (PVOH) usado como ayuda de proceso, este fue mezclado en seco con el PLA antes de la extrusión o bombeados como suspensión con los NCC directamente al extrusor [11]. En ambos casos, los nanocompuestos resultantes mostraron pobres propiedades mecánicas principalmente debida a la separación de fases, con una fase continua de PLA y una discontinua de PVOH.

Los NCC fueron localizados principalmente en la fase de PVOH en lugar de la matriz de PLA, lo cual limitó drásticamente la transferencia de carga entre los nanorrellenos y el PLA. También, se ha empleado la funcionalización química covalente de las NPC como la esterificación, injerto polimérico, silanización, etc. [4]. Lee *et al* [18] estudiaron la esterificación de nanofibras de celulosa bacteriana (BC) con ácidos orgánicos usando varias longitudes de cadena (C_2 a C_{12}) para ajustar su balance hidrofóbico. Se obtuvieron mejoras en los módulos y la resistencia a la tensión para los nanocompuestos reforzados con C_6 -BC y C_{12} -BC (50% y 15 %, respectivamente). Para los nanocompuestos con los C_2 -BC ocurrió hidrólisis, provocando la liberación de ácido acético durante la extrusión y la pérdida de peso molecular de la matriz, afectando las propiedades mecánicas del material resultante. Se observó un incremento en las temperaturas de degradación en alrededor de 15°C de todos los nanocompuestos comparados al PLA neto. La mejora en la adhesión interfacial entre la matriz y la BC modificada se confirmó mediante mediciones de ángulo de contacto.

El método de “*Grafting from*” fue utilizado por Goffin *et al* [82] al injertar cadenas de PLA sobre la superficie de NW de fibra de Ramie, los cuales fueron dispersados en PLA mediante extrusión. Los autores mencionan que fue imposible procesar el PLA con NW no modificados, el PLA injertado es necesario para evitar la degradación de las nanopartículas de celulosa. Las cadenas injertadas de PLA además de mejorar la compatibilidad NW-matriz, también co-cristalizaron con ésta, creando así una red co-continua entre los NW y la matriz. Se observó una mejora en las propiedades mecánicas en los nanocompuestos finales PLA/(NW-g-PLA). En otro trabajo de Goffin *et al* [24] se estudiaron las propiedades reológicas al añadir estos NW-g-PLA a una matriz de Policaprolactona (PCL), un comportamiento como sólido se observó debido a la formación de una red física. Los enredamientos de las cadenas injertadas en la superficie de los NW con las cadenas la matriz de PCL, contribuyeron también a un incremento de las propiedades termomecánicas. Es por lo anterior, que el estudio de las propiedades reológicas es una herramienta de caracterización complementaria para los nanocompuestos PLA/NCC [81].

2.5- Reología de nanocompuestos PLA/NCC

La adición de nanorrellenos a un polímero modifica las propiedades reológicas de los compuestos resultantes, debido a que las nanopartículas son embebidas entre las cadenas poliméricas. En el caso particular de los NCC, éstos producen anclajes/uniones en la cadena polimérica formando estructuras de red estables. En este sentido, la reología es

una poderosa herramienta que proporciona información sobre la tasa de deformación, la dispersión de los nanomateriales, grado de interacción entre el polímero-relleno y relaciones de estructura-propiedades en los nanocompuestos. También puede dar indicios de cómo deben procesarse los nanocompuestos y el efecto de los nanorellenos sobre los materiales compuestos finales [83]. Dependiendo de la naturaleza de la deformación aplicada al material, las propiedades reológicas pueden dividirse en dinámicas oscilatorias y elongacionales.

2.5.1- Dinámicas oscilatorias

El comportamiento viscoelástico de los nanocompuestos puede ser evaluado midiendo los componentes viscoelásticos: el componente elástico o módulo de almacenamiento, G' , y componente viscoso o módulo de pérdida, G'' . El comportamiento de estos componentes está fuertemente influenciado por el contenido de los NCC. La viscosidad compleja (η^*) es otro parámetro que afecta las relaciones estructurales de los compuestos poliméricos. Se ha observado que las η^* de la mayoría de los nanocompuestos incrementan con el contenido de los NCC debido a que se incrementan las interacciones NCC-matriz. También, es posible que los NCC incrementen el deslizamiento de las paredes debido a que estos se orienten longitudinalmente a la interfase de la pared fundida, disminuyendo la η^* [83]. Se han reportado estudios de las propiedades reológicas dinámicas oscilatorias de nanocompuestos PLA/NCC con NPC prístinos y NPC modificados superficialmente. Lee *et al* [84] dispersaron NW en una matriz de PLA (0.1 a 0.5% en peso) mediante *casting*; se encontró que las viscosidades complejas incrementaron con el aumento de NW en la matriz y que la resistencia a la tensión y el módulo elástico incrementaron con la introducción de los NW. Kamal y Khoshkava [81] estudiaron el efecto de introducir NCC de madera a PLA mediante fundido en cámara de mezclado sobre las propiedades reológicas y mecánicas del polímero encontrando que las características reológicas a baja frecuencia (módulo de pérdida, almacenamiento y viscosidad compleja) se incrementaron por la adición de los NCC. Y que las propiedades reológicas a altas frecuencias fueron controladas por fuerzas hidrodinámicas, mientras que las interacciones Van der Waals de las partículas de NCC fueron responsables del comportamiento en la región de baja frecuencia.

Las propiedades superficiales de los polímeros y rellenos tienen un impacto significativo sobre las propiedades reológicas y mecánicas de los compuestos, debido a la formación de una red mediante la interacción de relleno-polímero y relleno-relleno [83]. Bitinis *et al* [25] extrajeron NW de CMC comercial mediante hidrólisis ácida e injertaron cadenas de alquilo

(C₁₈) y de para producir nanocompuestos con PLA, hule natural y NW (PLA/HN/NW), utilizando procesos de *casting* y extrusión con la finalidad de prevenir la degradación y obtener una buena dispersión de los NW. Los nanocompuestos con NW-C₁₈ se observó un incremento del G' y η^* a bajas frecuencias, esto fue observado para las concentraciones al 3 y 5% p/p, además para el 5% p/p se presentó un comportamiento como sólido. El umbral de percolación ocurre entre 3 y 5% p/p, confirmando la formación de una estructura de red que proporciona al material mejor resistencia contra la deformación aplicada a bajas frecuencias. Los nanocompuestos con NW injertados con PLA, el G' y la η^* incrementaron con el contenido de NW; sin embargo, este incremento es menor y no se observa el comportamiento como sólido, probablemente debido a los bajos contenidos de NW en las NPC modificadas. El incremento del G' y η^* son un indicativo de una buena dispersión de los NW en ambos casos.

Wei *et al* [80] emplearon NCC liofilizados y los modificaron mediante transesterificación con éster metílico del ácido graso del aceite de canola para reducir la hidrofiliidad. Con estos NCC modificados (NCC-EM) elaboraron compuestos con PLA como matriz. Observaron un efecto plastificante en la matriz de PLA al incrementar la carga de los NCC-EM, que se reflejó en la disminución de la Tg. Los estudios reológicos dinámicos mostraron un incremento en los módulos G', G'' y η^* de los nanocompuestos al añadir el 2% de NCC-EM. Sin embargo, se observó una disminución en las propiedades reológicas al añadir el 5% de NCC-EM, debido a las largas cadenas hidrocarbonadas que causaron plastificación, lo cual incrementó un deslizamiento de las cadenas poliméricas bajo fuerzas de deformación aplicadas.

2.5.2- Elongacionales

Debido a que hasta la fecha no existen reportes de reología elongacional para nanocompuestos PLA/NCC, se discutirán estudios de reología elongacional realizados en nanocompuestos de PLA. Existe el interés por utilizar PLA en dos importantes áreas como la elaboración de fibras y de películas para la industria alimentaria [16]. Para obtener esta última por medio de extrusión-soplo, se requiere que el PLA posea una resistencia al fundido relativamente alta debido a que el modo predominante de deformación es el flujo elongacional. Los flujos extensionales se consideran flujos que pueden significativamente orientar las cadenas macromoleculares, gotas en mezclas poliméricas, y partículas anisotrópicas en nanocompuestos poliméricos. Entonces, se requiere de un conocimiento amplio del comportamiento del flujo elongacional del PLA para la optimización de la

composición, condiciones de procesamiento y propiedades del producto [79]. En comparación con las poliolefinas, el PLA tiene menor resistencia al fundido lo que dificulta la formación de una burbuja estable durante el procesamiento. Una manera de solucionar esta desventaja es la utilización de aditivos potenciadores de la viscosidad o modificadores reológicos del PLA [22], los cuales pueden ser otro polímero o compuestos naturales o sintéticos que protejan al PLA de la degradación y/o provoquen interacciones entre las cadenas poliméricas, disminuyendo la posibilidad de disminución de peso molecular y/o incrementan la viscosidad del PLA [23].

Hernández-Alamilla y Valadez-González [85] compararon el efecto de dos aditivos mejoradores de la resistencia en fundido, Paraloid BPMS-250 y Biostrength 700, en las propiedades reológicas elongacionales cuando se combinan en fundido usando un extrusor. Se encontró que la viscosidad elongacional y la resistencia en fundido de las mezclas se incrementó con el contenido de los aditivos. Los hallazgos sugieren que los enredamientos de las cadenas de PLA con estos aditivos de alto peso molecular crean una red la cual reduce la movilidad de los segmentos del PLA y conlleva a una alta resistencia a la ruptura en fundido durante el estiramiento.

Una apropiada correlación entre las propiedades reológicas a cortante y elongacionales pudiera arrojar una mejor comprensión en algunos procesamientos en fundido (por ejemplo extrusión-soplo). Mallet *et al* [86] hicieron esa correlación para estudiar el efecto de un aditivo multifuncionalizado epoxidado (Joncryl®), los resultados mostraron que la viscosidad al cortante y elongacional incrementaron con el contenido de Joncryl® y que el incremento del contenido de Joncryl® influyó la transición del comportamiento Newtoniano a adelgazamiento al corte. Se mostró que la estructura polimérica influye directamente en la respuesta del fundido; y además, que las propiedades viscoelásticas y elongacionales son muy sensibles a la extensión de cadena y a las ramificaciones del PLA.

Otro recurso utilizado para modificar las propiedades reológicas elongacionales del PLA son los nanomateriales. Eslami y Kamal [79] estudiaron el comportamiento del flujo elongacional de mezclas biodegradables binarias de PLA/PBSA (polibutilen succinato-co-adipato) y ternarias de PLA/PBSA/nanoarcillas. Encontraron que las viscosidades elongacionales de los nanocompuestos fueron mayores que las mezclas binarias realizadas a pequeñas deformaciones Hencky (Tasa real de deformación elongacional [87]). Se observó un comportamiento inverso cuando la deformación Hencky aumentó. Lo anterior lo atribuyeron a que durante pequeñas deformaciones, las estructuras de red en los nanocompuestos son responsables por las altas viscosidades de elongación. A grandes

deformaciones, las estructuras de red se destruyen y las arcillas se orientan en la dirección del estiramiento. Las arcillas orientadas redujeron las viscosidades elongacionales para los nanocompuestos. Con los resultados de su estudio sugieren que la adición de PBSA y nanoarcillas al PLA facilita su procesamiento en fundido (por ejemplo en soplado de película, moldeo de burbuja e hilado de fibras).

2.6- Procesamiento para obtención de películas y láminas de PLA/NCC

La elaboración de películas de nanocompuestos PLA/NCC tradicionalmente se realiza disolviendo el PLA en solventes como el diclorometano o cloroformo, este método se conoce como “*casting*”, posteriormente se añaden los NCC bajo agitación constante con el objetivo de mejorar su dispersión en la película, la solución se coloca en moldes y se deja evaporar el solvente [1, 88]. Este método es complicado de escalar por las grandes cantidades de solvente que se requiere, siendo no sustentable y no amigable con el ambiente.

El calandrado es un proceso mediante el cual se pueden obtener películas (espesores menores de 0.25 mm) o láminas de PLA (entre 0.25 mm y 1 mm) [89]; durante la extrusión, el PLA fundido se extruye mediante un dado de lámina y éste es jalado sobre unos rodillos pulidos para su enfriamiento [22]. Un ejemplo del uso de esta técnica es para la fabricación de un biocompuesto híbrido basado en una matriz de PLA reforzado con celulosa microfibrillada y fibras de bambú [90].

Otro proceso que se ha empleado para obtener película es el de extrusión-soplo. El PLA fundido es extruido para formar un tubo usando un dado anular. El aire de soplado se suministra por la cabeza del dado, el tubo es inflado formando una burbuja tubular delgada y se enfría. El tubo es aplastado en los rodillos de presión y jalado por el devanador. La razón del diámetro de la burbuja al diámetro del dado se llama razón de soplado (BUR, *blow-up-ratio*) y es uno de los parámetros importantes para controlar el espesor de la película. El PLA tienen una densidad específica de cerca de 1.24 g/cm^3 lo cual es mucho mayor que las poliolefinas ($0.91\text{-}0.93 \text{ g/cm}^3$). Es importante considerar que el PLA puede procesarse en extrusores diseñados para las poliolefinas; sin embargo, si el extrusor está operando cerca del máximo torque en los husillos, el extrusor puede no tener el suficiente poder para procesar al PLA [22]. Se ha reportado el uso de extrusión-soplo para la elaboración de películas de PLA usando aditivos [86], mezclando con otro polímero [91], con NCC injertados con lignina [92] y sin el uso de aditivos como mejoradores de la resistencia a fundido [93].

2.7- Características de películas PLA/NCC

Las propiedades de las películas de PLA/NCC dependen del tipo de NCC utilizados, el contenido de estos, modificaciones superficiales en los NCC y el procesamiento para la elaboración de los nanocompuestos.

Lin *et al* [88] elaboraron películas utilizando el método de *casting* con NCC acetilados en una matriz de PLA. Cuando el relleno acetilado se introdujo al 6% p/p en la matriz polimérica, la resistencia a la tensión de los nanocompuestos mejoró en un 61.3% y el módulo de Young fue 1.5 veces mayor comparado al PLA neto. Las propiedades térmicas de los nanocompuestos mejoraron, y los valores de porcentaje de cristalinidad fueron mayores. Fortunati *et al* [1] estudiaron el efecto de los NCC en una matriz de PLA sobre las propiedades de barrera de las películas de los nanocompuestos como la tasa de transmisión de oxígeno-OTR y permeabilidad de vapor de agua-WVP. Se alcanzó una reducción del 34% en la permeabilidad de agua para películas con 1% p/p de NCC, y para todos los nanocompuestos se lograron buenas propiedades de barrera de oxígeno.

Gupta *et al* [92] adicionaron NCC injertados con lignina (NCC-L) a PLA para elaborar películas de nanocompuestos mediante extrusión. El proceso de soplado para el PLA neto no pudo ser continuo debido al colapso o la explosión de las burbujas. La burbuja de los nanocompuestos PLA/NCC-L fue más estable.

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1- Materiales

Fibras del bagazo de *Agave Tequilana Weber* (BATW) de la compañía Sol y Agave de Arandas, S.A. de C.V., Arandas, Jalisco, México fueron utilizadas para la obtención de celulosa. Se empleó hidróxido de sodio (NaOH, A.C.S. Fermont), solución al 3% de hipoclorito de sodio (NaClO, Cloralex®) y ácido sulfúrico (H₂SO₄, A.C.S. Fermont al 98).

En la reacción de injerto de poli (2-EHA) se empleó monómero de 2-EHA (Aldrich) y Nitrato de Cerio y Amonio (NCA) de Aldrich como iniciadores. Mientras que en el injerto del ácido graso se utilizó cloruro de oleilo (CO) (Aldrich) y 4-dimetilaminopiridina (4-DMAP) (Aldrich) como catalizador. Diclorometano (DCM) (Aldrich Vetec®) funcionó como medio de reacción, y trietilamina (TEA) (Aldrich) como co-solvente.

Se utilizó Poli(ácido láctico) (PLA), Nature Works 2002D (Cargill Dow LLC, Minnetonka, MN, USA) el cual posee una 1.25 g/cm³ e índice de fluidez de ~4-8 g/10 min (190°C) según la hoja técnica.

3.2- Obtención y modificación de Nanocristales de celulosa fibras de BATW

3.2.1- Extracción de celulosa

En la primera etapa se extrajo la celulosa de las fibras de BATW mediante la técnica general de hidrólisis ácida y extracción alcalina [5, 37] que consiste de cuatro pasos: 1) hidrólisis ácida con solución de H₂SO₄ (1% p/p), razón fibras en solución de 1:19 (g/mL) a temperatura de ebullición durante 1 h y lavado; 2) cloración con una solución 3.5% (v/v) de NaClO, razón de fibras a solución de 1:10 (g/mL) con agitación continua hasta alcanzar un pH de 9.2, lavado con agua destilada hasta la neutralidad; 3) extracción alcalina con una solución 20% (p/p) de NaOH, razón de fibras a solución de 1:10 (g/g) en agitación mecánica por 1 h, seguido por un proceso de lavado; y 4) blanqueo con una solución de 0.5%(v/v) de NaClO, razón de fibras a solución de 1:12 (g/mL), con agitación mecánica por 1 h y lavado final hasta pH neutro. El material obtenido se retira manualmente y se deja secar a temperatura ambiente durante 24 h; posteriormente, se continúa secando el material por 8 h a temperatura ambiente con el uso de convección forzada de aire a temperatura ambiente.

3.2.2- Obtención de Nanocristales de celulosa

La obtención de los nanocristales de celulosa se realizó usando como base los procedimientos propuestos por Bondeson *et al* [55] y Hamad y Qu [56]. Primero se preparó una suspensión de 10.2 g de celulosa en 100 ml de agua desionizada (DI). A la suspensión

(en un baño de hielo y agitación continuamente) se le añadió lentamente ácido sulfúrico concentrado hasta lograr una concentración de 63.5% p/p. Posteriormente, se utilizó una turbina Rushton de acero inoxidable para la agitación y se calentó hasta 44 °C. La suspensión se mantuvo en agitación durante 130 min, la reacción de hidrólisis se detuvo al verter 2000 ml de agua fría. La suspensión se dejó reposar 24 h para la formación de dos fases. Se decantó, y el sedimento turbio se lavó tres veces con agua desionizada durante tres ciclos de centrifugado (15 min a 3500 rpm). Se recolectó el sobrenadante del segundo y tercer ciclo de centrifugación, éste se observó turbio debido a que cuando la suspensión tiene un pH entre 1 a 3 las partículas finas no sedimentan [94]. El sobrenadante colectado se dializó contra agua DI en membranas de diálisis (peso molecular 14000 Da) de 1 a 4 días, hasta que se alcanzó un pH neutro. Para su caracterización posterior, las muestras se sonicaron usando una punta sónica (Sonics, Vibra Cell) por 5 min en un baño de hielo. La suspensión acuosa se almacenó a 4°C. El rendimiento de la reacción se determinó tomando 5 alícuotas de 10 ml cada una, para congelación y liofilización.

3.2.3- Reacciones de Injerto con poli (2-EHA) y cloruro de oleoilo

La reacción de injerto se realizó usando el procedimiento propuesto por Canché *et al* [71] para injertar Metil Metacrilato a fibras de celulosa. Se colocaron 250 ml de la suspensión de NCC (0.3 % p/v) en un baño a temperatura constante de 30°C, se burbujea con nitrógeno por 1 h para remover el oxígeno de la suspensión. Posteriormente, se añade una relación 1:1 de 2-EHA respecto a los NCC y 0.8 g de iniciador NCA (disuelto en 4.6 ml de HNO₃ 1N). Se somete a agitación durante 3 h. Después de la reacción los NCC injertados se lavan con agua DI usando tres ciclos de centrifugación. La solución acuosa se congeló y liofilizó. Para los NCC/2EHA se calculó el porcentaje de conversión, de adición y la eficiencia de injerto, de acuerdo a las ecuaciones (1-3):

$$\% \text{Conversión} = \frac{\text{Masa del polímero total}}{\text{Masa del monómero}} \times 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

$$\% \text{Adición} = \frac{\text{Masa del polímero injertado}}{\text{NCC/s}} \times 100 \quad \text{Ecuación 2}$$

$$\% \text{Eficiencia de injerto} = \frac{\text{Polímero injertado}}{\text{Polímero total}} \times 100 \quad \text{Ecuación 3}$$

La reacción de injerto del cloruro de oleoilo se realizó adaptando el método reportado por Corrales *et al* [28]. Se utilizó una mezcla compuesta de 2/3 en volumen de la suspensión

(0.3% p/v) de NCC con 1/3 de DCM. Posteriormente, se le añadió 10% (p/p) de 4-DAMP y 1.05 relación mol de TEA, ambos con respecto al contenido de CO. Por último se adicionó gota a gota una solución 7.4% (v/v) de CO en DCM [74]. La reacción se llevó a una temperatura de 30°C en atmosfera de nitrógeno durante 7 h de agitación continua. Posteriormente, se lavó tres veces con DCM para retirar el CO que no haya reaccionado y el ácido oléico formado que no se injertó.

3.2.4- Caracterización fisicoquímica de NCC prístinos e injertados

Las fibras de BATW, celulosa y NCC (prístinos y modificados) se evaluaron por medio de TGA para determinar la estabilidad térmica. Las muestras fueron calentadas de 30°C hasta 700°C a una rampa de calentamiento de 10°C/min bajo un flujo de nitrógeno de 100 ml/min. La cristalinidad de las fibras y la celulosa se determinó mediante Difracción de rayos-X (DRX) en un equipo “Siemens D 5000 Diffractometer”, utilizando el método de polvos (PXRD) y con un espectro de CuK α ($\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$, operado a 34 keV y 25 mA). El índice de cristalinidad de las muestras fue calculado por la ecuación del método de Segal [95, 96]:

$$X_c \% = 100\left(1 - \left(\frac{I_1}{I_2}\right)\right) \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde I_1 es la intensidad del pico mínimo e I_2 es la intensidad máxima del pico cristalino, respectivamente.

Para la estimación del porcentaje de celulosa I y II, se realizó la deconvolución del espectro DRX usando el software peakfit v4.12 con el método Gaussian-Lorentzian. Se hallaron las áreas de cada uno de los picos correspondientes para celulosa I y celulosa II. El porcentaje de la cristalinidad se obtiene de la suma de las áreas correspondientes al sistema cristalino que se evalué (celulosa I o II) entre la suma total de las áreas, como lo describen las ecuaciones 5 y 6:

$$\%CI = \frac{\sum A_{CI}}{\sum(A_{CI}+A_{CII})} \times 100 \quad \text{Ecuación 5}$$

$$\%CII = \frac{\sum A_{CII}}{\sum(A_{CI}+A_{CII})} \times 100 \quad \text{Ecuación 6}$$

La caracterización de los grupos químicos de las muestras se llevó a cabo utilizando la técnica de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) en un Espectrómetro Termo Scientific Modelo Nicolet 8700 con el modo de transmisión, con una resolución de 4 cm^{-1} y 100 barridos. Las pastillas se prepararán con 2 mg de muestra en 135 mg de KBr. Además, se utilizó la técnica de Espectroscopia Foelectrónica de Rayos

X (XPS, por sus siglas en inglés) usando un equipo K Alpha Surface Analysis de Termo Scientific, con una línea $K\alpha$ monocromática con una potencia de 40 W a 12 kV.

3.2.5- Caracterización Morfológica

Las muestras de las fibras de BATW y de los NCC prístinos y modificados (en suspensión 0.001% p/v) se colocaron sobre soportes metálicos sobre una cinta de cobre; las suspensiones se dejaron secar por 24 h. Posteriormente, se recubrieron con oro en un *sputter* (Denton VacuumDesk II). Las muestras se observaron en un microscopio electrónico de bajo vacío JEOL JSM-6360 (Tokio, Japón) a una distancia de trabajo de aproximadamente 10 mm, con un voltaje de 10 kV; se utilizó Espectroscopia de dispersión de energía de Rayos X (EDX) acoplado al MEB para realizar un análisis elemental de los NCC. Adicionalmente, se llevó a cabo la observación de muestras liofilizadas de los NCC prístinos y modificados.

Las muestras de NCC se observaron en un microscopio de transmisión electrónica JEOL 1010 utilizando una aceleración de voltaje de 10kV. Una gota de la solución de NCC se depositó en una rejilla de cobre cubierta con una capa delgada de carbono y se secaron a temperatura ambiente por 12 h antes de la observación en el microscopio.

3.2.6- Energía superficial

Se determinó el ángulo de contacto de gotas sésiles de diferentes líquidos sobre pastillas de los NCC elaboradas por compresión (pastillador de KBr, fuerza de compresión de 29,420 N durante 15 min). Las mediciones del ángulo de contacto se llevaron a cabo a temperatura ambiente usando un goniómetro Ramé-Hart, Intrument, Co. Se utilizaron tres líquidos: diyodometano, etilenglicol y agua, con tensiones superficiales polares y dispersiva diferentes (tabla 3.1).

Tabla 3.1. Tensiones superficiales de los líquidos empleados[88].

Líquido	$\gamma_d(\text{mJ}/\text{m}^2)$	$\gamma_p(\text{mJ}/\text{m}^2)$	$\gamma_{\text{total}}(\text{mJ}/\text{m}^2)$
Diyodometano	50.8	0	50.8
Etilenglicol	29	19	48
Agua	21.8	51	72.8

Se utilizó la aproximación de Owens-Wendt para obtener las contribuciones dispersivas y polares de la energía superficial de las muestras, donde el trabajo de adhesión se reemplaza por la ecuación de Young (ecuación 7):

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} + 2\sqrt{\gamma_L^p \gamma_S^p} \quad \text{Ecuación 7}$$

Las variables de γ , γ^d y γ^p representan las energías superficiales total y las componentes polares y dispersivas, respectivamente. Los subíndices L y S se refieren a la fase líquida (L) y a la superficie sólida (S). Reordenando se obtiene la ecuación 8, en donde el término de la izquierda es la γ_i y la raíz cuadrada de la razón de las tensiones superficiales del líquido es la x_i [97].

$$\frac{(1 + \cos\theta_i)\gamma_{Li}}{2\sqrt{\gamma_{Li}^d}} = \sqrt{\gamma_S^d} + \sqrt{\frac{\gamma_{Li}^p}{\gamma_{Li}^d}} \sqrt{\gamma_S^p} \quad \text{Ecuación 8}$$

3.3- Nanocompuestos de PLA/NCC (prístinos e injertados)

3.3.1- Obtención de los nanocompuestos

Los nanocompuestos fueron obtenidos en dos pasos. Primero se realizó un concentrado de PLA/NCC prístinos e injertados en una cámara de mezclado de tres zonas acoplado a marca Brabender (modelo PLE-330) a 163°C. El segundo paso fue diluir los concentrados en PLA virgen para alcanzar los porcentajes de 0.5, 1 y 2% (p/p) de NCC. Para lo cual, los concentrados y el PLA se molieron en una licuadora comercial Oster y se mezclaron manualmente durante 5 min. Las mezclas se procesaron en un extrusor cónico doble-husillo de laboratorio marca Brabender (modelo PLE-330). Las temperaturas de procesamiento fueron de 150°C, 150°C y 145°C en las zonas del extrusor. La velocidad de rotación de los husillos de extrusión utilizada fue de 5 rpm empleando un dado de 4 cm de largo y 5 mm de diámetro interno, a una temperatura de 140 °C. El material compuesto resultante se “pelletizó” empleando un equipo marca CW-Brabender (tipo 12-74-000).

Para obtener las láminas delgadas se empleó una máquina de calandrado (CW Brabender Instruments, Inc. tipo 05-21-000) con rodillos a temperatura ambiente para obtener películas con espesores de 300 a 600 μm y 400 mm de ancho. Se empleó un extrusor mono husillo marca Brabender (modelo PLE-330) con un perfil de temperaturas de 140, 145 y 150 °C, con una velocidad de husillo de 40 rpm, el dado empleado tiene 4 cm de largo y 5 mm de diámetro interno y se usó a una temperatura de 150°C.

3.3.2- Caracterización térmica del nanocompuesto PLA/NCC prístinos e injertados

Se caracterizó térmicamente el poli(ácido láctico) (PLA) mediante análisis termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido. El análisis de TGA se llevó a cabo con el equipo y condiciones antes mencionadas. Se utilizó un calorímetro diferencial de barrido modelo Diamond DSC de Perkin Elmer. El rango de temperatura empleado para el análisis fue de 40°C a 180°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno con masa de 5.2 mg. Se calculó el área con el software OriginPro 8.5 para obtener las entalpías de cristalización (ΔH_c) y fusión (ΔH_f) y con la ecuación 9 se calculó %X donde ΔH_f^0 (93.6 J/g) es la entalpía de fusión de un cristal de tamaño infinito [6].

$$\%X = \frac{100(\Delta H_f - \Delta H_c)}{\Delta H_f^0} \quad \text{Ecuación 9}$$

3.3.3 Morfología de los nanocompuestos de PLA/NCC prístinos e injertados.

Se determinó la dispersión de los NCC prístinos y modificados sobre las superficies de fractura de los nanocompuestos mediante MEB siguiendo el procedimiento mencionado anteriormente. Por otro lado, los detalles de la morfología de los NCC embebidos en la matriz polimérica se llevó a cabo mediante MET sobre muestras microcortadas para ese efecto con las condiciones antes mencionadas.

3.4 Caracterización reológica del nanocompuesto PLA/NCC prístinos e injertados.

3.4.1- Preparación de muestras para reología a cortante y elongacional

Se obtuvieron placas de 1 mm de espesor de los nanocompuestos obtenidos utilizando una prensa manual marca Carver: 18 g de pellets de los nanocompuestos fueron colocados un molde de 12x12 cm y fueron calentados a 180°C durante 5 min para posteriormente aplicar una presión de 2043 KPa (fuerza de compresión de 29420 N) durante 5 minutos. Posteriormente, el molde se enfrió mediante intercambio de calor con una corriente de agua, manteniendo la presión de 2043 KPa hasta alcanzar la temperatura ambiente (10 min aproximadamente). Las muestras para las pruebas a cortante y elongacional se cortaron con la ayuda de un caudín (marca Steren, modelo CAU-105). Las dimensiones de las muestras para reología a cortante fueron discos de 25 mm de diámetro con espesores entre

0.8 y 1 mm, para las pruebas elongacionales se cortaron rectángulos con dimensiones de 10 x 30 mm y espesores entre 0.8 y 1 mm.

3.4.2- Dinámicas oscilatorias

Las pruebas reológicas a cortante para el PLA virgen se llevaron a cabo en un reómetro rotacional AR-2000 (TA Instruments, New Castle, DE, USA) equipado con una geometría de platos paralelos, las temperaturas empleadas fueron: 160, 165, 170 y 180 °C para evaluar el efecto de la temperatura de la prueba sobre las propiedades reológicas [85]. La región viscoelástica fue confirmada inicialmente por un barrido de deformación (0 a 100%) y los barridos de frecuencia se llevaron a cabo en una frecuencia angular de 0.1 a 100 rad/s. La distancia (*gap*) entre los platos paralelos fue de 0.7 mm para todas las pruebas. Todas las muestras fueron secadas en una estufa por 24 h a 50°C. Los resultados de estas pruebas fueron útiles para la elección de temperatura de procesamiento el PLA procesado (PLA P) y los nanocompuestos (con NCC prístinos e injertados con poli (2-EHA)).

Se llevó a cabo una nueva evaluación de las propiedades reológicas dinámicas oscilatorias en muestras secas de PLA P y nanocompuestos se realizaron durante una estancia en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Laval, Quebec, Canadá, como caracterización preliminar para las pruebas elongacionales. Las mediciones se llevaron a cabo en un reómetro rotacional ARES (TA Instruments, USA) usando una geometría de platos paralelos (40 mm de diámetro). La región viscoelástica lineal se confirmó inicialmente por un barrido de deformación a 1 rad/s. Los barridos de frecuencia se corrieron en un intervalo de 0.1 a 200 rad/s con un *gap* entre 0.1 y 0.2 mm. Todas las pruebas fueron realizadas a 165°C.

3.4.3- Elongacionales

Pruebas uniaxiales elongacionales se desarrollaron usando un reómetro SER HV-A01 de la plataforma universal de pruebas de Xpansion Instrument del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Laval, Quebec, Canadá. En el apéndice A se encuentra la descripción de los principios bajo los cuales funciona el dispositivo utilizado para Reología Extensional. Las pruebas se llevaron a diferentes temperaturas de acuerdo al tipo de material que permitiera alcanzar un estado huloso y que las muestra pudiera adherirse a los barriles sin fundirse (Apéndice B). Se usaron 4 tasas de deformación extensionales (0.05, 0.1, 0.5 y 1 s⁻¹), las temperaturas de prueba y los materiales ensayados se muestran en la Tabla B.1 (Apéndice B). Se realizó también pruebas a cortante para complementar la

reología elongacional, utilizando una geometría de 25 mm de platos paralelos, con las temperaturas de ensayo (Apéndice B). Todas las muestras fueron secadas en un horno por 24 h a 50°C.

3.5- Caracterización mecánica de láminas delgadas.

Previo a las pruebas mecánicas, las probetas se acondicionaron a una temperatura de 23 °C (± 2 °C) y en un ambiente de humedad relativa de 50 % ($\pm 5\%$) de acuerdo a las normas ASTM D-618 [98] y ASTM D-882 [89], por un tiempo de 24 h. La prueba a tensión se llevó a cabo en una máquina de pruebas universales Shimadzu (modelo AGS-X. Shimadzu Scientific Instruments, Columbia Maryland, USA), a una velocidad de cabezal de 1 mm/min, la distancia entre las mordazas fue de 50 mm y con una celda de carga de 1000 N. Las dimensiones de las muestras fueron de 100 x 12 mm, aproximadamente.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1- Extracción y caracterización de celulosa de BATW

Las fibras de desecho de BATW se obtuvieron en forma de fibras cortas de aproximadamente 12 cm. El rendimiento del proceso de la obtención de la celulosa fue del 40.2% en base seca de celulosa a partir de las fibras de bagazo de *Agave Tequilana Weber* que representa el ~82% del contenido de celulosa reportado para bagazo (49.1% p/p de celulosa) [13]. En la figura 4.1 a) se observa la micrografía MEB de la fibra de BATW con diámetros de ~200 μm , esta presenta una superficie rugosa. Microfibrillas de celulosa se presentan en la figura 4.1 b) con longitudes y diámetros típicos son de ~590 y ~19 μm , respectivamente. La figura 4.1 c) muestra las microfibrillas de celulosa de color blanco provenientes de la hidrólisis ácida y extracción alcalina.

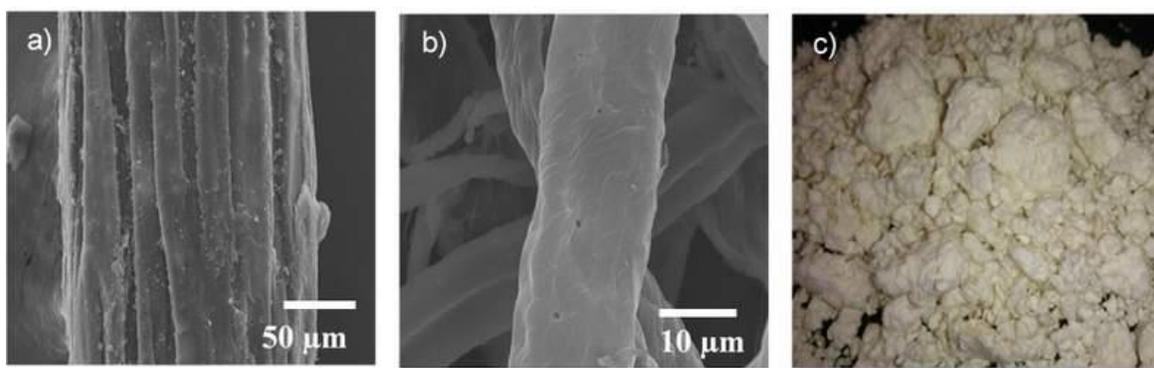


Figura 4.1. Micrografías MEB de a) fibra de BATW, b) fibra de celulosa y c) celulosa.

Los termogramas de TGA y DTGA para las muestras de fibra de BATW y de celulosa se muestran en la figura 4.2 a-b, respectivamente. El comportamiento térmico de las fibras de BATW difiere de la muestra de celulosa (Figura 4.2 a) presentando tres zonas de descomposición y que corresponden a los picos del DTGA (Figura 4.2 b), (~208-321 $^{\circ}\text{C}$, 321-372 $^{\circ}\text{C}$ y 372-515 $^{\circ}\text{C}$), mientras que la celulosa solo presenta una zona en ~236-386 $^{\circ}\text{C}$. De acuerdo a Rosli *et al* [50], el termograma de TGA de fibras de Agave en general muestran 4 etapas de pérdida de peso relacionados a: i) evaporación de humedad, ii) degradación de la hemicelulosa, iii) degradación de la α -celulosa y iv) degradación de la lignina. La celulosa presenta evaporación de la humedad en ~100 $^{\circ}\text{C}$, y la de degradación de celulosa en ~350 a 360 $^{\circ}\text{C}$. La degradación térmica de la celulosa ocurre en dos etapas: en la primera se reporta una reducción del tamaño de cadena debido a ruptura de enlaces glicosídicos generando radicales libres que forman grupos carboxilos y carbonilos, y se producen residuos carbonosos en el intervalo de 315-400 $^{\circ}\text{C}$ [99]. La segunda etapa incluye

la depolimerización de la celulosa por ruptura de las unidades glucosídicas y la formación de levoglucosano. La descomposición a temperaturas mayores de 410 °C se atribuye a la segunda etapa de degradación de celulosa y de lignina [46, 50, 71]. Los termogramas de la celulosa no muestra los pasos ii) y iv), esta observación sugiere que el proceso empleado en la obtención de celulosa fue eficaz en la eliminación de hemicelulosa y lignina. También, existen diferencias el porcentaje de masa residual final de BATW (~0.9 %) y la celulosa (~14%). Estas diferencias de masa residual se debe posiblemente a que el bagazo contiene una mayor cantidad de materiales que se degradan a baja temperatura (como, hemicelulosa, extractivos, etc.), mientras que la celulosa contiene mayores cantidades de celulosa cristalina y amorfa con mejor estabilidad térmica que tienden a producir más residuos carbonosos [65].

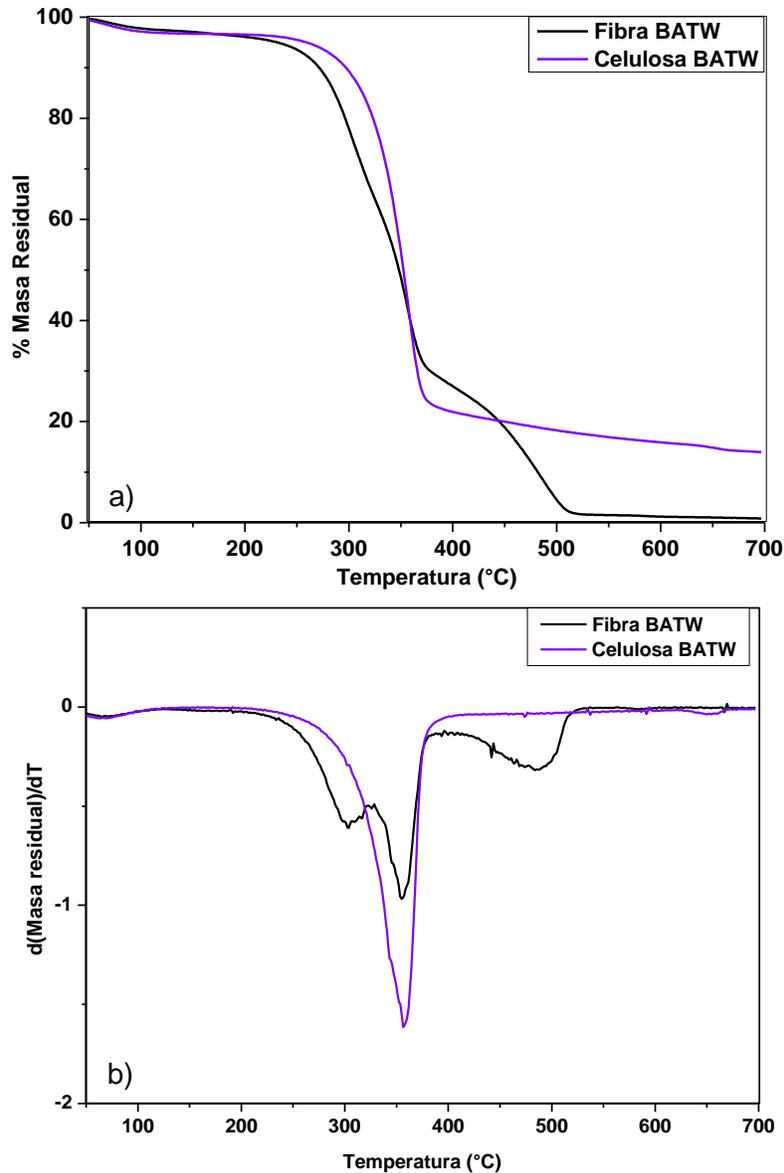


Figura 4.2. a) Termogramas de descomposición y b) diferencial de masa residual de las muestras de fibra y celulosa de BATW.

Los patrones de difracción de rayos X sobre las muestras de celulosa se observan en la figura 4.3. En el difractograma de las fibras de BATW se observan picos en 15.2° y 22.6° atribuibles a la estructura de la celulosa tipo I [5, 50], el pico en 24.7° que corresponde a sílice[100] este mineral está presente debido a que los suelos donde se cultivó ATW son ricos en sílice [101], los cuales disminuyen o desaparecen después de la obtención de la celulosa. La celulosa obtenida presenta picos característicos para celulosa I ($2\theta=15.2^\circ$, 22.6°) y picos sobrepuestos que corresponden a celulosa II ($2\theta=12.4^\circ$, 20.2° y 22.2°). La

conversión parcial del polimorfismo I a II es debida a las condiciones alcalinas (hidróxido de sodio) y subsecuentes lavados, los cuales se usaron para obtener celulosa.

Por otra parte, el International Centre for Diffraction Data recomienda el método de índice de cristalinidad para la celulosa debido a que los patrones cristalinos y amorfos se traslapan y cubren mucho del intervalo de medición por lo que se usa el método de Segal [95, 96] para este fin. Este índice de cristalinidad describe el grado de cristalinidad de la celulosa [96]. El índice de cristalinidad fue calculado usando los picos correspondientes para celulosa I ($I_1=18^\circ$, $I_2\sim 22^\circ$) y II ($I_1=16^\circ$, $I_2\sim 20^\circ$). Los valores usados fueron $I_2\sim 22.6^\circ$ para BATW, $I_2=22.2^\circ$ (tipo I) y $I_2\sim 20.1^\circ$ (tipo II) para celulosa [102].

Se ha reportado que el incremento en el índice de cristalinidad se atribuye a dos efectos: a) la remoción de algunos de los constituyentes amorfos y b) el reacomodo de las regiones cristalinas a una estructura de mayor orden [50]. En la tabla 4.1 se observan los índices de cristalinidad para las fibras de BATW de $\sim 64\%$, debido a la presencia de hemicelulosa y lignina que contribuyen a la zona amorfa. Por el contrario, los valores del índice de cristalinidad para la celulosa son mayores siendo de $\sim 74\%$ y $\sim 73\%$, para celulosa I y II, respectivamente. Estos resultados están en concordancia con los resultados observados en el análisis de TGA, y se concluye que el proceso de obtención de celulosa fue eficaz en la eliminación de componentes amorfos de la fibra de BATW y se modificó la cristalinidad de la celulosa nativa. Debido a que la celulosa parcialmente mercerizada consiste de más de un polimorfismo de celulosa (tipo I y II) [61], se realizó una estimación del porcentaje de conversión de celulosa I a II usando las ecuaciones 5 y 6. Se obtuvieron las áreas mediante la deconvolución de los picos para la celulosa I ($2\theta=14.9^\circ$, 16° , 20.9° y 22.6°) y celulosa II ($2\theta=12.4^\circ$, 20.1° y 22.2°) [103]. La deconvolución de los picos se encuentra en el apéndice C. La tabla 4.1 muestra el porcentaje para cada clase de celulosa, la fibra de BATW cuenta con 100% de celulosa I, y la celulosa tiene 57% para el tipo I y 43% para tipo II.

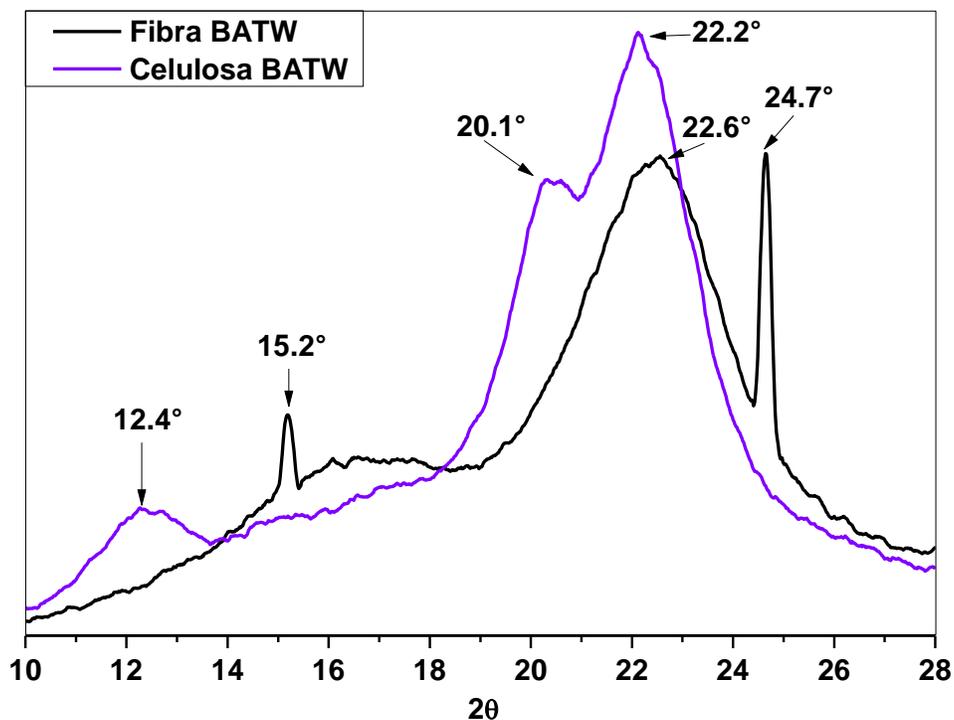


Figura 4.3. Difractograma de fibras y celulosa ATW.

Tabla 4.1. Índice de cristalinidad para celulosa I y II y un porcentaje estimado de los polimorfismos en las muestras.

Muestra	Índice de cristalinidad (%)		Porcentaje de polimorfismos (%)	
	Celulosa I	Celulosa II	Celulosa I	Celulosa II
BATW	64	-----	100	-----
Celulosa	74	73	57	43

Los espectros de FTIR para las fibras de BATW y la celulosa se observan en la Figura 4.4. Todos los espectros exhiben una amplia banda en la región de 3500 a 3400 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilos en las moléculas de celulosa. La intensidad de la banda alrededor de los 2900 cm^{-1} se atribuye a vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H. La banda de absorción más significativa, que incrementa con la obtención de celulosa por hidrólisis ácida y extracción alcalina, es la de 898 cm^{-1} que corresponde a la deformación glicosídica (-CH-), con una contribución de vibración del anillo y flexión de los hidroxilos. Lo anterior es característico de las uniones β -glicosídico entre las unidades anhidroglucosas en la celulosa. En la región de 1620-1637 cm^{-1} se encuentra una banda atribuible a la flexión del hidroxilo del agua adsorbida, ésta es mayor en las fibras de BATW que en las muestras de celulosa. El pico observado entre 1065-1057 cm^{-1} se debe

la vibración del esqueleto de anillo de piranosa. El incremento en la intensidad de esta banda se relaciona con un incremento en la cristalinidad de las muestras [30, 31, 50]. Los picos relacionados a la hemicelulosa y la lignina desaparecieron en la celulosa después del proceso de extracción. Es decir, el pico a 1741 cm^{-1} se relaciona con la vibración de estiramiento del C=O de grupos ésteres acetilos y urónicos de la pectina, hemicelulosa o de las uniones ésteres de los grupos carboxílicos de los ácidos ferúlicos y p-cumáricos de la lignina y/o hemicelulosa. Mientras que el pico en 1457 cm^{-1} se relaciona a la vibración aromática en la lignina, y el intervalo de $1269\text{-}1247\text{ cm}^{-1}$ se atribuye a la vibración de estiramiento fuera del plano del C-O del grupo arilo en la lignina [30, 31, 50]. Los resultados del análisis FTIR indican que la hidrólisis ácida y la extracción alcalina fueron eficaces en la eliminación de la hemicelulosa y la lignina de las fibras de BATW.

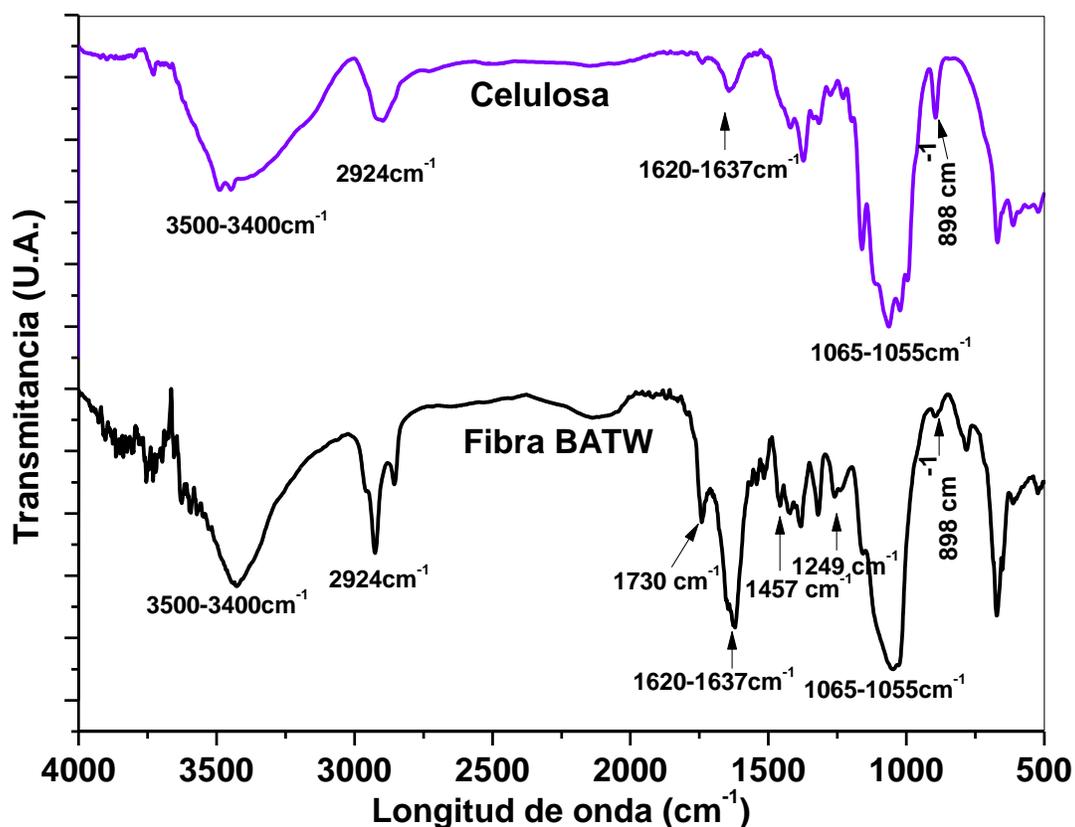


Figura 4.4. Espectros FTIR de fibra de BATW y celulosa

Los espectros FTIR pueden aplicarse para analizar la cristalinidad de muestras que consisten de celulosa I o celulosa II o una mezcla de ambos componentes, y celulosa amorfa [104]. La estructura cristalina del material celulósico es sensible a las radiaciones de la región de $850\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ [105]. En la figura 4.5 se observa los espectros de fibra de BATW y celulosa para los intervalos de a) $1500\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ y de b) $3900\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$. Para el

BATW se observan las bandas de absorción en 3421, 1430, 1378, 1318, 1155 y 895 cm^{-1} características para la celulosa I. El espectro de la celulosa presenta las bandas de absorción en 3488, 3447, 1420, 1375, 1335, 1315, 1278, 1162 y 1113 cm^{-1} , las cuales son predominantes para la celulosa tipo II. La banda de absorción detectada a 1420 cm^{-1} para la celulosa es característica de la celulosa II y la celulosa amorfa. Si el contenido de la celulosa I es significativo la banda a 1420 cm^{-1} cambia a 1430 cm^{-1} , en donde si esta banda incrementa significa una mayor cantidad en celulosa I [104]. La banda a 893 cm^{-1} corrobora la presencia de celulosa II [104] en el espectro de celulosa y casi no se observa en el espectro de BATW. El espectro en el intervalo 2800-3900 cm^{-1} muestra las bandas de absorbancia a 3488 y 3477 cm^{-1} , estas absorciones son típicas de estiramiento de enlaces de hidrogeno intramolecular de $-\text{OH}$ presente en la celulosa cristalina II [104] y no se observan en el espectro de BATW.

El análisis de la cristalinidad para muestras de celulosa I, II o mezclas de ambas, puede realizarse mediante un índice de cristalinidad de FTIR propuesto por Nelson y O'Connor [106] [107]. Para esto se usan las razones de las alturas de $(1378/2924\text{cm}^{-1}) * 100$ (celulosa I) y $(1375/2924\text{cm}^{-1}) * 100$ (Celulosa II), se conoce como el Índice Total de Cristalinidad (ITC) que proporcional el grado de cristalinidad de las muestras de celulosa. Las fibras de BATW tuvieron un índice de cristalinidad de 29% y para celulosa de 67%, estos son valores menores que los presentados para el análisis DRX. Sin embargo, se observa como en el caso del DRX, que las fibras tienen menor cristalinidad debido a la mayor cantidad de componentes amorfos a comparación de las fibras de celulosa. Como propuesta para estimar el porcentaje de polimorfismo se utilizaron las bandas a 1430 y 1420 cm^{-1} correspondientes a celulosa I y II [104]. Como se observó en la sección de DRX existe una mezcla de ambos polimorfismos en las muestras de celulosa por lo que se determinó las intensidades de las bandas a 1430 y 1420 cm^{-1} , estos valores se dividieron entre la suma de ambas alturas. Entonces se estimó que para la muestra de celulosa se tiene un 60% de polimorfismo I y un 40% de II, valores similares presentados en la tabla 4.1 para los datos estimados con DRX.

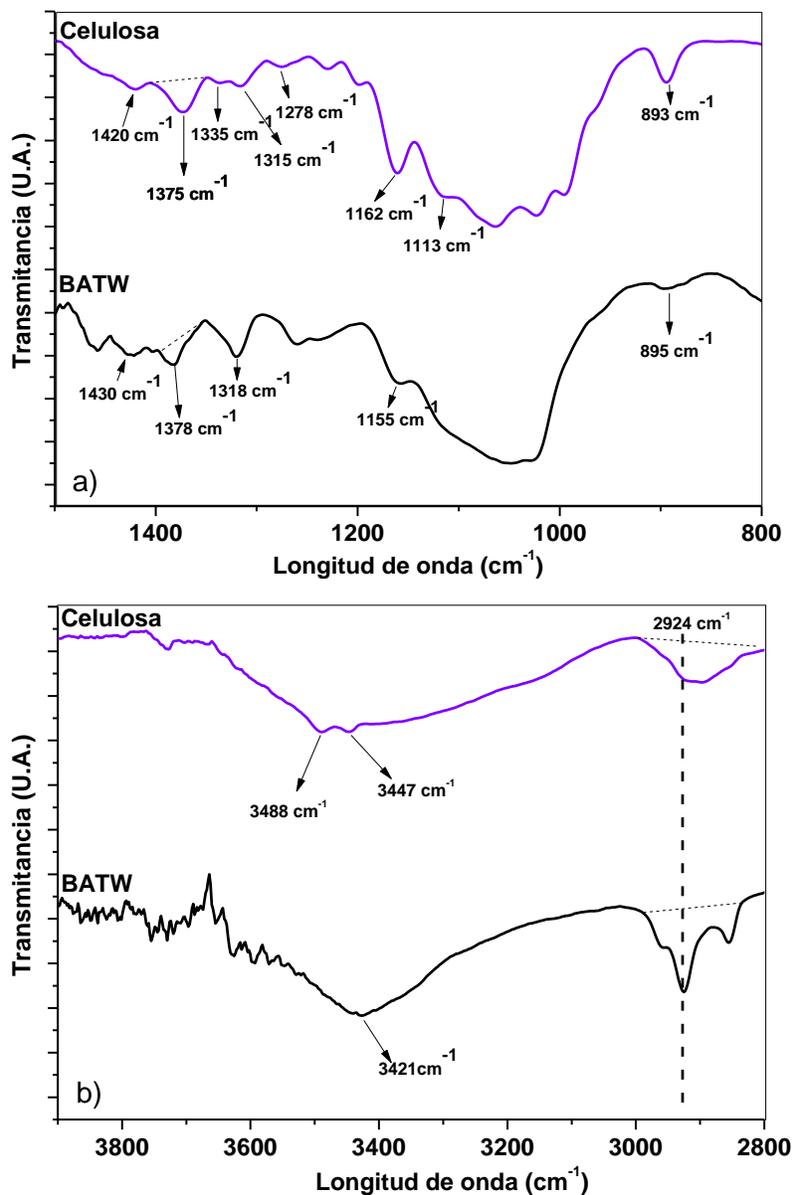


Figura 4.5. Espectros FTIR de fibra de BATW y celulosa para los intervalos de a) 1500-800 cm^{-1} y de b) 3900-2800 cm^{-1} .

4.2- Obtención y modificación de NCC

4.2.1. Obtención de los NCC

El rendimiento obtenido para la obtención de los NCC a partir de 10.2 g de celulosa de fibras de BATW se presenta en la tabla 4.2, para el cálculo se tomaron 5 alícuotas de 10 ml de las suspensiones de NCC, como se mencionó en la sección 3.2.2. El rendimiento del 28% para los NCC de la fibra de BATW es similar a lo obtenido por Bondeson et al [55], y

Hamad y Hu [56], quienes utilizaron condiciones similares al proceso empleado en este estudio para celulosa microcristalina. Se ha reportado que el rendimiento de los NCC depende de la fuente, de las condiciones del método de obtención y de la purificación.

Tabla 4.2. Rendimiento de los NCC.

Masa recuperada (g)	% Rendimiento respecto a la cantidad de celulosa	% Rendimiento respecto a la cantidad de fibra BATW
2.78±0.28	28.01±3.58	10.42±1.07

En la tabla 4.3 se observan los resultados obtenidos de la reacción de injerto del 2-EHA en los NCC, siendo la conversión del monómero de 7.1%, el porcentaje de adición de 5.4% y la eficiencia de injerto de 81.4%. La conversión del monómero fue baja al utilizar el método de Canché-Escamilla *et al* [71], comparado a los valores de 96% que obtuvieron para injertar poli (metil metacrilato) en fibras de celulosa; el bajo rendimiento puede deberse a que el grupo metacrilato es más reactivo que un grupo acrilato [108] y los efectos del impedimento estérico debido al volumen del monómero de 2-etil hexil acrilato [74]. Lathova *et al* [109] reportaron un 10% de conversión del monómero de 2-etil hexil acrilato, utilizando azobisisobutironitrilo como iniciador en solución con tolueno a 12°C. El porcentaje de adición fue 5%, el cual es verificado con otras técnicas. La eficiencia de injerto fue 81.4%, la cual es razonable con lo reportado en la literatura, debido a que no debería haber homopolímero puesto que los radicales libres se forman exclusivamente en la cadena principal de la celulosa. Sin embargo, pequeñas cantidades de homopolímero se producen debido a las reacciones directas de los iones Ce(IV) con el monómero [75, 110].

Tabla 4.3. Porcentaje de Conversión, adición y eficiencia de injerto del 2-EHA en los NCC

%Conversión	%Adición	%Eficiencia de injerto
7.16±1.10	5.44±1.02	81.48±3.41

El porcentaje de adición de CO sobre la superficie de NCC se obtuvo de los resultados del TGA siendo de 28% como se describe en la sección 4.2.2, debido a las condiciones en las que se llevó a cabo la reacción fue difícil discernir la cantidad de NCC que se perdieron en los lavados.

En la figura 4.6 se observa la apariencia las soluciones de NCC (a), NCC/2-EHA (c) y NCC/CO (e) así como sus respectivos liofilizados (b, d y f). Los NCC presentan una coloración marrón clara. Los NCC/2-EHA presentan un cambio de coloración de la

suspensión de marrón a amarillo claro y los liofilizados a color naranja, esto es posible debido a cantidades de iniciador remanentes en la suspensión. Lo que se comprueba con los resultados del análisis EDX. La suspensión a los NCC/CO es de color blanco así como los liofilizados, debido al ácido oleico injertado en los NCC.



Figura 4.6. a)

d) N

4.2.2- Carac

El contenido
TGA. En la f
EHA y NCC/CO
384°C), mien
para NCC/CO
moléculas inj

eventos importantes de pérdida de peso: evaporación de agua adsorbida (~50-120°C), degradación de celulosa (269-384°C) y generación de residuos carbonizados (~400-700°C). Este comportamiento se ha observado por otros autores y se atribuye a la presencia de grupos sulfato remanentes durante la hidrólisis ácida [1, 111]. Los ésteres de sulfato producidos durante la hidrólisis ácida pueden descomponerse conforme la temperatura incrementa, formando un sulfato orgánico que provoca la deshidratación de la celulosa debido a la baja energía requerida para eliminar el sulfato ácido de las unidades de anhidroglucosa sulfatada. El ácido sulfúrico se considera como un catalizador de la deshidratación. Entonces, la descomposición involucra tanto la reacción de deshidratación como el incremento en la formación de gas, compuestos carbonilo, carboxilo (como el hidroxiacetaldehído), y residuos carbónicos como se observa en la figura 4.7 a) con un 28% (a 700°C) de éstos. En análisis de TGA acoplados a un espectrómetro de masas se ha observado un proceso lento de degradación a temperaturas mayores de 400°C, así como a un gradual incremento en la intensidad de la señal correspondiente a CO₂, atribuido a los procesos de carbonización de los residuos sólidos [25]. El mecanismo de deshidratación ocurre además de otros mecanismos de degradación, como la depolimerización donde se forman levoglucosano y otros productos volátiles [50, 112]. Por otro lado, el injerto del poli (2-EHA) confirió mayor estabilidad térmica a los NCC. La mayor estabilidad térmica de los NCC/2-EHA se debe a que en general los poli(alquil acrilatos) de esteres primarios alcanzan temperaturas máximas de degradación entre 405 y 415°C [113]. Contrariamente, se observó una disminución en la estabilidad térmica en el caso de CO, Jandura *et al* [114] reportaron una reducida estabilidad térmica para materiales celulósicos injertados con CO debido a la poca la estabilidad del grupo éster del injerto del ácido oleico, y también se atribuye a un cambio en la cristalinidad en la estructura superficial, debido a la reacción de modificación[115]. Para estimar la cantidad de polímero y de ácido graso injertado sobre los NCC, se realizó un análisis al porcentaje de residuos a una temperatura determinada como se ha reportado anteriormente [25]. De acuerdo a reportes de TGA acoplados a espectrofotómetro de masas, los eventos que se dan en temperaturas mayores a 400°C se atribuyen a la fragmentación y degradación de cadenas de carbono [25]. Por lo que se primero se tomó la masa residual a 600°C de NCC, después se determinó la diferencia con los NCC/2-EHA y NCC/CO y cada una se dividió entre la masa residual de los NCC para obtener una estimación de la cantidad de polímero y ácido graso injertado. De acuerdo a lo mencionado anteriormente se puede estimar que la masa del 2-EHA injertado corresponde al 5% y la del CO es posible sea 28%.

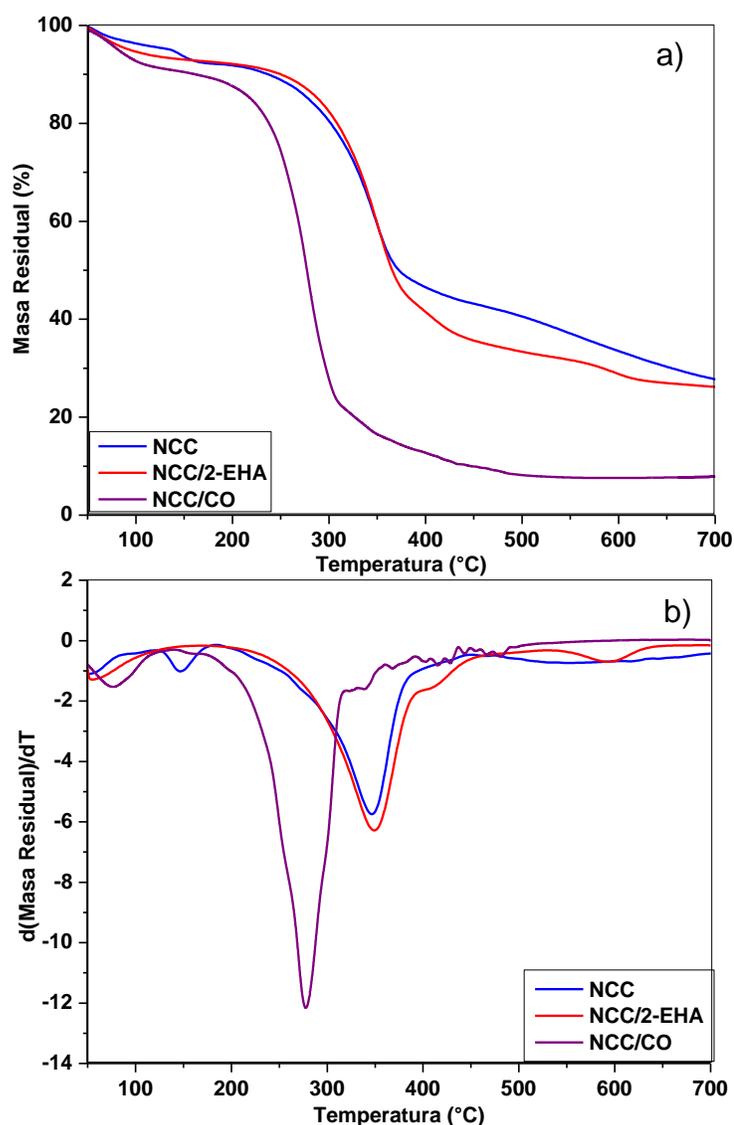


Figura 4.7. Termogramas de TGA a) y DTGA b) de NCC's, NCC/2-EHA y NCC/CO.

La evolución del grado de cristalinidad de la celulosa fue seguida por XRD; la figura 4.8 muestra los difractogramas de las fibras celulosa, NCC, y NCC/2-EHA. Los NCC muestran ambos polimorfismos de celulosa I y celulosa II con picos definidos ($2\theta=11.8^\circ$, 12.4° , 14.9° , 20.1° , 20.9° y 22.2°) los cuales fueron preservados después de la hidrólisis ácida (aislamiento de CNC). Los NCC/2-EHA tienen picos que corresponden a celulosa I y II que son sobrepuestos con la zona amorfa, se observan de menor intensidad debido a la característica amorfa del poli(2-etil hexil acrilato). La figura 4.89 muestra el patrón DRX para los NCC/CO, se observan picos similares al polimorfismo β para el ácido oleico puro [116] en conjunto con los de los CNC. El elevado grado de ordenamiento de las cadenas del

ácido graso predomina sobre las estructuras cristalinas de los CNC, esto puede deberse a que como se observó en las imágenes SEM existe una capa densa cubriendo las nanopartículas.

En la tabla 4.4 se observa el índice de cristalinidad de las nanopartículas prístinas e injertadas. Los NCC presentan los mayores índices de cristalinidad para ambos polimorfismos, debido a que la hidrólisis ácida eliminó la mayor cantidad de regiones amorfas. Por otro lado, los índices de cristalinidad de NCC/2-EHA fueron menores que los NCC, debido a la naturaleza amorfa de los polímeros acrílicos[117]. Se observó también una disminución del índice de cristalinidad de NCC/CO debido a los impedimentos estéricos de las moléculas del ácido oleico; la conformación *cis* no favorece la formación de estructuras ordenadas para la celulosa [114].

Se realizó una estimación del porcentaje de conversión de celulosa I a II siguiendo la metodología descrita en la sección 4.1, la deconvolución de los picos se encuentra en el apéndice C. Se observa que después de la hidrólisis ácida el porcentaje de la celulosa I disminuyó y ligeramente incrementó la celulosa II para los CNC. Valores similares para ambas celulosas fueron observados para CNC/2-EHA. Para el caso de CNC/CO se observa un incremento de la celulosa II al 58%.

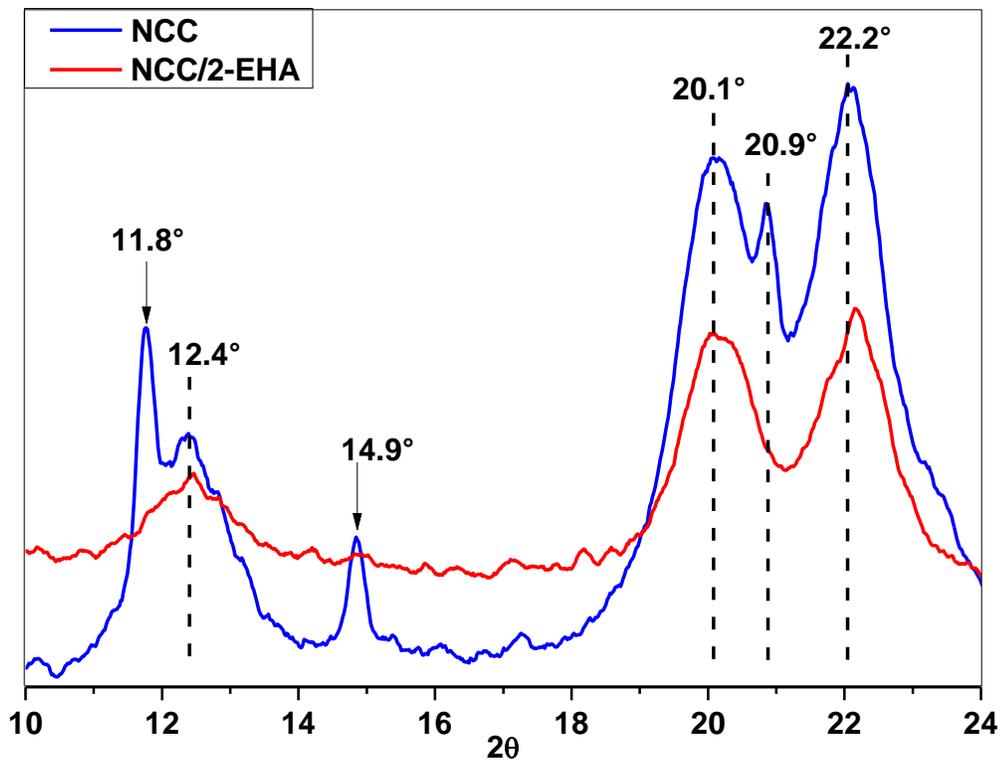


Figura 4.8. Difractograma de fibras de NCC y NCC/2-EHA

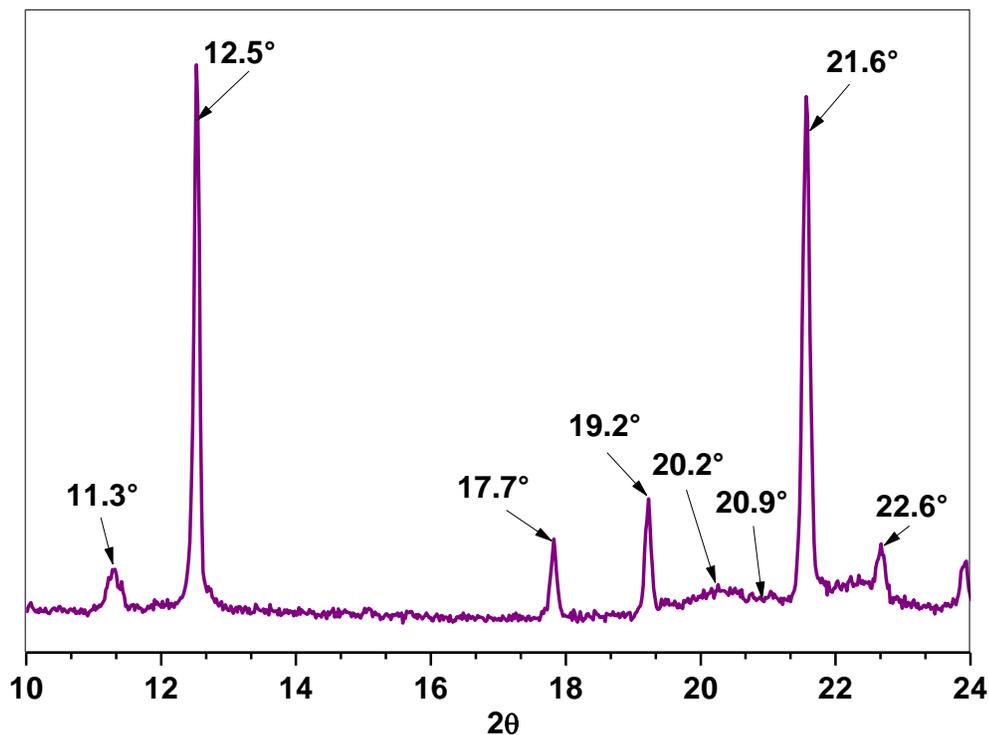


Figura 4.9. Difractograma de NCC/CO

Tabla 4.4. Índice de cristalinidad de la celulosa I y II y estimación del porcentaje del polimorfismo en las muestras.

Muestra	Índice de cristalinidad (%)		Porcentaje de polimorfismos (%)	
	Celulosa I	Celulosa II	Celulosa I	Celulosa II
NCC	89	94	48	52
NCC/2-EHA	69	69	49	51
NCC/CO	46	43	42	58

Las reacciones de injerto fueron probadas mediante FTIR; en la figura 4.10 se muestran los espectros para NCC, NCC/2-EHA y NCC/CO y en la tabla 4.5 se encuentra la asignación de las bandas. Todos los espectros presentan bandas en la región de 3500 a 3400 cm^{-1} que corresponden a los grupos $-\text{OH}$ de las moléculas de celulosa (figura 4.9), la intensidad de esta banda disminuye para los NCC injertados. Una banda intensa se observa en la región de $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ atribuible a vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H. Las vibraciones de deformación, movimiento (*wagging*) y flexión de las unidades de

anhídrioglucopiranososa se observan de 1800 a 800 cm^{-1} y son consistentes con otros reportes [50, 53, 62, 63, 65]. La banda en $\sim 892\text{-}898\text{ cm}^{-1}$ se asocia a las uniones β -glicosídicas de la celulosa [65] y la celulosa tipo II [62]. La banda característica de las vibraciones del enlace a $\text{R-SO}_3\text{H}$ se encuentra en $\sim 665\text{ cm}^{-1}$ [74], ésta se observa intensa en los NCC y disminuye en los NCC/2-EHA y NCC/CO. Lo anterior concuerda con los resultados presentados para el EDX.

El espectro de los NCC/2-EHA presenta además de las bandas características para los NCC, una banda fuerte a 1730 cm^{-1} , que corresponde al estiramiento del grupo carbonilo del 2-EHA injertado [12, 71]. Esta banda se observa también en los NCC/CO en menor intensidad la cual es asociada a la unión éster del ácido graso con los NCC. El espectro de NCC/CO muestra una banda pronunciada a 1650 cm^{-1} que corresponde al estiramiento vinilo ($\text{C}=\text{C}$) de las cadenas de ácido oleico injertado y otra a 800 cm^{-1} que corresponde a la deformación fuera del plano de la conformación *cis* ($-\text{CH}=\text{CH}-$) [74], esto confirma el injerto del ácido graso sobre los NCC.

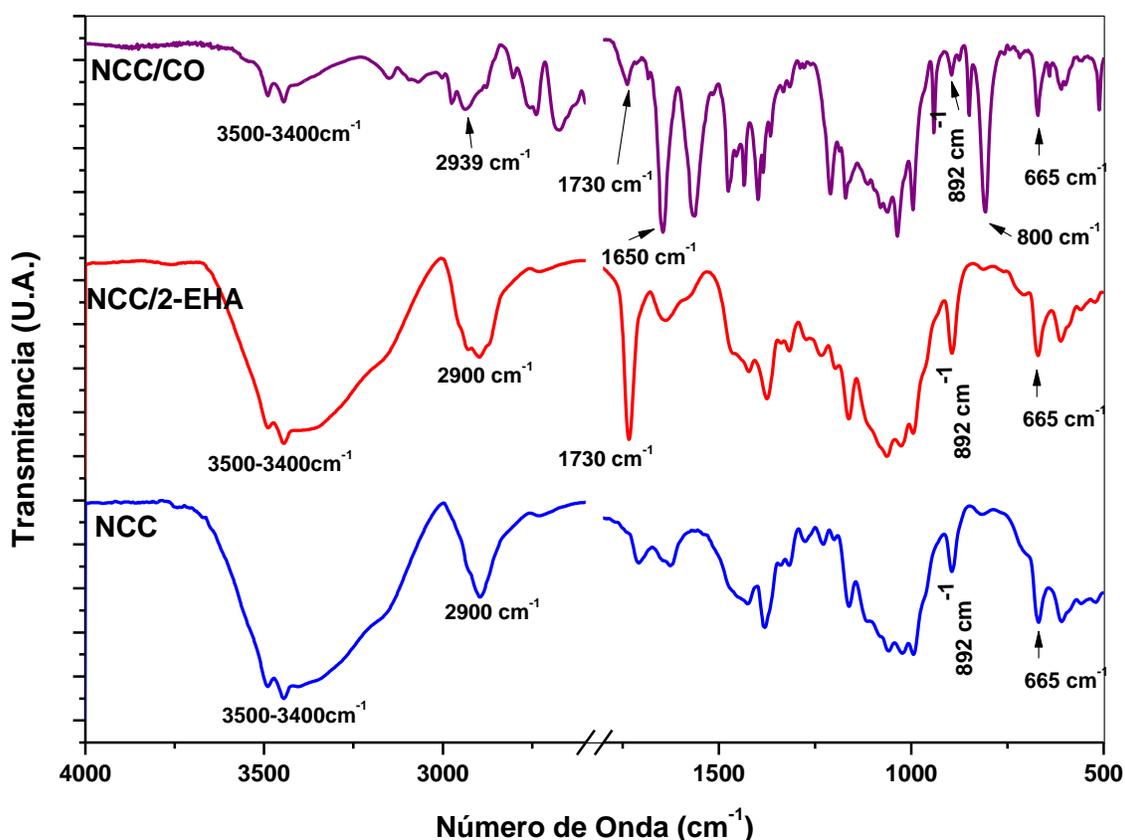


Figura 4.10. Espectros FTIR de NCC, NCC/2-EHA y NCC/CO.

Tabla 4.5. Asignación de bandas de los espectros FTIR de NCC, NCC/2-EHA y NCC.

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación de bandas
~3500-3400	Vibraciones de estiramiento de –OH
~2900	Vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H
~1732- 1700	Vibración de estiramiento C=O
1650	Estiramiento vinilo (C=C)
~1637-1620	Flexión de agua absorbida OH
~1440-1420	Vibración de flexión en el plano HCH y OCH
~1387-1375	Flexión en el plano de CH
~1336	Flexión en el plano de OH
~1318	Wagging CH ₂
~1280-1273	Estiramiento del anillo de glucosa
~1232-1218	Flexión COH en C6
~1161	Enlace R-SO ₃ H
~1063-997	Vibraciones de los grupos del anillo C-C, C-OH, C-H y laterales
~892	Deformación y estiramiento COC, CCO y CCH
~716	Deformación fuera del plano de la conformación cis (-CH=CH-)
~665	Enlace R-SO ₃ H

En la figura 4.11 se observan los espectros para los intervalos en a) 1500-800 cm⁻¹ y b) 3900-2800 cm⁻¹ para muestras de NCC, NCC/2-EHA y NCC/CO. Todos los espectros presentan las bandas de absorción en 3488, 3447, 1420, 1375, 1335, 1315, 1278, 1162 y 1113 cm⁻¹, las cuales son predominantes para la celulosa tipo II. Se determinó el Índice Total de Cristalinidad (ITC) utilizando la razón de (1375/2924cm⁻¹)*100 (Celulosa II). Los NCC tuvieron un ITC de 78%, los NCC/2-EHA de 61% y los NCC/CO de 56%, se observa una tendencia similar a los valores de DRX presentados anteriormente como ha sido reportado por otros autores [65] para NCC de bagazo de caña de azúcar. Para estimar el porcentaje de polimorfismo se utilizaron las bandas a 1430 y 1420 cm⁻¹ correspondientes a celulosa I y II, como se explicó en la sección 4.1. La muestra de NCC tiene un 46% de polimorfismo I y un 54% de II; los NCC/2-EHA presentan 40% de celulosa I y 60% del ordenamiento tipo II; y los NCC/CO presentan un 60% de celulosa I y 31% del polimorfismo II. Los valores para los NCC y NCC/2-EHA son similares a los presentados en la tabla 4.4; sin embargo, para los NCC/CO estos valores no corresponden a lo presentado en los

análisis DRX, es posible que los arreglos cristalinos del ácido oleico hayan interferido en la altura de las bandas analizadas.

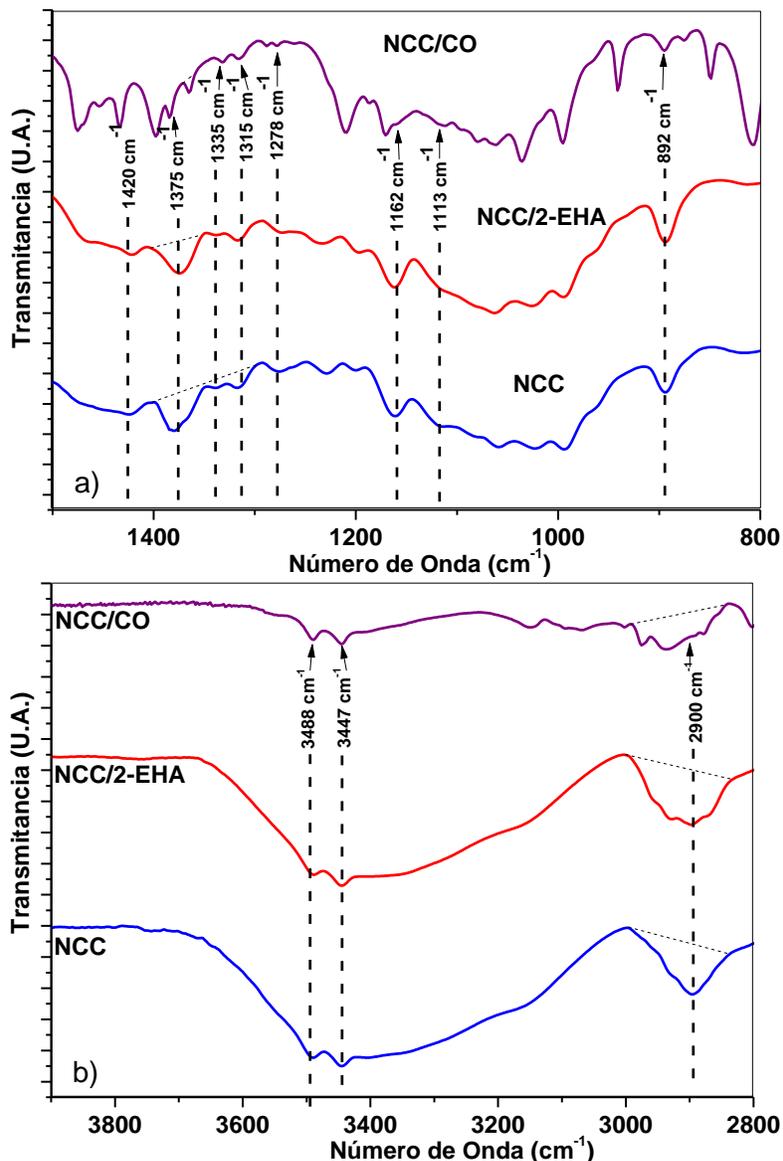


Figura 4.11. Espectros FTIR de fibra de NCC, NCC/2-EHA y NCC/CO para los intervalos de a) 1500-800 cm^{-1} y de b) 3900-2800 cm^{-1} .

Adicionalmente, los injertos sobre NCC fueron comprobados con XPS. En la figura 4.12 se observa la deconvolución del pico de C1s para los NCC (a), NCC/2-EHA (b) y NCC/CO (c). El pico C1 corresponde a enlaces C-C y C-H, C2 a enlaces C-O de alcoholes y éteres, C3 a enlaces O-C-O y C=O, y C4 corresponde al O-C=O del enlace éster [21]. Las razones de oxígeno/carbono y los porcentajes de cada enlace obtenido de la deconvolución del pico

C1s se encuentran en la Tabla 4.6. La razón O/C de los NCC fue de 0.65, para los NCC/2-EHA fue de 0.40 y para los NCC/CO la razón fue de 0.29, estos dos últimos son menores comparados a los NCC debido al incremento en la cantidad de carbono debido a los grupos éster del poli (2-EHA) y el ácido graso. En otra idea, la contribución del grupo C1 de los NCC/2-EHA y de los NCC/CO aumentó en comparación con los NCC injertados, de 31.44 a 52.74 y 50.18% respectivamente; esto fue debido a la cantidad de enlaces C-C de los grupos injertados en los NCC como se ha reportado anteriormente [21, 68]. El grupo C2 es característico de la celulosa, y se observa como los valores bajan de 51.63% para los NCC a 34.22% y 37.83%, para los NCC/2E-EHA y NCC/CO respectivamente. Este pico muestra los cambios al injertarse las cadenas poliméricas y de ácido graso, debido a que los grupos OH de las unidades de celulosa fueron sustituidos por los injertos [21, 68]. C3 se observó disminuido después del injerto de 14.15% para los NCC a 8.65% y 8.52% para NCC/2-EHA y NCC/CO, respectivamente. Este enlace es característico de los acetales de las unidades de celulosa y sus cambios también reflejan la modificación superficial de los NCC [21, 68, 118]. El porcentaje de los enlaces tipo C4 correspondientes a grupos carbonilo incrementó de 2.78 % a 4.28 % y 3.47% para los NCC y NCC/2-EHA, respectivamente; debido a la contribución de los grupos esteres del poli (2-EHA) [68] y al ácido graso [21, 118]. Teóricamente la descomposición de la señal C1s para la celulosa pura solo debería exhibir dos picos asociados a C-O de los alcoholes y los grupos éteres, y O-C-O para los restos del acetal [118, 119]. Entonces los picos inesperados de C1 y C4 en los NCC se atribuyen a trazas de componentes no celulósicos presentes en materiales derivados en la naturaleza que permanecieron después de los diferentes tratamientos [118, 120]. Sin embargo, cuando se realiza una modificación superficial son los picos C1 y C4 donde se observan cambios en los NCC. Para comparar la evolución de los picos después del injerto, algunos autores proponen usar la razón de la magnitud de un pico dado como por ejemplo el C3, ya que se asume no se involucra en el tratamiento, así el incremento de C4/C3 puede utilizarse para verificar el injerto superficial [118]. En este trabajo los NCC presentan 0.20, 0.49 para los NCC/2-EHA y 0.41 para NCC/CO, donde se observa el incremento como se mencionó anteriormente.

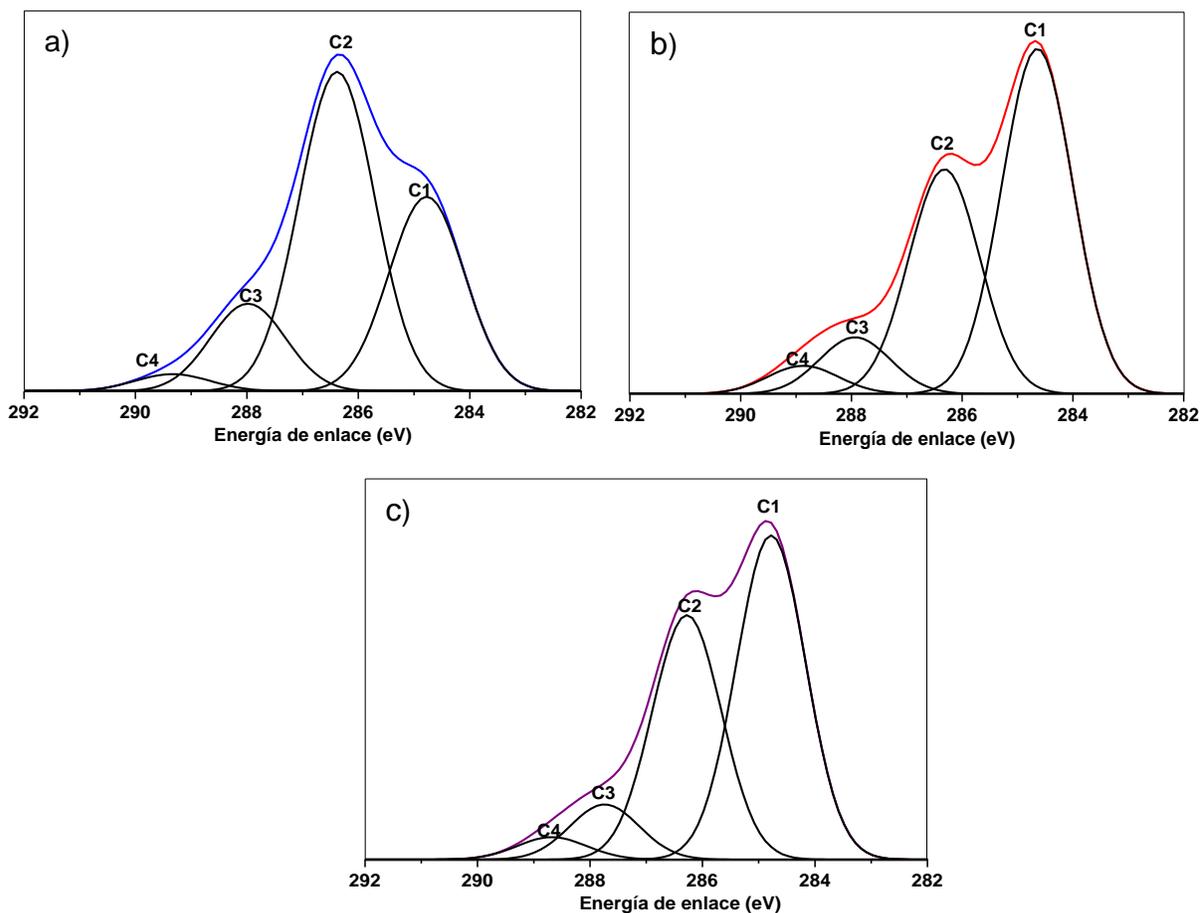


Figura 4.12. Espectros XPS para a) NCC, b) NCC/2-EHA, c) NCC/CO

Tabla 4.6. Análisis XPS de NCC, NCC/2-EHA y NCC/CO

Muestra	O/C	Energía de enlace (eV)			
		C1	C2	C3	C4
		C-H, C-C	C-O	O-C-O	OC=O
		285	286.3-286.7	287.8-288.3	289-289.5
NCC	0.65	31.44	51.63	14.15	2.78
NCC/2-EHA	0.40	52.74	34.33	8.65	4.28
NCC/CO	0.29	50.18	37.83	8.52	3.47

4.2.3- Caracterización Morfológica

Se determinó la morfología de los NCC prístinos y modificados a través de MEB. En la figura 4.13 se presentan fotografías MEB de a, b) NCC prístinos, c, d) NCC/2-EHA y e, f) NCC/CO, respectivamente. Las imágenes corresponden a muestras de soluciones acuosas se dejaron secar al ambiente sobre los portamuestras. La figura 4.13 a) muestra un conjunto de conglomerados de NCC prístinos y en la figura 4.13 b) se observa uno de los conglomerados en donde los NCC poseen una longitud de ~ 601 nm y diámetro aparente de ~ 289 nm se encuentran señalados con flechas rojas. Los NCC injertados con poli (2-EHA) se muestran de forma irregular en las figuras 4.13 c y d), desde donde se identifican los NCC encerrados con círculos punteados rojos con longitudes y diámetros de ~ 524 nm y ~ 258 nm, respectivamente. Los NCC/CO se muestran en las figuras e) y f), se presentan como varillas de NCC (encerrados con círculos punteados rojos) recubiertas por una capa del ácido graso con longitud de ~ 522 nm y diámetro de ~ 209 nm. Las figuras 4.14 a-c) corresponden a las nanopartículas después de ser liofilizadas, éstas poseen arreglos diferentes a las observadas en las figura 4.13. Los NCC prístinos presentan una estructura lamelar (figura 4.14 a), que consiste de un gran número de placas delgadas con espesores de $\sim 1.7 \mu\text{m}$. No se observaron NCC individuales, aglomerados o fibras de microtamaños lo que sugiere que durante el proceso de liofilizado los NCC se autoensamblaron en delgadas placas, esto fue observado anteriormente por Li *et al* [121]. La morfología de celulosa autoensamblada depende de la razón de aspecto, concentración, enlaces de hidrógeno, cristalinidad y cambio de carga superficial de los NCC. El mecanismo de autoensamblaje de los NCC al liofilizarse se debe a la orientación de los cristales de hielo durante su crecimiento, así como a la existencia de enlaces de hidrógeno entre las partículas de celulosa adyacentes y la formación de una estructura nemática quiral [122]. Los NCC con poli (2-EHA) se muestran en la figura 4.14 b), se observan estructuras apiladas pero de menor espesor (35-80 nm), no se observa un autoensamblaje como en los NCC debido a la menor cantidad de puentes de hidrógeno que se pudieran formar por el injerto polimérico. Por otro lado, los NCC con CO (Figura 4.14 c) se observan estructuras en forma de bloques recubiertos por una gruesa capa de ácido graso. Es importante mencionar que el uso de NCC liofilizados en nanocompuestos poliméricos puede contribuir a modificar las propiedades finales de éstos, a diferencia de usar NCC secados por otra técnica, como por ejemplo pulverización o una combinación de pulverización-liofilizado [123].

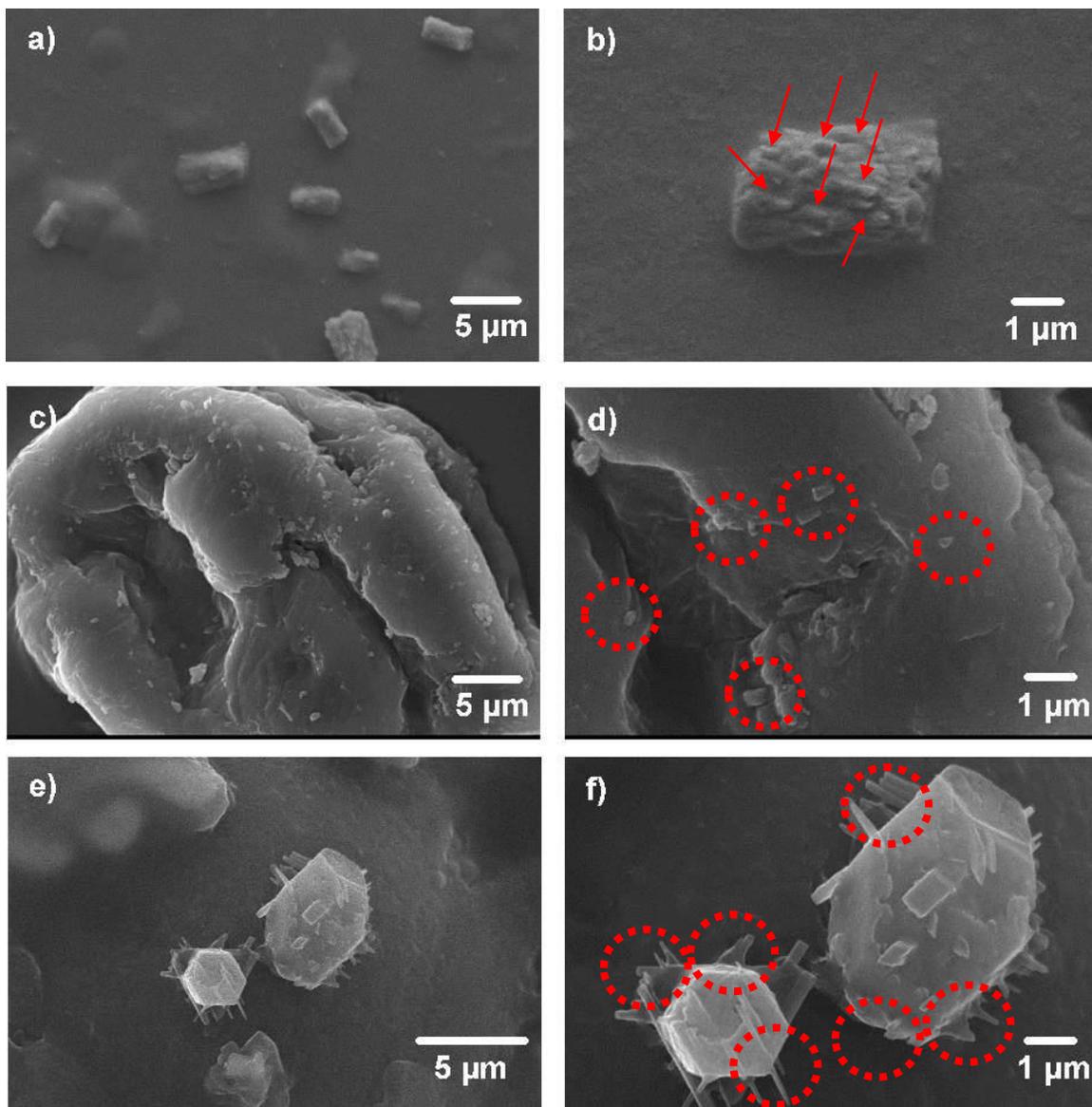


Figura 4.13. Micrografías de MEB a), b) NCC c), d) NCC/2-EHA y e), f) NCC/CO.

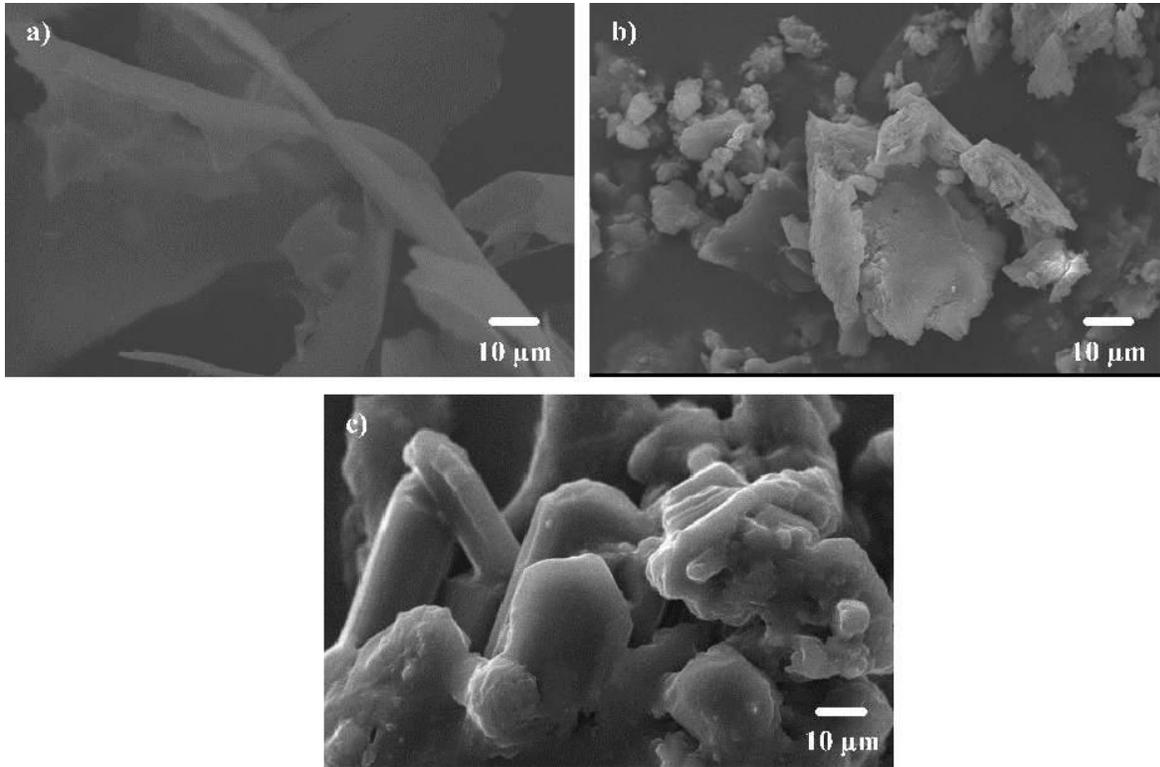


Figura 4.14. Micrografías de MEB a) NCC, b) NCC/2-EHA y c) NCC/CO.

Los detalles de la morfología fueron seguidos mediante MET. En la figura 4.15 se muestran las imágenes de los NCC prístinos e injertados, las muestras fueron dispersadas en agua y depositadas en rejillas de cobre. Los resultados indican que los NCC presentaron tres formas diferentes morfológicas: varillas (4.15 a), esferas (4.15 b) y la denominada *porous network* (4.15 c) similares a lo reportado por Lu y Hsieh [53]. La formación de la última morfología se ha relacionado con un proceso de auto-ensamble de varillas cortas de celulosa a través de puentes de hidrogeno interfaciales y/o al proceso involucrado en la preparación de las fibras celulosa [94], a la fuente de celulosa y los procesos de obtención de los NCC [40, 45]. Por otro lado, Hsieh [40] ha sugerido que la formación de la morfología *porous network* está asociada a la liofilización de los NCC, la dispersión en agua, el secado en la preparación de la muestra de TEM o una combinación de las anteriores. Las varillas de los NCC prístinos (Figura 4.15 a) tienen longitudes de ~ 579 nm y diámetros de ~ 139 nm, las esferas (Figura 4.15 b) cuentan con diámetros de ~ 15.64 nm y *porous network* (Figura 4.15 c) tiene diámetros de poros ~ 82 nm. Las partículas de NCC injertadas con poli (2-EHA) se encontraron en forma de varillas (Figura 4.15 d) con longitudes y diámetros de ~ 579 y 139 nm, respectivamente, y de esferas (figura 4.15 e) con diámetros de ~ 21 nm. Las partículas con injerto de CO (Figuras 4.15 f, y g) se encontraron en forma de esferas con

diámetros de ~19 nm. Espino *et al* [67] obtuvieron NCC de fibra de BATW en forma de varillas con diámetros de 12 ± 4 y longitudes de 335 ± 165 nm por medio de hidrólisis acida con ácido sulfúrico. La diferencia en morfología pudiera deberse al alto esfuerzo de cizalla durante la hidrólisis utilizado en este trabajo. Se requiere de un estudio más detallado para determinar la proporción de cada tipo de morfología observada; es importante mencionar que el aislamiento de las fracciones NCC con diferentes morfologías no es posible por métodos tradicionales de separación como filtración o centrifugación [40, 53]. Zhou *et al* [124] observó que al producir NCC esféricos (15-35 nm de diámetro) estos coexistían en una mayor proporción con NCC en forma de barras, esta coexistencia se atribuyó a un insuficiente tratamiento ultrasónico. Se ha reportado que al usar por separado esferas, barras o nanofibras de nanocelulosa en nanocompuestos se puede variar las propiedades finales de éstos [124].

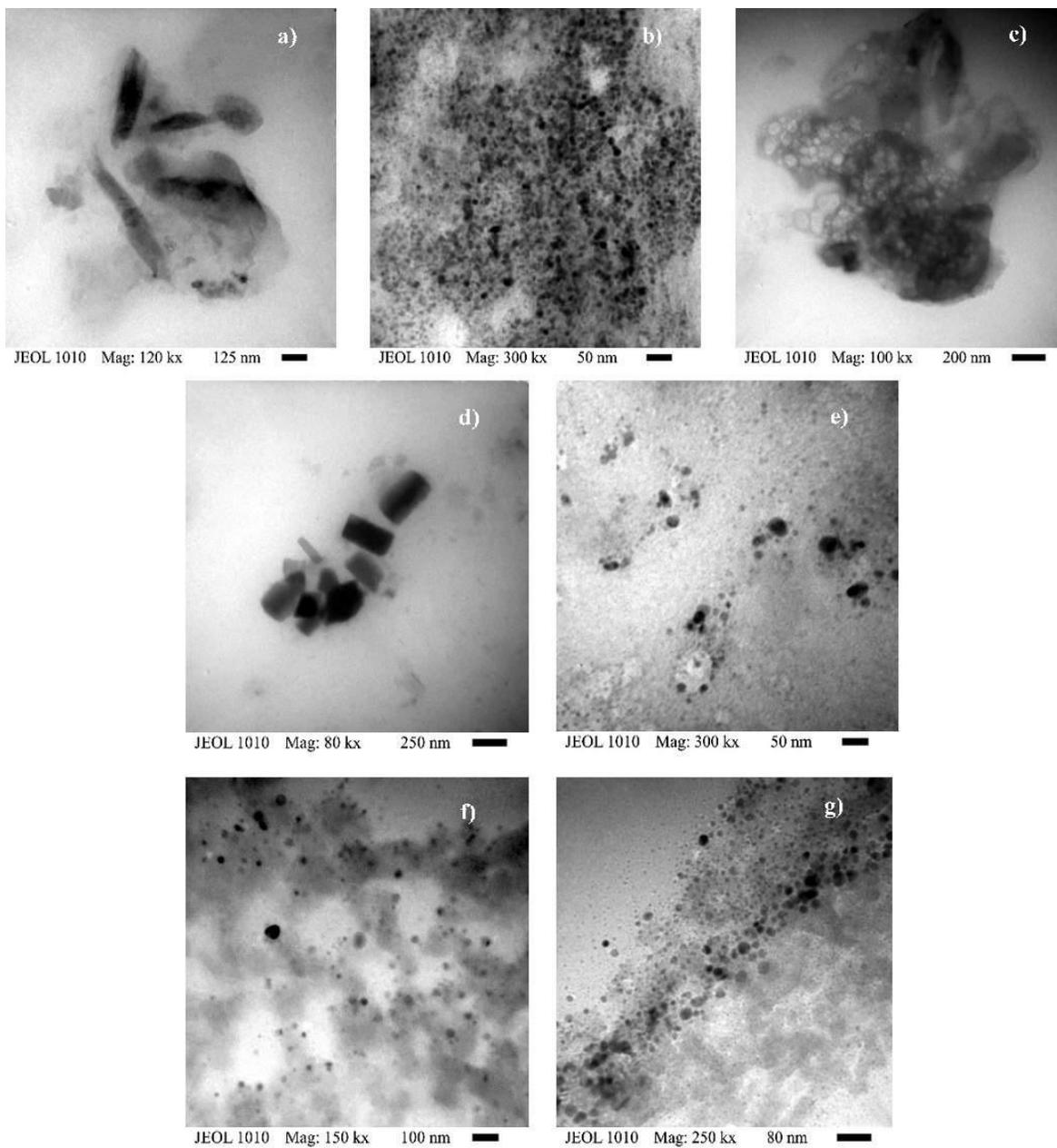


Figura 4.15. Micrografías MET de NCC (a-c), NCC/2-EHA (d, e) y NCC/CO (f, g)

4.2.4- Energía superficial

Se determinó el cambio energía de superficial de los materiales debido a las reacciones de injerto. En las figuras 4.16 a-i se observan gotas yacentes de diferentes líquidos sobre la superficie de NCC, NCC/2-EHA y NCC/CO; en la Tabla 4.7 se muestra los valores de ángulos de contacto y las energías superficiales calculadas. Los valores de energía superficial muestran que la componente polar de los NCC modificados disminuye con respecto a los NCC prístinos, lo que proporciona evidencia adicional de la modificación

superficial. Esto se observa en los NCC/2-EHA y en los NCC/CO donde la componente polar de los NCC disminuye de 22.9 mJ/m² a 5.5 y 18.9 mJ/m², respectivamente. Al disminuir la componente polar y aumentar la componente dispersiva en los NCC modificados, proporciona un indicio de que es posible su dispersión en matrices poliméricas de naturaleza hidrofóbica, como el PLA.

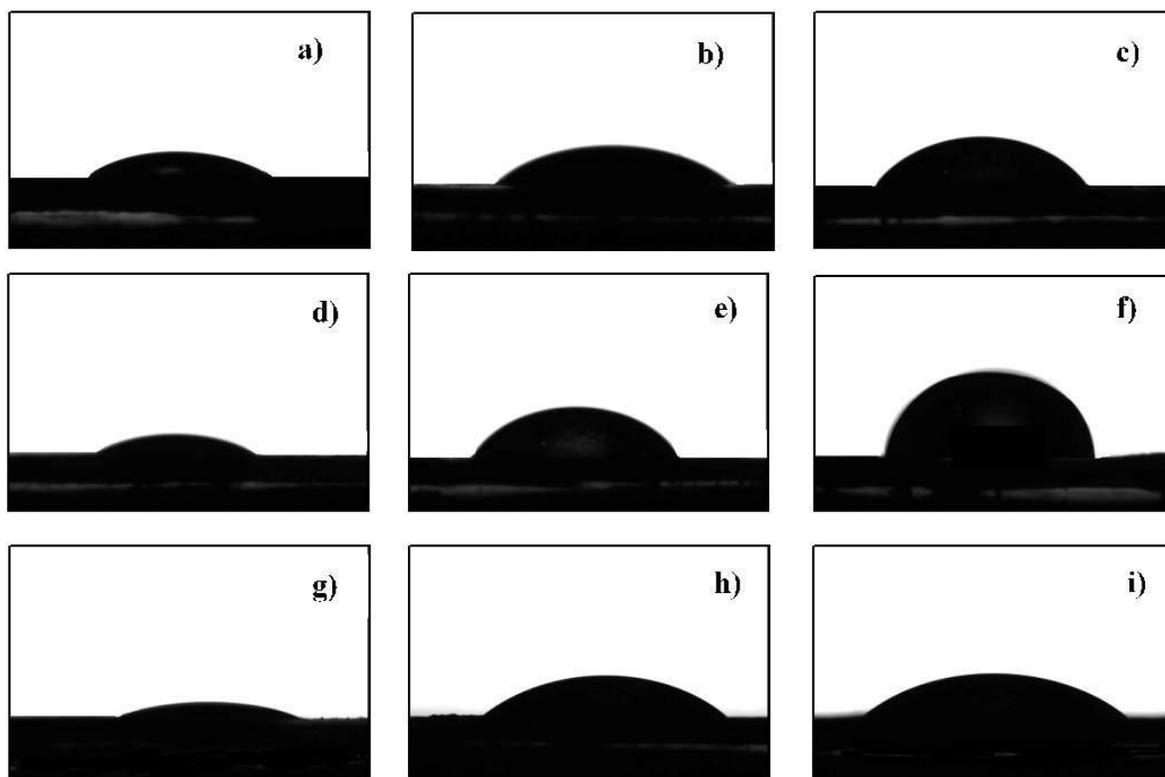


Figura 4.16. Ángulos de contacto para los NCC con a) diyodometano, b) etilenglicol y c) agua. NCC/2-EHA con d) diyodometano, e) etilenglicol y f) agua. NCC/CO con g) diyodometano, h) etilenglicol y i) agua.

Tabla 4.7. Ángulo de contacto (θ), valores de la componente no polar (γ_s^d), componente polar (γ_s^p) y energía superficial γ_s de NCC no modificados y modificados.

Muestra	$\theta(^{\circ})$			γ_s^d (mJ/m ²)	γ_s^p (mJ/m ²)	γ_s (mJ/m ²)
	Diyodometano	Etilenglicol	Agua			
NCC	26.5	27.2	44.8	30.7	22.9	53.6
NCC/2-EHA	25.2	52.7	73.2	36.8	5.5	42.3
NCC/CO	14.5	29.9	48.2	34.3	18.9	53.2

4.3- Caracterización Térmica de los nanocompuestos PLA/NCC prístinos e injertados

Los NCC prístinos y modificados se dispersaron en PLA mediante mezclado en fundido para la elaboración de nanocompuestos; los materiales resultantes fueron caracterizados térmicamente. La figura 4.17 muestra los termogramas de DSC para el PLA virgen y procesado, y los de nanocompuestos con NCC prístinos o injertados al 1% de nanopartículas (los termogramas de los nanocompuestos con 0.5% y 2% de NCC fueron muy similares a las mostradas y se encuentran en el apéndice D). Se observaron tres transiciones, que corresponden a la temperatura de transición vítrea (T_g), la segunda a la temperatura de cristalización (T_c) y la tercera de fusión (T_f). Los valores de estas temperaturas, así como de las entalpías y grado de cristalinidad se muestran en la tabla 4.8. Para el PLA virgen se observó un pico de fusión a 167°C el cual se relaciona a la temperatura de fusión con una entalpía de 10.3 J/g, también se observó un hombro a 163°C que se puede originar de la transición α' - α [125] y la fusión de cristales generados durante el análisis DSC [126]. El PLA puede cristalizar en tres formas α -, β - y γ - dependiendo de las condiciones de procesamiento. La más común y estable poliforma es la α , con una conformación helicoidal de cadena 10_3 donde las dos cadenas que interactúan en una celda unitaria ortorómbica, pueden obtenerse de la fusión o de una solución bajo condiciones normales. La forma α' es desordenada y se obtiene a temperaturas de ~145-160°C [125]. El desarrollo de α y α' depende de T_c , cuando esta por debajo de 100°C aparece este pequeño pico antes del pico de fusión [127]. El pico de T_c no se observó, esto puede deberse a que el PLA virgen no tiene la capacidad de completar el proceso de cristalización en la etapa de calentamiento [85] y se relaciona a que la velocidad de cristalización fue demasiado lenta para desarrollar una cristalinidad significativa [85, 128]. Se ha reportado que las entalpías de cristalización y de fusión disminuyen como las tasas de calentamiento incrementan [128]. A diferencia del PLA virgen, el PLA procesado exhibió un pico de fusión a 164.7°C y uno de cristalización a 97.4°C. La cristalinidad del PLA virgen fue de 11%, un valor cercano al compararlo a una estimación de este grado de PLA realizado por Byrne et al [129], quien reportó 9%. Para el PLA procesado la cristalinidad fue del 18.1%, también se observó un pequeño pico a ~150°C. Este pico a menor temperatura de nueva cuenta se asocia a la fusión de la forma cristalina desordenada α' y su recristalización a la forma ordenada α (transición α' - α), mientras que el segundo pico corresponde a la fusión de la forma α (a 164.7°C) [85, 113].

Los materiales compuestos PLA/NCC mostraron un incremento en la cristalinidad con respecto al PLA virgen, las T_m , T_g y T_c fueron similares. Comparado al PLA procesado, los contenidos con 1 y 2% de NCC fueron mayores en cristalinidad con 21.3 y 21.1% respectivamente. Este comportamiento se puede atribuir a que los NCC pueden actuar como agentes nucleantes para la cristalización de la matriz de PLA [130]. Se ha reportado que el uso de celulosa bacteriana como refuerzo del PLA tiene un profundo impacto sobre el comportamiento de cristalización del PLA. En este trabajo se observó que la T_c de la matriz disminuyó de 120 °C a 100 °C, lo que implica que la presencia de estas nanopartículas promueve la cristalización de la matriz [18].

Para los NCC injertados con 2-EHA también existe un incremento en la cristalinidad, y este es mayor comparado al usar los NCC prístinos, esto puede ser un indicio de una mejor interacción interfacial de los NCC injertados y el polímero. En la tabla 4.8 se observa que para el 0.5 % de NCC injertados se tiene un 23.5 % de cristalinidad, para el 1 % disminuye a 21.7% y al añadir 2 % aumenta a 25.1%. Se ha reportado que al silanizar parcialmente la superficie de los NCC se tiene un efecto positivo sobre la cristalinidad. Por ejemplo usando un 1% de NCC modificados se incrementa la cristalinidad del PLA del 14 al 30% con enfriamiento lento a 10°C/min [131]. Es posible relacionar el aumento de la nucleación en la matriz con una mejor dispersión de nanopartículas modificadas superficialmente, observando los cambios en T_c y el porcentaje de cristalinidad [132, 133]. Por ejemplo al utilizar celulosa microcristalina acetilada en una matriz de PLA se observó un ligero aumento en los valores de cristalinidad y una disminución en la T_c , lo que se relaciona a que un aumento de la nucleación propiciado por el refuerzo es proporcional a una mejor dispersión [132]. Similares observaciones fueron hechas por Raquez *et al* [133] al utilizar NCC modificados con cadenas de alquil, amino y metil(acriloxi)trialcoxisilanos, y por Martínez-Saenz *et al* [134] al usar celulosa bacteriana injertada con poli (glicidil metacrilato), ambos a una matriz de PLA.

En los NCC injertados con el ácido graso se observó que incrementó el porcentaje de cristalinidad con respecto al PLA virgen, pero fue menor comparado con los NCC prístinos y con poli(2-EHA). Esto puede deberse a que las cadenas de ácido oléico y las cadenas poliméricas tienen poca interacción entre sí. También, se observó que los valores de cristalinidad fueron menores para el material con 2% de NCC-g-CO comparado con los otros materiales. Es posible que para este material existe una concentración límite de NCC injertados con ácido oléico en donde las propiedades disminuyen. Se ha reportado que cuando se añaden nanopartículas de celulosa modificadas con ácidos grasos de cadena

larga a PLA, el porcentaje de cristalinidad tiende a disminuir [18]. Estos resultados pueden explicarse por la presencia de largas cadenas hidrocarbonadas covalentemente unidas a la superficie de los NCC, lo cual suprimiría la nucleación del polímero [80].

Se realizaron pruebas termogravimétricas a los materiales, en la figura 4.18 se observan los termogramas TGA y DTGA, respectivamente para El PLA virgen y procesado así como para los nanocompuestos al 1% de nanopartículas, el comportamiento fue similar para las concentraciones al 0.5% y 2% de NCC (apéndice D). Los valores de las temperaturas de degradación y los intervalos de descomposición se encuentran en la Tabla 4.9. Para el PLA procesado se observó una disminución de la temperatura de degradación de 382 a 371°C con respecto al PLA virgen. Los materiales compuestos presentaron una disminución de la temperatura de degradación conforme el contenido de NCC se incrementó. Es posible que durante el proceso de extrusión del PLA ocurra degradación térmica a través de la hidrólisis por trazas de humedad, disminuyendo el peso molecular y la estabilidad térmica [6]. Otro factor importante a considerar es que los NCC promueven la degradación durante el procesamiento debido a su baja estabilidad térmica (~332°C) por los grupos sulfato injertados después de la hidrólisis ácida. Se ha reportado que la estabilidad térmica del PLA disminuye cuando se añaden NCC elaborados a partir de hidrólisis ácida con H₂SO₄ [135], debido a que los grupos sulfato promueven la degradación de las cadenas del polímero al actuar como catalizadores en las reacciones de descomposición [136]. Dhar *et al* [136] concluyó que las propiedades térmicas finales de los nanocompuestos polímero/NCC dependen de las propiedades térmicas inherentes de los diferentes NCC derivados de ácido. Los nanocompuestos con NCC injertados con poli (2-EHA) fueron térmicamente más estables que los injertados con el ácido graso debido en parte a su temperatura de descomposición de los primeros es relativamente superior (~263°C) que la de NCC/CO (~238°C). La mayor estabilidad térmica de los NCC/2-EHA se debe a que en general los poli(alquil acrilatos) tienen un mecanismo de degradación térmica que produce una mezcla de fragmentos de cadenas largas que se descomponen por encima de los 400°C [113]. Se ha reportado que celulosa bacteriana injertada con poli (glicidil metacrilato) (PGMA) produjo compuestos con una menor estabilidad térmica que el PLA neto. Esto es posible debido a que la cantidad de enlaces hidroxilo disponibles para establecer interacciones entre las cadenas de celulosa pueden reducirse por el PGMA injertado, disminuyendo algún efecto favorable sobre la red de NCC [134]. Los nanocompuestos con NCC/CO fueron menos

estables porque de acuerdo a la sección 4.2.2, el refuerzo con ácido graso se comienza a degradar a ~175 °C.

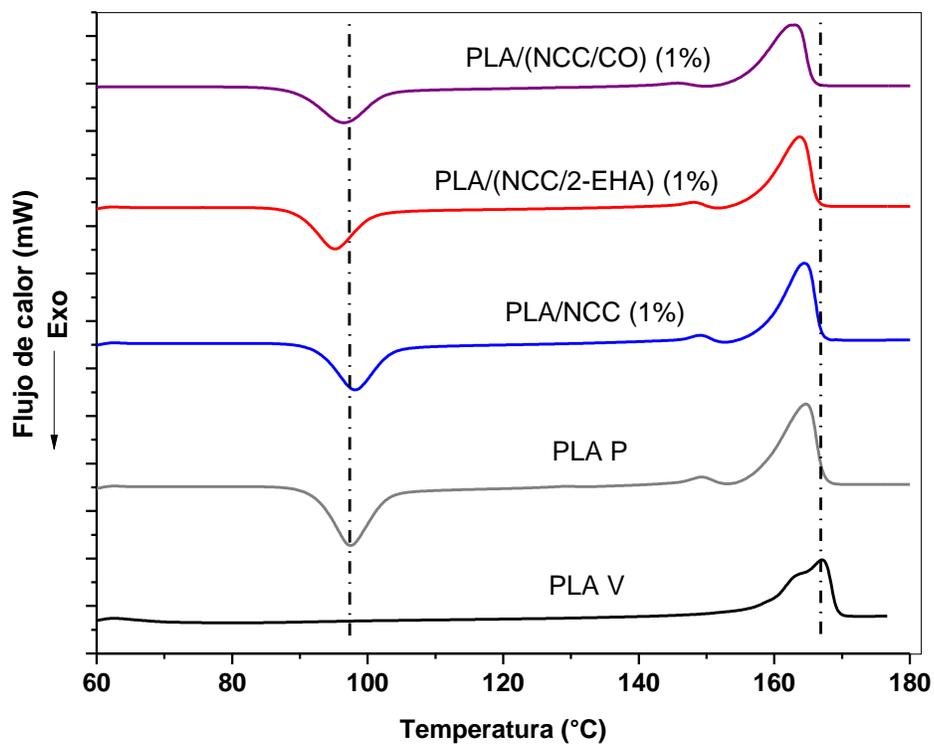


Figura 4.17. Comportamiento térmico del PLA virgen y procesado, compuestos de PLA/NCC, compuestos PLA/NCC-g-2EHA y compuestos PLA/NCC-g-CO, al 1% de NCC.

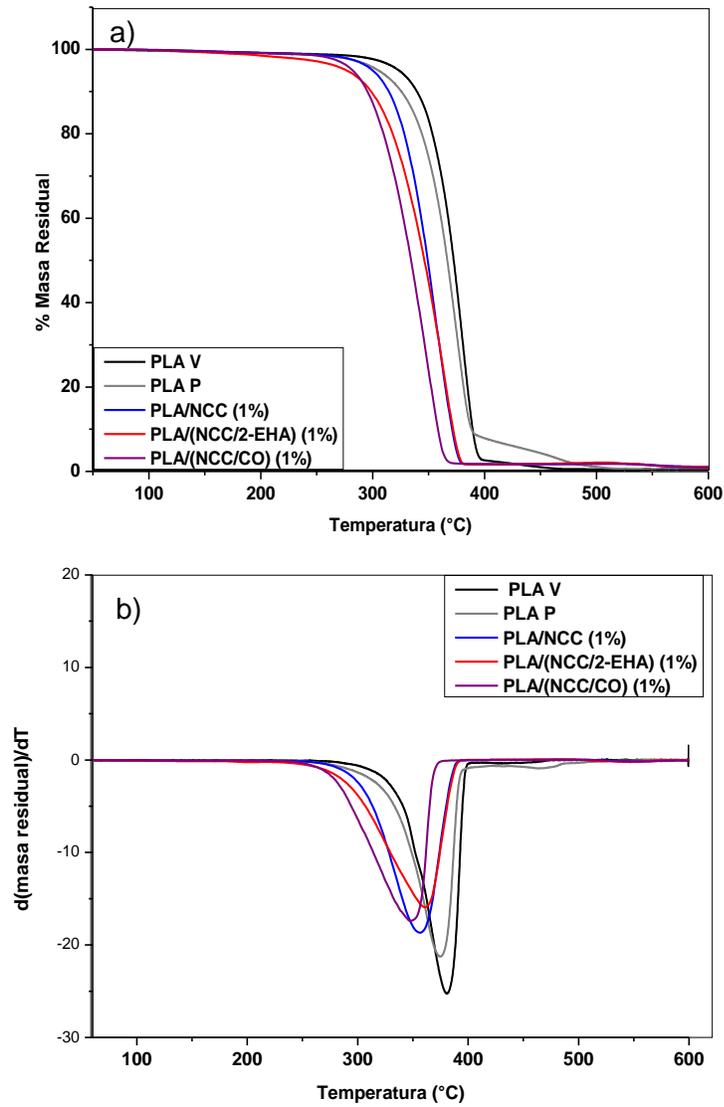


Figura 4.18. Termogramas TGA (a) y DTGA (b) del PLA virgen y procesado, compuestos de PLA/NCC, compuestos PLA/NCC-g-2EHA y compuestos PLA/NCC-g-CO, al 1% de NCC.

Tabla 4.8. Propiedades Térmicas del PLA y nanocompuestos de PLA/NCC

Material	Tg (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	%X	Td (°C)	Intervalo de descomposición
PLA V	59.3	-----	167	-----	10.3	11	382.1	~261-401
PLA P	61.9	97.4	164.7	44.4	61.3	18.1	371.1	~260-398
PLA/NCC (0.5 %)	61.5	98.0	164.0	33.7	47.1	14.4	367.7	~278-407
PLA/NCC (1%)	61.7	98.1	164.5	36.2	56.1	21.3	358.5	~273-395
PLA/NCC (2%)	62.3	97.5	165.2	34.6	54.3	21.1	362.5	~254-395
PLA/(NCC/2EHA) (0.5%)	62.4	98.1	164.8	32.4	54.3	23.5	368.7	~263-397
PLA/(NCC/2EHA) (1%)	61.5	95.2	163.7	33.4	53.7	21.7	355.6	~247-380
PLA/(NCC/2EHA) (2%)	62.2	96.6	163.9	33.3	56.8	25.1	350.7	~264-378
PLA/(NCC/CO) (0.5 %)	60.8	96.6	163.4	29.3	42.1	13.7	366.0	~238-392
PLA/(NCC/CO) (1%)	61.0	96.5	163.1	34.6	51.7	18.3	360.9	~239-393
PLA/(NCC/CO) (2%)	59.9	94.0	162.0	33.8	42.0	8.7	355.0	~238-390

4.4- Caracterización Morfológica de los nanocompuestos PLA/NCC y PLA/ (NCC/2-EHA).

En la figura 4.19 se observan las imágenes MEB de las morfologías de fractura del PLA y los nanocompuestos con NCC, NCC/2-EHA y NCC/CO. El PLA presenta una superficie lisa que corresponde a una fractura frágil, esto se ha observado antes en otros trabajos [88, 132]. Para las figuras 4.19 b-g) correspondientes a los diferentes contenidos de NCC prístinos e injertados, se observan superficies con un mayor número de estrías, similares a fracturas con grados de ductilidad. También se observan zonas de aglomerados de NCC en todos los nanocompuestos y son similares a los presentados a los NCC liofilizados de las figuras 4.19 g-h), con lo que las fuerzas de corte no fueron las suficientes para dispersar los NCC durante la extrusión, como se ha reportado por otros autores [137]. El uso de NCC liofilizados ha representado un reto en su dispersión en matrices poliméricas hidrofóbicas; lo que puede contribuir a la formación de aglomerados o agregados de NCC, porque existe poca infiltración del polímero fundido en la estructura densa y compacta de los NCC liofilizados [80, 81, 123]. En las figuras 4.19 b- d) se observa que a medida que los contenidos de NCC prístinos incrementan los aglomerados aumentan de tamaño, esto se ha reportado al utilizar porcentajes mayores de 2.5% (p/p) de nanopartículas de celulosa [132]. En la figura 4.19 b) se observa una gran cantidad de espacios vacíos en donde pareciera contenía láminas y/o aglomerados de NCC que fueron desprendidos durante la fractura. Esto puede atribuirse al pobre interacción interfacial entre los NCC hidrofílicos y la matriz hidrofóbica de PLA, como lo han mencionado otros autores [80]. Estos espacios

vacíos se denotan en menor medida en los nanocompuestos de NCC prístinos con 1 y 2%. Para las figuras 4.19 e, f) se observan superficies rugosas y en la h) se observa una superficie completamente rugosa. Este tipo de morfología se ha observado en nanocompuestos PLA y NCC al hacer uso de surfactantes [137] y se debe a las pequeñas inclusiones que consisten en los NCC y el injerto. Esto se puede atribuir a la capacidad del injerto para reducir las interacciones relleno-relleno debido a la reducción de la energía superficial y mejorar la dispersión del relleno [88], también se observó un incremento de la microductibilidad y deformación plástica como se ha reportado en otros trabajos [80]. En las figuras 4.19 h-j de los nanocompuestos PLA/(NCC/CO) también se observa una superficie rugosa y conforme la cantidad de NCC injertados se incrementa los espacios vacíos se muestran más evidentes, lo que se relaciona a la pobre interacción entre los NCC modificados y el PLA hidrofóbico como se evidenció en los valores de energía superficial. También se observó un mayor número de grietas comparado a los otros nanocompuestos.

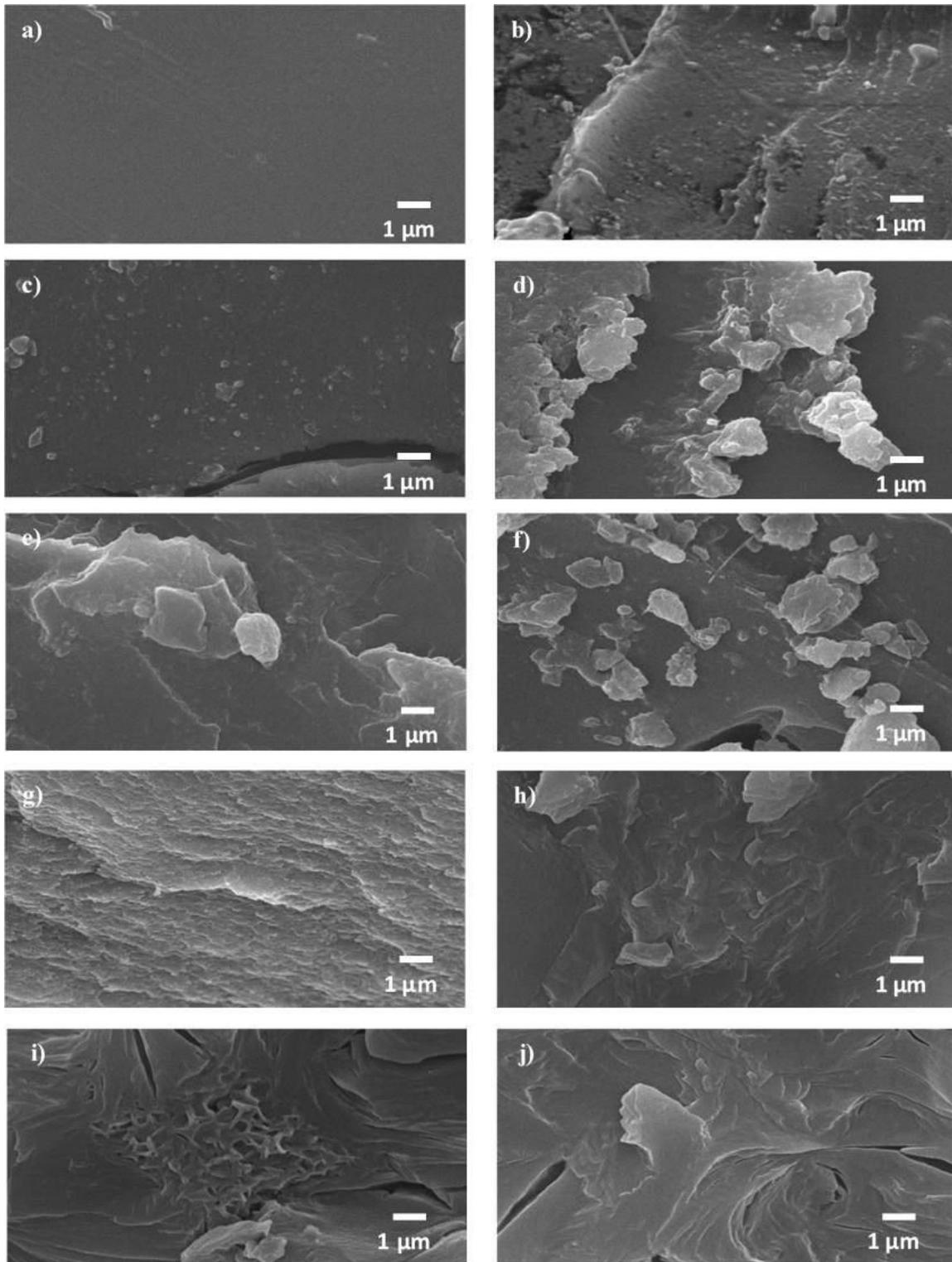


Figura 4.19. Micrografías MEB de a) PLA V, nanocompuestos PLA/NCC b) 0.5 %, c) 1% d) 2%, nanocompuestos PLA/(NCC/2-EHA) e) 0.5% f) 1% y g) 2%, nanocompuestos PLA/(NCC/CO) h) 0.5% i) 1% y j) 2%.

En las figuras 4.20 a-c) se presentan las imágenes MET para el PLA/NCC a diferentes concentraciones. En la figura 4.18 a) se observa una zona de NCC pobremente dispersos; en la 4.20 b) se observan varias zonas de aglomerados mejor distribuidos, y en la 4.20 c) se observa un aglomerado de mayor tamaño pobremente disperso. La figura 4.20 d) muestra NCC/2-EHA (0.5%) dispersos en PLA pero pobremente distribuidos; al incrementar la concentración de NCC/2-EHA (figuras 4.20 e y f) la dispersión aumenta pero no la distribución. Es posible que la reducida cantidad de polímero injertado de los NCC y las fuerzas de corte insuficientes durante el formulado por extrusión no permitieran una completa dispersión y distribución de los NCC/2-EHA [137]. En las figuras 4.20 g-i) se muestran la distribución y dispersión de NCC/CO; se observan que éstos forman una estructura longitudinal, la cual se conserva con el incremento del contenido de NCC/CO, En todos los casos se observa una pobre distribución sugiriendo que el injerto de CO no fue lo suficiente para promover interacciones partícula-PLA. En la sección 4.2.3 se presentó la existencia de 3 morfologías las cuales también fueron observadas en las imágenes MET de los nanocompuestos. En la figura 4.20 a-c) se muestra la coexistencia de las barras (encerradas con líneas punteadas rojas) y esferas. Mientras tanto en la figura 4.20 e) se exhibieron la coexistencia de las tres morfologías en los nanocompuestos PLA/(NCC/2-EHA): las barras (círculos punteados rojos), la red porosa (flechas rojas) y las esferas. De acuerdo a las imágenes MET es posible inferir que la morfología de esferas es la que se encuentra en mayor proporción. Cabe mencionar que existen pocos reportes de la coexistencia de estas morfologías en nanocompuestos[124]. Se han estudiado las propiedades de suspensiones de NCC y Poli (vinil alcohol) con diferentes tipos de morfología: barras, esferas y nanofibras, donde se ha observado que cada una de las morfologías produce propiedades únicas en los nanocompuestos [124]. Por ejemplo, se ha reportado que los nanocristales esféricos muestran un tamaño uniforme, un área específica grande y mayor estabilidad térmica que los nanocristales de celulosa con morfología de barra [111]. Para las suspensiones con NCC esféricos estos presentan un típico comportamiento de adelgazamiento al corte y la viscosidad incrementa conforme la concentración aumenta, indicando un comportamiento similar a nanopartículas de celulosa [124].

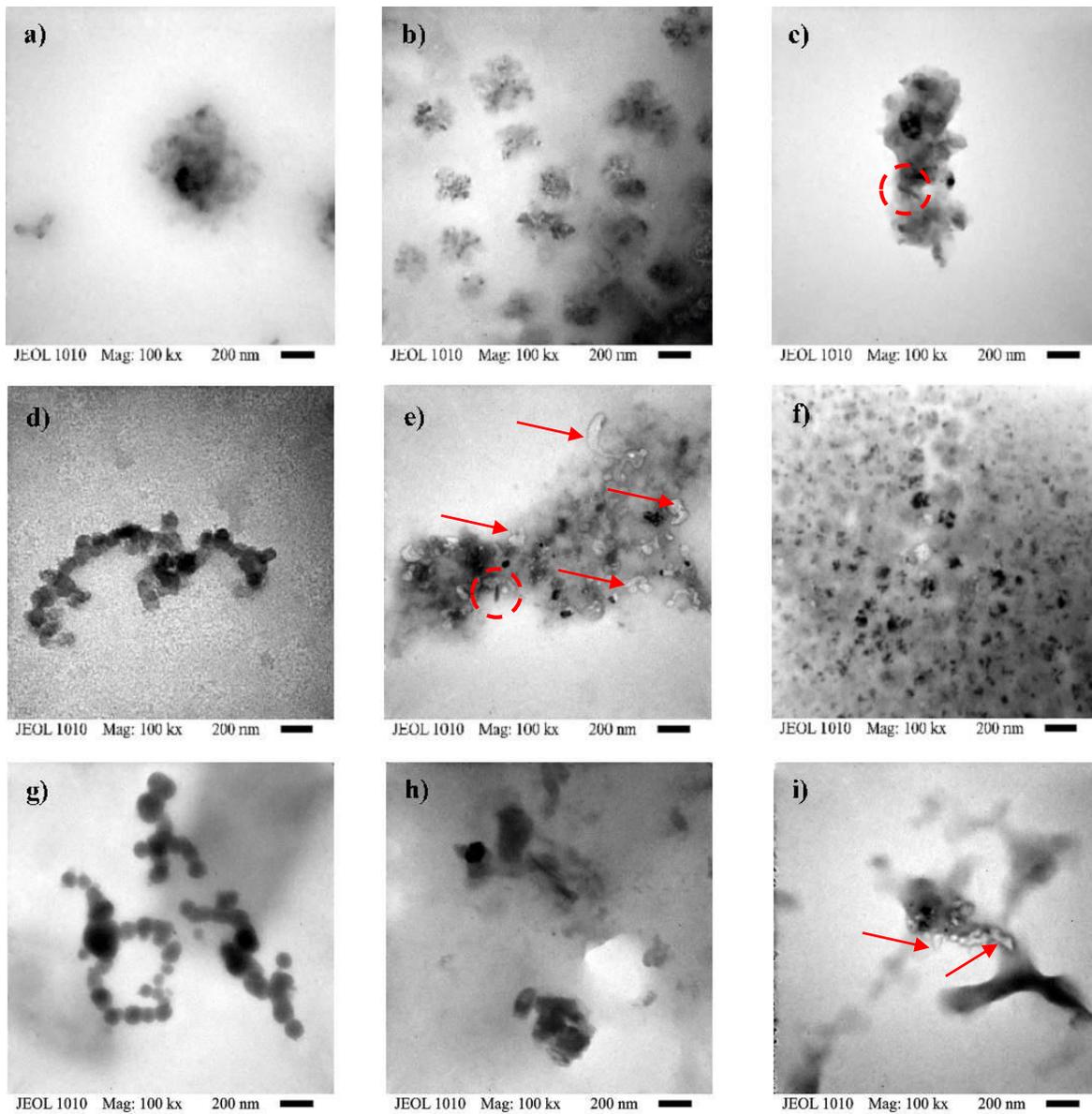


Figure 4.20. Micrografías MET de nanocompuestos PLA/NCC a) 0.5%, b) 1%, c) 2%, nanocompuestos PLA/(NCC/2-EHA) d) 0.5%, e) 1% y f) 2%, y nanocompuestos PLA(NCC/CO) g) 0.5%, h) 1%, i) 2%.

4.5- Caracterización Reológica de los nanocompuestos PLA/NCC (prístinos e injertados)

4.5.1- Reología Dinámica Oscilatoria

Las propiedades viscoelásticas se estudiaron midiendo la viscosidad compleja (η^*) y los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') en la región viscoelástica lineal. En la figura 4.21 se muestra la variación de la viscosidad y de los módulos de almacenamiento y pérdida con respecto a la velocidad angular a diferentes temperaturas para el PLA V. Se observó que conforme la temperatura aumenta la viscosidad y los módulos del PLA disminuyen. Los valores de η^* fueron para 160°C de ~280 a 80 Pa s, para 165 °C de ~55-27 Pa s, para 170°C de 20-17 Pa s y para 180°C de 12 a 9 Pa s. Los valores de η^* fueron bajos comparados a las viscosidades de ~5000-2000 Pa s reportadas para el PLA 2002 fundido a 170°C y probado a ω de 0.1 a 100 rad/s [138]. Las viscosidades del PLA fundido de alto peso molecular están entre 500-1000 Pa s a velocidades de corte de $10\text{-}50\text{-}^1$. Lo anterior es equivalente a Mw de ~100,000 Da para moldeo por inyección, a ~300,000 Da para extrusión de películas. Donde el PLA fundido con estos intervalos de pesos moleculares, se comporta como un fluido pseudoplástico (no newtoniano). En contraste, el PLA de bajo peso molecular (40,000 Da) tiene un comportamiento Newtoniano a tasas de corte típicas para extrusión de película [139]. Para las temperaturas de 160 y 165°C, se observa un comportamiento con tendencia a un comportamiento de adelgazamiento al corte (*shear thinning*).

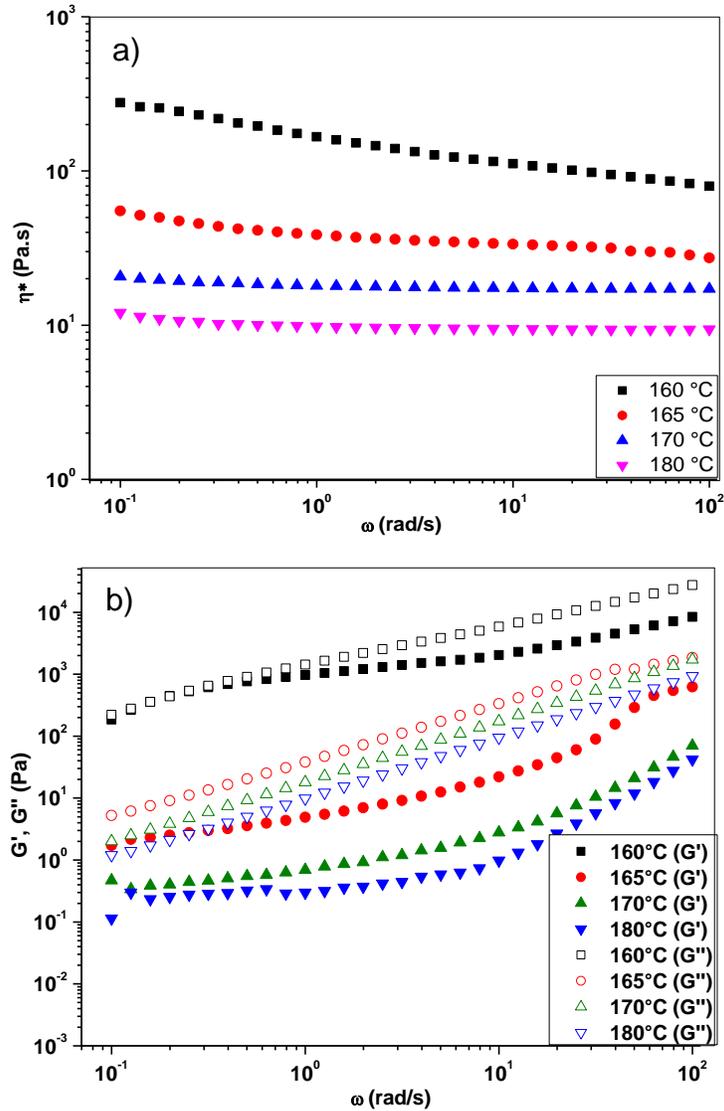


Figura 4.21. a) Viscosidad compleja, b) Módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') del PLA virgen (PLA V) a diferentes temperaturas.

En la figura 4.22 se observa la variación de la viscosidad compleja del PLA virgen, procesado y de los diferentes nanocompuestos PLA/NCC con respecto a la velocidad angular a una temperatura de 165 °C. En la figura 4.22 se observa que el PLA V tiene un comportamiento newtoniano, mientras que el PLA P tiene un comportamiento de adelgazamiento al corte a altas frecuencias de oscilación. También, se observa que el PLA P tiene menores valores de viscosidad compleja con respecto al PLA V, que puede atribuirse a la degradación del polímero [85]. La viscosidad compleja incrementó con la adición de los NCC prístinos (Figura 4.22 a) y aumentó con el contenido de NCC,

presentando un comportamiento de adelgazamiento al corte (*shear thinning*). Se ha reportado que la η^* de suspensiones con NCC dependen fuertemente de la tasa de corte, concentración y relación de aspecto de éstos[121]. Se observan diferencias significativas entre los valores de viscosidad compleja para los nanocompuestos con 1 y 2 % p/p de NCC. De acuerdo al trabajo de Khoshkava y Kamal [123], las propiedades reológicas de los nanocompuestos con NCC dependen de la forma de secado de las nanopartículas por la obtención de diferentes morfologías. Por ejemplo, los nanocompuestos con NCC secados mediante liofilización (NCCL) mostraron valores ligeramente de η^* que solo la matriz neta. La η^* para nanocompuestos con NCC secados mediante pulverización y liofilización (NCCPL), presentaron mayores valores que los NCCL lo que sugiere la formación de una red en la matriz debido a la mejor dispersión de este tipo de nanopartículas debida a su estructura porosa. Zhou *et al* [124] evaluó el cambio de las propiedades reológicas de acuerdo a tres diferentes morfologías de NCC, entre ellos los esféricos (NCCE). Los NCCE al tener bajas relaciones de aspecto con una alta cristalinidad cuentan con poca flexibilidad a diferencia de otras morfologías (como nanofibras), lo que conlleva a una reducida posibilidad de formar una estructura de red física entre los NCCE hidrofílicos y el polímero hidrofóbico. Al adicionar NCC injertados con poli (2-EHA) (Figura 4.22 b) se observó un incremento en las viscosidades complejas con respecto a sus contrapartes de NCC prístinos, se presenta diferencia entre los valores de 1 y 2% de contenido de NCC injertados. Lo anterior da indicios de una mejor dispersión y de una buena unión interfacial entre el PLA y los NCC/2-EHA. La modificación superficialmente los nanorefuerzos tienen un impacto importante en las propiedades reológicas y mecánicas debido a la formación de una red en la cual se favorece la interacción polímero-relleno y relleno-relleno [83]. Las propiedades reológicas de los nanocompuestos con NCC dependen principales de las interacciones entre el polímero y las nanopartículas, los enredamientos físicos y enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares [124]. Para el caso de los NCCE modificados al contar con una mayor área superficial, es posible que los injertos estén más expuestos y puedan interactuar mejor con las cadenas poliméricas aumentando las viscosidades por la formación de una red. Sin embargo, un efecto inverso se observa al adicionar los NCC/CO (Figura 4.22 c), en donde se observó que la viscosidad compleja disminuyó con el contenido de NCC injertados, esto puede deberse a un efecto de plastificación [80].

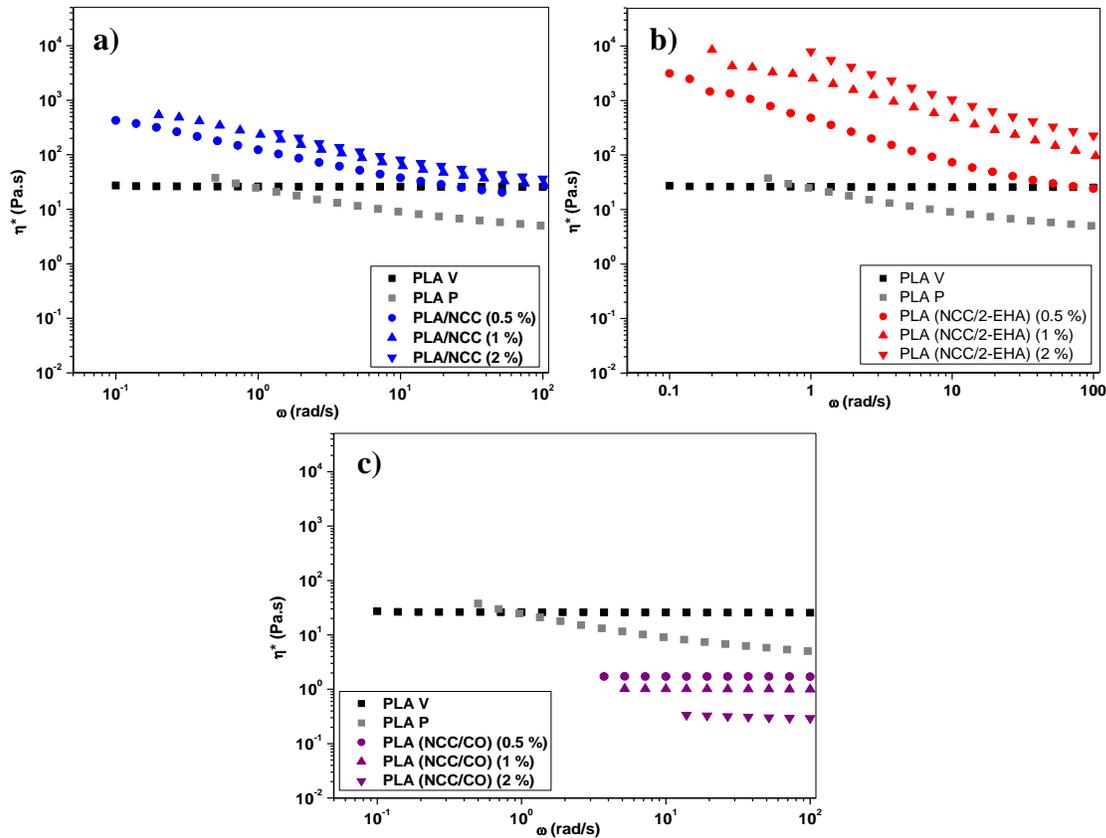


Figura 4.22. Viscosidad compleja del PLA virgen y procesado, a) nanocompuestos PLA/NCC, b) PLA/NCC-g-EHA y c) PLA/NCC-g-CO.

En la figura 4.23 se muestran los módulos de almacenamiento y pérdida con respecto a la velocidad angular a una temperatura de 165°C. La adición de nanopartículas prístinas e injertadas en el polímero tiende a incrementar los G' y G'' . En el caso de los NCC prístinos se observó un comportamiento errático de los módulos de almacenamiento y pérdida con el contenido de NCC; es posible que este hecho este relacionado con la pobre distribución y dispersión así como con la conectividad o percolación de los NCC que puede ser inferida de las observaciones morfológicas [123]. También se observó que el módulo de almacenamiento fue mayor al módulo de pérdida para las tres concentraciones de NCC prístinos, siendo un indicativo de un comportamiento de relajación como sólido [123]. Mientras que los nanocompuestos PLA/NCC/(2-EHA) exhiben altos valores de módulos conforme el contenido de NCC injertados se incrementa; también se observó un comportamiento de adelgazamiento al corte, indicando la formación de una estructura de red en el polímero fundido debido a la interacción partícula-partícula de los NCC [25]. Los altos valores de G' y G'' de los nanocompuestos PLA/(NCC/2-EHA) pueden explicarse en

términos de una mejor dispersión de NCC/2-EHA, una buena adhesión interfacial entre el PLA y el injerto, el enredamiento polimérico entre las cadenas del PLA y el poli(2-EHA) injertado sobre la superficie de los NCC [85].

Se observa una disminución en los valores de G' y G'' en los nanocompuestos PLA(NCC/CO), es posible que las largas cadenas hidrocarbonadas unidas a los NCC provoquen el deslizamiento de las cadenas poliméricas bajo fuerzas de deformación aplicadas [140] causando un efecto de plastificación. Se ha reportado un comportamiento similar para NCC injertados con éster metílico del ácido graso del aceite de canola cuando se adicionan al 5% (p/p) al PLA 4044D [140]. En la figura 4.23 e) se observan comportamientos erráticos para los valores de G' en los contenidos de 0.5 y 1% de NCC/CO.

El tiempo de relajación característico (λ_c), se calculó tomando la inversa de la frecuencia de cruce definida como la frecuencia donde G' y G'' son iguales. El tiempo de relajación es importante debido a que aporta una escala de tiempo que indica cuanto tiempo se requiere para relajarse después de una deformación o esfuerzo que se aplica [141]. Entonces, el tiempo de relajación característico, la frecuencia de cruce y la viscosidad inicial son propiedades viscoelásticas importantes del polímero relacionadas al grado de enredamiento. Una alta frecuencia de cruce indica bajos enredamientos de las moléculas y bajos tiempos característicos de relajación [142]. El tiempo de relajación del PLA V no fue posible determinarlo en el intervalo de frecuencias estudiado, para el PLA P el λ_c fue de 1.42 s probablemente debido al enredamiento de las cadenas poliméricas durante el procesamiento. Para los materiales compuestos PLA/NCC se obtuvieron valores de λ_c de 0.17, 0.18 y 0.40 s, para contenidos 0.5, 1 y 2% de NCC respectivamente. Es posible que ocurra algún grado de enredamiento menor que para el PLA P por acción de los NCC. Los nanocompuestos PLA/(NCC-2-EHA) presentan tiempos de relajación de 2.59, 3.85 y 5.26 s (0.5, 1 y 2% de NCC respectivamente), se observa que éste incrementa con el contenido de NCC injertados, denotando un mayor grado de enredamiento debido al injerto. Para los nanocompuestos PLA/(NCC/CO) no se pudo encontrar tiempos de relajación en el intervalo de frecuencias estudiado.

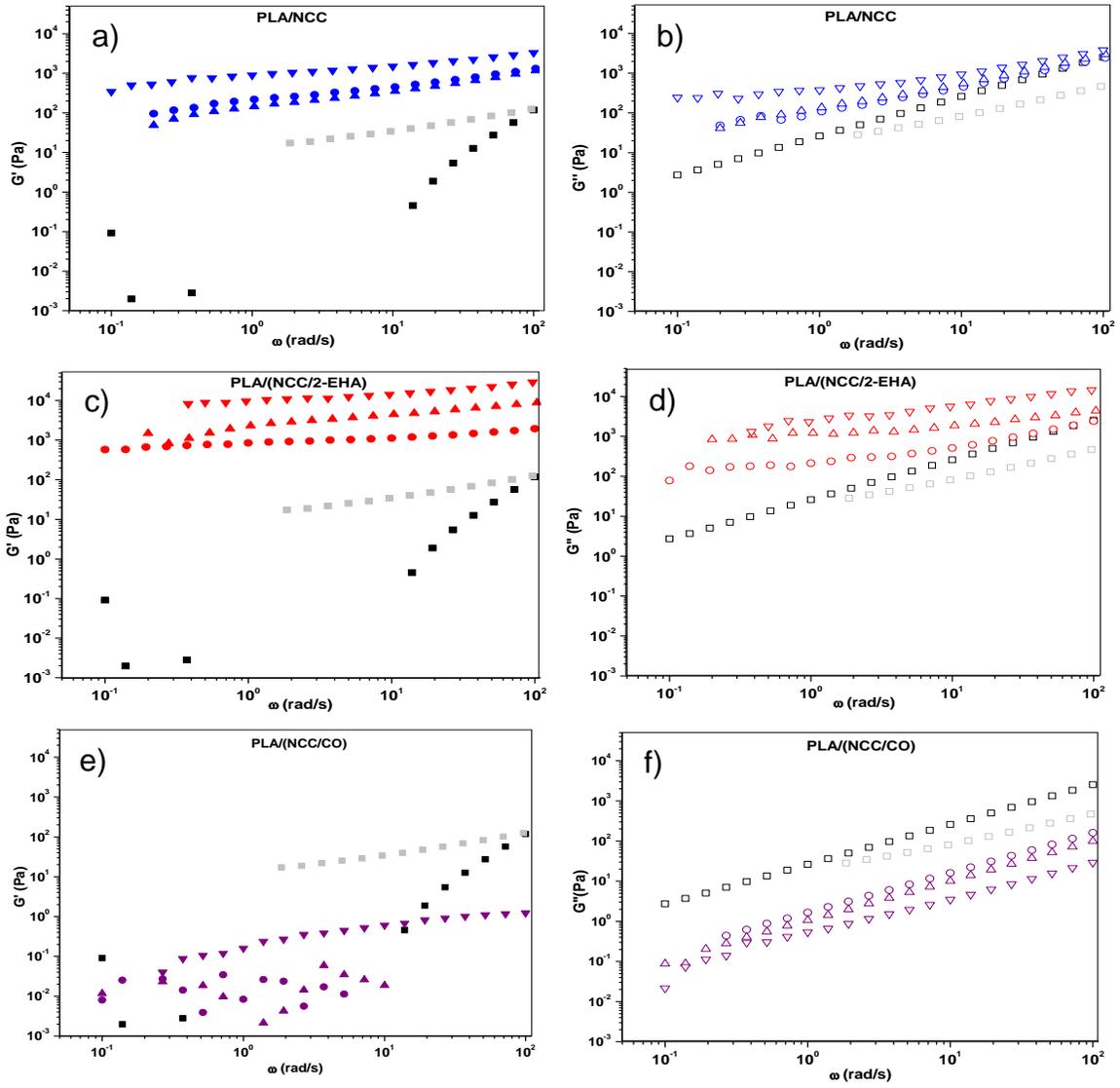


Figura 4.23. Módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') del PLA V (■), PLA P (■), PLA/NCC, PLA/NCC-g-2EHA y PLA/NCC-g-CO, al 0.5% (●), 1% (▲) y 2%(▼). Los símbolos rellenos corresponden a G' (■) y los no rellenos a G'' (□).

4.5.2- Reología elongacional

En muchos procesos poliméricos como soplado de película, hilado de fibras, termoformado, moldeo por soplado, espumados, etc., el modo predominante de deformación es el flujo elongacional. Los flujos extensionales se consideran flujos que pueden significativamente orientar las cadenas macromoleculares, gotas en mezclas poliméricas, y partículas anisotrópicas en nanocompuestos poliméricos. Entonces se requiere de un conocimiento

amplio del comportamiento del flujo elongacional para la optimización de la composición, condiciones de procesamiento y propiedades del producto [79].

En las figuras 4.24 y 4.25 se presentan las viscosidades elongacionales obtenidas a diferentes temperaturas en las cuales las muestras se pudieron adherir a los barriles del dispositivo de pruebas elongacionales, para tasas de deformación de 0.05 a 1 s⁻¹. En la figura 4.24a se observa que para las tasas de 0.05 y 1 s⁻¹ el PLA V presenta un comportamiento casi lineal sin la presencia de una resistencia a la deformación (RD) (*strain hardening*), no obstante, para las tasas de 0.1 y 0.5 s⁻¹ parece que presentara este un comportamiento aparente de RD. La ocurrencia del comportamiento de RD en un PLA lineal ha sido reportada en algunos estudios y podría deberse a su estéreo-regularidad [91, 143]. Debido a la estéreo-regularidad de un PLA con alto contenido de L-láctido (96% para el PLA 2002 D) puede formarse un conjunto de estructuras cuando se estira, donde las conformaciones helicoidales pueden formar un precursor para una deformación de cristalización inducida^[91]. Este comportamiento se ha observado también para el PLA 4032D con un 98% de D-láctido [91]. Para el PLA P (figura 4.24b) se observa un comportamiento lineal y típico para este polímero, esto es posible debido que se utilizó una temperatura cercana a la de fusión. Se observa que ambos polímeros tienen viscosidades elongacionales iniciales similares aun cuando fueron probados a diferentes temperaturas. De acuerdo a Mallet *et al* [86], las viscosidades elongacionales se incrementan cuando van de un PLA lineal a uno altamente ramificado. El PLA lineal, donde las cadenas poliméricas están libres de cualquier punto de ramificación, mantienen una respuesta lineal todo el tiempo, y las cadenas no impiden que se deslicen unas sobre otras. En los polímeros ramificados, el deslizamiento de cadenas se perturba por la presencia de sitios de ramificación enredados^[91] con las cadenas principales, causando una resistencia a la deformación (*strain hardening*). En este caso, la fuerza de estiramiento o esfuerzos logran un estado pseudoestable antes del incremento otra vez debido a la resistencia causada por las ramificaciones que se cruzan con las cadenas principales del polímero [86]. También es importante mencionar que para el PLA V y PLA P los datos extensionales se sobrepone con los datos viscoelásticos lineales ($3\eta^+_0(t)$) a tiempos bajos. Esto indica que la razón de Trouton ($T_R = \eta_e/\eta_0$) es igual a 3, el caso limitante del polímero Newtoniano [91].

Existe una cantidad limitada de información en la literatura sobre las propiedades de flujo extensional en compuestos poliméricos con NCC. Se observó que al adicionar las nanopartículas al PLA se observa un comportamiento de RD para todos los casos, en algunos más pronunciados que otros, el comportamiento RD en un polímero lo hace

favorable para su aplicación en soplado de película [91]. Para las figuras 4.23 c y d con contenido 0.5 % (p/p) de NCC prístinos e injertados, respectivamente, se observa que las viscosidades elongacionales fueron menores comparadas al PLA P pero con un comportamiento menos lineal y de RD. El comportamiento de las nanopartículas injertadas se observa similar a los NCC prístinos, pero inicia ligeramente a mayores viscosidades elongacionales. La diferencia de temperatura de análisis se atribuye a que en el nanocompuesto PLA (NCC/2-EHA) se forma una estructura tipo red y se requiere de mayor temperatura para que las cadenas puedan fluir y adquiera un estado viscoelástico. La razón de Trouton fue igual a 3.

En las figuras 4.25 a-d) se presentan las viscosidades elongacionales para los nanocompuestos con 1 y 2 % de NCC prístinos e injertados. Entre pares de contenidos se presentan similares valores de viscosidades y también comportamientos de RD. La diferencia entre ellos se encuentra en que para los compuestos PLA/(NCC/2-EHA), después de alcanzar el valor máximo de viscosidad elongacional la muestra resiste un poco más hasta llegar a su punto de ruptura (caída en las curvas) comparado a su contraparte de NCC prístinos. Como se mencionó arriba, una estructura tipo red se forma en los compuestos PLA/(NCC/2-EHA), esta se origina de las interacciones partícula-polímero y partícula-partícula. Cuando los compuestos PLA/NCC se someten a esfuerzos elongacionales, el estiramiento de las cadenas poliméricas y el estiramiento de la interfase determinan la respuesta al campo de los flujos elongacionales. Para los nanocompuestos con NCC prístinos son sometidos a esfuerzos elongacionales, además del estiramiento de las cadenas poliméricas y la interfase, el estiramiento de la estructura tipo red contribuye a la respuesta del flujo elongacional [79]. Trabajos con nanoarcillas [144] reportan que la formación de estructuras aglomeradas actúan como puntos débiles, contribuyendo que el fenómeno de RD no se observe antes que la muestra se rompa, o en este caso se observe menos tiempo que en una muestra mejor dispersa como el caso de los PLA(NCC/2-EHA). Para los nanocompuestos con 1% de NCC prístinos e injertados la razón de Trouton es igual a 3, para el caso de 2% de NCC esta es igual a 5 y para los injertados es igual a 3. Existen reportes que existen contenidos límites de nanopartículas en donde esta razón no se cumple, por ejemplo para el caso de altos contenidos de arcillas en PLA [144]. Con los resultados obtenidos en cuanto a la reología a cortante y elongacional es posible que los nanocompuestos PLA/NCC y PLA/(NCC/2-EHA) puedan procesarse mediante extrusión-soplo de película.

En los análisis reológicos a cortante para el PLA/(NCC/CO) se encontró que el polímero fue plastificado por acción del ácido graso injertado, entonces la viscosidad compleja fue mucho menor que el PLA V. Por lo tanto, al realizar las pruebas de reología elongacional, no se pudo encontrar la temperatura adecuada en donde el material no fluyera demasiado y pudiese adherirse a los barriles para que los resultados sean válidos. Esto aunado a que durante el procesamiento por compresión el material fue demasiado rígido y quebradizo, se obtuvo un número limitado de muestras idóneas para su evaluación.

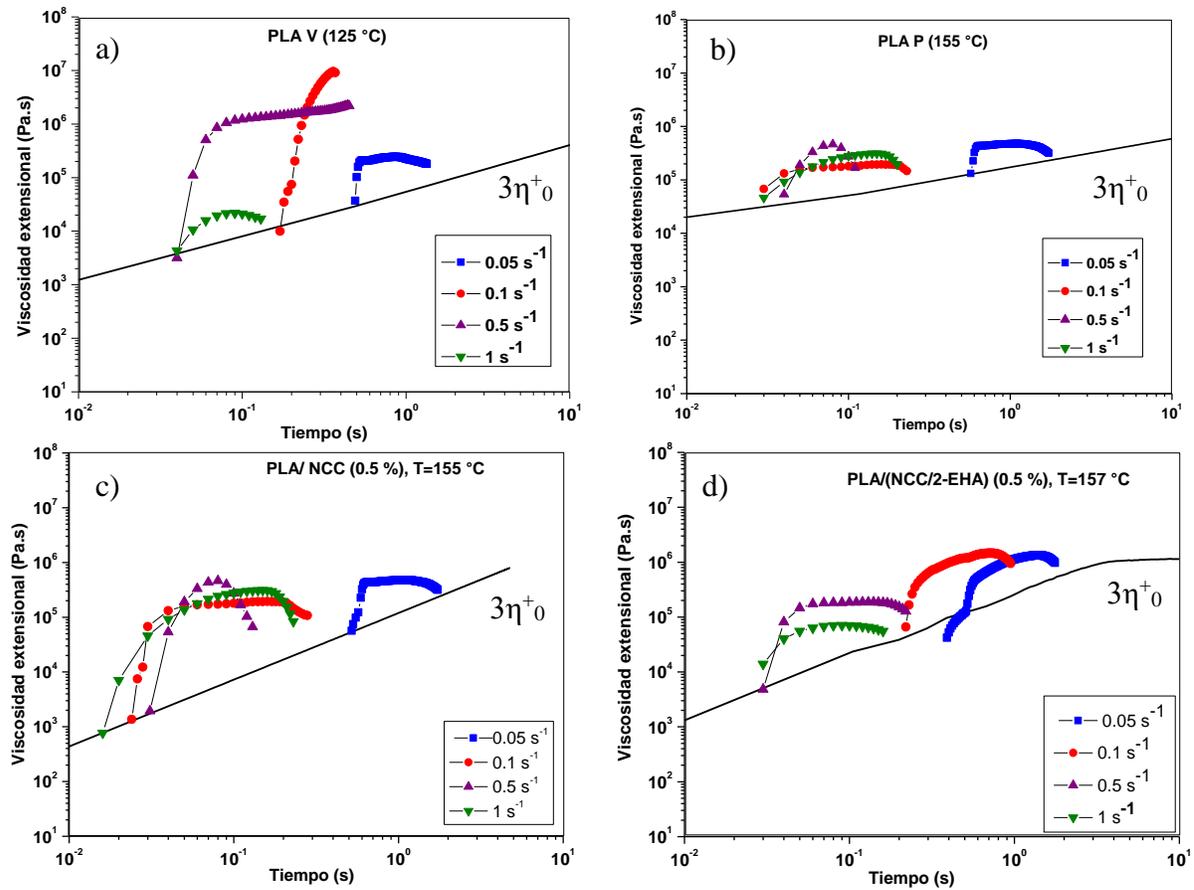


Figura 4.24. Resultados extensionales para PLA V (a), PLA P (b), PLA/NCC (0.5%) (c) y PLA/NCC-g-2EHA (0.5%) (d). Las tasas de deformación fueron 0.05 s^{-1} (■), 0.1 s^{-1} (●), 0.5 s^{-1} (▲) y 1 s^{-1} (▼), la línea (-) corresponde a los datos viscoelásticos lineales obtenidos.

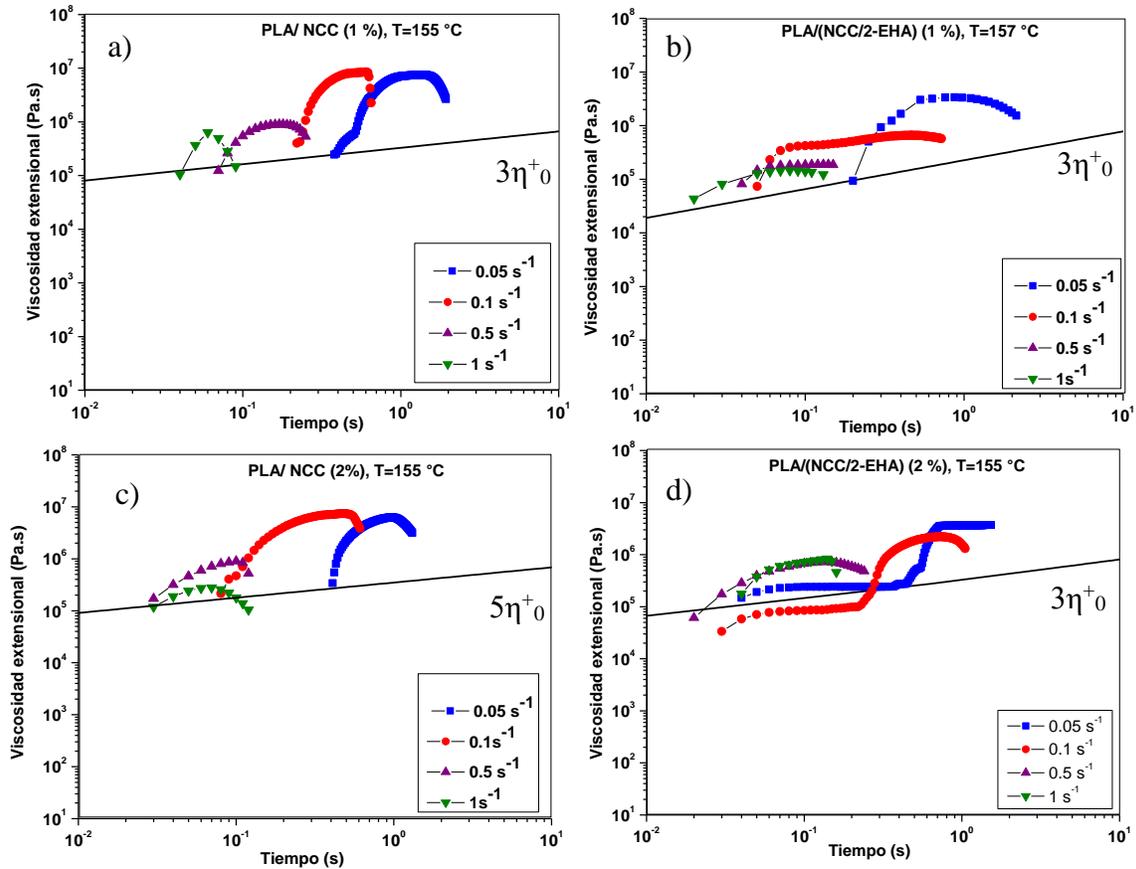


Figura 4.25. Resultados extensionales para PLA/NCC (1%) (a), PLA/NCC-g-2EHA (1%) (b), PLA/NCC (2%) (c) y PLA/NCC-g-2EHA (2%) (d). Las tasas de deformación fueron 0.05 s⁻¹ (■), 0.1s⁻¹ (■), 0.5s⁻¹ (■) y 1s⁻¹ (■), la línea (-) corresponde a los datos viscoelásticos lineales obtenidos (VEL).

4.6- Caracterización mecánica de películas

Las propiedades mecánicas se observan en la Tabla 4.9, en el apéndice E se encuentra las curvas típicas esfuerzo deformación del PLA y los nanocompuestos. El módulo, la resistencia y la elongación a la ruptura del PLA fue de 0.97 GPa, 11.43 MPa y 3.3%, respectivamente; estos valores son bajos comparados con otros reportados en la literatura para laminas delgadas de PLA [145]. Es posible que las condiciones de procesamiento causaron una pérdida significativa en el peso molecular; en consecuencia, las propiedades mecánicas para el PLA disminuyeron, como ha sido reportado [146]. Lo anterior justifica que el PLA P no pudo ser probado debido a que las muestras fueron muy quebradizas y no se pudieron colocar en las mordazas del equipo. Los nanocompuestos fueron evaluados y

presentaron menores propiedades mecánicas que el PLA V; sin embargo, se observa que el módulo tiende a incrementar con la concentración (por ejemplo 1% p/p) pero disminuye a altas concentraciones. Esto puede deberse a que no existe una buena interacción interfacial por las diferentes naturalezas de los NCC y el polímero, como se comprobó con los valores de energías superficiales (sección 4.2.4), conforme la concentración de NCC incrementa la tendencia a la aglomeración es mayor y se refleja en una disminución de las propiedades. Se observó que los NCC redujeron la resistencia máxima del PLA; sin embargo, se ha encontrado que el contenido de NCC no afecta la resistencia del material. También, los valores de resistencia a la ruptura para los nanocompuestos PLA/NCC fueron más bajos que para el PLA, se ha reportado un comportamiento similar al adicionar NCC a la matriz [147]. La naturaleza hidrofílica de los NCC prístinos evitaron su dispersión dentro un polímero hidrofóbico fundido como el PLA; la falta de adhesión interfacial entre el NCC y el polímero redujo la capacidad para transferir esfuerzos hacia la matriz para el reforzamiento de las nanopartículas y por lo tanto disminuyó las propiedades mecánicas a tensión de los nanocompuestos [18]. La disminución de los valores de la elongación a la ruptura se ha observado en nanocompuestos con NCC debido a la pobre transferencia de esfuerzos y severa concentración de esfuerzos en la interfase de NCC prístinos y la matriz, lo cual conlleva a facilitar la falla mecánica en la interface relleno/polímero [80].

En el caso de los nanocompuestos PLA/(NCC/2-EHA), un comportamiento similar se observó en las propiedades mecánicas con el contenido de NCC/2-EHA, es interesante mencionar que los valores de los módulos y resistencia para los nanocompuestos PLA/(NCC/2-EHA) son mayores que para los nanocompuestos con NCC prístinos. Este comportamiento puede ser atribuido a una mejor dispersión para los NCC dentro del polímero y a una mejor interacción interfacial NCC-polímero promovida por la funcionalización de los NCC con 2-EHA [18]. Una disminución en la energía superficial (sección 4.2.3) de los NCC injertados favoreció esa mejor interacción entre las nanopartículas y la matriz hidrofóbica. La elongación a la ruptura para los nanocompuestos PLA/(NCC/2-EHA) de 0.5 y 1% de contenido de NCC tuvo mejores valores de elongación a la ruptura que otros nanocompuestos, para contenido de 2% de NCC las propiedades mecánicas disminuyeron ligeramente.

La reducción de las propiedades mecánicas para los nanocompuestos PLA/NCC podrían explicarse en términos a la degradación térmica durante el procesamiento (mezclado, extrusiones con doble y mono husillo), y la hidrólisis durante el procesamiento. Para corroborar lo anterior se realizó la determinación de los pesos moleculares para el PLA V y

el PLA P mediante viscosimetría y se encontró una reducción del 50% en esta propiedad (Apéndice F). También cabe mencionar que los nanocompuestos PLA/(NCC/CO) no pudieron ser probados, debido a su dificultad de procesarlos por su comportamiento demasiado fluido como se observó en la sección de reología.

Tabla 4.9. Propiedades mecánicas para el PLA y los nanocompuestos

Material	Módulo de tensión (GPa)	Resistencia Máxima a la Tensión (MPa)	Elongación a la ruptura (%)
PLA V	0.97±0.36	11.43±6.84	3.3±0.64
PLA/NCC (0.5 %)	0.22±0.06	0.75±0.03	0.66±0.17
PLA/NCC (1%)	0.42±0.17	0.41±0.38	0.48±0.29
PLA/NCC (2%)	0.22±0.06	0.44±0.14	0.88±0.22
PLA/(NCC/2-EHA) (0.5 %)	0.18±0.12	0.38±0.30	1.07±0.66
PLA/(NCC/2-EHA) (1 %)	0.57±0.26	0.67±0.52	1.03±0.60
PLA/(NCC/2-EHA) (2 %)	0.44±0.17	2.11±0.78	0.93±0.39

CONCLUSIONES

Se extrajo celulosa de fibra de BATW con un rendimiento del 40.2%; las fibras de BATW se mercerizaron y la celulosa obtenida presentó una mezcla de polimorfismos de celulosa tipo I y II en una proporción del 57 y 43% respectivamente.

Fue posible obtener NCC mediante hidrólisis ácida de la celulosa de BATW con un rendimiento de 28% a partir de celulosa y 10% de fibras de BATW. Se injertó poli(2-EHA) mediante polimerización por radicales libres y cloruro de oleoil. La estabilidad térmica se dio de la siguiente forma: NCC/2-EHA>NCC>NCC/CO.

Los NCC también presentaron dos polimorfismos en diferentes proporciones y un índice de cristalinidad del ~89% para celulosa I y 94% para el tipo II, los cuales disminuyeron después del injerto de 2-EHA (~69% para ambos polimorfismos) y del CO (~46% y ~43% para celulosa I y celulosa II, respectivamente). Las reacciones de injerto fueron seguidas por varias técnicas analíticas como FTIR y XPS. Mediante FITR también se corroboró los valores de cristalinidad y de los porcentajes para cada uno de los polimorfismos como se observó durante el análisis de DRX. Se observaron tres tipos de geometrías: barras (~579 nm de longitud y diámetros de ~139 nm), esferas (diámetros de ~15.64 nm) y la llamada *porous network* (diámetros de poros ~82 nm). La energía superficial de los NCC disminuyó después de la modificación superficial.

También, se observó que las nanopartículas injertadas presentaron mayor grado de dispersión que los NCC prístinos en matrices poliméricas de naturaleza hidrofóbica como el PLA; sin embargo, la distribución fue deficiente.

La inclusión de los NCC (prístinos y modificados) provocó que la cristalinidad del PLA incrementara en especial en los nanocompuestos PLA/(NCC/2-EHA) debido a una mejor interacción entre el refuerzo y la matriz por acción del poli (2-EHA). También, los NCC incrementaron la estabilidad térmica con el injerto.

Los resultados reológicos a cortante indican que al adicionar los NCC prístinos e injertados con poli (2-EHA) se incrementa la viscosidad compleja y los módulos con el contenido de NCC. Un efecto de plastificación se presentó en los compuestos NCC/CO debido a que la viscosidad compleja disminuyó conforme el contenido de NCC injertados incrementó.

Las propiedades reológicas elongacionales fueron evaluadas a diferentes temperaturas y los nanocompuestos presentan comportamiento de resistencia a la deformación para todos los casos. Los compuestos PLA/(NCC/2-EHA) se observó que después de alcanzar el valor máximo de viscosidad elongacional este compuesto resiste un poco más los esfuerzos elongacionales aplicados hasta llegar a su punto de ruptura, esto comparado a su contraparte de NCC prístinos. Las propiedades reológicas elongacionales de los nanocompuestos PLA/(NCC/CO) no pudieron ser determinadas debido a la dificultad para

preparar las muestras, éstas presentaron gran fragilidad y fueron muy quebradizas. Los estudios reológicos a cortante y elongacionales dan indicio de que las nanopartículas podrían modificar las propiedades de los nanocompuestos durante su procesamiento por extrusión soplado de película.

Las propiedades mecánicas evaluadas en las películas de los nanocompuestos en general disminuyeron al compararse con el polímero virgen. Esta disminución se atribuye a la degradación térmica durante el procesamiento (mezclado, extrusiones con doble y mono husillo) y la hidrólisis durante éstos. Es importante mencionar que se compararon los valores de tensión, módulo y elongación a la ruptura entre los nanocompuestos, se encontró que los compuestos PLA/(NCC/2-EHA) tuvieron mayores valores que sus contrapartes prístinas, indicando una mejor interacción interfacial entre el polímero y los NCC por acción del injerto.

RECOMENDACIONES

Se proponen una serie de recomendaciones que pueden encauzar nuevas líneas de investigación en el área de aplicación del trabajo.

Explorar otras alternativas además de la liofilización.

Elaborar las películas por extrusión-soplo de los nanocompuestos PLA con NCC prístinos e injertados de BATW empleando otro grado de PLA (por ejemplo, el 2003D). Este punto

es sumamente recomendable llevarlo a cabo debido a que la literatura relacionada con la elaboración de películas PLA/NCC mediante extrusión-soplo es limitada.

Prevenir la degradación térmica de los nanocompuestos modificando los procedimientos de mezclado e incluir un paso intermedio de mezclado en solución.

Determinar la biodegradabilidad de los materiales compuestos, y el efecto de los respectivos injertos sobre esta propiedad.

Referencias

1. E. Fortunati, M. Peltzer, I. Armentano, L. Torre, A. Jiménez and J. Kenny, "Effects of modified cellulose nanocrystals on the barrier and migration properties of PLA nano-biocomposites". Carbohydrate polymers **90**(2): 948-956, 2012.
2. C. Baillie Green composites: polymer composites and the environment, Elsevier, 2004.
3. L. T. Sin, A. R. Rahmat and W. A. Rahman Polylactic acid: PLA biopolymer technology and applications, William Andrew, 2012.

4. J.-M. Raquez, Y. Habibi, M. Murariu and P. Dubois, "Polylactide (PLA)-based nanocomposites". Progress in Polymer Science **38**(10-11): 1504-1542, 2013.
5. G. Bolio-López, A. Valadez-González, L. Veleza and A. Andreeva, "Whiskers de celulosa a partir de residuos agroindustriales de banano: Obtención y caracterización". Revista mexicana de ingeniería química **10**(2): 291-299, 2011.
6. R. A. Auras, L.-T. Lim, S. E. Selke and H. Tsuji Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications, John Wiley & Sons, 2011, **10**.
7. M. Bühler, P.-E. Bourban and J.-A. E. Månson, "Cellular composites based on continuous fibres and bioresorbable polymers". Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **39**(12): 1779-1786, 2008.
8. X. Qiu, Z. Hong, J. Hu, L. Chen, X. Chen and X. Jing, "Hydroxyapatite Surface Modified by L-Lactic Acid and Its Subsequent Grafting Polymerization of L-Lactide†". Biomacromolecules **6**(3): 1193-1199, 2005.
9. H.-S. Kim, B. H. Park, J. H. Choi and J.-S. Yoon, "Mechanical properties and thermal stability of poly(L-lactide)/calcium carbonate composites". Journal of Applied Polymer Science **109**(5): 3087-3092, 2008.
10. S.-H. Lee and S. Wang, "Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent". Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **37**(1): 80-91, 2006.
11. D. Bondeson and K. Oksman, "Polylactic acid/cellulose whisker nanocomposites modified by polyvinyl alcohol". Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **38**(12): 2486-2492, 2007.
12. L. Qin, J. Qiu, M. Liu, S. Ding, L. Shao, S. Lü, G. Zhang, Y. Zhao and X. Fu, "Mechanical and thermal properties of poly (lactic acid) composites with rice straw fiber modified by poly (butyl acrylate)". Chemical Engineering Journal **166**(2): 772-778, 2011.
13. G. Íñiguez, N. Acosta, L. Martínez, J. Parra and O. González, "Utilización de Subproductos de la Industria Tequilera. Parte 7. Compostaje de Bagazo de Agave y Vinazas Tequileras" Revista Internacional de Contaminación Ambiental, año/vol. 21, número 001 Universidad Nacional Autónoma de México Distrito Federal, México". Rev. Int. Contam. Ambient **21**(1): 37-50, 2005.
14. M. Jimenez-Francisco, "Obtención de Tableros Aglomerados a partir de Fibras de Bagazo de Agave Tequilana Weber Variedad Azul". Facultad de Ingeniería Química, Licenciatura en Ingeniería Química, Universidad Veracruzana, Xalapa, Veracruz, 2012.

15. D. E. Rosete-Barrera, "Propuesta de un Sistema de Desmedulado, para la Obtención de Fibra de Bagazo de Agave Tomado de los Desechos de las Fábricas Tequileras de Arandas, Jalisco". Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Unidad Culhuacán, Licenciatura en Ingeniería Mecánica, Instituto Politécnico Nacional, México, D.F., 2009.
16. A. K. Mohanty, M. Misra and L. T. Drzal *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*, Taylor & Francis, 2005.
17. M. J. John and T. Sabu *Natural Polymers, Volume 1 - Composites*, Royal Society of Chemistry
18. K.-Y. Lee, J. J. Blaker and A. Bismarck, "Surface functionalisation of bacterial cellulose as the route to produce green polylactide nanocomposites with improved properties". Composites Science and Technology **69**(15–16): 2724-2733, 2009.
19. C. Aulin, E. Karabulut, A. Tran, L. Wågberg and T. Lindström, "Transparent nanocellulosic multilayer thin films on polylactic acid with tunable gas barrier properties". ACS applied materials & interfaces **5**(15): 7352-7359, 2013.
20. K. Oksman, A. Mathew, D. Bondeson and I. Kvien, "Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites". Composites Science and Technology **66**(15): 2776-2784, 2006.
21. A. Junior de Menezes, G. Siqueira, A. A. S. Curvelo and A. Dufresne, "Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites". Polymer **50**(19): 4552-4563, 2009.
22. L.-T. Lim, R. Auras and M. Rubino, "Processing technologies for poly (lactic acid)". Progress in Polymer Science **33**(8): 820-852, 2008.
23. L.-T. Lim, K. Cink and T. Vanyo. *Processing of Poly(Lactic Acid)*. Poly(Lactic Acid). John Wiley & Sons, Inc., 2010: 189-215.
24. A.-L. Goffin, Y. Habibi, J.-M. Raquez and P. Dubois, "Polyester-grafted cellulose nanowhiskers: a new approach for tuning the microstructure of immiscible polyester blends". ACS applied materials & interfaces **4**(7): 3364-3371, 2012.
25. N. Bitinis, R. Verdejo, J. Bras, E. Fortunati, J. M. Kenny, L. Torre and M. A. López-Manchado, "Poly(lactic acid)/natural rubber/cellulose nanocrystal bionanocomposites Part I. Processing and morphology". Carbohydrate Polymers **96**(2): 611-620, 2013.
26. F. Wu, X. Lan, D. Ji, Z. Liu, W. Yang and M. Yang, "Grafting polymerization of polylactic acid on the surface of nano-SiO₂ and properties of PLA/PLA-grafted-SiO₂ nanocomposites". Journal of Applied Polymer Science **129**(5): 3019-3027, 2013.

27. C. S. Freire, A. J. Silvestre, C. P. Neto, A. Gandini, L. Martin and I. Mondragon, "Composites based on acylated cellulose fibers and low-density polyethylene: Effect of the fiber content, degree of substitution and fatty acid chain length on final properties". Composites Science and Technology **68**(15): 3358-3364, 2008.
28. F. Corrales, F. Vilaseca, M. Llop, J. Gironès, J. A. Méndez and P. Mutjè, "Chemical modification of jute fibers for the production of green-composites". Journal of Hazardous Materials **144**(3): 730-735, 2007.
29. Y. Lumelsky and M. S. Silverstein, "Biodegradable porous polymers through emulsion templating". Macromolecules **42**(5): 1627-1633, 2009.
30. R. M. Rowell Handbook of wood chemistry and wood composites, CRC press, 2012.
31. D. N.-S. Hon and N. Shiraishi Wood and Cellulosic Chemistry, Revised, and Expanded, CRC Press, 2000.
32. C. Gumeta Chavez, "Estudio del secado convectivo y de la extracción de celulosa a través del proceso organosolv a partir de Agave atrovirens Karw". Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, **Doctor en Ciencias de Alimentos**, Instituto Politécnico Nacional, México, DF, 2010.
33. J. Giri and R. Adhikari, "A Brief review on extraction of nanocellulose and its application". BIBECHANA **9**: 81-87, 2012.
34. R. J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen and J. Youngblood, "Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites". Chemical Society Reviews **40**(7): 3941-3994, 2011.
35. F. Torres, O. Troncoso, C. Torres and C. Grande. Cellulose based blends, composites and nanocomposites. Advances in Natural Polymers. S. Thomas, P. Visakh and A. P. Mathew. Springer, 2013, **18**: 21-54.
36. S. Rebouillat and F. Pla, "State of the Art Manufacturing and Engineering of Nanocellulose: A Review of Available Data and Industrial Applications". Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology **4**: 165-188, 2013.
37. M. N. Cazaurang-Martinez, S. R. Peraza-Sánchez and C. A. Cruz-Ramos, "Dissolving-Grade Pulps From Henequen Fiber". Cellulose Chemistry and Technology **24**: 629-638, 1990.
38. E. G. Koukios and G. N. Valkanas, "Process for chemical separation of the three main components of lignocellulosic biomass". Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development **21**(2): 309-314, 1982.

39. M. Iguchi, S. Yamanaka and A. Budhiono, "Bacterial cellulose—a masterpiece of nature's arts". Journal of Materials Science **35**(2): 261-270, 2000.
40. Y.-L. Hsieh, "Cellulose nanocrystals and self-assembled nanostructures from cotton, rice straw and grape skin: a source perspective". Journal of materials science **48**(22), 2013.
41. Y. Yue, C. Zhou, A. D. French, G. Xia, G. Han, Q. Wang and Q. Wu, "Comparative properties of cellulose nano-crystals from native and mercerized cotton fibers". Cellulose **19**(4): 1173-1187, 2012.
42. A. Hindeleh and D. Johnson, "Crystallinity and crystallite size measurement in cellulose fibres: 1. Ramie and Fortisan". Polymer **13**(9): 423-430, 1972.
43. X. Cao, Y. Chen, P. Chang, A. Muir and G. Falk, "Starch-based nanocomposites reinforced with flax cellulose nanocrystals". Express Polym Lett **2**(7): 502-510, 2008.
44. X. Sun, F. Xu, R. Sun, P. Fowler and M. Baird, "Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw". Carbohydrate research **340**(1): 97-106, 2005.
45. H. Lu, Y. Gui, L. Zheng and X. Liu, "Morphological, crystalline, thermal and physicochemical properties of cellulose nanocrystals obtained from sweet potato residue". Food Research International **50**(1): 121-128, 2013.
46. R. Balam-Cocom, S. Duarte-Aranda and G. Canché-Escamilla, "Obtención y Caracterización de Materiales Compuestos de Fibras de la "Piña" de Henequén y Polipropileno". Revista Mexicana de ingeniería química **5**(Supl 1): 39-44, 2006.
47. S. Belbekhouche, J. Bras, G. Siqueira, C. Chappey, L. Lebrun, B. Khelifi, S. Marais and A. Dufresne, "Water sorption behavior and gas barrier properties of cellulose whiskers and microfibrils films". Carbohydrate Polymers **83**(4): 1740-1748, 2011.
48. F. Moscoso-Sánchez, O. R. Díaz, J. Flores, L. Martínez, V. Fernández, A. Barrera and G. Canché-Escamilla, "Effect of the cellulose of Agave tequilana Weber onto the mechanical properties of foamed and unfoamed polypropylene composites". Polymer bulletin **70**(3): 837-847, 2013.
49. M. B. B. Rodríguez, R. Shastri, R. Z. Guzmán, J. Luis and G. Alcaraz, "Compuesto de polietileno de baja densidad y fibra de agave tequilana". CULCYT **8**(45): 71, 2011.

50. N. A. Rosli, I. Ahmad and I. Abdullah, "Isolation and Characterization of Cellulose Nanocrystals from *Agave angustifolia* Fibre". BioResources **8**(2), 2013.
51. Y. Habibi, L. A. Lucia and O. J. Rojas, "Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications". Chemical reviews **110**(6): 3479-3500, 2010.
52. I. A. Sacui, R. C. Nieuwendaal, D. J. Burnett, S. J. Stranick, M. Jorfi, C. Weder, E. J. Foster, R. T. Olsson and J. W. Gilman, "Comparison of the Properties of Cellulose Nanocrystals and Cellulose Nanofibrils Isolated from Bacteria, Tunicate, and Wood Processed Using Acid, Enzymatic, Mechanical, and Oxidative Methods". ACS Applied Materials & Interfaces **6**(9): 6127-6138, 2014.
53. P. Lu and Y.-L. Hsieh, "Preparation and properties of cellulose nanocrystals: rods, spheres, and network". Carbohydrate Polymers **82**(2): 329-336, 2010.
54. R. Marchessault, F. Morehead and M. J. Koch, "Some hydrodynamic properties of neutral suspensions of cellulose crystallites as related to size and shape". Journal of Colloid Science **16**(4): 327-344, 1961.
55. D. Bondeson, A. Mathew and K. Oksman, "Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis". Cellulose **13**(2): 171-180, 2006.
56. W. Y. Hamad and T. Q. Hu, "Structure–process–yield interrelations in nanocrystalline cellulose extraction". The Canadian Journal of Chemical Engineering **88**(3): 392-402, 2010.
57. P. Lu and Y.-L. Hsieh, "Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from rice straw". Carbohydrate Polymers **87**(1): 564-573, 2012.
58. F. Jiang and Y.-L. Hsieh, "Cellulose nanocrystal isolation from tomato peels and assembled nanofibers". Carbohydrate polymers **122**: 60-68, 2015.
59. T. Nishino, I. Matsuda and K. Hirao, "All-cellulose composite". Macromolecules **37**(20): 7683-7687, 2004.
60. C. R. Clayton Materials Science and Engineering: An Introduction. W. D. Callister Jr, Wiley, Chichester, West Sussex, 1987: 602.
61. M. Jonoobi, R. Oladi, Y. Davoudpour, K. Oksman, A. Dufresne, Y. Hamzeh and R. Davoodi, "Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: a review". Cellulose **22**(2): 935-969, 2015.
62. Q. Lu, W. Lin, L. Tang, S. Wang, X. Chen and B. Huang, "A mechanochemical approach to manufacturing bamboo cellulose nanocrystals". Journal of Materials Science **50**(2): 611-619, 2015.

63. M. Rosa, E. Medeiros, J. Malmonge, K. Gregorski, D. Wood, L. Mattoso, G. Glenn, W. Orts and S. Imam, "Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior". Carbohydrate Polymers **81**(1): 83-92, 2010.
64. E. de Morais Teixeira, T. J. Bondancia, K. B. R. Teodoro, A. C. Corrêa, J. M. Marconcini and L. H. C. Mattoso, "Sugarcane bagasse whiskers: extraction and characterizations". Industrial Crops and Products **33**(1): 63-66, 2011.
65. A. Kumar, Y. S. Negi, V. Choudhary and N. K. Bhardwaj, "Characterization of cellulose nanocrystals produced by acid-hydrolysis from sugarcane bagasse as agro-waste". Journal of Materials Physics and Chemistry **2**(1): 1-8, 2014.
66. B. Wang, M. Sain and K. Oksman, "Study of structural morphology of hemp fiber from the micro to the nanoscale". Applied Composite Materials **14**(2): 89-103, 2007.
67. E. Espino, M. Cakir, S. Domenek, A. D. Román-Gutiérrez, N. Belgacem and J. Bras, "Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from industrial by-products of Agave tequilana and barley". Industrial Crops and Products **62**: 552-559, 2014.
68. K. Littunen, U. Hippi, L.-S. Johansson, M. Österberg, T. Tammelin, J. Laine and J. Seppälä, "Free radical graft copolymerization of nanofibrillated cellulose with acrylic monomers". Carbohydrate Polymers **84**(3): 1039-1047, 2011.
69. G. Mino and S. Kaizerman, "A new method for the preparation of graft copolymers. Polymerization initiated by ceric ion redox systems". Journal of Polymer Science **31**(122): 242-243, 1958.
70. D. Roy, M. Semsarilar, J. T. Guthrie and S. Perrier, "Cellulose modification by polymer grafting: a review". Chemical Society Reviews **38**(7): 2046-2064, 2009.
71. G. Canché-Escamilla, G. Rodríguez-Trujillo, P. J. Herrera-Franco, E. Mendizábal and J. E. Puig, "Preparation and characterization of henequen cellulose grafted with methyl methacrylate and its application in composites". Journal of Applied Polymer Science **66**(2): 339-346, 1997.
72. O. B. Wurzburg Modified starches-properties and uses, CRC Press Inc., 1986.
73. J. Fang, P. Fowler, J. Tomkinson and C. Hill, "The preparation and characterisation of a series of chemically modified potato starches". Carbohydrate polymers **47**(3): 245-252, 2002.

74. G. Wade *Química Orgánica*, 2 a. Edición, Pearson Educación, México.(1995).
75. A. Hebeish and J. T. Guthrie "The Chemistry and Technology of Cellulose Copolymers". Starch-Stärke **33**(12): 432, 1981.
76. H. J. Lehermeier, J. R. Dorgan and J. D. Way, "Gas permeation properties of poly(lactic acid)". Journal of Membrane Science **190**(2): 243-251, 2001.
77. D. Shumigin, E. Tarasova, A. Krumme and P. Meier, "Rheological and mechanical properties of poly (lactic) acid/cellulose and LDPE/cellulose composites". Materials Science **17**(1): 32-37, 2011.
78. ^E. Hiltunen, J. F. Selin and M. Skog *Poly lactide films*, Google Patents.(2000).
79. H. Eslami and M. R. Kamal, "Elongational rheology of biodegradable poly (lactic acid)/poly [(butylene succinate)-co-adipate] binary blends and poly (lactic acid)/poly [(butylene succinate)-co-adipate]/clay ternary nanocomposites". Journal of Applied Polymer Science **127**(3): 2290-2306, 2013.
80. L. Wei, S. Luo, A. G. McDonald, U. P. Agarwal, K. C. Hirth, L. M. Matuana, R. C. Sabo and N. M. Stark, "Preparation and Characterization of the Nanocomposites from Chemically Modified Nanocellulose and Poly (lactic acid)". Journal of Renewable Materials **5**(5): 410-422, 2017.
81. M. R. Kamal and V. Khoshkava, "Effect of cellulose nanocrystals (CNC) on rheological and mechanical properties and crystallization behavior of PLA/CNC nanocomposites". Carbohydrate polymers **123**: 105-114, 2015.
82. A.-L. Goffin, J.-M. Raquez, E. Duquesne, G. Siqueira, Y. Habibi, A. Dufresne and P. Dubois, "From interfacial ring-opening polymerization to melt processing of cellulose nanowhisker-filled polylactide-based nanocomposites". Biomacromolecules **12**(7): 2456-2465, 2011.
83. Y. C. Ching, M. E. Ali, L. C. Abdullah, K. W. Choo, Y. C. Kuan, S. J. Julaihi, C. H. Chuah and N.-S. Liou, "Rheological properties of cellulose nanocrystal-embedded polymer composites: a review". Cellulose **23**(2): 1011-1030, 2016.
84. J. H. Lee, S. H. Park and S. H. Kim, "Preparation of cellulose nanowhiskers and their reinforcing effect in Polylactide". Macromolecular Research: 1-8,
85. M. Hernández-Alamilla and A. Valadez-Gonzalez, "The effect of two commercial melt strength enhancer additives on the thermal, rheological and morphological properties of polylactide". Journal of Polymer Engineering **36**(1): 31-41, 2016.

86. B. Mallet, K. Lamnawar and A. Maazouz, "Improvement of blown film extrusion of poly (Lactic Acid): Structure–Processing–Properties relationships". Polymer Engineering & Science **54**(4): 840-857, 2014.
87. M. L. Sentmanat, "Miniature universal testing platform: from extensional melt rheology to solid-state deformation behavior". Rheologica Acta **43**(6): 657-669, 2004.
88. N. Lin, J. Huang, P. R. Chang, J. Feng and J. Yu, "Surface acetylation of cellulose nanocrystal and its reinforcing function in poly (lactic acid)". Carbohydrate Polymers **83**(4): 1834-1842, 2011.
89. ASTM-D882 Standard Test Methods for Tensile, Properties of Thin Plastic Sheeting, 2002, ASTM International: Baltimore, MD, USA, 1-10.
90. K. Okubo, T. Fujii and E. T. Thostenson, "Multi-scale hybrid biocomposite: Processing and mechanical characterization of bamboo fiber reinforced PLA with microfibrillated cellulose". Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **40**(4): 469-475, 2009.
91. R. Al-Itry, K. Lamnawar and A. Maazouz, "Biopolymer blends based on poly (lactic acid): shear and elongation rheology/structure/blowing process relationships". Polymers **7**(5): 939-962, 2015.
92. A. Gupta, W. Simmons, G. T. Schueneman, D. Hylton and E. A. Mintz, "Rheological and Thermo-Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Lignin-Coated Cellulose Nanocrystal Composites". ACS Sustainable Chemistry & Engineering **5**(2): 1711-1720, 2017.
93. S. S. Karkhanis, N. M. Stark, R. C. Sabo and L. M. Matuana, "Blown film extrusion of poly (lactic acid) without melt strength enhancers". Journal of Applied Polymer Science **134**(34), 2017.
94. J. Araki, M. Wada, S. Kuga and T. Okano, "Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose". Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **142**(1): 75-82, 1998.
95. A. D. French and M. S. Cintrón, "Cellulose polymorphy, crystallite size, and the Segal crystallinity index". Cellulose **20**(1): 583-588, 2013.
96. L. Segal, J. Creely, A. Martin and C. Conrad, "An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer". Textile Research Journal **29**(10): 786-794, 1959.
97. F. Hejda, P. Solar and J. Kousal, Surface free energy determination by contact angle measurements–A comparison of various approaches. WDS, (2010), 25-30.

98. ASTM-D618. Standard Practice for Conditioning Plastics for testing, 2003, ASTM International: Baltimore, MD, USA, 36-39.
99. S. Mardosky, "Thermal degradation of organic polymer". Polymer Review **7**, 1964.
100. X. Tao Zheng, J. Pan and J. ShengchunXiao, "Studies of Preparation and Characteristics in Borosilicate Photosensitive Glass-Ceramics". 2012.
101. M. Bautista Justo, L. García Oropeza, J. Barboza-Corona and L. Parra Negrete, "El Agave tequilana Weber y la producción de tequila". Acta Universitaria **11**(2), 2001.
102. A. Kljun, T. A. Benians, F. Goubet, F. Meulewaeter, J. P. Knox and R. S. Blackburn, "Comparative analysis of crystallinity changes in cellulose I polymers using ATR-FTIR, X-ray diffraction, and carbohydrate-binding module probes". Biomacromolecules **12**(11): 4121-4126, 2011.
103. S. Y. Oh, D. I. Yoo, Y. Shin, H. C. Kim, H. Y. Kim, Y. S. Chung, W. H. Park and J. H. Youk, "Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy". Carbohydrate Research **340**(15): 2376-2391, 2005.
104. F. Carrillo, X. Colom, J. Sunol and J. Saurina, "Structural FTIR analysis and thermal characterisation of lyocell and viscose-type fibres". European Polymer Journal **40**(9): 2229-2234, 2004.
105. R. T. O'Connor, E. F. DuPré and D. Mitcham, "Applications of infrared absorption spectroscopy to investigations of cotton and modified cottons Part I: physical and crystalline modifications and oxidation". Textile Research Journal **28**(5): 382-392, 1958.
106. M. L. Nelson and R. T. O'Connor, "Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal latticed type. Part I. Spectra of lattice types I, II, III and of amorphous cellulose". Journal of applied polymer science **8**(3): 1311-1324, 1964.
107. M. L. Nelson and R. T. O'Connor, "Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II". Journal of Applied Polymer Science **8**(3): 1325-1341, 1964.
108. A. Agirre, J. Nase, E. Degrandi, C. Creton and J. M. Asua, "Miniemulsion polymerization of 2-ethylhexyl acrylate. Polymer architecture control and adhesion properties". Macromolecules **43**(21): 8924-8932, 2010.

109. E. Lathova, D. Lath and J. Pavlinec, "The behaviour of poly (2-ethylhexyl acrylate) in dilute solution: viscosity measurements". Polymer Bulletin **30**(6): 713-718, 1993.
110. M. Shah, M. Majid and M. Bari, "Ceric-ion initiated graft copolymerization of methyl methacrylate on to cellulose [in Bangladesh]". Chittagong University Studies, 1991.
111. N. Wang, E. Ding and R. Cheng, "Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups". Polymer **48**(12): 3486-3493, 2007.
112. S. Julien, E. Chornet and R. Overend, "Influence of acid pretreatment (H₂SO₄, HCl, HNO₃) on reaction selectivity in the vacuum pyrolysis of cellulose". Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **27**(1): 25-43, 1993.
113. N. Grassie and J. Speakman, "Thermal degradation of poly (alkyl acrylates). I. Preliminary investigations". Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry **9**(4): 919-929, 1971.
114. P. Jandura, B. Riedl and B. V. Kokta, "Thermal degradation behavior of cellulose fibers partially esterified with some long chain organic acids". Polymer Degradation and Stability **70**(3): 387-394, 2000.
115. P. Uschanov, L.-S. Johansson, S. L. Maunu and J. Laine, "Heterogeneous modification of various celluloses with fatty acids". Cellulose **18**(2): 393-404, 2011.
116. M. Suzuki, T. Ogaki and K. Sato, "Crystallization and transformation mechanisms of α , β -and γ -polymorphs of ultra-pure oleic acid". Journal of the American Oil Chemists' Society **62**(11): 1600-1604, 1985.
117. G. Canche-Escamilla, J. Cauich-Cupul, E. Mendizabal, J. Puig, H. Vazquez-Torres and P. Herrera-Franco, "Mechanical properties of acrylate-grafted henequen cellulose fibers and their application in composites". Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **30**(3): 349-359, 1999.
118. G. Siqueira, J. Bras and A. Dufresne, "New Process of Chemical Grafting of Cellulose Nanoparticles with a Long Chain Isocyanate". Langmuir **26**(1): 402-411, 2010.
119. H. Angellier, S. Molina-Boisseau, M. N. Belgacem and A. Dufresne, "Surface chemical modification of waxy maize starch nanocrystals". Langmuir **21**(6): 2425-2433, 2005.
120. M. Andresen, L.-S. Johansson, B. S. Tanem and P. Stenius, "Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose". Cellulose **13**(6): 665-677, 2006.

121. M.-C. Li, Q. Wu, K. Song, S. Lee, Y. Qing and Y. Wu, "Cellulose nanoparticles: structure–morphology–rheology relationships". ACS Sustainable Chemistry & Engineering **3**(5): 821-832, 2015.
122. J. Han, C. Zhou, Y. Wu, F. Liu and Q. Wu, "Self-assembling behavior of cellulose nanoparticles during freeze-drying: effect of suspension concentration, particle size, crystal structure, and surface charge". Biomacromolecules **14**(5): 1529-1540, 2013.
123. V. Khoshkava and M. R. Kamal, "Effect of cellulose nanocrystals (CNC) particle morphology on dispersion and rheological and mechanical properties of polypropylene/CNC nanocomposites". ACS applied materials & interfaces **6**(11): 8146-8157, 2014.
124. L. Zhou, H. He, M.-C. Li, K. Song, H. Cheng and Q. Wu, "Morphological influence of cellulose nanoparticles (CNs) from cottonseed hulls on rheological properties of polyvinyl alcohol/CN suspensions". Carbohydrate polymers **153**: 445-454, 2016.
125. P. Pan, B. Zhu, W. Kai, T. Dong and Y. Inoue, "Polymorphic transition in disordered poly (L-lactide) crystals induced by annealing at elevated temperatures". Macromolecules **41**(12): 4296-4304, 2008.
126. L. Fambri, A. Pegoretti, R. Fenner, S. Incardona and C. Migliaresi, "Biodegradable fibres of poly (L-lactic acid) produced by melt spinning". Polymer **38**(1): 79-85, 1997.
127. T. Tábi, S. Hajba and J. Kovács, "Effect of crystalline forms (α' and α) of poly (lactic acid) on its mechanical, thermo-mechanical, heat deflection temperature and creep properties". European Polymer Journal **82**: 232-243, 2016.
128. T. Tabi, I. Sajó, F. Szabó, A. Luyt and J. Kovács, "Crystalline structure of annealed polylactic acid and its relation to processing". Express Polym Lett **4**(10): 659-668, 2010.
129. F. Byrne, P. Ward, J. Kennedy, N. Imaz, D. Hughes and D. Dowling, "The effect of masterbatch addition on the mechanical, thermal, optical and surface properties of poly (lactic acid)". Journal of Polymers and the Environment **17**(1): 28-33, 2009.
130. L. Suryanegara, A. N. Nakagaito and H. Yano, "The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites". Composites Science and Technology **69**(7–8): 1187-1192, 2009.
131. A. Pei, Q. Zhou and L. A. Berglund, "Functionalized cellulose nanocrystals as biobased nucleation agents in poly (l-lactide)(PLLA)–Crystallization and mechanical property effects". Composites Science and Technology **70**(5): 815-821, 2010.

132. T. Mukherjee, M. Sani, N. Kao, R. K. Gupta, N. Quazi and S. Bhattacharya, "Improved dispersion of cellulose microcrystals in polylactic acid (PLA) based composites applying surface acetylation". Chemical Engineering Science **101**(Supplement C): 655-662, 2013.
133. J.-M. Raquez, Y. Murena, A.-L. Goffin, Y. Habibi, B. Ruelle, F. DeBuyl and P. Dubois, "Surface-modification of cellulose nanowhiskers and their use as nanoreinforcers into polylactide: a sustainably-integrated approach". Composites Science and Technology **72**(5): 544-549, 2012.
134. M. Martínez-Sanz, M. A. Abdelwahab, A. Lopez-Rubio, J. M. Lagaron, E. Chiellini, T. G. Williams, D. F. Wood, W. J. Orts and S. H. Imam, "Incorporation of poly (glycidylmethacrylate) grafted bacterial cellulose nanowhiskers in poly (lactic acid) nanocomposites: Improved barrier and mechanical properties". European Polymer Journal **49**(8): 2062-2072, 2013.
135. E. Fortunati, F. Luzi, D. Puglia, R. Petrucci, J. Kenny and L. Torre, "Processing of PLA nanocomposites with cellulose nanocrystals extracted from *Posidonia oceanica* waste: Innovative reuse of coastal plant". Industrial Crops and Products **67**: 439-447, 2015.
136. P. Dhar, S. M. Bhasney, A. Kumar and V. Katiyar, "Acid functionalized cellulose nanocrystals and its effect on mechanical, thermal, crystallization and surfaces properties of poly (lactic acid) bionanocomposites films: A comprehensive study". Polymer **101**: 75-92, 2016.
137. D. Bondeson and K. Oksman, "Dispersion and characteristics of surfactant modified cellulose whiskers nanocomposites". Composite Interfaces **14**(7-9): 617-630, 2007.
138. H. Ge, F. Yang, Y. Hao, G. Wu, H. Zhang and L. Dong, "Thermal, mechanical, and rheological properties of plasticized poly (L-lactic acid)". Journal of Applied Polymer Science **127**(4): 2832-2839, 2013.
139. J. J. Cooper-White and M. E. Mackay, "Rheological properties of poly (lactides). Effect of molecular weight and temperature on the viscoelasticity of poly (l-lactic acid)". Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics **37**(15): 1803-1814, 1999.
140. L. Wei, S. Luo, A. G. McDonald, U. P. Agarwal, K. C. Hirth, L. M. Matuana, R. C. Sabo and N. M. Stark, "Preparation and Characterization of the Nanocomposites from Chemically Modified Nanocellulose and Poly (lactic acid)". Journal of Renewable Materials, 2017.
141. F. Morrison, "Understanding Rheology Oxford University Press". New York, 2001.

142. R. G. Larson The structure and rheology of complex fluids, Oxford university press New York, 1999, **150**.
143. L.-I. Palade, H. J. Lehermeier and J. R. Dorgan, "Melt rheology of high L-content poly (lactic acid)". Macromolecules **34**(5): 1384-1390, 2001.
144. S. Singh, A. K. Ghosh, S. N. Maiti, S. Raha, R. K. Gupta and S. Bhattacharya, "Morphology and rheological behavior of polylactic acid/clay nanocomposites". Polymer Engineering & Science **52**(1): 225-232, 2012.
145. M. Jamshidian, E. Arab Tehrani, F. Cleymand, S. Leconte, T. Falher and S. Desobry, "Effects of synthetic phenolic antioxidants on physical, structural, mechanical and barrier properties of poly lactic acid film". Carbohydrate Polymers **87**(2): 1763-1773, 2012.
146. F. Signori, M.-B. Coltelli and S. Bronco, "Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing". Polymer Degradation and Stability **94**(1): 74-82, 2009.
147. P. Heidarian, T. Behzad, K. Karimi and M. Sain, "Properties investigation of recycled polylactic acid reinforced by cellulose nanofibrils isolated from bagasse". Polymer Composites, 2017.

APÉNDICE A

Descripción del Dispositivo Sentmanat para Reología Extensional

Reología elongacional.

El flujo extensional, o deformación que involucra el estiramiento de un material viscoso, es el tipo dominante de deformación en flujos de convergencia y compresión que ocurren en operaciones típicas de procesamiento de polímeros. Las mediciones de los flujos extensionales son útiles en la caracterización polimérica, debido a que dependen de la estructura molecular del sistema ensayado. Cuando la verdadera tasa de deformación, conocida como tasa de deformación *Hencky*, es constante, se considera un “flujo fuerte” porque genera un mayor grado de orientación molecular y estiramiento que fluye en cortante simple. Entonces, los flujos elongacionales son muy sensibles a la cristalinidad y los efectos macroestructurales, como ramificaciones de cadena larga, y pueden describir mejor las propiedades de un polímero que otros tipos de mediciones reológicas. Para medir este tipo de flujos extensionales, Setmanat desarrolló un reómetro extensional dual de enrollamiento, éste dispositivo toma las ventajas de la técnica de enrollamiento de fibra como son las altas deformaciones y capacidades de las tasas de deformación aplicadas. El

principio de operación de este reómetro consiste de un cilindro maestro, A, y uno secundario, B, tambores rotatorios montados en cojinetes, C, alojados dentro de un chasis, E, y mecánicamente acoplados por medio de engranes, D, como se muestra en la figura A.1. La rotación del eje de transmisión, F, resulta en una rotación del tambor maestro no fijo, A, y en una rotación igual pero opuesta del cilindro secundario, B, entonces los extremos de la muestra, H, son asegurados a los cilindros por medio de abrazaderas, I, la muestra al ser enrollada en los tambores resulta en el estiramiento de una longitud no soportada L_0 . Para una tasa de rotación constante del motor, Ω , la tasa de deformación Hencky aplicada a la muestra se expresa como:

$$\dot{\epsilon}_H = \frac{2\Omega R}{L_0}$$

Donde R es el radio de misma dimensión de los tambores rotatorios y L_0 es la longitud fija no soportada de la muestra que al ser estirada es igual a la línea central entre el tambor maestro y secundario.

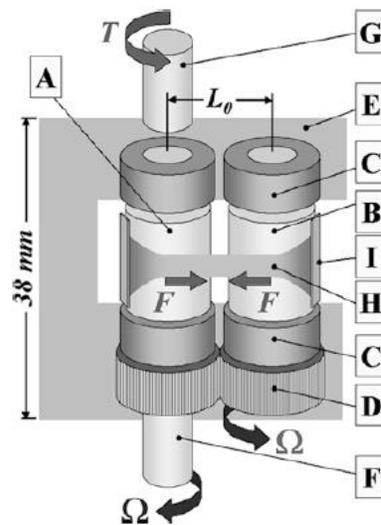


Figura A.1. Esquema del reómetro extensional Sentmanat (SER) durante la operación.

APÉNDICE B
Reología elongacional, temperaturas de ensayo

Tabla B1. Temperaturas de ensayo para pruebas elongacionales

Material	Código	T de ensayo (°C)
PLA no procesado	PLA V	125
PLA procesado por extrusión	PLA P	155
PLA/NCC (0.5 %)	A1	155
PLA/NCC (1 %)	A2	155
PLA/NCC (2 %)	A3	155
PLA/NCC-g-2EHA (0.5 %)	B1	157
PLA/NCC-g-2EHA (1 %)	B2	157
PLA/NCC-g-2EHA (2 %)	B3	155
PLA/NCC-g-CO (0.5 %)	C1	NA
PLA/NCC-g-CO (1 %)	C2	NA
PLA/NCC-g-CO (2 %)	C3	NA

NA: No se contó con suficiente material para encontrar la temperatura adecuada de prueba

APÉNDICE C
Deconvolución de Difractograma de Rayos X

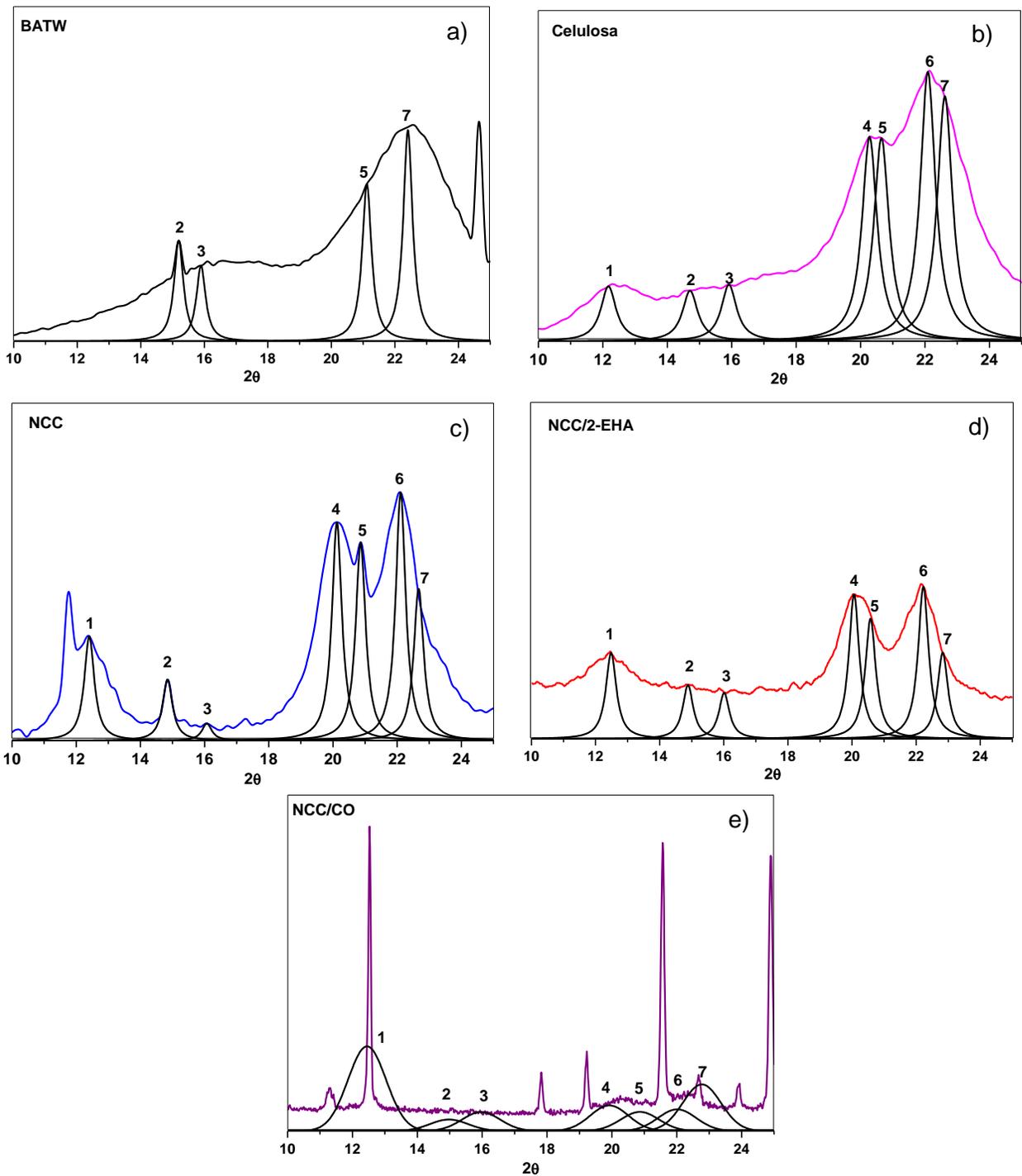


Figura C.1. Difractograma con deconvolución de los picos de a) BATW, b) celulosa, c) NCC, d) CNC/2-EHA y e) NCC/CO.

APÉNDICE D
Caracterización Térmica Nanocompuestos

D1. Curvas de Calorimetría Diferencial de Barrido

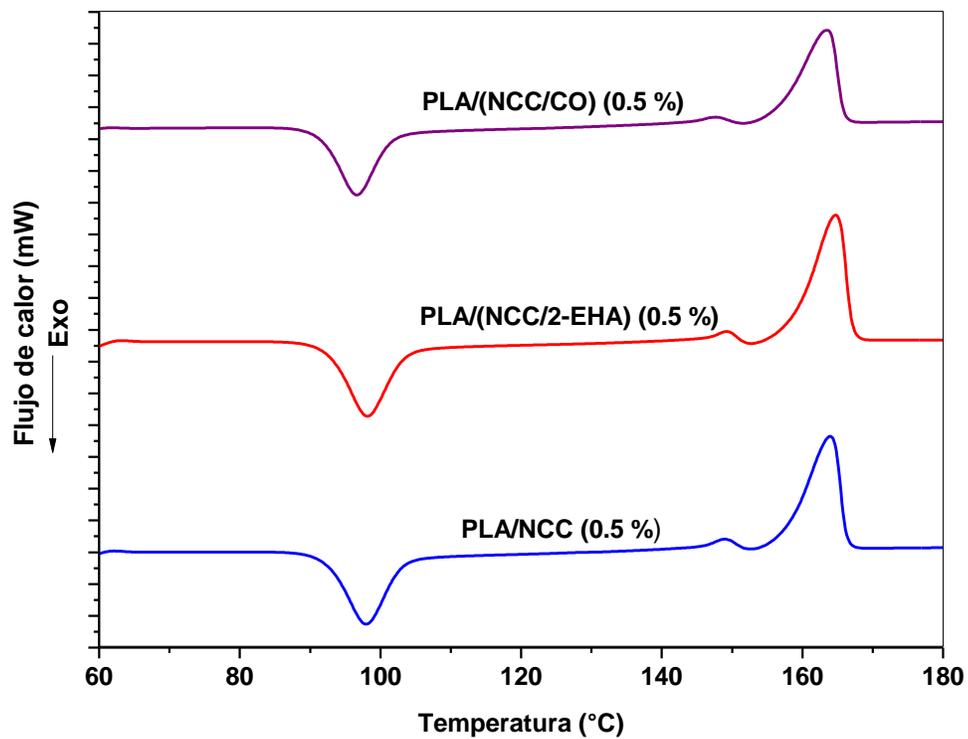


Figura D1. Comportamiento térmico de los compuestos de PLA/NCC, PLA/NCC-g-2EHA y PLA/NCC-g-CO, al 0.5% de NCC.

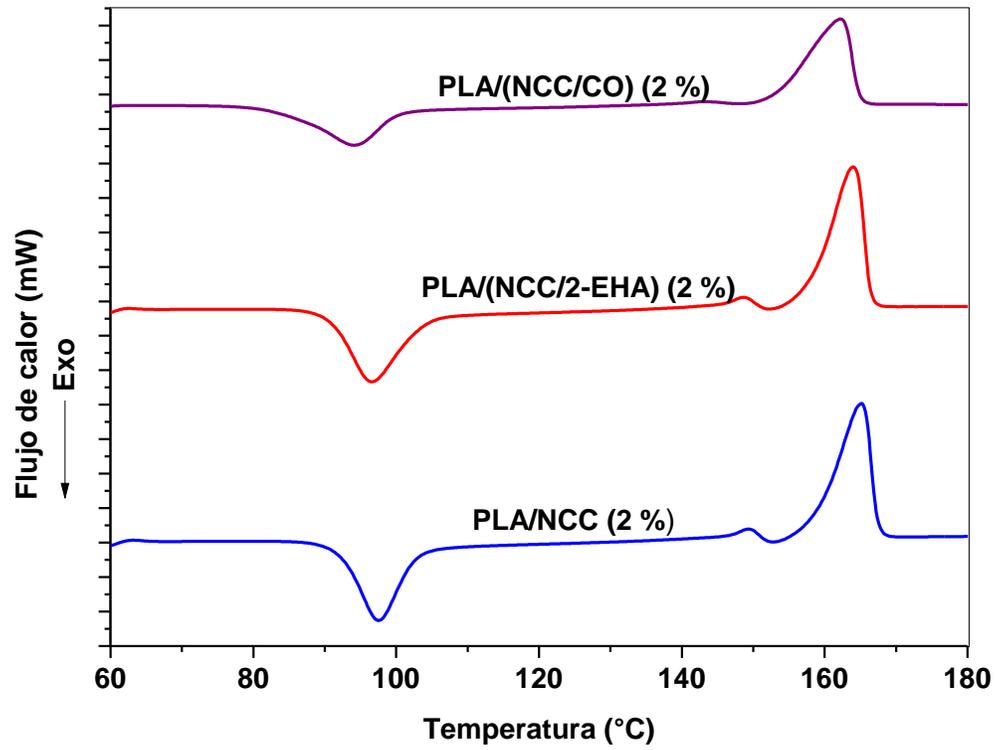


Figura D2. Comportamiento térmico de los compuestos de PLA/NCC, PLA/NCC-g-2EHA y PLA/NCC-g-CO, al 2% de NCC.

D2. Curvas de Análisis Termogravimétrico.

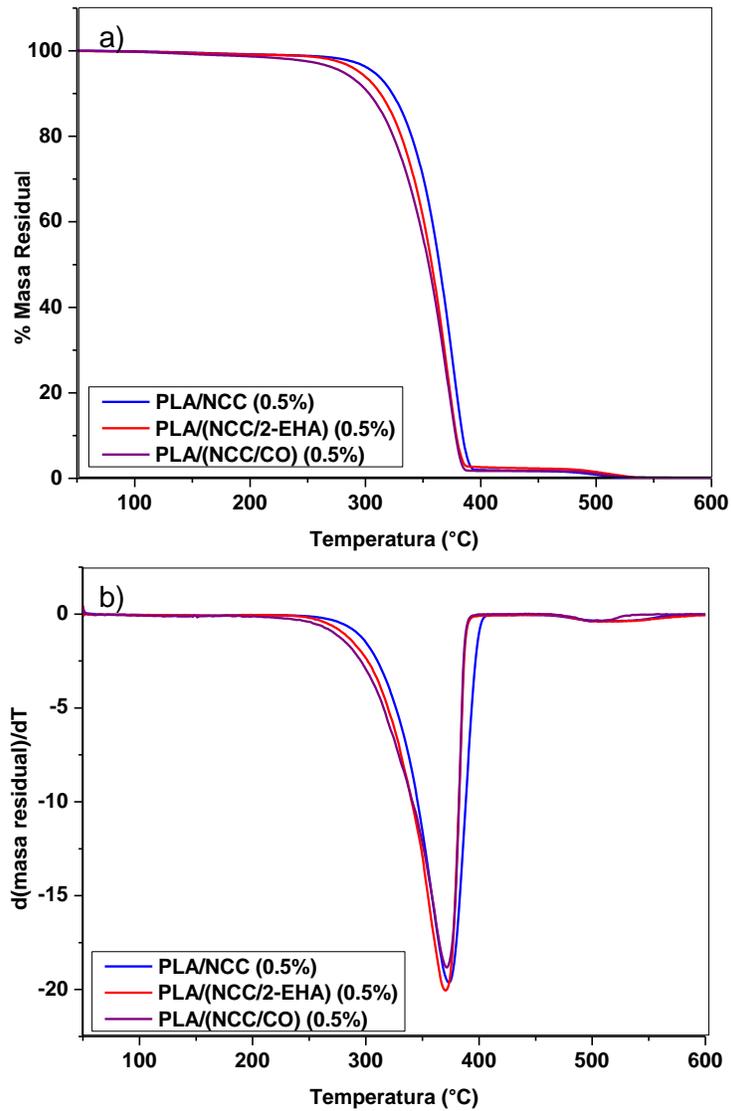


Figura D3. Termogramas TGA (a) y DTGA (b) del PLA virgen y procesado, compuestos de PLA/NCC, compuestos PLA/NCC-g-2EHA y compuestos PLA/NCC-g-CO, al 0.5% de NCC.

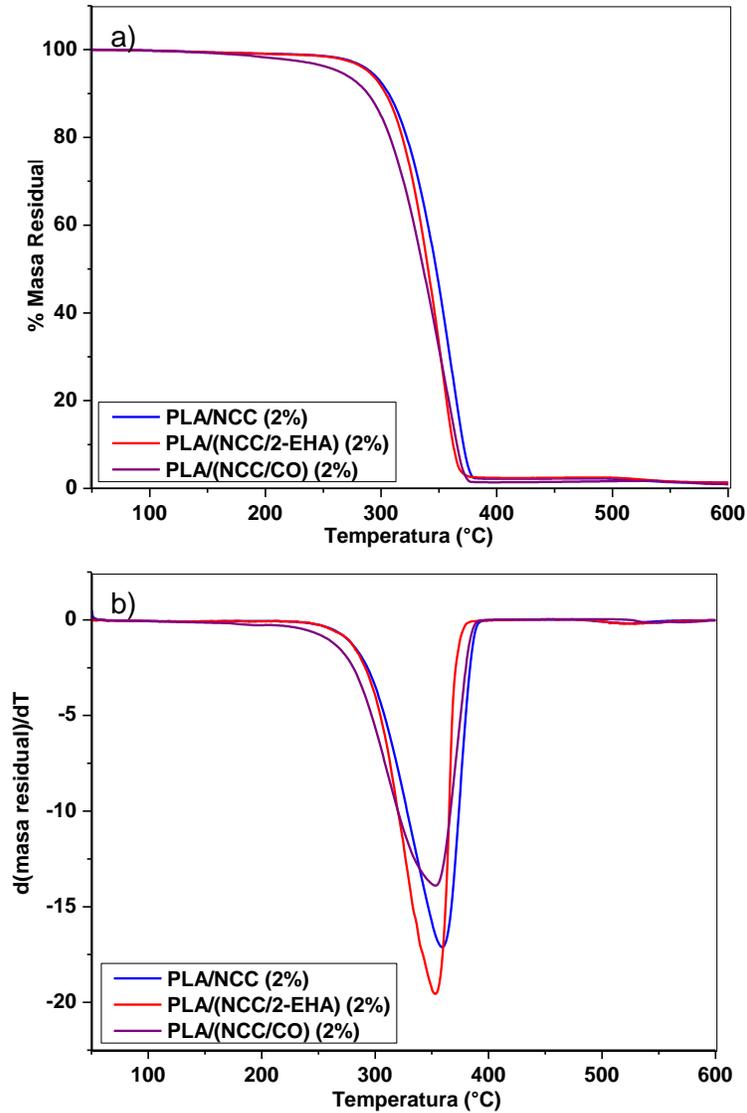


Figura D4. Termogramas TGA (a) y DTGA (b) del PLA virgen y procesado, compuestos de PLA/NCC, compuestos PLA/NCC-g-2EHA y compuestos PLA/NCC-g-CO, al 2% de NCC.

APÉNDICE E
Curvas Esfuerzo-Deformación de propiedades mecánicas a tensión de
nanocompuestos PLA/NCC

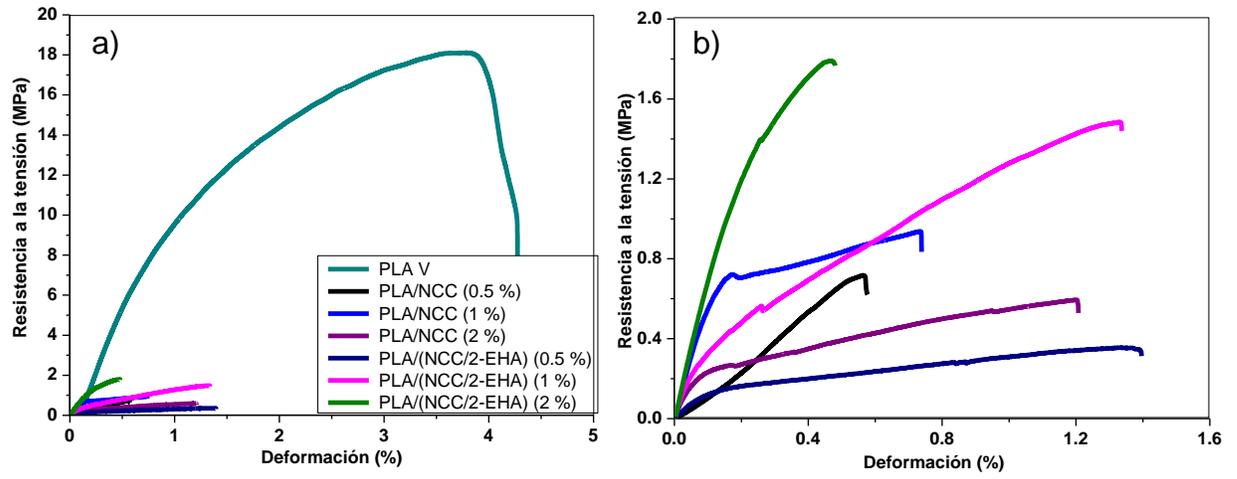


Figura E.1. Curvas típicas de Resistencia-deformación a tensión para a) PLA y nanocompuestos y b) un acercamiento a todos los nanocompuestos.

APÉNDICE F
Determinación del peso molecular PLA V Y PLA P

Pesos moleculares fueron determinados usando un viscosímetro *Cannon-Ubbelohde* # 50, con cloroformo (CHCl_3) como solvente y las soluciones con diferentes concentraciones de PLA en un baño con control de temperatura a 25 °C. Los tiempos de elución fueron medidos

por triplicado para 6 concentraciones (de 0.01 a 0.1 g/ml). La viscosidad intrínseca se determinó usando las relaciones lineales de Huggins, Kramer and Solomon-Ciuta. Los pesos moleculares se obtuvieron por la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada.

$$\eta = KM^\alpha$$

Dónde: K y α son constantes características para cada polímero y η es la viscosidad intrínseca, las constantes están en la tabla F1.

Tabla F1. Parámetros de Mark-Houwink: K y α

Condiciones	Kx10 ³ (ml/g)	α
Para Mn	6.60	0.67
Para Mw	6.06	0.64
Para Mv	1.33	0.79

Los resultados para los pesos moleculares en peso, numero y promedio estan en la tabla F2. Una reducción del ~50% para el molecular se observó despues del procesamiento del PLA, debido a los esfuerzos de corte y la degradación termica.

Tabla F2. Pesos moleculares para PLA V y PLA P

Muestra	Mn	Mw	Mv	Mw/Mn
PLA V	75600	146300	104300	1.93
PLA P	35800	66900	55300	1.87