



CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATAN A.C.

UNIDAD DE MATERIALES

DOCTORADO EN CIENCIAS EN MATERIALES POLIMÉRICOS

PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE BIOCMPUESTOS ELABORADOS

A PARTIR DE POLI (ÁCIDO LÁCTICO) REFORZADOS CON FIBRAS DE

CELULOSA

PRESENTA: MARIO ADRIAN DE ATOCHA DZUL CERVANTES

Mérida, Yucatán, a Julio de 2017

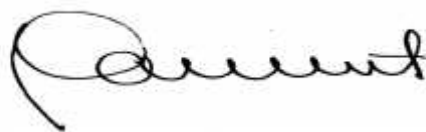
*CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.
POSGRADO EN MATERIALES POLIMERICOS.*



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de **Mario Adrián de Atocha Dzul Cervantes** titulado “**Procesamiento y Caracterización de Biocompuestos Elaborados a Partir de Poli (Ácido Láctico) Reforzados con Fibras de Celulosa**” fue realizado en la Unidad de Materiales dentro de la línea de investigación de Materiales Compuestos en los laboratorios de Materiales Compuestos y Procesamiento del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del Dr. Alex Valadez González, pertenecientes al Programa de Doctorado en Ciencias del Posgrado en Materiales Poliméricos de este Centro.

Atentamente.



Dr. Manuel Martínez Estévez
Director de Docencia

DEDICATORIA

A DIOS, POR PERMITIRME LOGRAR UNA META MÁS EN LA VIDA QUE ME HA PRESTADO

A MIS PADRES, CÉSAR Y LUPITA, POR SU AMOR Y APOYO INCONDICIONAL DE TODOS LOS DIAS, LOS AMO, GRACIAS.

A MI HERMANA, GABY QUE LA QUIERO POR SER COMO ES, Y A MI SOBRINITO JAVI.

A MI ESPOSA, FANNY, PORQUE SIN SU AMOR, PACIENCIA, COMPRENSION Y APOYO, NO HUBIERA FINALIZADO ESTE LAPSO DE MI VIDA.

A MIS HIJOS, ADRIÁN Y EDUARDO, POR SER MI MOTIVACIÓN Y LA LUZ DE MIS OJOS. GRACIAS POR EL TIEMPO QUE NO PASÉ CON USTEDES POR ESTAR REALIZANDO ESTA TÉSIS. ¡AH! NO PODÍA OLVIDAR A **BLACKY**

A MIS ABUELITOS, MARIO, MINERVA (†), CESAR Y EMA (†), POR SUS SABIOS CONSEJOS, QUE DIOS LES CUIDE SIEMPRE.

A TODA MI FAMILIA, POR SER LA BASE DE MÍ SER.

AGRADECIMIENTOS

AL DR. ALEX VALADEZ GONZALEZ, POR SU INFINITA PACIENCIA AL DIRIGIR ESTE TRABAJO.

AL DR. PEDRO JESÚS HERRERA FRANCO, POR QUE SUS CONSEJOS Y APOYO PARA FINALIZAR ESTA TESIS.

AL DR. FERNANDO NAVARRO ARZATE (†) POR TODO EL APOYO Y CONSEJOS DURANTE MI ESTANCIA EN LA UNIVERSIDA DE GUADALAJARA.

A LOS MC. MARIA VERONICA MORENO CHULIM, MC. JAVIER IVAN CAHUICH CUPUL Y MC. HUGO JOEL CARRILLO ESCALANTE POR SU APOYO EN LA REALIZACIÓN DE LOS ENSAYOS.

A LA IQI. SILVIA ANDRADE CANTO POR LAS MICROGRAFIAS SEM.

AL CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA DE YUCATAN A.C (CICY) POR LA FACILIDAD DE SUS EQUIPOS E INSTALACIONES.

AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGIA (CONACYT) POR LA BECA DE DOCTORADO PARA LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO.

AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGIA (CONACYT) POR EL APOYO PARA LOS PROGRAMAS: COOPERACIÓN BILATERAL MÉXICO (CONACYT) - HUNGRÍA (HAS) No. 193207 Y POR EL PROYECTO No. CB2013-220000.

A TODOS LOS QUE DE ALGUNA FORMA HICIERON POSIBLE ESTE TRABAJO.

ÍNDICE

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	3
CAPÍTULO I	7
1.1. MATERIALES COMPUESTOS.....	7
1.2. MATERIALES BIODEGRADABLES	8
1.3. POLI (ÁCIDO LÁCTICO).....	10
1.3.1. PLA 3251 D.....	14
1.4. BIOPLÁSTICOS FIBRO-REFORZADOS	14
1.5. FIBRAS DE CELULOSA	15
1.6. MÉTODO DE OBTENCIÓN DE CELULOSA A PARTIR DE FIBRA DE HENEQUÉN.....	20
1.7. HOMOGENIZACIÓN DE TAMAÑOS DE LAS FIBRAS.....	21
1.8. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE LAS FIBRAS	21
1.9. AGENTES COMPATIBILIZANTES	22
1.9.1. ANHÍDRIDO MALEÍCO (AM)	22
1.10. ÁNGULO DE CONTACTO.....	24
1.11. MÉTODOS DE PROCESAMIENTO DE MATERIALES COMPUESTOS. ..	26
OBJETIVO GENERAL	27
OBJETIVOS PARTICULARES	27
CAPÍTULO II	28
2.1 LA MATRIZ TERMOPLÁSTICA.....	28
2.2 FIBRAS DE HENEQUÉN	28
2.2.1 OBTENCIÓN DE LAS FIBRAS DE CELULOSA A PARTIR DE FIBRAS DE HENEQUÉN.....	28
2.2.2 HOMEGENIZACIÓN DE TAMAÑOS DE LAS FIBRAS.....	30
2.2.3 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE LAS FIBRAS	32
2.2.4 CARACTERIZACIÓN GEOMÉTRICA DE LAS FIBRAS DE CELULOSA	

2.3	POLI (ÁCIDO) LACTICO INJERTADO CON ANHÍDRIDO MALEÍCO (PLA-g-AM)	33
2.4	MÉTODOS DE PROCESAMIENTO Y SU EFECTO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS	35
2.4.1	ELABORACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS FC/PLA-g-AM/PLA EN UNA CÁMARA DE MEZCLADO DE TRES ZONAS	36
2.4.2	ELABORACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS FC/PLA-g-AM/PLA EN UN EXTRUSOR DOBLE HUSILLO	37
2.4.3	ELABORACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS FC/PLA-g-AM/PLA POR EL MÉTODO DE INYECCIÓN	38
2.5	CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS FC/PLA-g-AM/FC	40
2.5.1	ELABORADOS EN LA CÁMARA DE MEZCLADO	40
2.5.1.1	ANÁLISIS MECÁNICO DINÁMICO (DMA)	40
2.5.1.2	CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	40
2.5.2	ELABORADOS EN EL EXTRUSOR DOBLE HUSILLO Y POR EL MÉTODO DE INYECCIÓN	41
2.5.2.1	ANÁLISIS MECÁNICO DINÁMICO (DMA)	41
2.5.2.2	PROPIEDADES MECÁNICAS	42
2.6	ÁNGULO DE CONTACTO Y ENERGÍAS SUPERFICIALES	43
2.7	RELACIONES ESTRUCTURA – PROPIEDAD	44
CAPÍTULO III		45
3.1	OBTENCIÓN DE FIBRAS DE CELULOSA A PARTIR DE FIBRAS DE HENEQUÉN	45
3.1.1	HOMOGENIZACIÓN DE TAMAÑOS DE LAS FIBRAS	46
3.1.2	DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE LAS FIBRAS	47
3.1.3	CARACTERIZACIÓN GEOMÉTRICA DE LAS FIBRAS DE CELULOSA	48
3.2	POLI (ÁCIDO) LACTICO INJERTADO CON ANHÍDRIDO MALEÍCO (PLA-g-AM)	51
3.3	MÉTODOS DE PROCESAMIENTO Y SU EFECTO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS	54
3.3.1	CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS FC/PLA-g-AM/PLA ELABORADOS EN CÁMARA DE MEZCLADO	54

3.3.1.1	ANÁLISIS MECÁNICO-DINÁMICO (DMA).....	54
3.3.1.2	CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).....	56
3.4	ELABORACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS FC/PLA-g-AM/PLA EN EXTRUSOR	58
3.4.1	ÁNGULO DE CONTACTO Y ENERGÍAS SUPERFICIALES	59
3.4.2	ANÁLISIS MECÁNICO-DINÁMICO (DMA).....	60
3.5	RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.....	62
3.6	EFFECTOS ESTIMADOS USANDO EL ANÁLISIS DE VARIANZA (ANOVA)	64
3.7	GRÁFICAS DE LOS RESIDUALES	66
3.8	GRÁFICAS DE RESPUESTA CALCULADA VS. PREDICHA	68
3.9	GRÁFICAS DE LAS INTERACCIONES	71
3.10	ANÁLISIS MORFOLÓGICO Y MICROMECAÁNICO.....	74
3.11	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).....	77
	CONCLUSIONES	80
	REFERENCIAS	i

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1.1. Clasificación de los polímeros biodegradables.	10
Figura 1.2. Métodos de síntesis para la obtención de alto peso molecular.	12
Figura 1.3. Isómeros ópticos del PLA a) L (+)-láctico y b) D (-)-ácido láctico.	13
Figura 1.4. Grupos hidroxilo en la estructura química de la anhidroglucosa (AGU).	15
Figura 1.5. Representación de la estructura de la molécula de celulosa en un esquema organizacional de las microfibrillas de celulosa en las células de las plantas (45, 46).	18
Figura 1.6. Estructura de la fibra natural (50).	18
Figura 1.7. Estructura organizacional de los tres principales constituyentes de la pared de la fibra (50).	19
Figura 1.8. Estructura del anhídrido maléico (AM)	23
Figura 1.9. Reacción química propuesta entre el PLA y el AM.	23
Figura 1. 10. Esquematación de la “mojabilidad” en la técnica ángulo de contacto, a) ángulo de contacto $\geq 90^\circ$ b) ángulo de contacto $\leq 90^\circ$	25
Figura 1.11. Ángulo de contacto de fluido y sólido (70).	25
Figura 2.1. Hidrapulper de acero inoxidable, provisto con propela lateral	30
Figura 2.2. Depurador de diafragma a) vista del equipo b) vista de la criba de 0.15 mm...	31
Figura 2.3. a) Equipo Bauer Mcnett b) mallas de clasificación de fibras en el equipo	32
Figura 2.4. a) Cámara de mezclado marca “Brabender” de tres zonas de calentamiento b) Extrusor doble husillo marca “Brabender”	34
Figura 2.5. Diseño Factorial 2^2 para la elaboración de materiales compuestos por los métodos de extrusión e inyección.	38
Figura 2.6. Ilustración de la probeta para las pruebas de DMA.	40
Figura 3.1. FC obtenidas por medio de hidrólisis ácida a nivel planta piloto.	45
Figura 3.2. Muestra de fibra de celulosa, (a) previo al proceso de repulpeo, (b) después del tratamiento.	46
Figura 3.3. Apariencia física de la FC tratada en el depurador de criba ranurada a) material aceptado b) material rechazado	46
Figura 3.4. Apariencia física de la FC a) antes de ser homogenizada b) homogenizada	47
Figura 3.5. Distribución de tamaños de partícula de diferentes fibras.	48
Figura 3.6. Aspecto físico de las FC vistas desde microscopio con una magnificación de 100x.	49
Figura 3.7. Distribución de las relaciones de aspecto de las FC obtenidas por el método de hidrólisis ácida y depuradas.....	50
Figura 3.8. FTIR de la celulosa obtenida por el método de hidrólisis ácida.	51

Figura 3.9. Espectro FTIR de PLA y PLA-g-AM a) espectro completo b) magnificación del espectro entre 1700 – 1760 cm ⁻¹ c) magnificación del espectro cercano a 1850 cm ⁻¹	52
Figura 3.10. Módulos de almacenamiento de los materiales compuestos.....	55
Figura 3.11. Termograma de DSC del PLA puro y de biocompuestos elaborados en la cámara de mezclado.....	57
Figura 3.12. Material compuesto extruido en láminas de 1 mm de espesor.	58
Figura 3.13. Módulos de almacenamiento de los materiales compuestos.....	62
Figura 3.14. Residuales para las propiedades mecánicas a tensión.....	66
Figura 3.15. Residuales para las propiedades mecánicas a flexión.....	67
Figura 3.16. Residuales para (a) HDT y (b) resistencia al impacto Charpy.....	68
Figura 3.17. Datos predichos contra experimentales para las propiedades mecánicas a tensión.....	69
Figura 3.18. Datos experimentales contra predichos para las propiedades mecánicas a flexión.....	70
Figura 3.19. Datos experimentales contra predichos para (a) HDT y (b) resistencia al impacto Charpy.	71
Figura 3.20. Gráficas de interacción para la resistencia al impacto Charpy.	72
Figura 3.21. Gráficas de interacción para las propiedades mecánicas (a, b) tensión (c, d) flexión.....	73
Figura 3.22. Valores experimentales y de correlación del modelo de Nairn para (a) Resistencia a la tensión y (b) módulo elástico de los biocompuestos con diferentes concentraciones de PLA-g-AM y FC	74
Figura 3.23. Micrografía <i>SEM</i> de las fibras de celulosa a) obtenidas por el método de hidrólisis ácida y depuradas.....	78
Figura 3.24. Micrografía <i>SEM</i> de las superficies de fractura de los materiales compuestos: a) 90% PLA/10% FC sin PLA-g-AM, b) 90% PLA/10% FC con PLA-g-AM, c) 80% PLA/20% FC sin PLA-g-AM, d) 80 PLA/20 FC con PLA-g-AM.....	79

LISTADO DE TABLAS

Tabla 2.1. Porcentajes de materiales para la elaboración del Compuesto PLA/PLA-g-AM/FC en base 100%	39
Tabla 3.1. Valores de la Transición α de los materiales compuestos elaborados en la cámara de mezclado	54
Tabla 3.2. Propiedades térmicas del PLA puro y de biocompuestos elaborados en la cámara de mezclado.	58
Tabla 3.3 Energías superficiales y componentes polar y dispersa de la FC y de los materiales compuestos.	59
Tabla 3.4. Valores de la Transición α de los materiales compuestos elaborados por el método de extrusión	61
Tabla 3.5. Valores medios y desviación estándar de las propiedades mecánicas.....	63
Tabla 3.6. Efectos Estimados usando ANOVA.	63

RESUMEN

En este trabajo se estudió el efecto del procesamiento mediante mezclado intensivo, extrusión e inyección de biocompuestos de poli (ácido láctico), (PLA) y fibras de celulosa (FC) utilizando poli (ácido láctico) injertado con anhídrido maleíco (PLA-g-AM) como compatibilizante.

Se implementó una metodología para injertar anhídrido maleíco en PLA en estado fundido. El porcentaje de injerto se determinó por titulación siendo en promedio del 1 % para el material elaborado en la cámara de mezclado, y del 2.75 % para los materiales elaborados mediante el proceso de extrusión reactiva.

Así mismo, se implementó una metodología para la obtención de FC a nivel planta piloto y seguido de un proceso de depuración (fibrilado). Se encontró que la relación de aspecto para la fibra obtenida mediante el proceso de hidrólisis ácida y posteriormente depurada es 42 ± 20 , lo cual hace que la FC con este tratamiento pueda ser utilizada como refuerzo.

Las pruebas de DMA en los materiales elaborados en la cámara de mezclado mostraron que el módulo de almacenamiento del material es mayor para los compuestos que contienen el agente compatibilizante (PLA-g-AM), así como un incremento en la adherencia interfacial fibra-matriz.

En cuanto a los materiales elaborados mediante el proceso de extrusión, los cuales se peletizaron y posteriormente fueron inyectados, se estudió el efecto de las FC y del agente compatibilizante (PLA-g-AM) en el material compuesto mediante un diseño factorial 2^2 con repeticiones en el punto central. Los resultados mostraron que los efectos principales de la FC y el PLA-g-AM son estadísticamente significativos sobre las propiedades de tensión, flexión e impacto y temperatura de deflexión a la temperatura del material compuesto.

Los resultados de las propiedades mecánicas a tensión se analizaron con modelos micromecánicos conocidos. La resistencia a la tensión usando el modelo propuesto por Pukánsky y el módulo elástico con el modelo desarrollado por Nairn. Se encontró que existe una excelente correlación entre los valores medidos y estimados tanto para la resistencia a la tensión como para el módulo elástico de los compuestos; y sólo se encontraron ligeras desviaciones para altos contenidos de FC.

Los termogramas de DSC mostraron que la presencia de las FC influye en una cristalización a menores temperaturas en el PLA a comparación del PLA puro, lo cual se puede atribuir al efecto de nucleación que las FC ejercen en el material.

Las micrográficas SEM de los materiales compuestos PLA/FC muestran una mejor adherencia de las FC a la matriz del PLA cuando se ha incorporado el compatibilizante PLA-g-AM.

ABSTRACT

The effect of maleic anhydride-grafted polylactic acid (PLA-g-AM) and cellulose fibers (FC) on the mechanical properties of PLA/cellulose biocomposites obtained by intensive mixing, extrusion and injection was studied in this work.

A molten state methodology was implemented in order to graft maleic anhydride in the PLA. The percentage of grafting was determined by titration being, on average, 1% for the material made in the mixing chamber and 2.75% using the reactive extrusion process. Also, a procedure including a purification process (fibrillation) was implemented to obtain FC at pilot plant level. It was found that the aspect ratio for the fiber obtained by this process (42 ± 20) makes them suitable to be used as agent to reinforce composites.

The DMA results show that the biocomposites produced in the mixing chamber containing the compatibilizing agent (PLA-g-AM) have higher storage modulus compared with the ones without the coupling agent as a result of an increase in fiber-matrix interfacial adhesion.

In the case of the materials produced by the extrusion and injection process, the effect of FC and PLA-g-AM on the biocomposite mechanical properties was studied using a factorial design 2^2 with center point replication. The results showed that the main effects of FC and PLA-g-AM were statistically significant on biocomposites tensile, flexural and impact properties and heat deflection properties. The results of the tensile mechanical properties were analyzed with known micromechanical models. The tensile strength using the model proposed by Pukánsky and the elastic modulus with the one developed by Nairn. It was found that there is an excellent correlation between the experimental and predicted values for both the tensile strength and the elastic modulus of the biocomposites. Slight deviations were found for high FC contents.

The DSC thermograms showed that the presence of the FC induces a lower crystallization temperature in the PLA, which can be attributed to the nucleation effect that the FCs exert on the polymer.

The morphological analysis via SEM indicated that the addition of PLA-g-MA improved the fiber-matrix adhesion because of the FC unbounding and pull-out decreases from the PLA matrix.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la mayoría de los materiales poliméricos son elaborados con monómeros derivados del petróleo; sin embargo, este es un recurso no renovable. Por otro lado, la eliminación de artículos derivados del petróleo, como utensilios de comida rápida, contenedores para embalaje, y bolsas para basura, han creado un importante problema ambiental (1, 2). Para resolver estos problemas, se debe optar por el reciclado de materiales elaborados a partir del petróleo y el desarrollo de nuevos materiales con características biodegradables y, en el caso ideal, de fuentes renovables (3).

El interés por el uso de biopolímeros como una alternativa para la sustitución de los polímeros provenientes del petróleo se ha incrementado en años recientes, debido principalmente a problemas como preocupaciones ambientales de los consumidores y al calentamiento global (1, 3-6). Por otro lado, la mayoría de los materiales termoplásticos pueden ser reciclados; sin embargo, sólo una pequeña cantidad son reciclados. Ante esto, los biopolímeros pueden ser un importante reemplazo de algunos de los plásticos provenientes del petróleo debido a que su “ciclo de vida” antes de su completa degradación es más corto para los primeros; por ello es que los materiales plásticos biodegradables han atraído crecientemente la atención tanto en los investigadores como en los industriales.

Con la finalidad de ser competitivos con los polímeros provenientes del petróleo, los biopolímeros necesitan tener propiedades similares a los anteriores y precios aceptables; además de poder ser transformados con métodos similares a los utilizados con los plásticos sintéticos (7, 8).

El poli (ácido láctico) (PLA) es un biopolímero, el cual es adecuado para aplicaciones que requieren “tiempos de vida útiles” cortos como bandejas de empaquetado, contenedores

de comida y cubiertos desechables, entre otros (4, 5, 9, 10). Sin embargo, su uso es limitado debido a su precio relativamente alto, fragilidad, bajas propiedades de barrera en artículos de embalaje para alimentos, y dificultad para su procesamiento. Para incrementar las propiedades mecánicas se ha reforzado el PLA con fibras provenientes de fuentes naturales (9-12), por ejemplo se ha reportado la incorporación de suspensiones de celulosa, en un polímero fundido en un extrusor directamente sobre el polímero fundido en un extrusor (13). Los biocompuestos son materiales que son elaborados a partir de una matriz bioplástica y un material de refuerzo (generalmente fibras naturales), los cuales son “amigables” con el medio ambiente y biodegradables. Los biocompuestos se han desarrollado rápidamente, principalmente debido a las mejoras en los procesos de transformación y a la disminución en los costos de producción de los bioplásticos. Hoy en día, se han producido exitosamente biocompuestos de rellenos celulósicos y bioplásticos con propiedades mecánicas mejoradas (9, 14-17).

Por ejemplo, los biocompuestos de PLA reforzados con fibras naturales son una de las muchas áreas discutidas por los investigadores de la ciencia de materiales en los últimos años. Sin embargo, la pobre interacción interfacial entre la matriz y la fibra natural (18-21), así como las dificultades en su procesamiento (14, 19, 22, 23), aún son retos a superar.

En el presente trabajo, se tiene como objetivo principal contribuir a la generación de nuevo conocimiento concerniente al efecto del procesamiento mediante mezclado intensivo, extrusión e inyección de biocompuestos de poli (ácido láctico) y fibras de celulosa utilizando poli (ácido láctico) injertado con anhídrido maléico como compatibilizante.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

1.1.MATERIALES COMPUESTOS

Un material compuesto está hecho de la combinación de dos o más materiales, que juntos brindan una única combinación de propiedades (24, 25). Los materiales compuestos son utilizados en aeronaves, helicópteros, naves espaciales, satélites, barcos, submarinos, automóviles, equipos de procesamientos químicos, artículos deportivos e infraestructura civil, y existe un gran potencial para el uso común en prótesis médicas y dispositivos microelectrónicos (26). Dentro de la clasificación de los materiales compuestos, se encuentran aquellos materiales que tienen fibras fuertes –continuas o no continuas– como refuerzo rodeadas por un material débil, la matriz o material reforzado (27).

Los primeros compuestos plásticos fibroreforzados fueron producidos en 1908 con la incorporación de fibras de celulosa en matrices fenólicas, posteriormente se utilizaron urea y melanina como matrices; la aplicación comercial de estos compuestos se da en la década de los cuarenta con la fibra de vidrio en poliésteres insaturados (28). Hoy en día la mayor parte de los plásticos son utilizados para productos de embalaje, industria automotriz, espacial, alimentaria, etc. (22, 25, 29).

Los compuestos que contienen como refuerzo fibras de celulosa en resinas epoxi o formaldehído, polipropileno, poli-metil-metacrilato, poliestireno, y copolímeros de estireno han sido extensamente estudiados en años pasados (15, 16, 22). Sin embargo, debido a los procesos de transformación, uso y eliminación de desperdicios de los materiales compuestos, usualmente hechos de resina epoxi o poliésteres insaturados reforzadas con fibras vidrio,

carbón o aramida, y a un aumento de conciencia en los consumidores sobre el impacto ambiental (22, 30) de los polímeros no biodegradables, estos materiales son considerados críticos.

La desventaja más importante de estos materiales compuestos es el problema de su eliminación después de su vida útil, ya que sus componentes están interconectados estrechamente, por lo que son estables y por lo tanto difícil de separar y reciclar (22).

1.2.MATERIALES BIODEGRADABLES

Los polímeros sintéticos son considerados un regalo invaluable de la ciencia y tecnología moderna para la humanidad. Han llegado a ser indispensables para nuestra vida debido a su gama amplia de aplicaciones en diversos campos tales como el embalaje, agricultura, alimentos, productos consumibles, aplicaciones médicas, etc. Sin embargo, la resistencia de los polímeros sintéticos a la degradación química, física y biológica ha llegado a ser un problema serio, y como consecuencia a esa resistencia en sus desperdicios, cada vez son menos y menos aceptables. Naturalmente, la necesidad de materiales poliméricos que satisfagan las condiciones de biodegradabilidad, biocompatibilidad y que liberen productos de degradación de baja toxicidad, como una alternativa a los polímeros existentes aún está en desarrollo. (31).

Las exigencias cada vez mayores de las políticas ambientales y de gestión de residuos animan a muchos investigadores a enfocarse en el desarrollo de materiales de origen biológico. La sustitución de matrices no biodegradables por biodegradables lleva a la fabricación de materiales compuestos nuevos y totalmente degradables (7, 10, 16, 22, 30). Sin embargo, el incremento en la producción de los plásticos biodegradables depende

fundamentalmente de los siguientes factores: la aceptación de los consumidores a los costos (entre dos y tres veces más altos que para los plásticos convencionales), la legislación vigente, el grado de biodegradación, y el desarrollo de una infraestructura para recolectar y procesar plásticos biodegradables (1, 7, 10, 16, 22).

La ASTM (American Society of Testing Materials, por sus siglas en inglés) define un plástico degradable como un “polímero que se degrada por la actividad natural de microorganismos, tales como bacterias, hongos y algas, bajo condiciones naturales que ocurren en la biosfera”, es decir, que los materiales son degradados por la acción enzimática de los microorganismos bajo condiciones del ambiente (32).

Los polímeros biodegradables se pueden dividir en dos grupos y cuatro diferentes familias (productos biomasa, de micro-organismos, de biotecnología y de productos petroquímicos), como se muestra en la Figura 1.1. Los grupos principales son (i) los agropolímeros (polisacáridos, proteínas, etc.) y (ii) los biopoliésteres (poli (ácido láctico) (PLA), polihidroxicanoato (PHA), copoliésteres aromáticos y alifáticos). Los polímeros biodegradables muestran un gran rango de propiedades y pueden competir con los termoplásticos no biodegradables en diferentes campos, como el de embalaje, textil, biomédicos, entre otros (33).

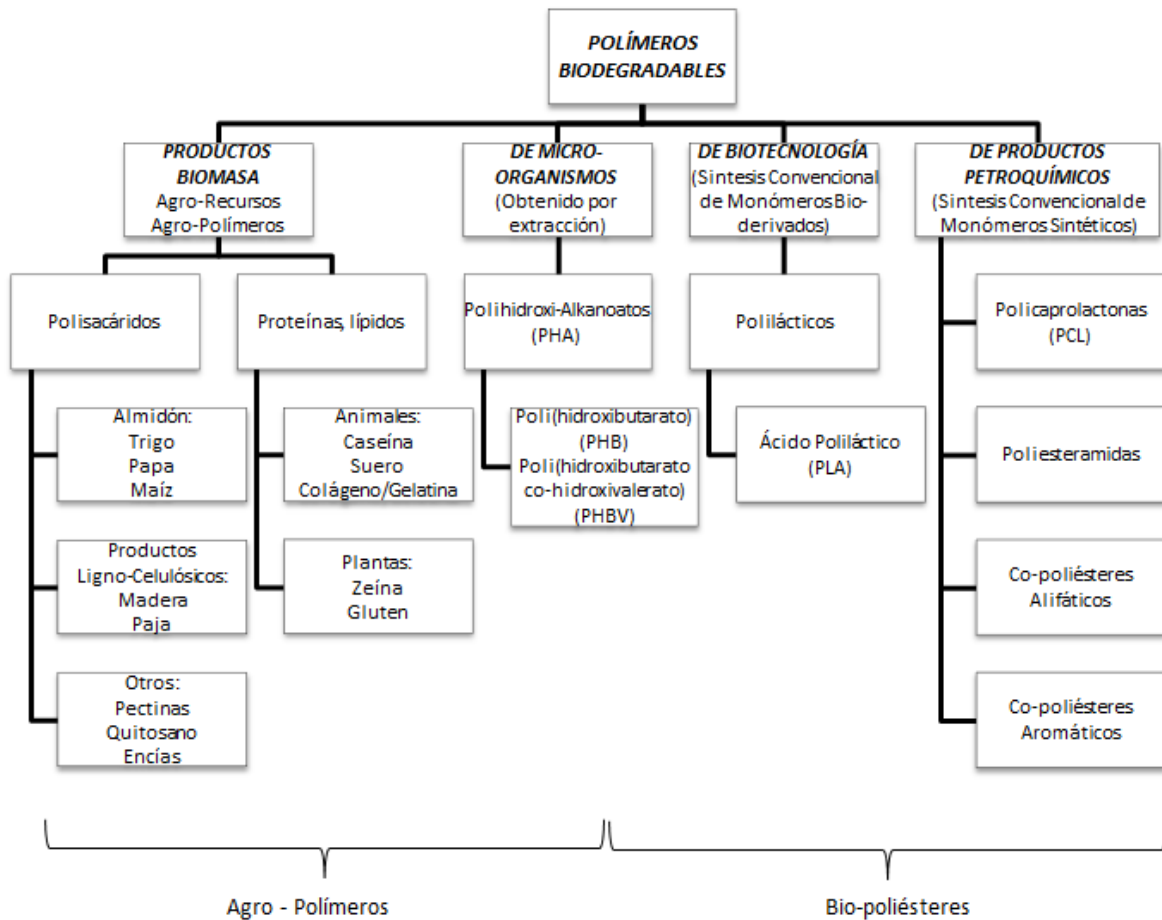


Figura 1.1. Clasificación de los polímeros biodegradables.

1.3. POLI (ÁCIDO LÁCTICO)

El poli (ácido láctico) (PLA) es un poliéster termoplástico biodegradable derivado de fuentes renovables tales como el maíz, trigo y papa (34). Proviene de la familia de los poliésteres alifáticos y está hecho comúnmente del ácido láctico (ácido 2-hidroxi propiónico) construido en bloques, y es obtenido de la fermentación bacteriana de fuentes vegetales (19).

El poli (ácido láctico) (PLA) es un material que cumple con las características de la definición de biodegradación de la norma ASTM D5988-96 cuando es enterrado en el suelo, incluso es totalmente biodegradable (7, 9, 16, 17, 30). Es un polímero biocompatible y

compostable, y puede descomponerse fácilmente por hidrólisis térmica y se degrada fácilmente en un entorno de “suelo” (35).

La síntesis del PLA es un proceso de múltiples etapas el cual inicia con la producción del ácido láctico y termina con la polimerización de éste. Una etapa intermedia es frecuentemente la formación del lacturo. La Figura 1.2 muestra la síntesis del PLA la cual puede seguir tres diferentes rutas. En la primera ruta, el ácido láctico proviene de la polimerización por condensación para obtener un polímero de bajo peso molecular y frágil; el cual es inusual en su mayor parte, al menos que agentes acoplantes externos sean empleados para incrementar su longitud de cadena. La segunda ruta es la condensación azeotrópica deshidratada del ácido láctico. Esto produce polímero con un peso molecular alto del PLA sin el uso de extendedores de cadena o aditivos especiales. La tercera ruta, y el proceso principal, es la polimerización por apertura de anillo del lacturo para obtener PLA de alto peso molecular, este proceso fue patentado por Cargill (US) en 1992. Finalmente, las unidades de ácido láctico pueden ser parte de una arquitectura macromolecular más compleja como en copolímeros (10, 33).

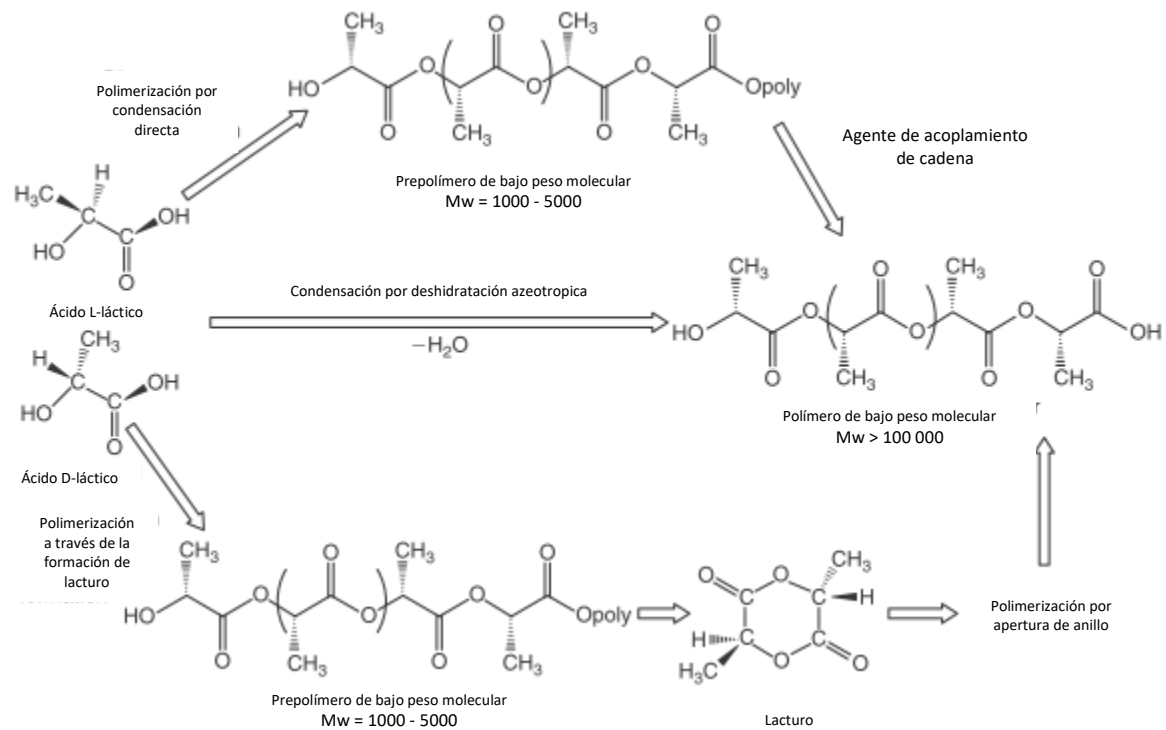


Figura 1.2. Métodos de síntesis para la obtención de alto peso molecular.

Existen dos isómeros ópticos del ácido láctico: L(+)-láctico y D(-)-ácido láctico(36), ambos isómeros son mostrados en la Figura 1.3. La designación L- y D- son usadas para representar la habilidad de la molécula para rotar el plano de luz polarizada ya sea en sentido horario (L+) o antihorario (D-) (19). Las propiedades del PLA son variables dependiendo de la proporción de D-láctico y L-láctico presentes en el polímero, así se puede obtener desde un material amorfo, hasta uno semi o altamente cristalino. El uso de polímeros de PLA en productos de embalaje y otros consumibles se ha incrementado considerablemente debido a su capacidad de ser almacenado y a la posibilidad de ser procesados en equipos convencionales. El desarrollo de métodos de polimerización que conlleven a la producción económica de polímeros de PLA de alto peso molecular, es también uno de los principales

medios que amplía su uso en aplicaciones de embalaje, electrónicas, automotrices y otras consumibles (16, 30, 37-39).

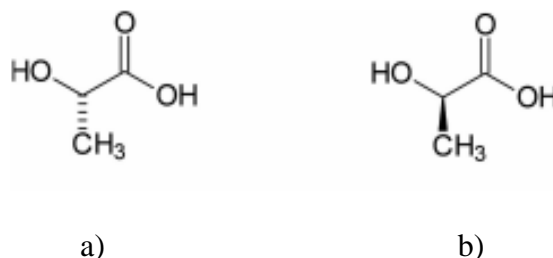


Figura 1.3. Isómeros ópticos del PLA a) L (+)-láctico y b) D (-)-ácido láctico.

El PLA es un polímero semicristalino. La temperatura de fusión está en el intervalo de 150 – 210 °C y la temperatura de transición vítrea en el de 50 - 65 °C. Las propiedades mecánicas incluyendo la resistencia y la rigidez del PLA pueden ser comparadas con plásticos estándar tales como el polipropileno y el poliestireno (18).

El uso del PLA se ha diversificado debido al hecho de que se puede producir resina con alto peso molecular a costos bajos mediante métodos especiales de polimerización. El PLA es un material prominente para el embalaje de alimentos debido a sus buenas propiedades mecánicas, transparencia, fácil procesado y disponibilidad en el mercado. En este sentido, el PLA es uno de los biopolímeros más atractivos con muchas aplicaciones desechables o de “tiempos de vida útil” cortos, tales como materiales desechables (platos, tazas, tapas, popotes), bolsas y películas de embalaje (5). El PLA es también empleado en aplicaciones para embalaje de alimentos debido a que está aprobado por la US FDA (*Food and Drug Administration* en Estados Unidos) como “sustancia de contacto para alimentos” (5, 40), así como también, esta organización lo ha clasificado como GRAS (*Generally Recognized as Safe*) (36, 40), sin embargo el D(-)-ácido láctico es al mismo tiempo dañino

para el metabolismo humano y puede resultar en acidosis y decalcificación (36). Pese a lo anterior, el uso del PLA en empaquetado de alimentos es limitado debido a su pobre ductilidad, propiedades térmicas y de barrera de oxígeno (5).

Por otro lado, es bien sabido que el fibro-reforzamiento es un método viable para mejorar las propiedades mecánicas de los plásticos biodegradables y reducir el costo total de los materiales (41), así como minimizar el peso y reducir costos por la disminución del contenido de polímero. Además, cuando se añaden fibras naturales con polímeros biodegradables, se ayuda a la biodegradabilidad del material de embalaje (42). También las propiedades mecánicas han sido incrementadas al incorporar fibras de celulosa en PLA (43).

1.3.1. PLA 3251 D

El Biopolímero Ingeo 3251D está diseñado para aplicaciones de moldeo por inyección. Este grado de polímero tiene una gran capacidad de flujo en fundido a comparación de otros grados de resina que se encuentran actualmente en el mercado. Su gran capacidad de flujo lo lleva a ser fácilmente moldeable en moldes de paredes delgadas. Está diseñado para aplicaciones de moldeo por inyección, tanto claras como opacas, que requieren alto brillo, resistencia UV y rigidez (44).

1.4. BIOPLÁSTICOS FIBRO-REFORZADOS

Una alternativa para incrementar las propiedades mecánicas de las matrices poliméricas es su reforzamiento utilizando fibras de celulosa, éstas últimas presentan baja densidad, biodegradación, y bajo impacto sobre el ambiente (7, 10, 15-17, 45). Los materiales

celulósicos representan un recurso abundante, renovable y disponible para la producción sustentable de materiales, combustibles, y químicos (46).

1.5. FIBRAS DE CELULOSA

La celulosa es el biopolímero natural más abundante sobre la tierra, el cual es renovable, biodegradable, no tóxico (7, 16, 47, 48). Es un polímero natural conformado por unidades de β -D-glucopiranososa, la cual contiene tres grupos hidroxilos por unidad de anhidroglucosa (AGU) (Figura 1.4). De los grupos hidroxilo (OH); dos de ellos forman puentes de hidrógeno dentro de las macromoléculas de la celulosa (intramolecular) mientras que el resto de los grupos forman puentes de hidrógeno con otras moléculas de celulosa (48, 49). El conocimiento de la estructura molecular de la celulosa es de vital importancia para explicar las propiedades características de la celulosa, tales como hidrofiliidad, quiralidad, biodegradación y alta funcionalidad. Como material renovable, la celulosa y sus derivados han sido ampliamente estudiados, enfocándose en sus propiedades biológicas, químicas y mecánicas (33).

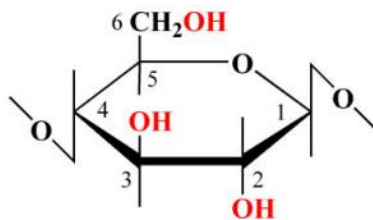


Figura 1.4. Grupos hidroxilo en la estructura química de la anhidroglucosa (AGU).

Las fibras naturales obtenidas de las plantas, son materiales lignocelulósicos, compuestos de celulosa, hemicelulosas, lignina, pectinas y sustancias cerosas. La celulosa es considerada el principal componente estructural de la fibra. Ésta provee resistencia, rigidez y estabilidad estructural a la fibra (48). La microfibrilla de celulosa es el componente estructural básico de la celulosa, formada durante la biosíntesis. En realidad, se agregan residuos de cadenas de poli- β -(1 \rightarrow 4)-D-glucosil para formar una fibrilla, la cual es una “barra” larga rodeada de moléculas estabilizadas por puentes de hidrógeno intermoleculares como se muestra en la Figura 1.5.

La Figura 1.6 muestra una estructura esquemática de una fibra natural y la Figura 1.7 presenta el modelo de la estructura organizacional de los tres constituyentes estructurales principales de la pared celular de la fibra. De acuerdo con un tipo específico de fibra, las microfibrillas de celulosa tienen su propia geometría celular la cual es factor responsable de las propiedades de la fibra. Cada pared celular de la fibra consiste de capas primarias y secundarias de microfibrillas de celulosa. La estructura de la fibra se desarrolla en la pared celular primaria y es depositada durante su crecimiento. La pared secundaria consiste de tres capas y cada capa tiene una cadena larga de microfibrillas de celulosa helicoidal. El contenido de celulosa cambia e incrementa de la capa primaria a la secundaria, mientras que la cantidad de hemicelulosa es similar en cada capa (50).

Las moléculas de hemicelulosa son enlazadas por puentes de hidrógeno con las fibras de celulosa y éstas forman materiales cementantes para la estructura de la fibra. La lignina y la pectina están unidas con la red celulosa-hemicelulosa y provee una calidad adhesiva para mantener juntas las moléculas. Esta cualidad adhesiva es la causa de las propiedades de resistencia y rigidez de la fibra. La capa secundaria (S_2) determina las propiedades mecánicas de la fibra. Generalmente, fibras con un alto contenido de celulosa y ángulo microfibrilar

más bajo (el ángulo entre el eje de la fibra y las microfibrillas de celulosa) tienen mejores propiedades de resistencia (50).

Las fibras provenientes de plantas, están constituidas de enrollados helicoidales constituidos de microfibrillas unidas entre sí por una matriz amorfa de lignina. La lignina mantiene el agua en la fibra, actúa como una protección contra los ataques biológicos y le proporciona resistencia contra el viento y la gravedad. La hemicelulosa encontrada en las fibras naturales se considera como un compatibilizante entre la celulosa y la lignina. La pared celular en una fibra no es una membrana homogénea (Figura 1.6). Cada fibra tiene un complejo, una estructura laminar consistente de una pared primaria delgada la cual es la primera capa depositada durante el crecimiento celular rodeando una pared secundaria (50).

La pared secundaria está compuesta de tres capas y una capa delgada intermedia que determina las propiedades mecánicas de la fibra. La capa intermedia consiste en una serie de enrollados helicoidales rodeando las microfibrillas celulares formadas de largas cadenas de moléculas de celulosa. El ángulo entre el eje de la fibra y las microfibrillas es llamado ángulo microfibrilar. El valor característico del ángulo microfibrilar varía de una fibra a otra. Estas microfibrillas típicamente tienen un diámetro entre 10-30 nm y se componen de 30-100 moléculas de celulosa en una conformación de cadena extendida y proveen resistencia mecánica a la fibra (50).

Las fibras naturales poseen ciertas ventajas, como baja densidad y costo, alta resistencia específica y módulo, amplia disponibilidad, biodegradabilidad, son reciclables y renovables (19).

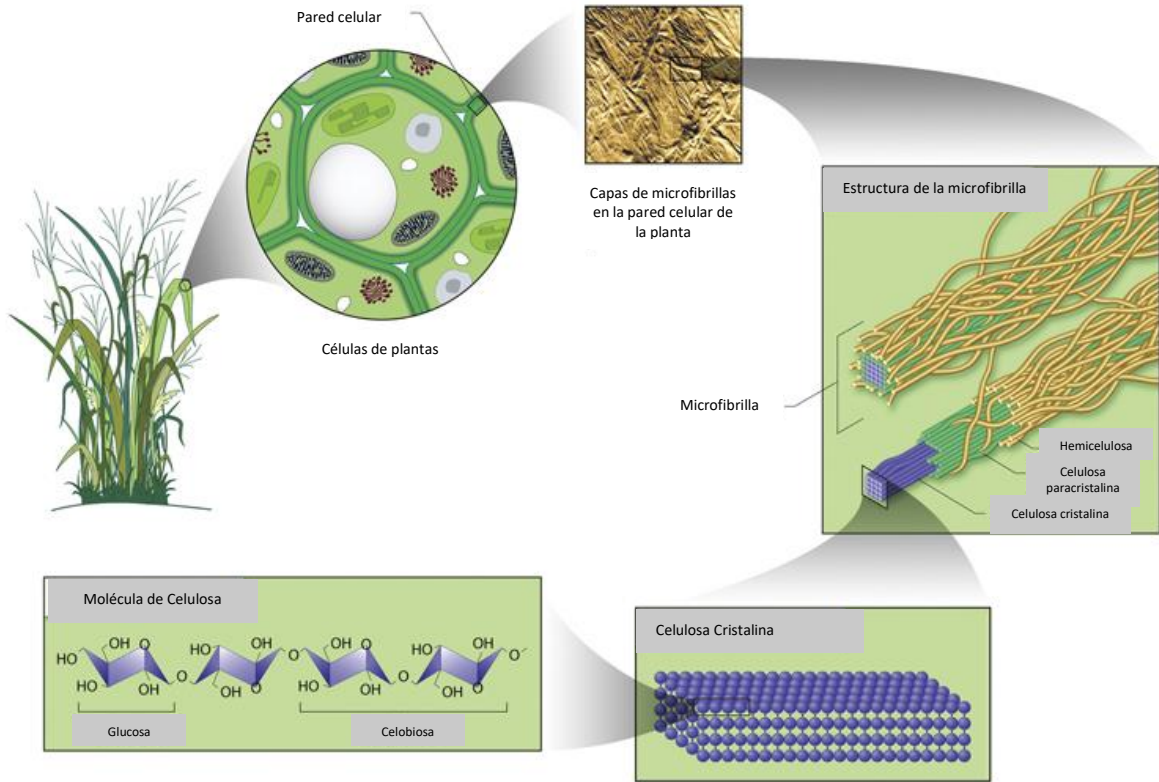


Figura 1.5. Representación de la estructura de la molécula de celulosa en un esquema organizacional de las microfibrillas de celulosa en las células de las plantas (45, 46).

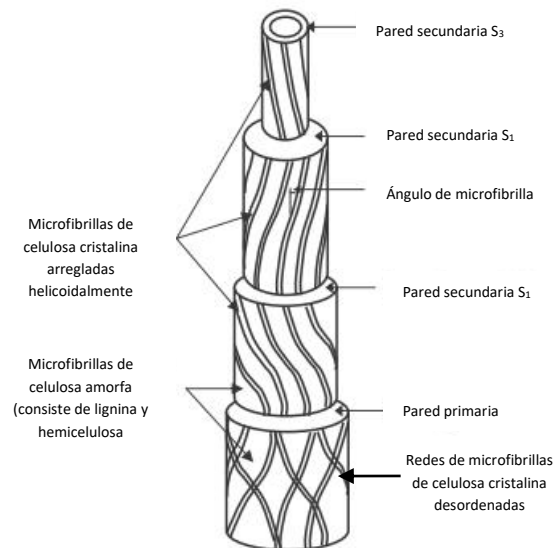


Figura 1.6. Estructura de la fibra natural (50).

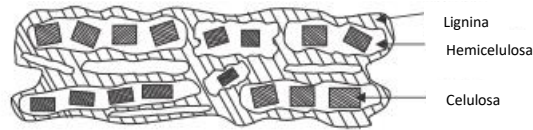


Figura 1.7. Estructura organizacional de los tres principales constituyentes de la pared de la fibra (50).

Las fibras de celulosa han sido estudiadas para diferentes aplicaciones industriales: farmacéutica, alimentos dietéticos, embalaje y películas, papeles para usos especiales y como refuerzo en matrices poliméricas (9, 10, 48, 51). La interrelación entre los componentes de la materia prima de la celulosa es esencial para las aplicaciones industriales, tanto el proceso y calidad de los productos finales como su capacidad para escalamiento industrial posterior. Las propiedades de las estructuras de celulosa (forma, longitud y diámetro) dependen principalmente de la materia prima de la celulosa (51).

A pesar de que las fibras de celulosa son una buena opción para el reforzamiento del PLA como se ha mencionado anteriormente, la celulosa presenta ciertas desventajas como la incompatibilidad con polímeros hidrófobos (15, 16, 47, 48), por lo que una pobre interacción entre los componentes conlleva a una limitada transferencia de cargas mecánicas en la interface del material, resultando en un material con propiedades mecánicas limitadas (48, 52).

Las propiedades finales de los compuestos dependen de las propiedades de la fibra y de la matriz. La adherencia entre la fibra de refuerzo y la matriz en los materiales compuestos juegan un papel importante. La “mojabilidad” de la fibra es indispensable en el proceso de adhesión. Las propiedades de la fibra, por ejemplo, composición, rugosidad en la superficie

y polaridad superficial, contribuyen significativamente a la “mojabilidad” de la fibra y a la adhesión en los compuestos (18).

Las fibras de celulosa pueden ser obtenidas por procedimientos mecánicos, semi-mecánicos y químicos. Entre los procedimientos mecánicos se pueden mencionar los siguientes: refinación o procesos de homogenización a alto cortante y sonicación. En cuanto a los procedimientos químicos pueden ser reportados diferentes procesos (53), los cuales consisten en una hidrólisis ácida con ácido sulfúrico o hidrociorídrico, seguidos de una extracción alcalina con hidróxido de sodio principalmente.

1.6. MÉTODO DE OBTENCIÓN DE CELULOSA A PARTIR DE FIBRA DE HENEQUÉN

Es posible obtener celulosa a partir de la fibra de henequén por medio de la técnica de hidrólisis ácida, la cual es utilizada en este trabajo y consiste de cuatro etapas (53-55):

1. Hidrólisis ácida: En esta etapa se separa la hemicelulosa de las fibras facilitando al acceso de reactivos en las etapas posteriores.
2. Cloración. Mediante reacciones de oxidación alcalina se degrada la lignina obteniendo productos solubles en álcali y se presenta una reducción de tamaño de cadena de celulosa. En esta etapa se lleva a cabo la formación de cloroligninas.
3. Extracción alcalina: Disolución de los compuestos clorados solubles en álcali obtenidos en la etapa anterior. Dependiendo de la concentración de la solución alcalina se solubilizan los componentes de la hemicelulosa (β -celulosa y γ -

celulosa) quedando como residuo celulosa (α -celulosa). En ésta etapa se disuelven y extraen las cloroligninas formadas en la etapa anterior.

4. Blanqueo: Eliminación de grupos cromofóricos y lignina residual. (55)

1.7. HOMOGENIZACIÓN DE TAMAÑOS DE LAS FIBRAS

Las razones de aspecto con intervalos entre 20 y 60 tienen un gran potencial para ser utilizados como materiales de refuerzo (56). Durante la formulación de un material compuesto, la distribución de las longitudes y la relación de aspecto de las fibras son muy importantes, debido a la incidencia que estos factores tienen en el reforzamiento de matrices poliméricas (56, 57), por ello es importante controlar y homogeneizar las distribuciones de tamaño de las fibras.

1.8. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE LAS FIBRAS

La longitud de la fibra es una propiedad fundamental de la pulpa. Si las longitudes de las fibras son mezcladas, se realiza una medición arbitraria, influenciada grandemente por los límites adoptados, sobre todo si se incluyen partículas por debajo de las longitudes de 0.01 mm que se consideran como partículas y no como fibras (58). La distribución de tamaños de las fibras es un indicativo de la calidad de una pulpa y de sus diferentes fracciones fibrosas. Indirectamente se proporciona información sobre el grado de acortamiento fibrilar (degradación), debido a diversos procesos a los que se le puede someter, tales como los de pulpeo y reciclado.

1.9. AGENTES COMPATIBILIZANTES

Un compatibilizante es una clase de agente polimérico interfacial o polímero con grupos funcionales que se injertan sobre la cadena de los polímeros. El agente de acoplamiento es una sustancia química capaz de reaccionar químicamente sobre la fibra natural y con la matriz polimérica durante el procesamiento para formar o promover una mejor interface mejorado las propiedades mecánicas del compuesto resultante. (45, 47, 59).

Los polímeros con grupos funcionales tales como $-OH$, $-COOH$ o NH_2 en su cadena terminal pueden ser acoplados químicamente con polímeros reactivos tales como el anhídrido maléico (AM).

1.9.1. ANHÍDRIDO MALEÍCO (AM)

El anhídrido maléico (AM), cuya estructura se muestra en la Figura 1.8, es un compuesto carbonilo α , β -insaturado, conteniendo un enlace doble carbono-carbono ($C=C$) y dos grupos carboxilato. Esta estructura conjugada incrementa grandemente la reacción de injerto de los dobles enlaces carbono-carbono sobre el anillo heterocíclico con la matriz polimérica a través de la adición conjugada bajo un radical iniciador, resultando en un entrecruzamiento o fuerte adhesión en la interface. El AM es utilizado usualmente para modificar la matriz polimérica por copolimerización injertada. Los copolímeros formados, son conocidos como agentes de acoplamiento (60).

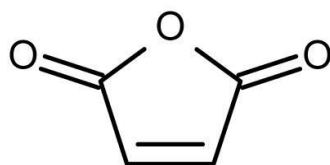


Figura 1.8. Estructura del anhídrido maléico (AM)

El AM es uno de los compatibilizadores reactivos más usado debido a su buena reactividad química, baja toxicidad y bajo potencial para polimerizar por sí mismo bajo condiciones de injertado por radicales libres (61). El AM puede funcionalizar polímeros que contienen grupos hidroxilo en sus grupos terminales como grupos funcionales (11). El mecanismo de compatibilización del AM consiste en , formar puentes de hidrógeno entre el AM injertado y la cadena principal del polímero (62). La Figura 1.10 muestra una posible reacción entre el AM y el PLA.

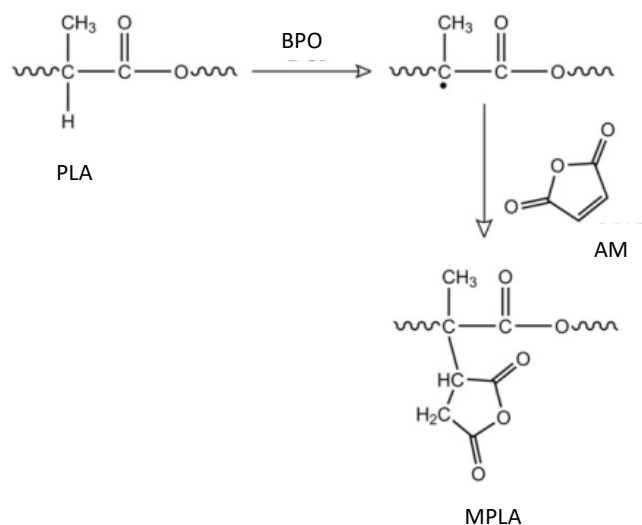


Figura 1.9. Reacción química propuesta entre el PLA y el AM.

Los iniciadores son usualmente requeridos con los agentes de acoplamiento durante el tratamiento, especialmente en la copolimerización por injerto. Los iniciadores utilizados más ampliamente son los peróxidos orgánicos incluyendo el peróxido de dicumil (DCP), peróxido lauroil (LPO), peróxido de benzoilo (BPO) entre otros. El BPO es el más común para usar con el AM. En las reacciones de injerto, la concentración de peróxido es usualmente de 0.5-1% en peso. El exceso de peróxido puede afectar negativamente las propiedades mecánicas de los compuestos debido a la ruptura de cadena molecular del polímero y celulosa que ocurre cuando el peróxido es muy abundante (60).

Entre los trabajos de investigación que se han realizado con el AM, éste ha sido usado para mejorar la compatibilización entre el PLA y almidón (63, 64), se ha incrementado la dureza y la ductilidad de mezclas PLA-Celulosa-Poliolefinas injertadas en AM (65), se ha mejorado la elongación a la ruptura y la compatibilidad entre almidón y PLA (66), han sido fabricados biocompuestos de polietileno en los que al injertarle el AM se mejoró la resistencia a la tensión (67), también se ha mejorado la hidrofiliidad del PLA al injertarle AM (68).

1.10. ÁNGULO DE CONTACTO

La técnica de ángulo de contacto es utilizada para determinar la compatibilidad de los materiales, la cual se obtiene a partir de una buena “mojabilidad” de la matriz hacia el refuerzo. Una buena adhesión interfacial puede eliminar efectivamente las fallas por desprendimiento. El grado de “mojabilidad” usualmente se estima examinando el ángulo de contacto. La mojabilidad es a menudo sinónimo de adhesión, generalmente un bajo ángulo de contacto y mayor área interfacial de contacto mejora la energía de adhesión. De acuerdo

con la Figura 1.10, se puede observar que cuando el ángulo de contacto θ es igual o mayor a 90° (Figura 1.10a) la “mojabilidad” del solvente hacia la superficie es menor que cuando el ángulo de contacto θ es igual o menor a 90° (Figura 1.10b).



Figura 1. 10. Esquematzación de la “mojabilidad” en la técnica ángulo de contacto, a) ángulo de contacto $\geq 90^\circ$ b) ángulo de contacto $\leq 90^\circ$.

El ángulo de contacto θ se determina por la tensión interfacial sólido-líquido, γ_{sl} , tensión superficial del líquido-vapor, γ_{lv} , y la tensión superficial del sólido-vapor, γ_{sv} (69).

La Figura 1.11 indica un ambiente en el cual una gota de un fluido 2 está en contacto con un sólido 3, todo inmerso en un fluido 1. En este sistema θ_{23} es el ángulo de contacto del fluido 2 con el sólido 3. Si este ángulo es muy pequeño, el fluido 2 moja el sólido 3. Si al contrario este ángulo es cercano o superior a los 90° , entonces el fluido 1 es el que moja el sólido 3 (70).

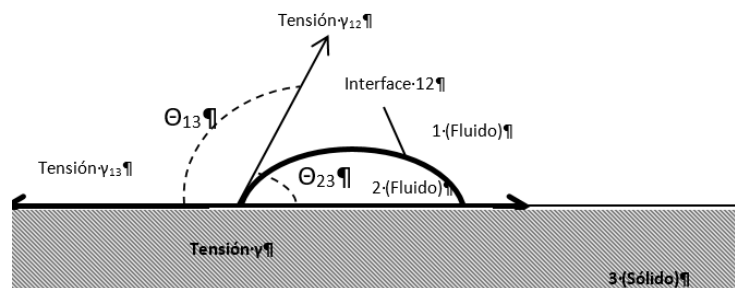


Figura 1.11. Ángulo de contacto de fluido y sólido (70).

1.11. MÉTODOS DE PROCESAMIENTO DE MATERIALES COMPUESTOS.

La dispersión de las fibras de celulosa en el material compuesto juega un papel importante en las propiedades mecánicas efectivas del compuesto. Por lo tanto, el método de incorporación de las FC en el PLA será determinante en las características del compuesto. En este sentido, no solo las propiedades superficiales de las fibras juegan un papel importante, sino que también el equipo de procesamiento utilizado. Las varias técnicas disponibles como el moldeo por compresión, la extrusión y el moldeo por inyección, no solo proveen de las temperaturas adecuadas para la fusión del polímero, sino que en el momento del procesado se ejercen fuerzas de cortante que contribuyen a la separación de las fibras que normalmente forman cúmulos y aglomerados (7, 10, 48, 59).

Los métodos comunes para la manufactura de compuestos termoplásticos reforzados con fibras cortas naturales, son la extrusión-moldeo por inyección y moldeo por compresión (10, 15, 16, 45). Sin embargo, su uso para la elaboración de compuestos poliméricos biodegradables reforzados con fibra natural es aún incierta debido a los materiales, propiedades geométricas, mecánicas, térmicas y estructurales de las fibras naturales y los polímeros biodegradables son de alguna manera, diferentes con las fibras sintéticas y plásticos a base de petróleo, respectivamente (16).

OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto del procesamiento mediante mezclado intensivo y extrusión de biocompuestos de poli (ácido láctico) y fibras de celulosa utilizando poli (ácido láctico) injertado con anhídrido maléico como compatibilizante sobre las propiedades mecánicas y térmicas del biocompuesto.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Caracterizar las propiedades fisicoquímicas y mecánicas del poli (ácido láctico).
2. Caracterizar las propiedades fisicoquímicas y geométricas de las fibras de celulosa. Implementar una metodología para la injertar anhídrido maléico en poli (ácido) láctico (PLA-g-AM) en estado fundido.
3. Determinar las energías superficiales de la matriz de PLA y los materiales compuestos PLA/Fibras de Celulosa, con y sin agente compatibilizante, por medio de la técnica de ángulo de contacto.
4. Elaborar los materiales compuestos con diferente proporción de fibras de celulosa por el método de mezclado intensivo, extrusión e inyección, y determinar el máximo nivel de refuerzo, utilizando un diseño factorial 2^2 con variables concentración de fibras y concentración del agente compatibilizante.
5. Caracterizar las propiedades del biocompuesto (PLA/PLA-g-AM/FC):
 - i) Térmicas: temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización (T_c) y temperatura de fusión (T_m).
 - ii) Mecánicas: tensión, flexión e impacto.

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA CIENTÍFICA

2.1 LA MATRIZ TERMOPLÁSTICA

El polímero seleccionado para este estudio es el poli (ácido) láctico que es un poliéster termoplástico alifático biodegradable y compostable producido por Nature Works™. Específicamente es el biopolímero Ingeo 3251D grado inyección, el cual es biodegradable y compostable.

2.2 FIBRAS DE HENEQUÉN

Se utilizaron fibras de henequén proporcionadas por DESFIYUSA (Desfibradora Yucateca S.A).

2.2.1 OBTENCIÓN DE LAS FIBRAS DE CELULOSA A PARTIR DE FIBRAS DE HENEQUÉN.

Para la obtención de las fibras de celulosa a partir de las fibras de henequén se utilizó el siguiente procedimiento (53):

- Pesar 400 gramos de fibra de henequén previamente cortada en pedazos de 4 cm de longitud.

- Hidrólisis ácida: Preparar una solución de ácido sulfúrico al 1% y sumergir los 400 gramos de fibras en la solución; la solución se calentará hasta llegar a 100 °C y se debe esperar a que comience a ebullición. Pasado este tiempo, agitar cada veinte minutos durante una hora la fibra en la solución de forma que sea homogenizada. Lavar las fibras con agua hasta alcanzar un pH = 7 para eliminar el reactivo excedente.
- Cloración: Preparar una solución de hipoclorito de sodio al 10 % y sumergir las fibras del paso anterior mientras se agitan vigorosa y manualmente dentro de la solución hasta alcanzar un pH de 9.2. Lavar las fibras con agua hasta alcanzar un pH = 7 para eliminar el reactivo excedente.
- Extracción alcalina: Preparar una solución de hidróxido de sodio al 30% y sumergir las fibras del paso anterior durante tres horas con agitación mecánica constante en un reactor *batch* a 1200 rpm. Lavar las fibras con agua hasta alcanzar un pH = 7 para eliminar el reactivo excedente.
- Blanqueo: Preparar una solución de hipoclorito de sodio al 5% y sumergir las fibras del paso anterior durante una hora con agitación mecánica constante en un reactor *batch* a 1200 rpm. Lavar las fibras con agua hasta alcanzar un pH = 7 para eliminar el reactivo excedente.
- Secar a temperatura ambiente las fibras durante 24 h.

2.2.2 HOMEGENIZACIÓN DE TAMAÑOS DE LAS FIBRAS

Se trataron en total 8.1 kg (base húmeda) de Fibra de Celulosa (FC) de acuerdo a las siguientes etapas:

- i. Con la finalidad de disgregar los aglomerados y homogeneizar la FC, el primer paso fue tratar la FC en un equipo *hidrapulper* fabricado en el Departamento de Celulosa, Madera y Papel, de la Universidad de Guadalajara; dicho equipo está provisto con una propela lateral que favorece la separación de las fibras (Figura 2.1).



Figura 2.1. Hidrapulper de acero inoxidable, provisto con propela lateral

El tratamiento en el *hidrapulper* se realizó en lotes de 500 g de FC en tiempos de 10 minutos cada uno.

- ii. Con el objetivo de depurar la FC se utilizó un “depurador de diafragma” (Figura 2.2), en el cual se utilizó una criba ranurada de 0.15 mm. Mediante el uso de este equipo, fue posible separar la FC por tamaños, este proceso se realizó en lotes de 100 gramos.

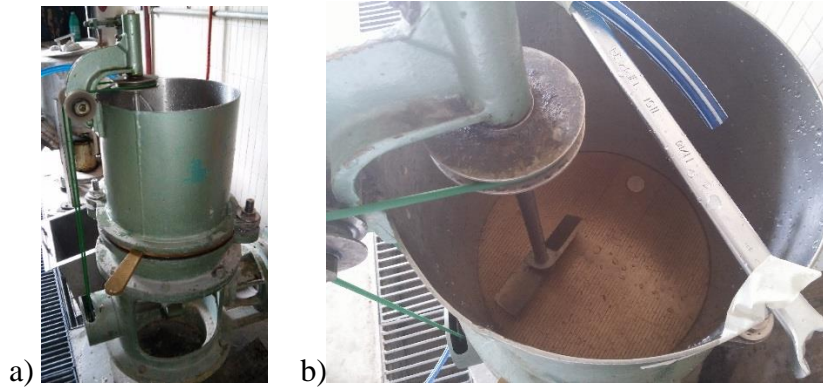


Figura 2.2. Depurador de diafragma a) vista del equipo b) vista de la criba de 0.15 mm

- iii. Posterior a la depuración del material, éste se centrifuga en el equipo de marca Bluepoint, modelo “scbp1500” para eliminar el excedente de agua. Por último, la fibra se homogeniza en una batidora marca Krups, modelo “Power mix 418”.
- iv. Para determinar el rendimiento del material aceptado se determinó la humedad presente en el material rechazado. A partir del porcentaje de humedad se obtuvo la cantidad de material rechazado de acuerdo a la ecuación 1:

$$\% \text{ Rechazos} = \frac{(\text{peso de material rechazado})(\% \text{ humedad})}{\text{Peso inicial de la muestra original}} \times 100 \quad (1)$$

después de calcular el porcentaje de rechazos, es posible determinar la eficiencia del proceso de depuración de acuerdo a la siguiente ecuación 2:

$$\text{Eficiencia} = 100 - \% \text{ rechazos} \quad (2)$$

2.2.3 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE LAS FIBRAS

La distribución de tamaños de las fibras es un indicativo de la calidad de una pulpa, el equipo *Bauer McNett* se utiliza para obtener la distribución de tamaños de las diferentes fracciones fibrosas de una pulpa. Indirectamente el método proporciona información sobre el grado de acortamiento fibrilar (degradación), debido a diversos procesos a los que se le puede someter, tales como los de pulpeo y reciclado. La fotografía del equipo y las mallas utilizadas en la prueba, se muestran en la Figura 2.3. Las mallas utilizadas para la retención de fibra en este equipo, fueron la 30, 50, 100, 200. Estas mallas retienen la fibra considerada como larga, media, corta y finos, respectivamente. La prueba se realizó de acuerdo a la norma Tappi T 233 cm-06 (58).

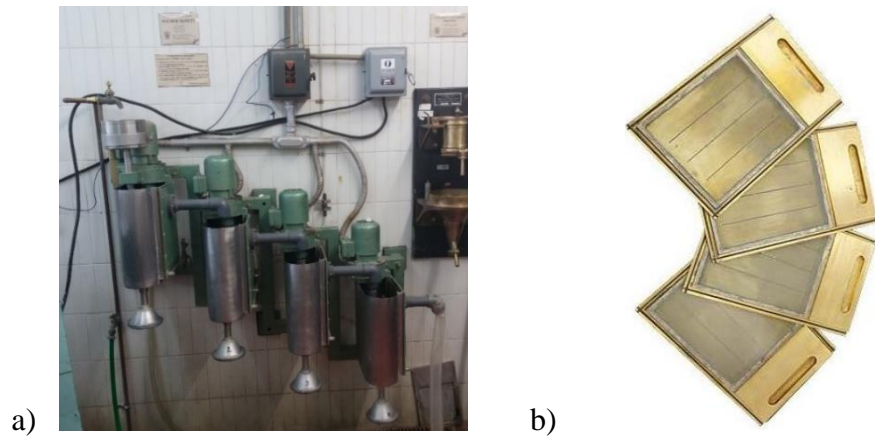


Figura 2.3. a) Equipo Bauer Mcnett b) mallas de clasificación de fibras en el equipo

La homogenización de tamaños de las fibras, así como su caracterización por medio de la distribución de tamaños, fueron realizados en los laboratorios del Departamento de

Celulosa, Madera y Papel de la Universidad de Guadalajara, bajo la dirección del Dr. Fernando Navarro Arzate (†).

2.2.4 CARACTERIZACIÓN GEOMÉTRICA DE LAS FIBRAS DE CELULOSA

Con el objetivo de evaluar las características geométricas (distribución de longitud y diámetro), y, por lo tanto, la relación de aspecto de las FC, éstas se analizaron en un Microscopio marca “Leica” modelo “DMLM”, equipado con una cámara marca “Sony” modelo “CD/RGB” y las mediciones se analizaron con un software ImageJ®.

2.3 POLI (ÁCIDO) LACTICO INJERTADO CON ANHÍDRIDO MALEÍCO (PLA-g-AM)

El material compuesto, poli (ácido láctico) injertado con anhídrido maléico, utilizado como agente compatibilizante se realizó mediante dos métodos:

- i. En una cámara de mezclado marca “Brabender” de 3 zonas de calentamiento, la cual se muestra en la Figura 2.4a, bajo las condiciones de una temperatura de 170 °C para cada una de las zonas y 50 rpm durante 20 minutos;
- ii. Mediante una extrusión reactiva en un extrusor doble husillo marca “Brabender” con tornillos contra-rotantes (Figura 2.4b). Las temperaturas fueron medidas en tres zonas del barril definidas como zonas 1, 2 y 3, cada una a 170 °C, y la del dado (zona 4) a una temperatura de 150 °C. La velocidad de los tornillos fue de 5 rpm.

En ambos casos se mantuvo constante la relación de porcentaje en peso del AM con respecto a la del PLA, en específico esta fue de 2 %, y se utilizó el peróxido de benzoilo (BPO) como iniciador de la reacción, en una proporción de 4% en peso, en relación a la cantidad de AM.

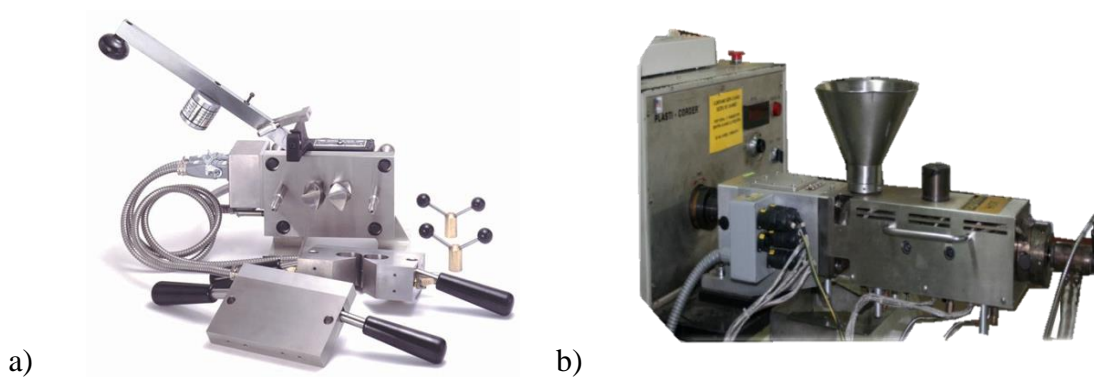


Figura 2.4. a) Cámara de mezclado marca “Brabender” de tres zonas de calentamiento b) Extrusor doble husillo marca “Brabender”.

El contenido de injerto del AM en el PLA se determinó a través de titulación (71-75), y la presencia del AM en el PLA con pruebas de Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR). Las pruebas de FTIR se realizaron en un equipo ThermoScientific Nicolet modelo Protege 460 Magna IR, utilizando un aditamento de fotoacústica (MTEC Photoacoustics, Inc., Ames, IA, USA). El aspecto fue registrado con 60 scans, con una resolución de 4 cm^{-1} y una velocidad de 0.15 cm/s

El contenido de injerto del AM en el PLA es calculado a partir del número ácido:

- i) El número ácido es obtenido disolviendo 60 g de polímero en 150 ml de cloroformo.
- ii) La solución se titula con hidróxido de potasio (KOH) etanólico 0.05 N usando tres gotas de fenolftaleína como indicador.
- iii) El número ácido y el contenido de MAH se calcula con las ecuaciones 3 y 4:

$$\text{Número ácido} \left(\frac{mg_{KOH}}{g} \right) = \frac{(ml_{KOH})(N_{KOH})(56.1)}{\text{gramos de polímero}} \quad (3)$$

$$MAH (\%) = \frac{(\text{Número ácido})(98)}{(2)(561)} \quad (4)$$

Donde:

- ml_{KOH} = mililitros de KOH gastados en la titulación
- N_{KOH} = normalidad del KOH utilizado en la titulación
- gramos del polímero = masa del polímero utilizado en la titulación
- MAH (%) = porcentaje de anhídrido maléico injertado en el PLA.

2.4 MÉTODOS DE PROCESAMIENTO Y SU EFECTO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS

Los materiales compuestos fueron procesados mediante extrusión, estos materiales se peletizaron y posteriormente procesados por el método de moldeo por inyección. Dichos materiales se elaboraron de acuerdo al diseño factorial 2^2 , en el cual se analizó el efecto de la cantidad de FC y de agente compatibilizante PLA-g-AM en las propiedades efectivas y/o en las propiedades interfaciales del material compuesto resultante.

2.4.1 ELABORACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS FC/PLA-g-AM/PLA EN UNA CÁMARA DE MEZCLADO DE TRES ZONAS

Con el objetivo de evaluar el efecto del agente compatibilizante (PLA-g-AM) en el material compuesto, y previo a la elaboración de materiales compuestos mediante los procesos de extrusión e inyección, se realizaron materiales compuestos en una cámara de mezclado marca “Brabender” de tres zonas de calentamiento. Los materiales que conformaron el material compuesto, es decir el refuerzo, el agente compatibilizante y la matriz (FC/PLA-g-AM/PLA), fueron alimentados directamente a la cámara de mezclado.

Para la elaboración de los Materiales Compuestos (MC) se utilizó una cámara de mezclado de tres zonas de calentamiento bajo las siguientes condiciones:

- 50 gramos de material
- 170 °C de temperatura
- 50 rpm
- 20 minutos

Si se tienen 50 g de material compuesto (PLA/PLA-g-AM/FC), las proporciones son:

80% PLA / 20% FC

40 g de PLA / 10 g de FC

De los 40 g de PLA y fijando una relación de 1% entre la cantidad de AM y FC, se necesita 0.1 g de AM por cada 10 g de FC. La eficiencia de injerto (determinada por el método de titulación) del AM en el PLA-g-AM es 2.5%, por lo tanto, se utilizan 4 g de PLA-g-AM:

2.4.2 ELABORACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS FC/PLA-g-AM/PLA EN UN EXTRUSOR DOBLE HUSILLO

Con el objetivo de evaluar el efecto del agente de acoplamiento (PLA-g-AM) en el material compuesto, se realizaron los materiales compuestos en un extrusor modular doble husillo marca “Brabender”, modelo 01-45-000, utilizando una configuración de husillos contra-rotantes y 5 zonas de calentamiento y un dado para extruir láminas de 1 mm de espesor. El perfil de temperaturas utilizado fue 175 °C, 180 °C, 180 °C, 180 °C, 175 °C en cada una de las zonas y 170 °C en el dado. El extruido del material compuesto, se realizó con dos tipos de dado, primero con un dado laminar, del cual el material fue caracterizado mediante DMA y DSC; el segundo fue extruido mediante un dado de cordón, del cual el extruido fue peletizado para posteriormente procesarlo por el método de inyección.

Los materiales que conformaron el material compuesto, es decir la matriz, el agente compatibilizante y la fibra (FC/PLA-g-AM/PLA), fueron alimentados mediante tres dosificadoras, en específico, dos monohusillo Modelo DSR28-5 para los pellets de la matriz y del compatibilizante, y una dosificadora doble husillo Modelo DDSR20-5, para alimentar un Master Batch que conforma el refuerzo.

Los materiales compuestos preparados en el extrusor, se realizaron a partir de un diseño factorial 2^2 , analizando el efecto de la cantidad de fibra y la concentración del agente compatibilizante. El diseño factorial con los niveles de las variables independientes estudiadas en este diseño se muestran en la Figura 2.5.

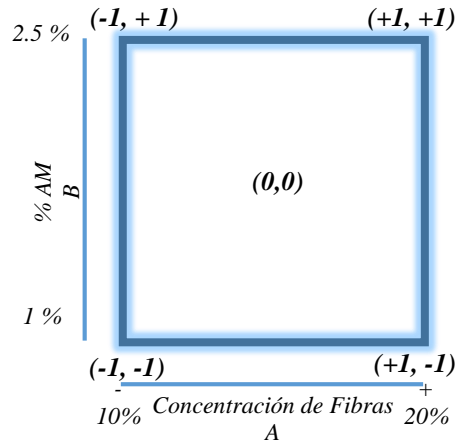


Figura 2.5. Diseño Factorial 2^2 para la elaboración de materiales compuestos por los métodos de extrusión e inyección.

Con la finalidad de estimar el error experimental, los experimentos se realizaron por duplicado, así como 3 repeticiones en el centro.

En cuanto a las cantidades de materiales a utilizar, se ha planteado mantener una proporción entre la cantidad de AM con respecto al peso de la FC. En este caso se realiza el cálculo de un *Master Batch* (MB), el cual es el agente de acoplamiento PLA-g-AM con la matriz de PLA, sobre el cual se determinará la cantidad que se utilizará del mismo, y está en relación al peso de la FC, dichos porcentaje de AM de 1% y 2.5%. Los valores se reportan en la Tabla 2.1.

2.4.3 ELABORACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS FC/PLA-g-AM/PLA POR EL MÉTODO DE INYECCIÓN

La elaboración de los compuestos por el método de inyección se realizó en un equipo Arburg Allrounder modelo 320C/600/250, equipado con un husillo de 35 mm de diámetro. Los especímenes elaborados fueron de 80 por 80 mm y de 2 mm de espesor. La presión de

inyección fue de 85 MPa, y la presión durante el moldeo fue de 60 MPa. El perfil de temperaturas utilizado fue de 165-175-180-185-190 °C desde la tolva hasta la boquilla.

Los materiales fueron elaborados de acuerdo al diseño experimental de la Figura 2.5. Las proporciones de los materiales son los reportados en la Tabla 2.1, los cálculos se realizaron como se describe a continuación:

- Se consideró una base de material compuesto (MC) de 1000 g, en el caso de la proporción 90% PLA/10% FC, 900 g corresponden a la matriz y 100 g al refuerzo.
- En todos las combinaciones se fijó una relación de 1% entre la cantidad de AM y FC. De acuerdo a lo discutido en la sección 3.2, la eficiencia del injerto del AM sobre el PLA fue de 2.5%, por lo tanto, para alcanzar una cantidad de 2.5 g de AM en 100 g de FC se necesitaron 40 g de PLA-g-AM, del cual 39 g son de PLA y 1 g de AM, que equivalen al 39% de PLA y 1% de AM. De manera análoga se realizaron los cálculos para todas las proporciones.

Tabla 2.1. Porcentajes de materiales para la elaboración del Compuesto PLA/PLA-g-AM/FC en base 100%

PROPORCIÓN PLA/FC	Variables Codificadas	% Ajuste	PLA			FC (%)	TOTAL (%)
			PLA VIRGEN (%)	PLA (%)	AM (%)		
90/10	(-1, -1)	1	86	3.9	1	4	100
	(-1, +1)	2.5	80	9.75	0.25	10	100
		0 (Blanco)	90	0	0	0	100
80/20	(+1, -1)	1	72	7.8	0.2	8	100
	(+1, +1)	2.5	60	19.5	0.5	20	100
		0 (Blanco)	80	0	0	0	100
85/15	(0, 0)	1.75	74.5	10.2	0.3	10.5	100
		0 (Blanco)	85	0	0	0	100

Todos los materiales fueron secados a 85 °C durante seis horas antes a su procesamiento, para evitar alguna degradación por hidrólisis.

2.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS FC/PLA-g-AM/FC

2.5.1 ELABORADOS EN LA CÁMARA DE MEZCLADO

2.5.1.1 ANÁLISIS MECÁNICO DINÁMICO (DMA)

Las probetas para las pruebas de DMA se elaboraron de placas de 1 mm de espesor y de 15 gramos de masa elaboradas en una prensa marca Carver modelo 3912, la fuerza de cierre de molde fue de 22 KN durante un tiempo de 5 min. Posteriormente, se cortaron las probetas como se ilustra en la Figura 2.6. La prueba de DMA se realizó a tensión, en un intervalo de temperaturas de 35 – 135 °C, a una frecuencia de 1 Hz y una rampa de calentamiento de 3°C/min (76).

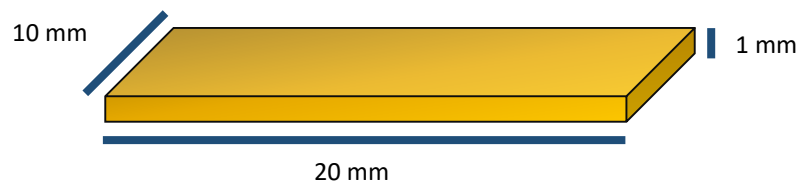


Figura 2.6. Ilustración de la probeta para las pruebas de DMA.

2.5.1.2 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Con el objetivo de evaluar las propiedades térmicas de los materiales, se realizaron análisis de DSC tanto al PLA como a los materiales compuestos. Las propiedades evaluadas

fueron: temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización (T_c) y temperatura de fusión (T_m) en un calorímetro diferencial de barrido (DSC). Estas pruebas se realizaron en un instrumento DSC marca “Perkin Elmer”, modelo “Diamond”, en una atmósfera de nitrógeno bajo las siguientes condiciones:

- a. Calentar de 10 a 200 °C a una rampa de calentamiento de 5 °C/min
- b. Enfriar de 200 a 10 °C a una rampa de 25 °C/min
- c. Mantener una temperatura de 40 °C durante 2 minutos.
- d. Calentar de 40 °C a 200 °C a una rampa de calentamiento de 5°C/min.
- e. Enfriar de 200 a 40 °C a una rampa de 50 °C/min.

2.5.2 ELABORADOS EN EL EXTRUSOR DOBLE HUSILLO Y POR EL MÉTODO DE INYECCIÓN

2.5.2.1 ANÁLISIS MECÁNICO DINÁMICO (DMA)

Con el objetivo de analizar el efecto del agente de acoplamiento (PLA-g-AM) en la interfase del material, se realizaron pruebas de análisis mecánico-dinámico a las formulaciones de los materiales que se procesaron en el extrusor. Se reportan los análisis DMA de materiales extruidos con diferente porcentaje de fibra, del cual dicho porcentaje se determinó mediante extracciones soxhlet.

Para la elaboración de las probetas para las pruebas de DMA, se cortaron dichas probetas directamente a partir del extruido en forma de lámina de 1 mm de espesor y de 20 mm de largo y 10 mm de ancho. La prueba de DMA se realizó en un equipo modelo Q800

de la marca TA, en modo tensión, en un intervalo de temperaturas de 35 °C – 135 °C, a una frecuencia de 1 Hz y una rampa de calentamiento de 3°C/min (76).

2.5.2.2 PROPIEDADES MECÁNICAS

La adherencia interfacial de los materiales compuestos (FC/PLA-g-AM/PLA) extruidos se determinó a partir de pruebas a tensión en una máquina de pruebas universales marca Shimadzu modelo AGS-X y de acuerdo a la norma ASTM D638, con una celda de carga de 1 kN y una velocidad de cabezal de 1 mm/min (76). Se determinó la resistencia a la tensión y el módulo elástico.

En cuanto a los materiales elaborados por el método de inyección, se determinó la temperatura de deflexión al calor (HDT) en un equipo Ceast HV3 tipo HDT (Torino, Italia) de acuerdo a la norma ISO 75. Se realizaron mediciones del tipo HDT B en modo perpendicular con una carga a tensión de 0.45 MPa, y una rampa de calentamiento de 2 °C/min (120 °C/hora), y un lente de 64 mm.

Las propiedades mecánicas de los materiales compuestos fueron analizadas utilizando pruebas de tensión, flexión y Charpy. Las pruebas de tensión y flexión se desarrollaron en una máquina de pruebas universales Zwick Z020 (Ulm, Alemania) equipada con una celda de medición de 20 kN marca Zwick BZ 020/TN2S, y una velocidad de cabezal de 5 mm/min.

Las pruebas de impacto Charpy fueron desarrolladas con muestras sin muesca, utilizando una máquina de pruebas de impacto CEAST Resil Impactor (Torino, Italia), equipada con un martillo con energía de impacto de 15 J y una unidad colectora de datos

DAS8000. Todas las pruebas fueron desarrolladas a temperatura ambiente y a una humedad relativa de $50 \pm 10\%$.

La elaboración de los materiales por los métodos de extrusión e inyección, así como las caracterizaciones de sus propiedades mecánicas, fueron desarrolladas en los laboratorios de la Universidad de Tecnología y Economía de Budapest, en Hungría, bajo la dirección del Dr. Tabi Támas.

2.6 ÁNGULO DE CONTACTO Y ENERGÍAS SUPERFICIALES

La determinación de las energías superficiales se realizó a partir de la prueba de ángulo de contacto entre solventes de diferentes polaridades y la matriz sin y con refuerzo de fibras de celulosa, tanto con agente compatibilizante (PLA-g-AM) como sin éste. Los solventes utilizados en este trabajo fueron agua, glicerina y diiodometano, el depósito se realizó con una micropipeta marca *Transferpette* y el volumen del líquido depositado fue 10 μL . Las mediciones del ángulo de contacto se realizaron utilizando un goniómetro Ramé-Hart, Instrument, Co.

En cuanto a las superficies sobre las cuales se realiza el depósito de las gotas, se realizaron las que se describen a continuación:

- Pastillas de fibras de celulosa: Se utilizaron las fibras de celulosa obtenidas por el método de hidrólisis ácida y que posteriormente fueron depuradas. Se colocaron 100 mg de las fibras de celulosa en un pastillador dentro de una prensa marca “Carver” modelo 3912, y se ejerció una fuerza de cierre de molde de 22.2 KN durante 10 minutos.

- Para los materiales compuestos, se cortaron probetas a partir del laminado obtenido directamente del extrusor, y sobre ellos se depositó la gota para su análisis.

El cálculo de las energías superficiales se realizó utilizando la aproximación de Owens-Wendt (Ecuación 5) (77-79) para obtener las contribuciones de las energías superficiales dispersas y polares de las muestras.

$$\frac{(1 + \cos \theta)\gamma_L}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^d} + \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_S^p} \quad (5)$$

Las componentes γ , γ^d , y γ^p representan las energías superficiales total y las componentes dispersa y polar respectivamente. Los subíndices L y S se refieren a la gota líquida (L) y a la superficie sólida (S). θ es el ángulo de contacto expresado en grados.

2.7 RELACIONES ESTRUCTURA – PROPIEDAD

En este caso se estudió el modelo de Nairn *et al.* para representar el comportamiento mecánico de los materiales biocompuestos (80). Se determinaron las relaciones esfuerzo-deformación en función de los contenidos de refuerzo fibroso o relleno.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 OBTENCIÓN DE FIBRAS DE CELULOSA A PARTIR DE FIBRAS DE HENEQUÉN

Con la finalidad de obtener la celulosa requerida para llevar a cabo este trabajo de investigación fue necesario realizar el escalamiento del proceso de obtención de celulosa a partir de fibras de henequén. En la Figura 3.1 se puede observar el aspecto físico de las fibras de celulosa (FC) obtenidas a nivel planta piloto usando la técnica de hidrólisis ácida. El rendimiento promedio obtenido, calculado en base seca y con respecto al peso inicial de la fibra de henequén, fue de 54.4 %. Este rendimiento concuerda con los valores reportados en la literatura en la obtención de celulosa a partir de fibras de diferentes fuentes a nivel laboratorio como reporta Idicula *et al.* con sisal y banana (81), Bolio *et al* con Banano (54) y Andrade con henequén (53).



Figura 3.1. FC obtenidas por medio de hidrólisis ácida a nivel planta piloto.

3.1.1 HOMOGENIZACIÓN DE TAMAÑOS DE LAS FIBRAS

Se trataron en total 8.1 kg (base húmeda) de Fibra de Celulosa (FC) de acuerdo a las siguientes etapas:

1. Se disgregaron los aglomerados y se homogenizó la FC, inicialmente se trató la FC en un equipo *hidrapulper*. El tratamiento en el *hidrapulper* se realizó en lotes de 500 g de FC en tiempos de 10 minutos cada uno (Figura 3.2).

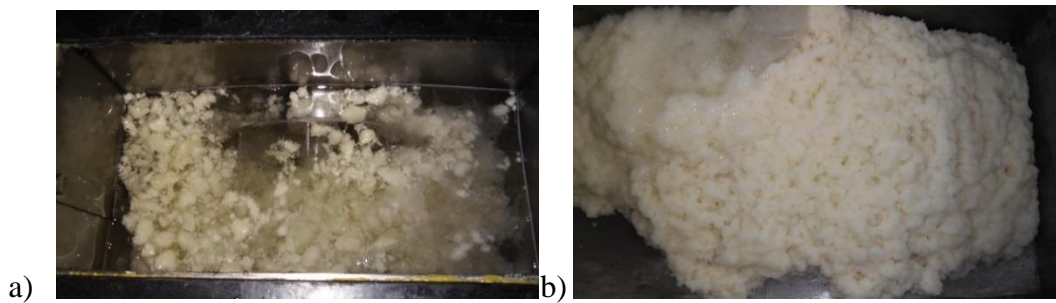


Figura 3.2. Muestra de fibra de celulosa, (a) previo al proceso de repulpeo, (b) después del tratamiento.

2. Continuado con el proceso de homogenización de la FC, la siguiente etapa fue depurar la FC, para lo cual se utilizó un “depurador de diafragma”, en el que se utilizó una criba ranurada de 0.15 mm. La Figura 3.3a muestra el material aceptado por la criba, y la Figura 3.3b el material rechazado por la misma.

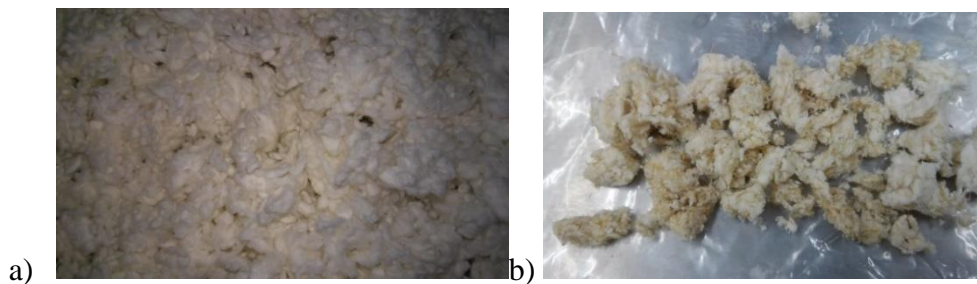


Figura 3.3. Apariencia física de la FC tratada en el depurador de criba ranurada a) material aceptado b) material rechazado

3. Posterior a la depuración del material, éste se centrifugó para eliminar el excedente de agua y se homogenizó. En la Figura 3.4a se observa el material antes de ser homogenizado y en la Figura 3.4b el material homogenizado.

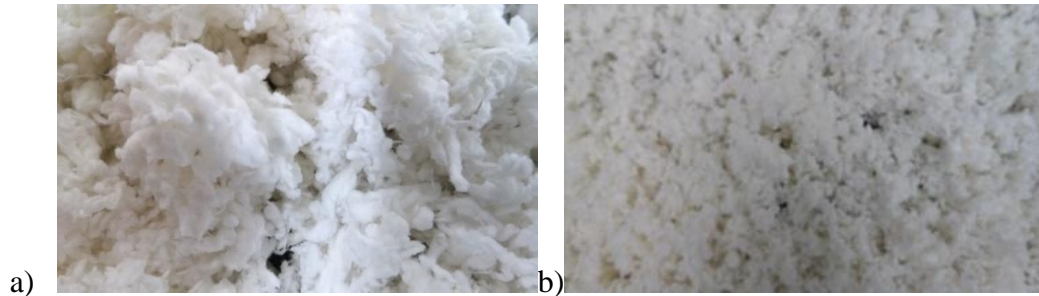


Figura 3.4. Apariencia física de la FC a) antes de ser homogenizada b) homogenizada

El rendimiento del material aceptado se determinó por diferencia de pesos entre el material inicial y el total aceptado. Se determinó la humedad presente en el material aceptado y rechazado por el depurador de diafragma, y los valores fueron 11.2 % y 29% respectivamente.

A partir de lo anterior se tiene que se alimentaron inicialmente 8.1 kg de FC, y el rendimiento del material aceptado fue de 95%.

3.1.2 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE LAS FIBRAS

En la Figura 3.5 se presenta la distribución de tamaños de partícula representada por el porcentaje de la cantidad de partículas retenida en cada una de las diferentes mallas del equipo *Bauer McNett*. En la gráfica es posible observar que para las fibras obtenidas por medio de la técnica de hidrólisis ácida, así como para la fibra depurada más del 90% de las fibras es retenida en la malla 30, mientras que una fracción menor al 10% es retenida en las

mallas 50, 100 y 200, en tanto que para la cantidad de finos se puede considerar nula, lo cual es un indicativo que la mayor cantidad de fibra corresponde a un tamaño de fibra larga, la cual pudiera estar en un intervalo de l/d de 50, que son las correspondientes a un valor elevado de l/d de acuerdo a la Figura 3.7.

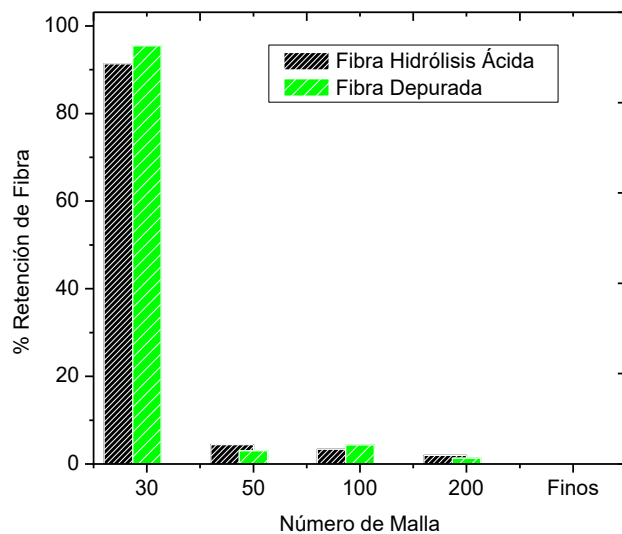


Figura 3.5. Distribución de tamaños de partícula de diferentes fibras.

3.1.3 CARACTERIZACIÓN GEOMÉTRICA DE LAS FIBRAS DE CELULOSA

La Figura 3.6 muestra las fibras de celulosa vistas a través de un microscopio marca “Leica” modelo “DMLM”, equipado con una cámara marca “Sony” modelo “CD/RGB”, con una magnificación de 100x.

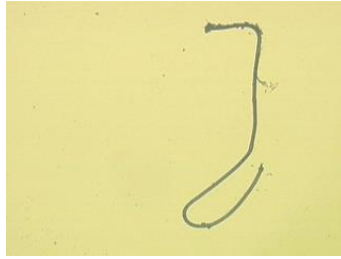


Figura 3.6. Aspecto físico de las FC vistas desde microscopio con una magnificación de 100x.

El valor de la relación de aspecto para la fibra obtenida mediante el proceso de hidrólisis ácida y posteriormente depurada es 42 ± 20 , lo cual hace que la FC con este tratamiento pueda ser utilizada como refuerzo. En este resultado la desviación estándar es alta; sin embargo, en la Figura 3.7 se observa que la distribución de las relaciones de aspecto es “sesgada”, por lo que el incremento en la desviación estándar se pudiera atribuir a los valores de las relaciones de aspecto que se encuentran en los extremos de las mediciones y que, en cantidad, son menores a las que se encuentran en el pico de la distribución de tamaños.

La razón de aspecto es muy importante para determinar las propiedades de fractura del material. En los materiales compuestos con fibras cortas, existe una longitud crítica de la fibra que es requerida para desarrollar su condición de esfuerzo máximo en la matriz polimérica. Las longitudes de fibra más cortas que su longitud crítica permiten fallar debido al desprendimiento de la interfase a bajas cargas. Por otro lado, para longitudes de fibra más grandes que la longitud crítica, la fibra es tensionada bajo esfuerzos aplicados y así resulta en una resistencia mayor para el compuesto (19, 21, 35).

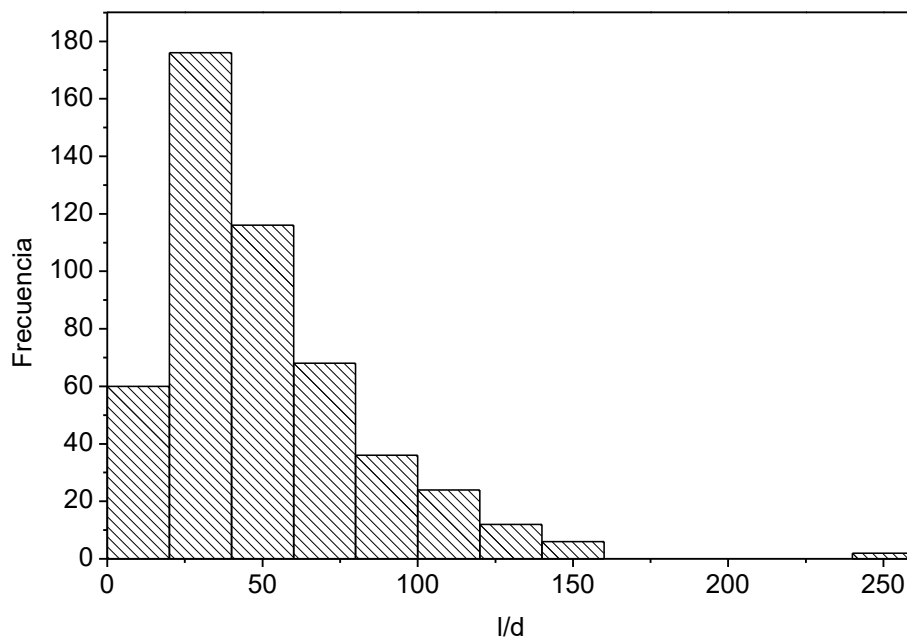


Figura 3.7. Distribución de las relaciones de aspecto de las FC obtenidas por el método de hidrólisis ácida y depuradas

En la Figura 3.8 se presenta el espectro FTIR de la celulosa obtenida a nivel planta piloto, en donde se pueden observar una banda de absorción cerca de los 3400 cm^{-1} , el cual se debe a vibraciones de estiramiento característicos de los grupos O-H presentes en la celulosa. La intensidad de la banda cercana a los 2900 cm^{-1} es atribuida a vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H. El pico cercano a 1730 cm^{-1} se relaciona con los enlaces C=O no conjugados presentes en la hemicelulosa, mientras que los picos cercanos a 1630 son asignados a flexión del enlace O-H del agua adsorbida, también es posible observar bandas cercanas a 3270 cm^{-1} y 710 cm^{-1} correspondientes a contribuciones de celulosa tipo β , que pertenecen a las bandas de estiramiento del enlace O-H y a las flexiones del plano respectivamente(30, 54, 82-84).

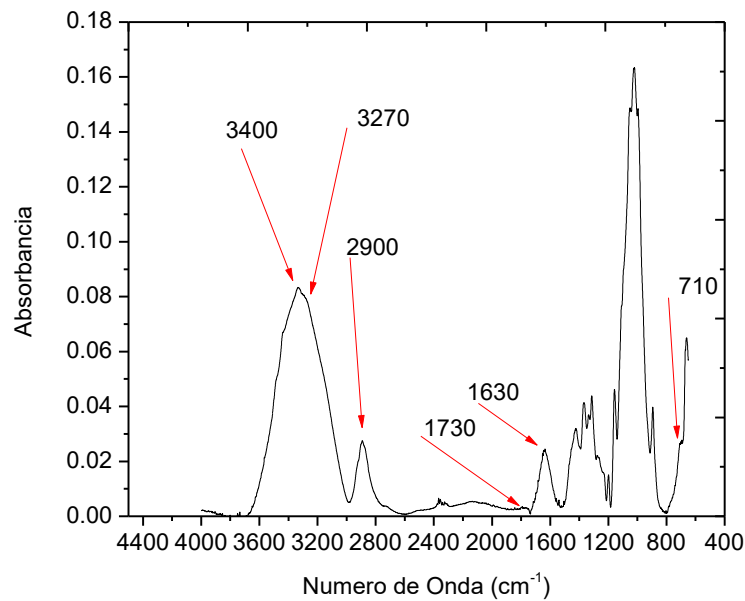


Figura 3.8. FTIR de la celulosa obtenida por el método de hidrólisis ácida.

3.2 POLI (ÁCIDO) LACTICO INJERTADO CON ANHÍDRIDO MALÉICO (PLA-g-AM)

Se realizaron injertos de anhídrido maléico (AM) sobre el poli (ácido láctico) (PLA) grado inyección (3251D) de Nature Works, y para estudiar la presencia de los grupos funcionales del AM en el PLA funcionalizado se realizaron análisis de FTIR (85). El procedimiento de injerto se realizó mediante dos métodos: i) en una cámara de mezclado marca “Brabender” de 3 zonas de calentamiento ii) una extrusión reactiva en un extrusor doble husillo marca “Brabender” con tornillos contra-rotantes.

En la Figura 3.9 a) se puede observar el espectro para el PLA puro y para el PLA-g-AM procesado en la cámara de mezclado. En la gráfica se puede observar el pico de

absorción característico de los estiramientos de los grupos carbonilo ($1700 - 1760 \text{ cm}^{-1}$) pertenecientes al PLA a los 1750 cm^{-1} (73, 85).

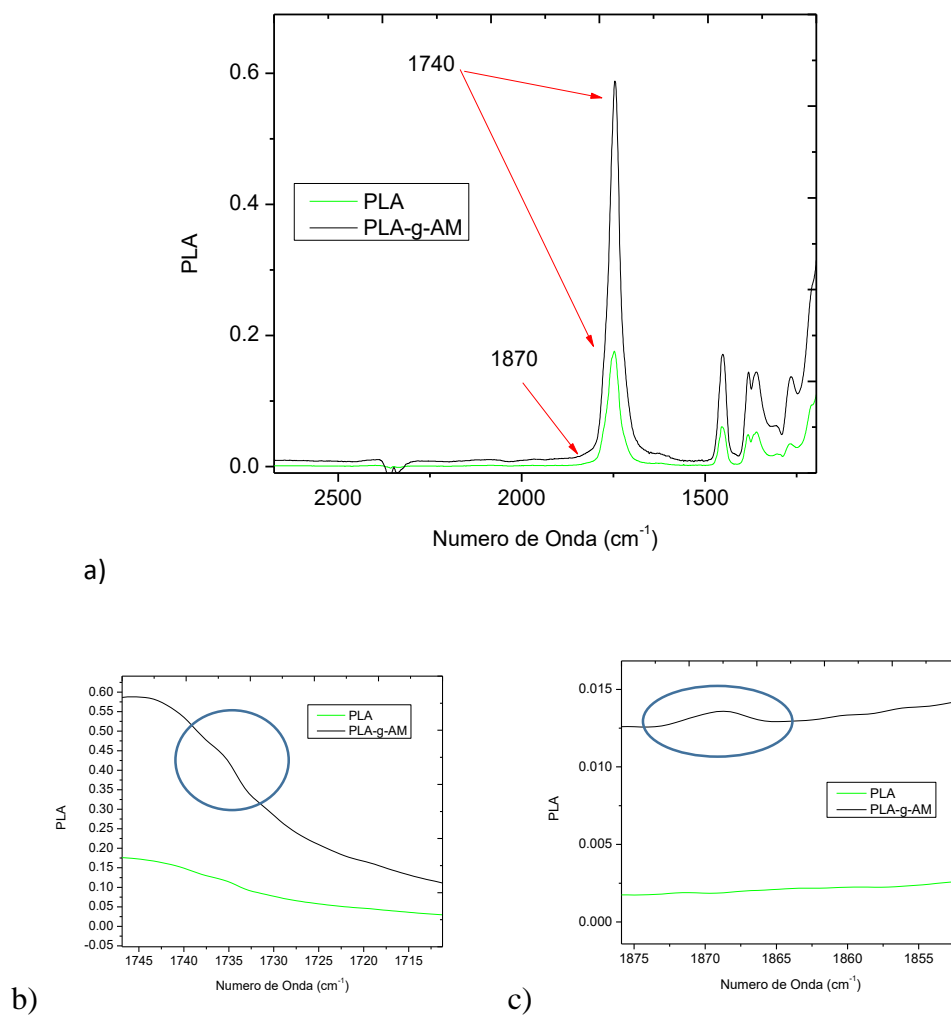


Figura 3.9. Espectro FTIR de PLA y PLA-g-AM a) espectro completo b) magnificación del espectro entre $1700 - 1760 \text{ cm}^{-1}$ c) magnificación del espectro cercano a 1850 cm^{-1}

Las Figuras 3.9b) y 3.9c) se refieren a las magnificaciones de los picos característicos del PLA cuando se le ha injertado AM. En estos espectros se observan unas bandas muy similares al PLA puro. Los anhídridos cíclicos (puros) deben exhibir una banda de absorción

intensa cerca de los 1780 cm^{-1} y una débil cercana a 1850 cm^{-1} debido a los estiramientos simétricos y asimétricos del C=O. Debido a la adición del AM, se presenta un pico atribuido al estiramiento asimétrico del C=O alrededor de 1740 cm^{-1} (Figura 3.9b). En la Figura 3.9c) se observa un hombro a 1870 cm^{-1} el cual correspondería al estiramiento asimétrico del C=O, dicho hombro también confirmaría la presencia del AM en el PLA. Con estos resultados es posible confirmar la presencia del AM injertado sobre el PLA a diferentes porcentajes en peso respecto al PLA (61, 73, 74, 85, 86). En la literatura se pueden encontrar trabajos con comportamientos y resultados similares a los arriba mencionados, tal es el caso de Zhu *et al.* (85), de Sukeewan *et al.* (87) y de Avella *et al.* (41).

De la cantidad de AM depositado en el PLA y alimentado tanto en la cámara de mezclado como en el extrusor, se determinó el porcentaje de injerto de la reacción, los cuales fueron en promedio de 1 % para el material elaborado en la cámara de mezclado, y de 2.75 % para los materiales elaborados mediante el proceso de extrusión reactiva. Se ha reportado en la literatura diversos valores de injerto de AM sobre el PLA después de la reacción, Carlson *et al.* reporta porcentajes máximos 0.672 % (71), Pan *et al.* reporta valores máximos de 2.86 % (72), Chin *et al.* 0.98 % (73). Al comparar la eficiencia de injerto del AM sobre el PLA entre los materiales elaborados en la cámara de mezclado y el proceso de extrusión, se decidió utilizar éste último como agente compatibilizante (PLA-g-AM) para la elaboración de los materiales compuestos finales propuestos en este trabajo

3.3 MÉTODOS DE PROCESAMIENTO Y SU EFECTO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS.

3.3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS FC/PLA-g-AM/PLA ELABORADOS EN CÁMARA DE MEZCLADO

3.3.1.1 ANÁLISIS MECÁNICO-DINÁMICO (DMA)

Se realizaron análisis mecánico-dinámicos a las diferentes formulaciones de materiales compuestos elaborados en la cámara de mezclado con el objetivo de analizar el efecto del agente compatibilizante en los materiales. En la Tabla 3.1 se reportan los valores máximos para la tan delta (transición α) de cada una de las formulaciones de los materiales compuestos.

Tabla 3.3. Valores de la Transición α de los materiales compuestos elaborados en la cámara de mezclado

Identificación	Temperatura de Transición α
PLA Puro	70 ± 0.5
PLA/FC (90/10)	81 ± 0.6
PLA/PLA-g-AM/FC (90/10)	77 ± 0.3
PLA/FC (75/25)	78 ± 0.2
PLA/PLA-g-AM/FC (75/25)	80 ± 0.8
PLA-g-AM	57 ± 0.6

La temperatura de transición vítrea (T_g) es usualmente interpretada como el pico que se presenta en las gráficas del factor de pérdida obtenido en los ensayos dinámico mecánicos

(88). En la Tabla 3.1 se observa que para el PLA puro se reporta una temperatura para la transición α a 70°C, mientras que, para los materiales compuestos, sin agente compatibilizante (90/10 y 75/25) se observa un incremento en la temperatura para la transición α , lo cual pudiera relacionarse con la incorporación de las FC en el material.

Por otro lado, cuando a los mismos materiales se le adiciona el PLA-g-AM, las temperaturas de transición registran una disminución de valores. Se ha reportado en la literatura, que comportamientos similares, son atribuidos a una disminución en el tamaño de cadena del PLA (76) la cual se deriva de la reacción que ocurre al injertar el AM en el PLA cuyo producto es el PLA-g-AM (61), y que se puede observar cuando se compara el PLA puro y el PLA-g-AM en la Tabla 3.1. Sin embargo, ésta disminución en el tamaño de cadena del PLA podría no ser tan agresiva en el material, debido a que en la Figura 3.10 se observa que el módulo del material reforzado es mayor siempre en comparación al PLA puro.

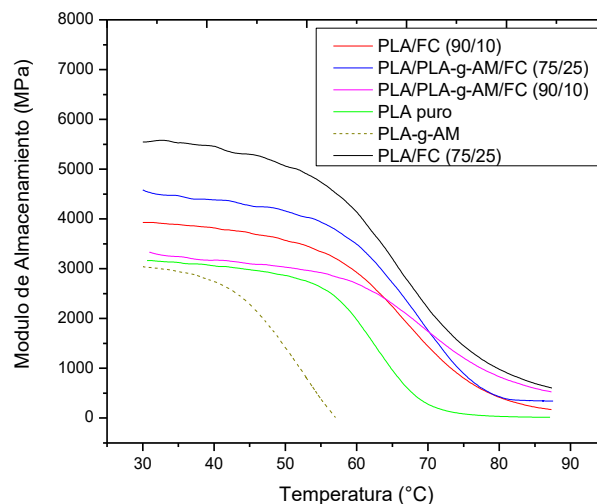


Figura 3.10. Módulos de almacenamiento de los materiales compuestos.

En la misma gráfica se pueden observar que los módulos iniciales de cada una de las formulaciones compuestas son mayores a las del polímero puro, debido al efecto de reforzamiento impartido por las fibras de celulosa (88). También, este incremento en el módulo cuando se añaden las FC en el compuesto, pudiera sugerir que la presencia de las FC promueven las restricciones de las cadenas de PLA, permitiendo un incremento en el módulo de almacenamiento (89). Por otro lado, analizando el efecto del PLA-g-AM en los materiales compuestos, independientemente de las proporciones de FC/PLA, se observa una disminución en los módulos iniciales de los materiales, lo cual pudiera atribuirse a la cantidad de PLA-g-AM incorporado en el material, ya que éste presenta una disminución en el tamaño de cadena (76).

3.3.1.2 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Se determinaron las propiedades térmicas del PLA y de los biocompuestos (PLA/PLA-g-AM/FC) obtenidos en la cámara de mezclado. En este caso se describen los resultados de los materiales elaborados en la cámara de mezclado mencionados en el apartado 2.10 de este documento. En la Figura 3.11 se muestran los termogramas obtenidos del segundo escaneo de la prueba, y en la Tabla 3.2 se muestran los valores de las propiedades térmicas de los materiales.

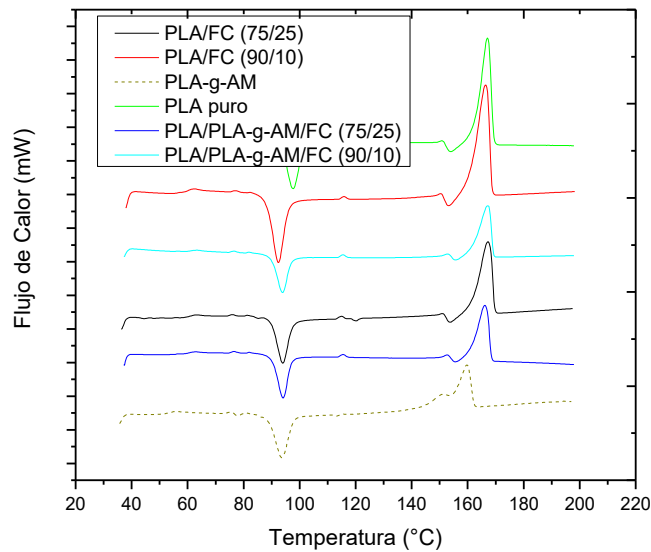


Figura 3.11. Termograma de DSC del PLA puro y de biocompuestos elaborados en la cámara de mezclado.

En la tabla se observa que el PLA puro registra un pico para la Tg de 62 °C, uno para la Tc de 103 °C y de 167 °C para la Tm, estos valores son similares a los reportados por Lopez-Camas para el PLA 3251D (90). También se puede observar en la tabla, que la diferencia en el valor de la Tg y la Tm son menores para el PLA-g-AM comparado con el PLA, lo cual se pudiera atribuir a una disminución en el peso molecular del PLA-g-AM derivado del injerto del AM (76). Por otro lado, se observa que la temperatura de fusión disminuye cuando se han incorporado las FC en los materiales a comparación del PLA puro, esto se puede deber a que las FC restringen el movimiento del polímero, disminuyendo la Tm (73).

Tabla 3.4. Propiedades térmicas del PLA puro y de biocompuestos elaborados en la cámara de mezclado.

Material	T _g (°C)	T _c (°C)	T _m (°C)
PLA puro	62 ± 1	103 ± 1.5	167 ± 0.3
PLA/FC (90/10)	61 ± 0.5	92 ± 0.4	165 ± 0.2
PLA/PLA-g-AM/FC (90/10)	62 ± 0.2	93 ± 0.3	166 ± 0.3
PLA/FC (75/25)	63 ± 0.1	93 ± 0.6	166 ± 0.6
PLA/PLA-g-AM/FC (75/25)	61 ± 0.3	88 ± 0.3	163 ± 0.2
PLA-g-AM	56 ± 0.9	93 ± 0.5	160 ± 0.6

3.4 ELABORACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS FC/PLA-g-AM/PLA EN EXTRUSOR

Se elaboraron materiales compuestos FC/PLA en un extrusor doble husillo con configuración de tornillos contra-rotantes, el dado utilizado fue para extruir láminas de 1 mm de espesor (Figura 3.12).

Se ha reportado en la literatura que la incorporación de rellenos celulósicos a matrices poliméricas incrementan la viscosidad del material, la cual depende de factores como la concentración, el tamaño de partícula así como la forma y la distribución del material que se incorpore (9, 91), esto debido a que el contenido de celulosa a las matrices poliméricas limita su libertad de movilidad, incrementando de esta manera la viscosidad (92).



Figura 3.12. Material compuesto extruido en láminas de 1 mm de espesor.

3.4.1 ÁNGULO DE CONTACTO Y ENERGÍAS SUPERFICIALES

Se determinaron las energías superficiales mediante pruebas de ángulo de contacto entre solventes con diferentes polaridades y las pastillas elaboradas con FC, así como las probetas preparadas a partir del laminado extruido de los materiales compuestos PLA/PLA-g-AM/FC. Los solventes utilizados fueron agua destilada, glicerina y diiodometano.

La Tabla 3.3 reporta los valores de la energía superficial, así como las componentes polar y dispersa de los materiales evaluados.

Tabla 3.5 Energías superficiales y componentes polar y dispersa de la FC y de los materiales compuestos.

Material	γ_s^d (mJ/m ²)	γ_s^p (mJ/m ²)	γ_s (mJ/m ²)
Celulosa	32.6	25.8	58.4
PLA	36.9	9.8	46.7
90PLA/10FC	40.3	8.5	48.8
90PLA/10FC + AM	39.1	11.4	50.5
85PLA/15FC	39.0	9.0	48.0
85PLA/15FC + AM	40.2	9.5	49.7

En la Tabla 3.3 se observó que el valor de la energía superficial para las pastillas de FC es 58.4, y que la componente dispersa y polar son elevadas para este material, lo cual se puede atribuir a la naturaleza polar de los grupos presentes en la celulosa, en específico los grupos –OH, y que concuerdan con valores similares reportados en la literatura (93, 94). En el caso del PLA, se observa que el valor de la energía superficial es 46.7 mJ/m² mientras que la componente polar es mucho menor en comparación con la dispersa. Dicho valor para la

componente polar se puede atribuir a la naturaleza hidrofóbica del PLA, con base a los grupos funcionales que componen el material. Estos valores de energías superficiales son similares a los reportados para PLA en la literatura (95, 96).

En la Tabla 3.3, se pueden observar también los resultados para las energías superficiales obtenidas en los materiales compuestos extruidos. En estos valores es posible notar que los que corresponden a las energías totales, así como la de sus componentes, no presentan variaciones significativas, además que estos valores son muy similares a los reportados para el PLA puro. Este comportamiento se puede atribuir a que las fibras están completamente recubiertas por el PLA, además que la cantidad de AM es mucho menor en comparación a la matriz, por lo que esta técnica no tiene la resolución adecuada para mostrar el efecto del AM y de las FC sobre la matriz de PLA; sin embargo, en las micrografías SEM, si se puede apreciar dicho efecto al observar una mayor adherencia en la superficie de fractura que se muestra en esas imágenes.

3.4.2 ANÁLISIS MECÁNICO-DINÁMICO (DMA)

Se realizaron análisis mecánico-dinámicos a las diferentes formulaciones de materiales compuestos elaborados en el extrusor modular. En la Tabla 3.4 se reportan los valores máximos para la tan delta (transición α) de cada una de las formulaciones de los materiales compuestos.

Tabla 3.6. Valores de la Transición α de los materiales compuestos elaborados por el método de extrusión

Identificación	Temperatura de Transición α (°C)
PLA Puro	66 ± 0.3
PLA/FC (90/10)	68 ± 0.4
PLA/FC (93.5/6.5)	69 ± 0.3
PLA/FC (95/5)	70 ± 0.6

La temperatura de transición vítrea (T_g) es usualmente interpretada como el pico que se presenta en las gráficas del factor de pérdida obtenido en los ensayos dinámico mecánicos (88). En la Tabla 3.4 se observa que para el PLA puro se reporta una temperatura para la transición α a 66 °C, mientras que, para los materiales compuestos, FC/PLA (90/10, 93.5/6.5, 95/5) se observa un incremento en la temperatura para la transición α , lo cual pudiera relacionarse con la incorporación de las FC en el material.

En la Figura 3.13 se observan los módulos de los materiales reforzados con FC. En la gráfica se pueden observar que los módulos iniciales de cada una de las formulaciones compuestas son mayores a las del polímero puro, debido al efecto de reforzamiento impartido por las fibras de celulosa (88). También, este incremento en el módulo cuando se añaden las FC en el compuesto, pudiera sugerir que la presencia de las FC promueven las restricciones de las cadenas de PLA, permitiendo un incremento en el módulo de almacenamiento (89). En la misma gráfica, también se puede observar que para temperaturas después de los 90 °C, el módulo de los materiales comienza a incrementar, lo cual se pudiera atribuir a una recristalización de los materiales como lo reporta Tábi, T. *et. al.* (97, 98)

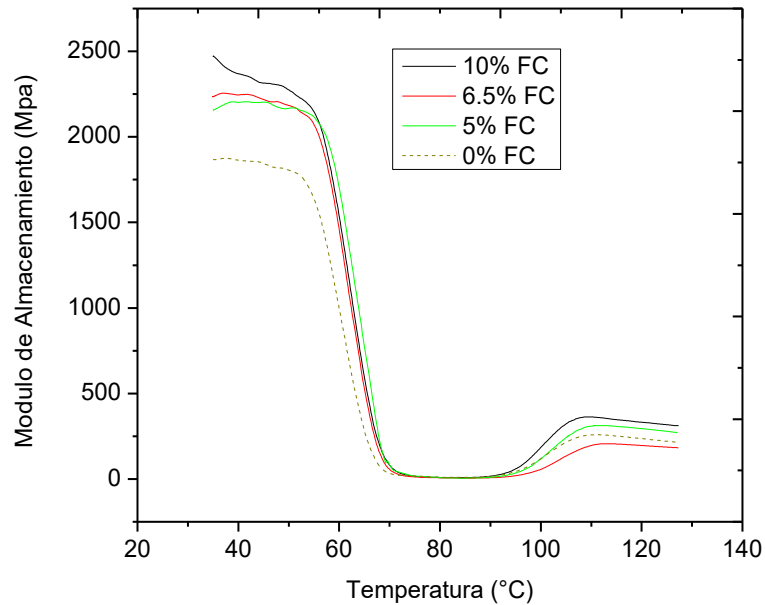


Figura 3.13. Módulos de almacenamiento de los materiales compuestos

3.5 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

Los valores medios con su respectiva desviación estándar para las pruebas de la caracterización de las propiedades mecánicas, módulo a tensión (MODTEN), resistencia a la tensión (RESTEN), módulo a flexión (MODFLEX), resistencia a la flexión (RESFLEX), temperatura de deflexión al calor (HDT por sus siglas en inglés) y resistencia al impacto (IMPACT), se reportan en la Tabla 3.5. Las variables codificadas son con respecto a la Figura 2.5.

Tabla 3.7. Valores medios y desviación estándar de las propiedades mecánicas.

Variable Codificada	A: AM (%)	B: CEL (%)	MODTEN (MPa)	RESTEN (MPa)	MODFLEX (MPa)	RESFLEX (MPa)	HDT (°C)	Impact (KJ/m ²)
(-1,-1)	1	10	3245	56.4	3971	82.3	54.9	16.4
	1	10	3229	55.8	3932	81.8	55.1	16.2
	1	10	3164	55.6	3882	81.3	55.6	16.6
	Promedios		3213 ± 43	55.9 ± 0.4	3928 ± 45	81.8 ± 0.5	55.2 ± 0.4	16.4 ± 0.2
(-1,+1)	2.5	10	3156	38.4	3983	58.8	53.8	14.8
	2.5	10	3166	37.5	3932	54.1	54.1	15.5
	2.5	10	3105	36.9	3950	54.8	54.4	15.2
	Promedios		3142 ± 33	37.6 ± 0.8	3955 ± 26	55.9 ± 2.5	54.1 ± 0.3	15.2 ± 0.4
(+1,-1)	1	20	3631	46.6	4287	61	55.1	13.2
	1	20	3386	45.5	4236	60.5	55.1	13.5
	1	20	3393	44.7	4235	59.4	55.3	13.8
	Promedios		3470 ± 139	45.6 ± 1.0	4253 ± 30	60.3 ± 0.8	55.2 ± 0.1	13.5 ± 0.3
(+1,+1)	2.5	20	3236	45.2	4134	59.7	53.9	12.61
	2.5	20	3226	44.6	4235	60.2	54.7	12
	2.5	20	3220	44.7	4134	61.4	54.7	12.39
	Promedios		3227 ± 8	44.8 ± 0.3	4168 ± 58	60.4 ± 0.9	54.4 ± 0.5	12.3 ± 0.3
(0,0)	1.75	15	3200	35.9	4462	50	54.9	15.75
	1.75	15	3199	35.3	4537	51.8	55.2	15
	Promedios		3200 ± 1	35.6 ± 0.4	4500 ± 53	50.9 ± 1.3	55.1 ± 0.2	15.4 ± 0.5

En la Tabla 3.5 se observa que el módulo a la tensión incrementa conforme el contenido de FC es incrementado de un 10% a un 20%, lo cual se pudiera atribuir a la cantidad de FC en el compuesto (20, 99), sin embargo, cuando se comparan los resultados con el mismo porcentaje de FC, pero es incrementada la cantidad de AM de 1 a 2.5%, el valor del módulo disminuye, este comportamiento se pudiera atribuir a una disminución en el tamaño de cadena del PLA al injertar el AM (61). En la misma tabla, también se puede observar que la resistencia a la tensión disminuye conforme el contenido de AM es incrementado de 1 a 2.5%, esto para valores bajos de la FC, sin embargo, para el caso de los

valores altos de FC, no se muestra diferencia significativa cuando el porcentaje de AM es incrementado.

En cuanto a los valores de módulo a la flexión se observa un ligero incremento cuando el contenido de AM incrementa de 1 a 2.5%, mientras que, para los valores de resistencia a la flexión, disminuyen en un 30% aproximadamente cuando se incremente el contenido de FC a valores bajos de AM, y con respecto a los valores con un contenido alto de FC, no hay diferencia significativa al cambiar la concentración de AM. Con respecto a los valores de HDT e impacto, no se muestra diferencia significativa al mover las variables de FC y AM. Lo anterior, se refuerza con las gráficas de interacción de los efectos en el ANOVA, mostradas en la Figura 3.21 de la sección 3.9.

3.6 EFECTOS ESTIMADOS USANDO EL ANÁLISIS DE VARIANZA (ANOVA)

El análisis de varianza (ANOVA) de los datos experimentales se realizó usando el software Design-Expert 7 y los resultados se reportan en la Tabla 3.6.

Los valores de $P < 0.05$ indican una significancia estadística en los términos del modelo, mientras que la relación estadística entre las variables seccionadas y la variable de respuesta tiene un 95% de nivel de confiabilidad cuando el valor de P para el modelo es menor que 0.05. El valor de P para el modelo para los tipos de compatibilizantes fue mucho menor que 0.05 (<0.00001), indicando que el modelo estadístico es adecuado. Se puede observar en la Tabla 3.6 que prácticamente todos los efectos principales de los factores tuvieron un valor de $P < 0.05$, indicando que ambos factores de la FC y el PLA-g-AM son estadísticamente significativos para las propiedades de resistencia al impacto, tensión, flexión y HDT para los compuestos con PLA.

Tabla 3.6. Efectos Estimados usando ANOVA.

Fuente		Módulo Tensión P	Resistencia a la Tensión P	Módulo Flexión P	Resistencia a la Flexión P	HDT P	Resistencia al impacto P
Significancia del Modelo		<0.0001	<0.0001	0.0003	<0.0001	0.0052	<0.0001
Efectos Principales	PLA-g-AM	<0.0001	0.0001	0.2147	<0.0001	0.0008	0.0001
	FC	<0.0001	0.0023	<0.0001	<0.0001	0.4418	<0.0001
Interacción de los Efectos Principales	FC/PLA-g-AM	0.0100	<0.0001	<0.0074	<0.0001	0.3511	0.8649
R	R ²	0.9396	0.9928	0.8696	0.9647	0.8413	0.9673
	Ajuste de R ²	0.9195	0.9905	0.8261	0.9530	0.7551	0.9564
Residuales	Falta de Ajuste del modelo	0.0569	0.0654	0.7040	0.0534	0.2201	0.0580
	Observación	No significativo	No significativo	No significativo	No significativo	No significativo	No significativo

En cuanto a la interacción entre los efectos principales, FC/PLA-g-AM, se pueden observar diferencias con respecto a las propiedades mecánicas; por ejemplo, para las propiedades mecánicas de tensión y flexión, hay un efecto de sinergia entre el PLA-g-AM y la FC, mientras que para la HDT y la resistencia al impacto no existe evidencia estadística del efecto de sinergia entre ambos factores. Se realizó un ajuste adecuado para el coeficiente de determinación (R^2) de los principales. En este trabajo, el coeficiente de determinación permaneció entre 0.84 y 0.96 para todas las propiedades mecánicas, lo cual implica que el modelo estadístico presentó un buen comportamiento. Además, los valores de ajuste del coeficiente de determinación se encuentran entre 0.74 y 0.93, lo cual provee información de cómo el modelo predice el valor de la respuesta.

3.7 GRÁFICAS DE LOS RESIDUALES

El análisis de los residuales es una manera de medir la validez del diseño experimental. Las gráficas de los residuales para el módulo elástico a tensión y la resistencia a la tensión son presentadas en las Figuras 3.14a y 3.14b. En estas Figuras, se puede observar que los residuales presentan un comportamiento normal para ambos tipos de agentes compatibilizante probados. Los puntos en la línea sólida confirman la normalidad e independencia de los residuales.

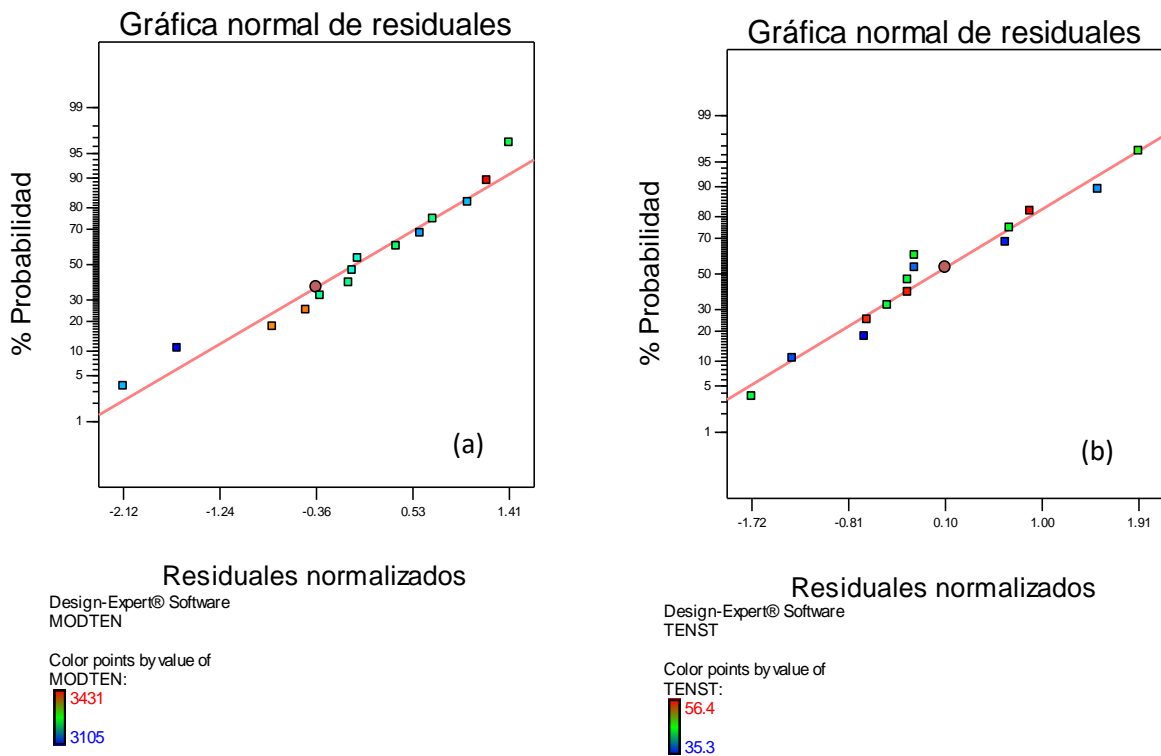


Figura 3.14. Residuales para las propiedades mecánicas a tensión

En las Figuras 3.15a y 3.15b, se pueden observar las gráficas de los residuales para el módulo elástico a tensión y de resistencia a la tensión. En esta Figura, se puede observar

que los residuales presentan un comportamiento normal para ambas propiedades. Los puntos en la línea recta confirman la normalidad e independencia de los residuales.

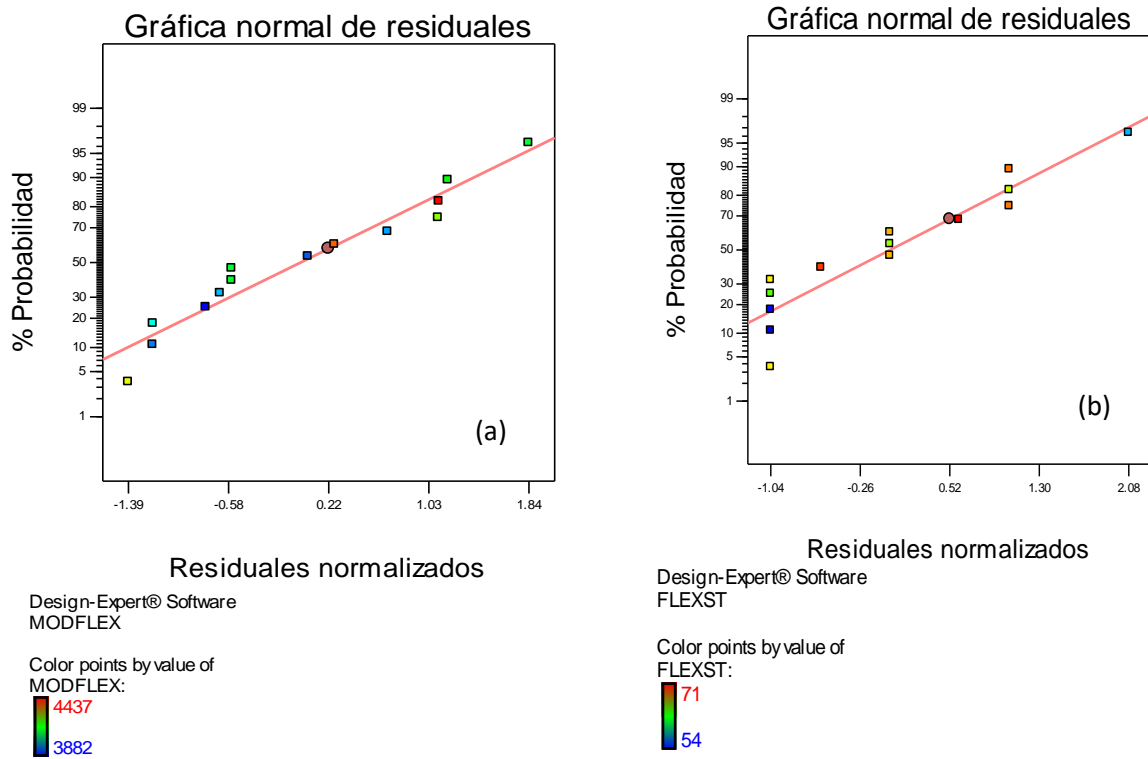


Figura 3.15. Residuales para las propiedades mecánicas a flexión

Por otro lado, en la Figura 3.16a, se muestra la gráfica para los residuales de la HDT, mientras que los residuales para las pruebas de impacto Charpy son presentadas en la Figura 3.16b. En ambos casos, se puede observar que los residuales tienen un comportamiento normal.

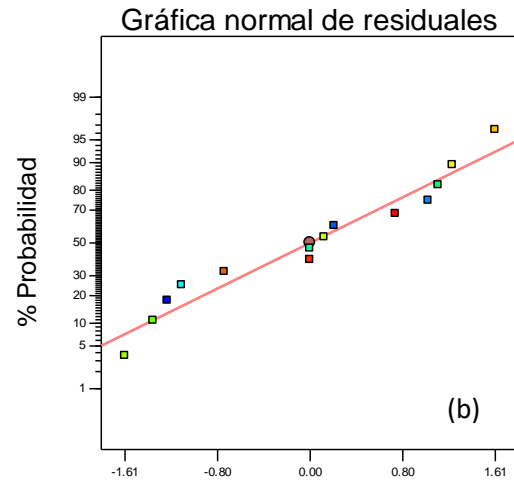
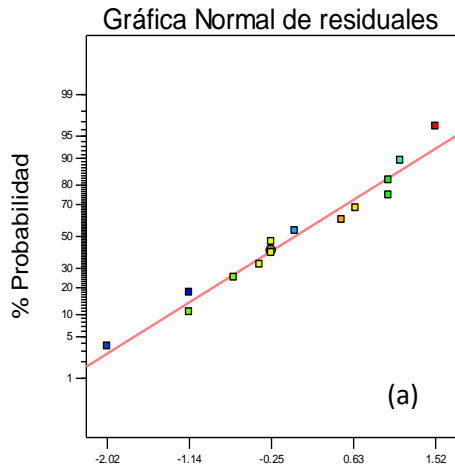


Figura 3.16. Residuales para (a) HDT y (b) resistencia al impacto Charpy

3.8 GRÁFICAS DE RESPUESTA CALCULADA VS. PREDICHA

Otra forma de evaluar el adecuado ajuste del modelo de regresión es mediante la comparación de los datos experimentales con aquellos predichos por el modelo. En la Figura 3.17, se puede observar que existe una muy buena correlación entre los datos calculados y los experimentales con el modelo estadístico tanto para el módulo a tensión como el de resistencia a la tensión, debido a que los puntos están muy cercanos a la diagonal.

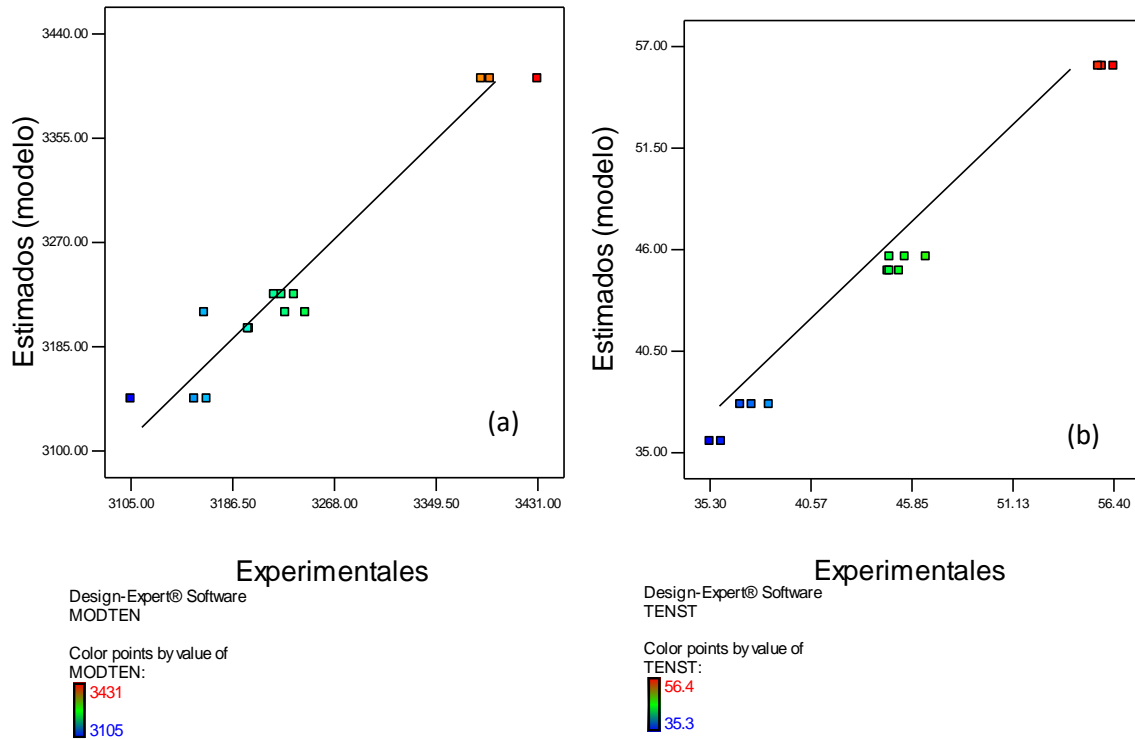
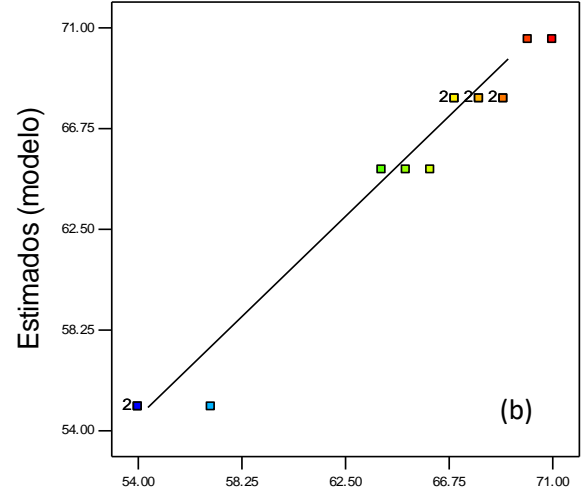
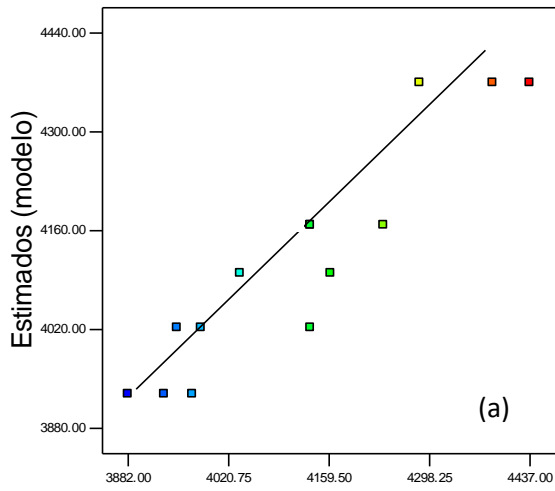


Figura 3.17. Datos predichos contra experimentales para las propiedades mecánicas a tensión.

En la Figura 3.18, se puede observar que existe una buena correlación entre los datos experimentales y los calculados con el modelo estadístico tanto para el módulo a la flexión como para la resistencia a la flexión, debido a que los puntos están muy cercanos a la diagonal.

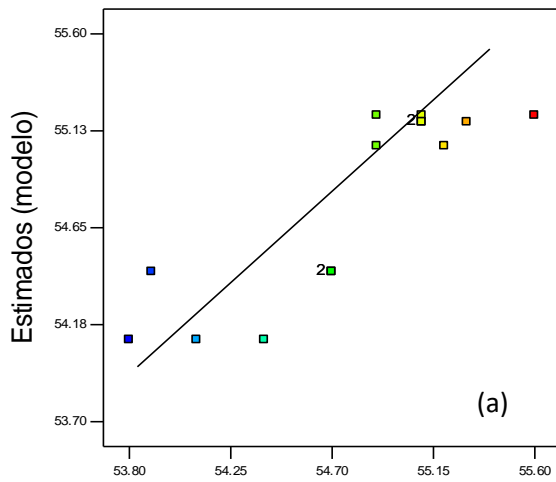


Design-Expert® Software
 MODFLEX
 Color points by value of
 MODFLEX:
 4437
 3882

Design-Expert® Software
 FLEXST
 Color points by value of
 FLEXST:
 71
 54

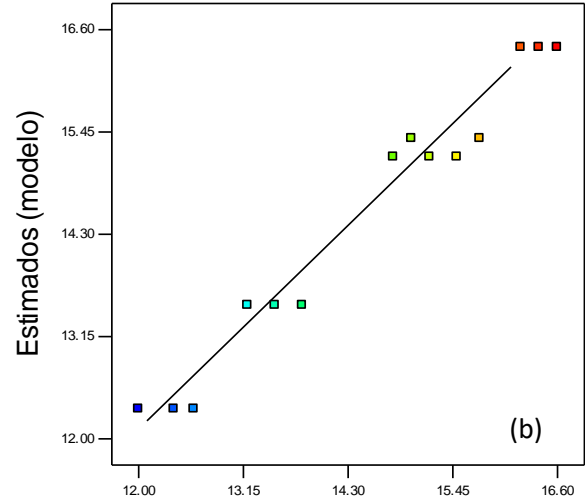
Figura 3.18. Datos experimentales contra predichos para las propiedades mecánicas a flexión.

En la Figura 3.19a, se puede observar que hay una buena correlación entre los datos experimentales y los calculados con el modelo estadístico para la HDT y una mejor en el caso de la resistencia al impacto Charpy, lo cual se puede observar en la Figura 3.19b.



Design-Expert® Software
HDT

Color points by value of
HDT:
55.6
53.8



Design-Expert® Software
ImpactST

Color points by value of
ImpactST:
16.6
12

Figura 3.19. Datos experimentales contra predichos para (a) HDT y (b) resistencia al impacto Charpy.

3.9 GRÁFICAS DE LAS INTERACCIONES

Como se puede observar en los resultados del análisis de varianza (ANOVA) mostrado en la Tabla 3.6, la interacción entre la FC y el PLA-g-AM fue estadísticamente significativo para las propiedades mecánicas a flexión y tensión, y no significativo para la HDT y la resistencia al impacto Charpy. El término de significatividad estadística sugiere que existe una sinergia entre el agente compatibilizante PLA-g-AM y la FC. En la Figura 3.20 se muestra la gráfica de interacción para la resistencia al impacto Charpy. En dicha gráfica se puede observar que las líneas son paralelas, lo cual sugiere que el efecto de incrementar el AM de 1 a 2.5% es independiente del contenido de FC en el compuesto. En

este caso, la resistencia al impacto Charpy cae de aproximadamente un 7% a un 10% con el contenido de FC y un 8% cuando la FC es incrementada a un 20%.

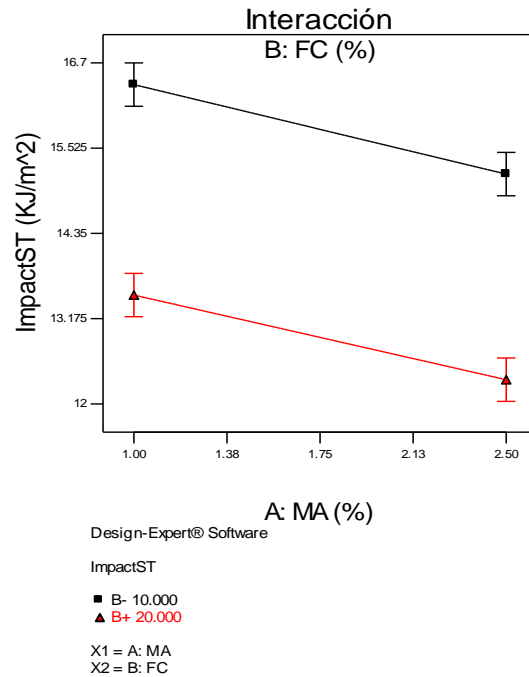


Figura 3.20. Gráficas de interacción para la resistencia al impacto Charpy.

Por otro lado, el efecto del contenido de FC también es independiente del de AM. Al 1% de AM, la resistencia al impacto cae un 17% cuando la FC cambia de un 10% a un 20%, y cae un 18% cuando el AM es 2.5%. Esto sugiere que no hay un efecto de sinergia entre el AM y la FC.

Las gráficas de interacción para las propiedades mecánicas a flexión y tensión se muestran en la Figura 3.21. Es evidente en esta Figura que las líneas no son paralelas; aún en el caso de las gráficas en las Figuras 3.21b y 3.21d las líneas se cruzan una con otra. Este comportamiento es típico de los efectos de sinergia o antagonicos. En el caso de ambos módulos de flexión y tensión, las líneas tienden a juntarse o aproximarse conforme el

contenido de AM incrementa. Esto significa que el efecto de AM depende del contenido de FC.

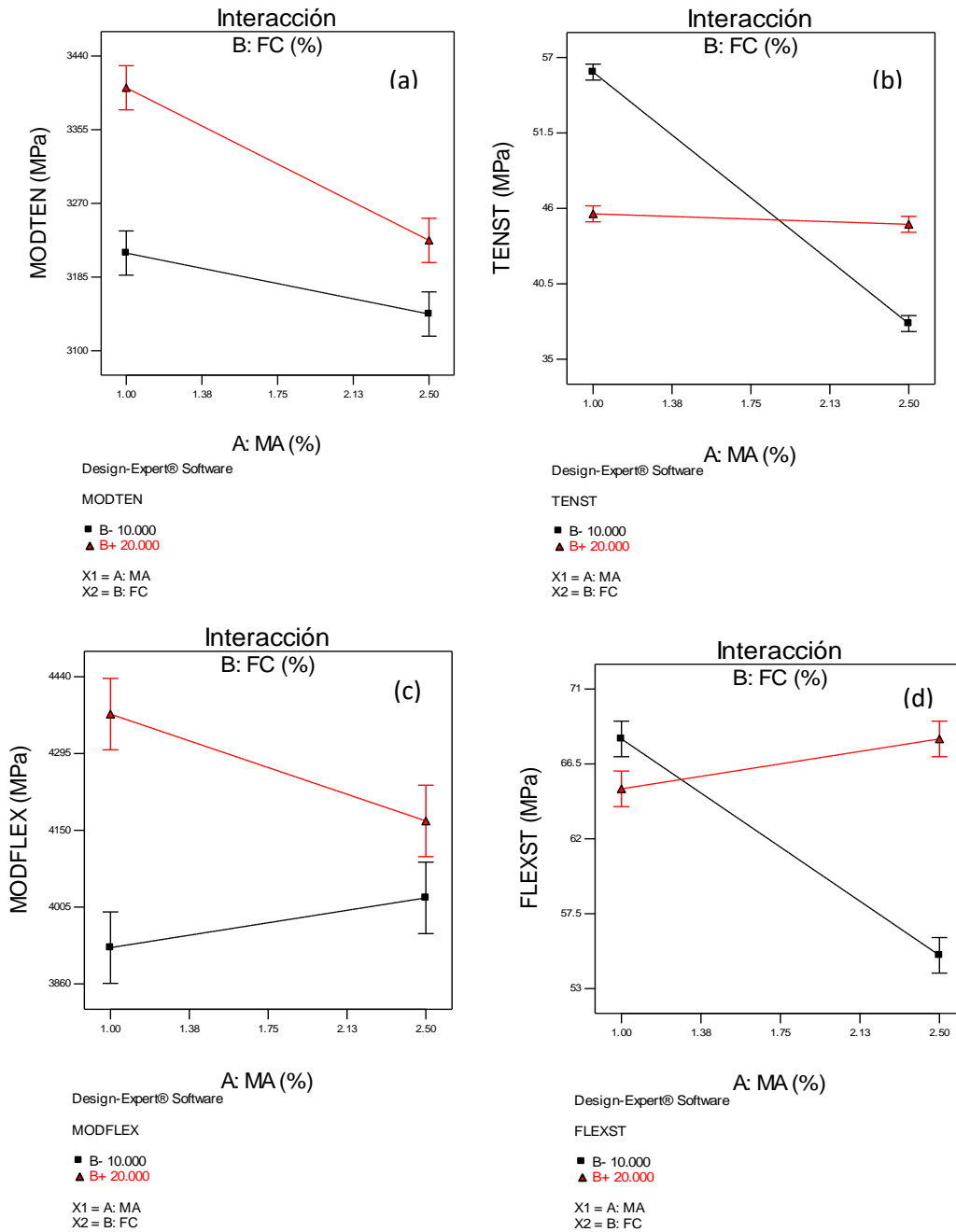


Figura 3.21. Gráficas de interacción para las propiedades mecánicas (a, b) tensión (c, d) flexión

Por ejemplo, en el caso del módulo a flexión al 10% de FC, el módulo incrementa conforme el AM lo hace, mientras que al 20% de FC el módulo cae mientras que el contenido de AM cambia del 1% al 2.5%. También, a valores bajos de AM (1%), el módulo es 11% más grande que para el 20% de FC comparado con el de FC al 10%, mientras que a valores altos de AM el módulo disminuye un 5% cuando la FC cambia de 10% a 20%. Este comportamiento tiene la misma tendencia en el caso de las propiedades mecánicas a tensión.

3.10 ANÁLISIS MORFOLÓGICO Y MICROMECAÍNICO

En la Figura 3.22a y 3.22b se muestran la resistencia a la tensión y el módulo elástico para los compuestos de PLA en función de la FC y para tres diferentes concentraciones de AM respectivamente.

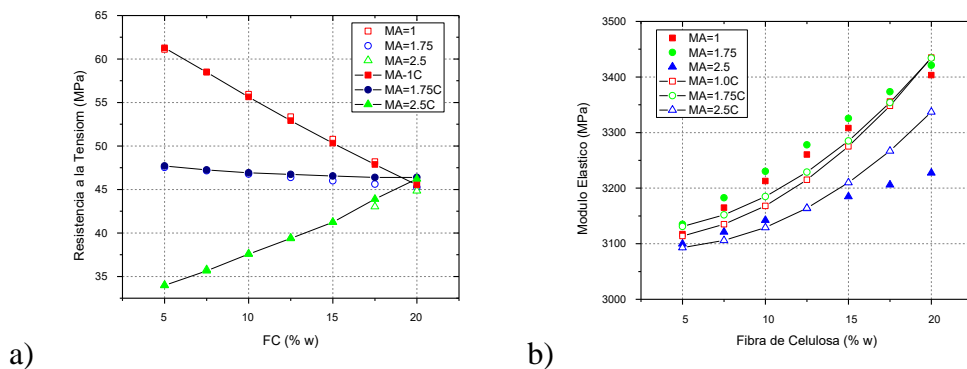


Figura 3.22. Valores experimentales y de correlación del modelo de Nairn para (a) Resistencia a la tensión y (b) módulo elástico de los biocompuestos con diferentes concentraciones de PLA-g-AM y FC

Se puede observar en la Figura 3.22 que la resistencia disminuye abruptamente para el 1% y para el 1.75% de AM. También se observa que la resistencia a la tensión disminuye conforme el contenido de FC incrementa. Se observa un incremento para el 2.5% de AM en función de la FC. Así, la eficiencia del 1% y del 1.75% de PLA-g-AM como agente compatibilizante no es apropiada y se puede observar un incremento en la resistencia a la tensión en función del contenido de FC solo con una elevada cantidad del 2.5% de AM. Sin embargo, el valor de la resistencia a la tensión relativo a la resistencia de la matriz es aproximadamente 50% de su valor. La cantidad de agente compatibilizante presente en el material compuesto fue estimado en función al peso de la fibra. Por lo tanto, se puede decir que la cantidad de agente compatibilizante en el compuesto incrementa con la cantidad de FC. Se ha reportado que la presencia de AM resulta en una disminución considerable de la viscosidad del polímero, indicando reacciones de ruptura de cadena y una degradación por efecto del AM en la cadena del polímero en presencia del peróxido (100).

En el caso del módulo elástico, se observa un comportamiento no lineal conforme el contenido de FC incrementa y solo hay un ligero incremento para el caso del 1.75% de AM con respecto al del 1% de AM. Una tendencia similar se observa para el compuesto con 2.5% de AM, pero con un módulo elástico más bajo que el de las otras dos formulaciones. De nuevo, esto proporciona un indicativo de que la degradación del PLA ocurre con el incremento del contenido de AM injertado.

El efecto de reforzamiento sobre la resistencia y rigidez del compuesto puede ser expresado cuantitativamente con el apoyo de un modelo apropiado. Un modelo desarrollado para describir la dependencia de la composición de la resistencia a la tensión de compuestos poliméricos con rellenos de partícula y fibra corta, simplificado para pequeñas deformaciones, puede ser expresado de acuerdo a la ecuación 6 como (100, 101)

$$\sigma_c = \sigma_0 \frac{1 - V_f}{1 + 2.5V_f} e^{BV_f} \quad (6)$$

donde σ_c y σ_0 son la resistencia de la matriz y el compuesto respectivamente, V_f es la fracción volumen de la fibra de refuerzo en el compuesto, y B es un parámetro que expresa el reforzamiento y que está relacionado con la adherencia interfacial. El modelo toma en cuenta el efecto de las propiedades de la matriz (σ_0).

El módulo elástico fue estimado usando un modelo propuesto por Nairn *et al.* (80) usando la ecuación 7:

$$E_c = E_f \left[1 - \frac{\tanh\left(\frac{\eta L}{2}\right)}{\frac{\eta L}{2}} \right] V_f + (1 - V_f)E_m, \quad (7)$$

donde η está dado por la ecuación 8:

$$\eta = \left[\frac{2}{r^2 E_f E_m} \left[\frac{E_f V_f + (1 - V_f)E_m}{\left(\frac{1 - V_f}{4G_f} + \frac{1}{2G_m}\right) \left[\left(\frac{1}{1 - V_f} \ln \frac{1}{V_f + \chi}\right) - 1 - \frac{1 - V_f}{2} \right] + \frac{1}{rD_s}} \right] \right]^{1/2} \quad (8)$$

donde E se refiere al módulo elástico, V es la fracción volumen, los subíndices c , m , f se refieren al compuesto, matriz y fibra respectivamente, y el parámetro χ es una constante adicionada para corregir algún problema en el uso de las funciones de forma las cuales se dan en el término $\ln(1/V_f)$ que se encuentra en el denominador que se pudiera aproximar a infinito cuando $V_f \rightarrow 0$.

De las predicciones de relajación del cortante y de análisis de elemento finito para fibras tanto isotrópicas como anisotrópicas a varias razones de E_f/E_m , se ha determinado un

valor universal de $\chi = 0.99$. La presencia de una interface está dada por el parámetro D_s en la ecuación de relajación del cortante, y es posible caracterizar el mejoramiento en la adhesión interfacial con la adición de agentes compatibilizantes; si la adhesión es perfecta se asume que $D_s = \infty$ (80).

Se obtuvo una excelente correlación entre los valores medidos y los estimados para la resistencia a la tensión del compuesto y para el módulo elástico, y solo unas ligeras desviaciones se observaron para altos contenidos de FC. Con el uso de valores apropiados de la resistencia y rigidez de la matriz y considerando el mejoramiento en la adhesión fibra-matriz debido al agente compatibilizante y usando valores apropiados para D_s , el modelo mecánico lleva a una buena correlación entre los valores estimados y los experimentales (Figura 3.22).

3.11 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

Se tomaron micrografías SEM a las FC obtenidas en el presente trabajo. En la Figura 3.23 se observan las FC obtenidas por el método de hidrólisis ácida y que posteriormente fueron depuradas.

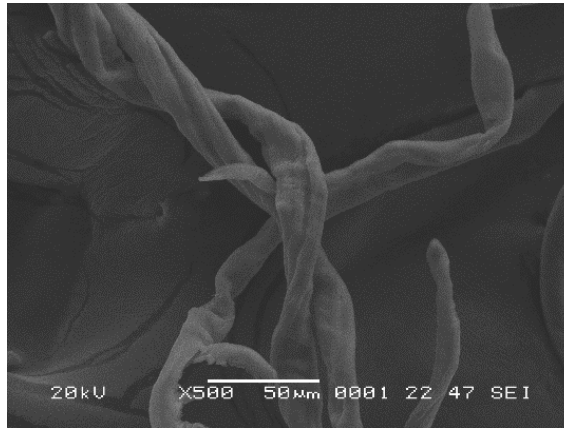


Figura 3.23. Micrografía SEM de las fibras de celulosa a) obtenidas por el método de hidrólisis ácida y depuradas.

Con el objetivo de encontrar evidencia microscópica de la eficiencia del agente compatibilizante PLA-g-AM, se inspeccionaron por medio de SEM las superficies de fractura de las muestras probadas a tensión para los compuestos, las cuales se muestran en la Figura 3.24. En la Figura 3.24 a), se observa la superficie de fractura para los materiales compuestos 90/10 PLA/FC que no tienen el agente compatibilizante PLA-g-AM, mientras que en la 3.24 b) los que sí lo tienen. En el caso de los materiales formulados con una composición de 80%PLA/20%FC, las superficies de fractura corresponden a la Figura 3.24 c) (sin PLA-g-AM) y Figura 3.24 d) (con PLA-g-AM). Es evidente en las Figuras 3.24 a) y c) que en estos especímenes que no tienen agente compatibilizante hay fibras sin recubrir y desprendidas, observándose varios espacios en la matriz que alojaba a la FC. Este comportamiento sugiere una débil adhesión interfacial y una pobre compatibilidad de los compuestos sin el compatibilizante.

Por otro lado, en las micrografías de los especímenes con PLA-g-AM se observan FC rotas y menos espacios vacíos, sugiriendo un mejoramiento en la adherencia interfacial. También, las FC se observan orientadas preferentemente en la dirección del flujo de proceso.

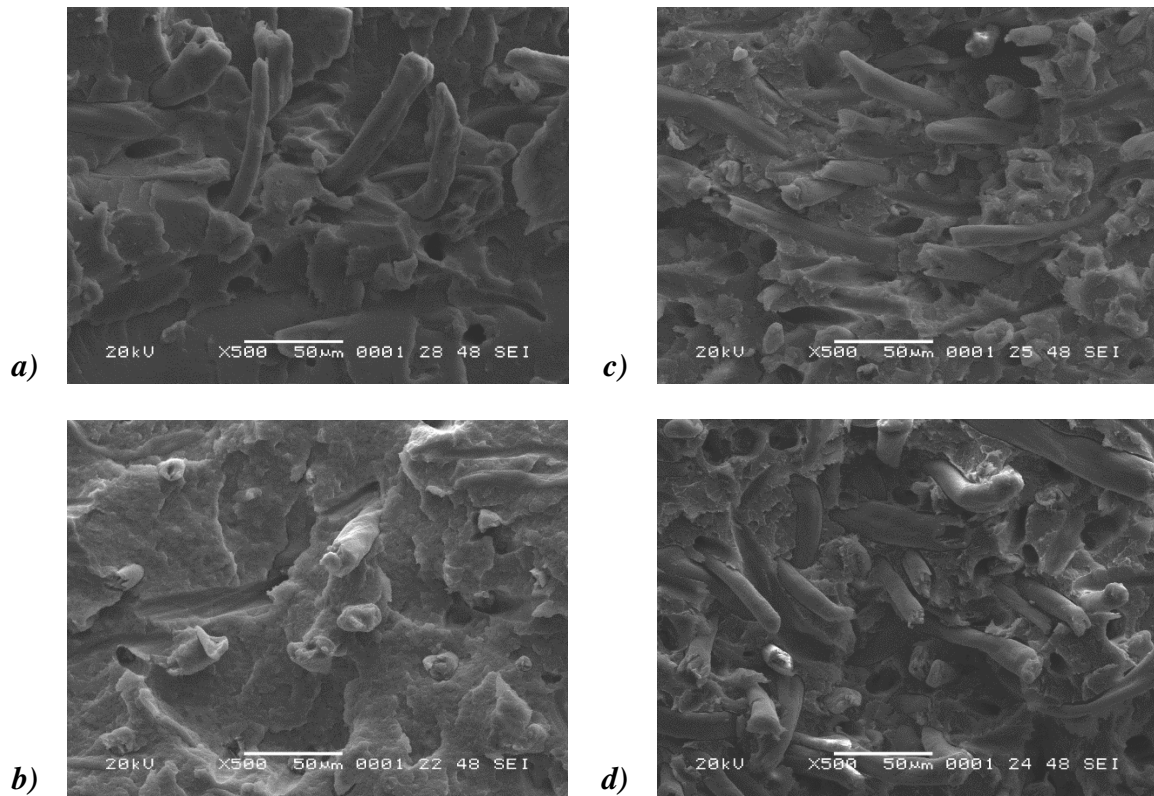


Figura 3.24. Micrografía SEM de las superficies de fractura de los materiales compuestos:

- a) 90% PLA/10% FC sin PLA-g-AM, b) 90% PLA/10% FC con PLA-g-AM, c) 80% PLA/20% FC sin PLA-g-AM, d) 80% PLA/20% FC con PLA-g-AM.

CONCLUSIONES

1. Se obtuvieron FC por el método de hidrólisis ácida, las cuales en su mayor composición son α -celulosa, lo cual se comprobó por la técnica de FTIR en fotoacústico. La técnica de FTIR demostró el injerto del Anhidrido Maléico (AM) sobre el PLA. Se obtuvo una mayor eficiencia de la reacción mediante el procedimiento de la extrusión reactiva en comparación con el proceso en la cámara de mezclado.
2. Las pruebas de DMA en los materiales elaborados en la cámara de mezclado mostraron que el módulo de almacenamiento del material es mayor para los compuestos que contienen el agente compatibilizante (PLA-g-AM), lo cual se pudiera atribuir a una mejor distribución de las FC en la matriz, así como un incremento en la adherencia interfacial fibra-matriz.
3. Los termogramas de DSC muestran que la presencia de las FC influye en una cristalización a temperaturas más bajas del PLA a comparación del PLA puro, lo cual se puede atribuir al efecto de nucleación que las FC ejercen en el material.
4. Los resultados de ANOVA mostraron que:
 - Los efectos de la FC y el AM son estadísticamente significativos para las propiedades de tensión, flexión, HDT y resistencia al impacto para los compuestos de PLA.
 - En cuanto a la interacción entre los efectos principales, FC/PLA-g-AM, hay diferencias con respecto a las propiedades mecánicas, existe un efecto de sinergia entre la FC y el AM, mientras que para la HDT y la resistencia al impacto no hay evidencia estadística del efecto de sinergia entre ambos factores.

- Se encontró que el modelo estadístico fue adecuado para describir las propiedades mecánicas de los biocompuestos PLA/FC.
- 5. El análisis del modelo micromecánico mostró una excelente correlación entre los valores medidos y estimados tanto para la resistencia a la tensión como para el módulo elástico de los compuestos; y solo se encontraron ligeras desviaciones para altos contenidos de FC.
- 6. El análisis morfológico vía SEM indicó que la adición de PLA-g-AM mejoró la adhesión fibra-matriz debido a que las FC se encuentran más recubiertas de PLA y se presentan menores desprendimientos de éstas con la matriz.

REFERENCIAS

1. Bolio-López GI. Efecto del Interperismo Acelerado Sobre la Biodegradación de Ácido Poli(Láctico) Reforzado con Whiskers de Celulosa de Musa Acuminata Subgrupo Cavendish: Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C; 2011.
2. Ebnesajjad S. Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications: Access Online via Elsevier; 2012.
3. Rose M, Palkovits R. Cellulose-Based Sustainable Polymers: State of the Art and Future Trends. *Macromolecular rapid communications*. 2011;32(17):1299-311.
4. Haafiz M, Hassan A, Zakaria Z, Inuwa I, Islam M, Jawaid M. Properties of polylactic acid composites reinforced with oil palm biomass microcrystalline cellulose. *Carbohydrate Polymers*. 2013.
5. Arrieta MP, López J, Ferrándiz S, Peltzer MA. Characterization of PLA-limonene blends for food packaging applications. *Polymer Testing*. 2013.
6. Luiz de Paula E, Mano V, Pereira FV. Influence of cellulose nanowhiskers on the hydrolytic degradation behavior of poly (d, l-lactide). *Polymer Degradation and Stability*. 2011;96(9):1631-8.
7. Bondeson D, Oksman K. Dispersion and characteristics of surfactant modified cellulose whiskers nanocomposites. *Composite Interfaces*. 2007;14(7-9):617-30.
8. Lipsa R, Tudorachi N, Vasile C, Chiriac A, Grigoras A. Novel environmentally friendly copolymers carboxymethyl starch grafted poly (lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*. 2013:1-11.
9. Shumigin D, Tarasova E, Krumme A, Meier P. Rheological and mechanical properties of poly (lactic) acid/cellulose and LDPE/cellulose composites. *Materials Science*. 2011;17(1):32-7.
10. Auras RA, Lim L-T, Selke SE, Tsuji H. *Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications*: Wiley. com; 2011.
11. Hwang SW, Shim JK, Selke S, Soto-Valdez H, Rubino M, Auras R. Effect of Maleic-Anhydride Grafting on the Physical and Mechanical Properties of Poly (L-lactic acid)/Starch Blends. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2012.
12. Ferrarezi MMF, de Oliveira Taipina M, da Silva LCE, do Carmo Gonçalves M. Poly (Ethylene Glycol) as a Compatibilizer for Poly (Lactic Acid)/Thermoplastic Starch Blends. *Journal of Polymers and the Environment*. 2013:1-9.
13. Wang T, Drzal LT. Cellulose-Nanofiber-Reinforced Poly (lactic acid) Composites Prepared by a Water-Based Approach. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2012;4(10):5079-85.
14. Chun KS, Husseinayah S, Osman H. Properties of coconut shell powder-filled polylactic acid eco-composites: Effect of maleic acid. *Polymer Engineering & Science*. 2012.
15. Ku H, Wang H, Pattarachaiyakoop N, Trada M. A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. *Composites Part B: Engineering*. 2011;42(4):856-73.

16. Ho M-p, Wang H, Lee J-H, Ho C-k, Lau K-t, Leng J, et al. Critical factors on manufacturing processes of natural fibre composites. *Composites Part B: Engineering*. 2012;43(8):3549-62.
17. Mamun AA, Bledzki AK. Micro fibre reinforced PLA and PP composites: Enzyme modification, mechanical and thermal properties. *Composites Science and Technology*. 2013.
18. Jandas P, Mohanty S, Nayak S. Surface treated banana fiber reinforced poly (lactic acid) nanocomposites for disposable applications. *Journal of Cleaner Production*. 2013.
19. Ahmad E, Luyt A. Morphology, thermal, and dynamic mechanical properties of poly (lactic acid)/sisal whisker nanocomposites. *Polymer Composites*. 2012;33(6):1025-32.
20. Moscoso-Sánchez F, Díaz OR, Flores J, Martínez L, Fernández V, Barrera A, et al. Effect of the cellulose of Agave tequilana Weber onto the mechanical properties of foamed and unfoamed polypropylene composites. *Polymer Bulletin*. 2013;70(3):837-47.
21. Herrera-Franco P, Valadez-Gonzalez A. Mechanical properties of continuous natural fibre-reinforced polymer composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2004;35(3):339-45.
22. Imre B, Pukánszky B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. *European Polymer Journal*. 2013.
23. Song H-Z, Luo Z-Q, Wang C-Z, Hao X-F, Gao J-G. Preparation and Characterization of Bionanocomposite Fiber Based on Cellulose and Nano-SiO₂ Using Ionic Liquid. *Carbohydrate Polymers*. 2013.
24. Mazumdar S. *Composites manufacturing: materials, product, and process engineering*: CrC press; 2001.
25. Miao C, Hamad WY. Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: a critical review. *Cellulose*. 2013;20(5):2221-62.
26. Tong L, Mouritz AP, Bannister M. *3D fibre reinforced polymer composites*: Elsevier; 2002.
27. Gay D, Hoa SV, Tsai SW. *Composite materials: design and applications*: CRC press; 2002.
28. Mohanty A, Misra M, Hinrichsen G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2000;276(1):1-24.
29. Kumar AA, Karthick K, Arumugam K. Properties of biodegradable polymers and degradation for sustainable development. *Int J Chem Eng Appl*. 2011;3(2):164-7.
30. Frone A, Berlioz S, Chailan JF, Panaitescu D, Donescu D. Cellulose fiber-reinforced polylactic acid. *Polymer Composites*. 2011;32(6):976-85.
31. Luckachan GE, Pillai C. Biodegradable polymers-a review on recent trends and emerging perspectives. *Journal of Polymers and the Environment*. 2011;19(3):637-76.
32. Standard Specification for Labeling of End Items that Incorporate Plastics and Polymers as Coatings or Additives with Paper and Other Substrates Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities, (2017).
33. Belgacem MN, Gandini A. Monomers, polymers and composites from renewable resources: Access Online via Elsevier; 2011.
34. Zhou C, Shi Q, Guo W, Terrell L, Qureshi AT, Hayes DJ, et al. Electrospun Bio-Nanocomposite Scaffolds for Bone Tissue Engineering by Cellulose Nanocrystals

- Reinforcing Maleic Anhydride Grafted PLA. ACS applied materials & interfaces. 2013;5(9):3847-54.
35. Chumeka W, Tanrattanakul V, Pilard J-F, Pasetto P. Effect of Poly (Vinyl Acetate) on Mechanical Properties and Characteristics of Poly (Lactic Acid)/Natural Rubber Blends. Journal of Polymers and the Environment. 2013:1-11.
 36. Wee Y, Kim J, Ryu H. Biotechnological production of lactic acid and its recent applications. Food Technology and Biotechnology. 2006;44(2):163.
 37. Datta R, Henry M. Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies—a review. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 2006;81(7):1119-29.
 38. Horikoshi V, KVVY. Bio-based polymers. Fujitsu Sci Tech J. 2005;41(2):173-80.
 39. Serizawa S, Inoue K, Iji M. Kenaf-fiber-reinforced poly (lactic acid) used for electronic products. Journal of Applied Polymer Science. 2006;100(1):618-24.
 40. FDA. Food Ingredient and Packaging Inventories 05/13/2013 Available from: <http://www.fda.gov/Food/IngredientsPackagingLabeling/ucm112642.htm>.
 41. Avella M, Bogoeva-Gaceva G, Bužarovska A, Errico ME, Gentile G, Grozdanov A. Poly (lactic acid)-based biocomposites reinforced with kenaf fibers. Journal of Applied Polymer Science. 2008;108(6):3542-51.
 42. Pickering KL. Properties and performance of natural-fibre composites: Woodhead Pub.; 2008.
 43. Braun B, Dorgan JR, Knauss DM. Reactively compatibilized cellulosic polylactide microcomposites. Journal of Polymers and the Environment. 2006;14(1):49-58.
 44. Works N. Ingeo™ Biopolymer 3251D Technical Data Sheet Injection Molding Process Guide. Available from: http://www.natureworkslc.com/~media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/Technical-Data-Sheets/TechnicalDataSheet_3251D_injection-molding_pdf.pdf.
 45. González D, Santos V, Parajó JC. Silane-treated lignocellulosic fibers as reinforcement material in polylactic acid biocomposites. Journal of Thermoplastic Composite Materials. 2012;25(8):1005-22.
 46. Gullón P, Romaní A, Vila C, Garrote G, Parajó JC. Potential of hydrothermal treatments in lignocellulose biorefineries. Biofuels, Bioproducts and Biorefining. 2012;6(2):219-32.
 47. Dittenber DB, GangaRao HV. Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2012;43(8):1419-29.
 48. Kabir M, Wang H, Lau K, Cardona F. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. Composites Part B: Engineering. 2012;43(7):2883-92.
 49. Peng B, Dhar N, Liu H, Tam K. Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: a nanotechnology perspective. The Canadian Journal of Chemical Engineering. 2011;89(5):1191-206.
 50. Kalia S, Kaith B, Kaur I. Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites—a review. Polymer Engineering & Science. 2009;49(7):1253-72.

51. Siqueira G, Bras J, Dufresne A. Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications. *Polymers*. 2010;2(4):728-65.
52. Tonoli G, Teixeira E, Corrêa A, Marconcini J, Caixeta L, Pereira-da-Silva M, et al. Cellulose micro/nanofibres from *Eucalyptus* kraft pulp: Preparation and properties. *Carbohydrate Polymers*. 2012;89(1):80-8.
53. Andrade S. Efecto de las condiciones de proceso de obtención de celulosa sobre sus propiedades fisicoquímicas: Tesis de Licenciatura, UADY, México; 1998.
54. Bolio-López G, Valadez-González A, Veleza L, Andreeva A. Whiskers de celulosa a partir de residuos agroindustriales de banano: Obtención y caracterización. *Revista mexicana de ingeniería química*. 2011;10(2):291-9.
55. Cazaurang-Martinez M.N P-SSR, Cruz-Ramos C.A. Dissolving-Grade Pulps From Henequén Fibers. *Cellulose Chemistry and Technology*. 1990;24:10.
56. Rosa M, Medeiros E, Malmonge J, Gregorski K, Wood D, Mattoso L, et al. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers*. 2010;81(1):83-92.
57. Saheb DN, Jog J. Natural fiber polymer composites: a review. *Advances in polymer technology*. 1999;18(4):351-63.
58. Tappi T 233 cm-06. Fiber length of pulp by classification
2006.
59. Hermanson GT. *Bioconjugate techniques*: Academic press; 1996.
60. Lu JZ, Wu Q, McNabb HS. Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: a review of coupling agents and treatments. *Wood and Fiber Science*. 2000;32(1):88-104.
61. Hwang SW, Lee SB, Lee CK, Lee JY, Shim JK, Selke SE, et al. Grafting of maleic anhydride on poly (L-lactic acid). Effects on physical and mechanical properties. *Polymer Testing*. 2012;31(2):333-44.
62. Yuan H, Liu Z, Ren J. Preparation, characterization, and foaming behavior of poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-butylene terephthalate) blend. *Polymer Engineering & Science*. 2009;49(5):1004-12.
63. Ma P, Hristova-Bogaerds DG, Schmit P, Goossens JG, Lemstra PJ. Tailoring the morphology and properties of poly (lactic acid)/poly (ethylene)-co-(vinyl acetate)/starch blends via reactive compatibilization. *Polymer International*. 2012;61(8):1284-93.
64. Plackett D. Maleated polylactide as an interfacial compatibilizer in biocomposites. *Journal of Polymers and the Environment*. 2004;12(3):131-8.
65. Ouyang WZ, Huang Y, Luo HJ, Wang DS. Preparation and properties of poly (lactic acid)/cellulolytic enzyme lignin/PGMA ternary blends. *Chinese Chemical Letters*. 2012;23(3):351-4.
66. Xiong Z, Yang Y, Zhang X, Zhang C, Tang Z, Zhu J. Preparation and characterization of poly (lactic acid)/starch composites toughened with epoxidized soybean oil. *Carbohydrate polymers*. 2012.
67. Yang H-S, Wolcott MP, Kim H-S, Kim S, Kim H-J. Effect of different compatibilizing agents on the mechanical properties of lignocellulosic material filled polyethylene bio-composites. *Composite Structures*. 2007;79(3):369-75.

68. D. Muenprasat SS, C. Tongpin. Functionalization of Poly(Lactic Acid) with Maleic Anhydride for Biomedical Application. *Journal of Metals, Materials and Minerals*. 2010;20(3):189-92.
69. Guerrero A, Puerta J, Lira J. Estudio experimental de la adhesión interfacial del sistema Sn/Pb-Al₂O₃ asistido con láser. *Revista mexicana de física*. 2006;52:48-50.
70. Arenas GN, Cañas LA. Procedimiento para medir ángulos de contacto en sólidos particulados finos. *Scientia et Technica*. 2007;4(36).
71. Carlson D, Nie L, Narayan R, Dubois P. Maleation of polylactide (PLA) by reactive extrusion. *Journal of Applied Polymer Science*. 1999;72(4):477-85.
72. Pan J, Wang Y, Qin S, Zhang B, Luo Y. Grafting reaction of poly (D, L) lactic acid with maleic anhydride and hexanediamine to introduce more reactive groups in its bulk. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 2005;74(1):476-80.
73. Wu C-S. Renewable resource-based composites of recycled natural fibers and maleated polylactide bioplastic: Characterization and biodegradability. *Polymer Degradation and Stability*. 2009;94(7):1076-84.
74. Wu C-S. Physical properties and biodegradability of maleated-polycaprolactone/starch composite. *Polymer Degradation and Stability*. 2003;80(1):127-34.
75. Gaylord NG, Mehta R, Kumar V, Tazi M. High density polyethylene-g-maleic anhydride preparation in presence of electron donors. *Journal of applied polymer science*. 1989;38(2):359-71.
76. Jonoobi M, Harun J, Mathew AP, Oksman K. Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. *Composites Science and Technology*. 2010;70(12):1742-7.
77. Hejda F, Solar P, Kousal J, editors. Surface free energy determination by contact angle measurements—A comparison of various approaches. WDS; 2010.
78. Owens DK, Wendt R. Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of applied polymer science*. 1969;13(8):1741-7.
79. Lin N, Huang J, Chang PR, Feng J, Yu J. Surface acetylation of cellulose nanocrystal and its reinforcing function in poly (lactic acid). *Carbohydrate Polymers*. 2011;83(4):1834-42.
80. Nairn JA, Liu YC, Galiotis C. Analysis of stress transfer from the matrix to the fiber through an imperfect interface: application to Raman data and the single-fiber fragmentation test. *Fiber, matrix, and interface properties: ASTM International*; 1996.
81. Idicula M, Boudenne A, Umadevi L, Ibos L, Candau Y, Thomas S. Thermophysical properties of natural fibre reinforced polyester composites. *Composites Science and Technology*. 2006;66(15):2719-25.
82. Valadez-Gonzalez A, Cervantes-Uc J, Olayo R, Herrera-Franco P. Effect of fiber surface treatment on the fiber–matrix bond strength of natural fiber reinforced composites. *Composites Part B: Engineering*. 1999;30(3):309-20.
83. Mukherjee T, Sani M, Kao N, Gupta RK, Quazi N, Bhattacharya S. Improved dispersion of cellulose microcrystals in polylactic acid (PLA) based composites applying surface acetylation. *Chemical Engineering Science*. 2013;101:655-62.
84. Junior de Menezes A, Siqueira G, Curvelo AA, Dufresne A. Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites. *Polymer*. 2009;50(19):4552-63.

85. Zhu R. PREPARATION OF MALEIC ANHYDRIDE GRAFTED POLY (LACTID ACID)(PLA): Washington State University; 2011.
86. Kim H-S, Lee B-H, Choi S-W, Kim S, Kim H-J. The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP) on the interfacial adhesion properties of bio-flour-filled polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2007;38(6):1473-82.
87. Detyothin S, Selke SE, Narayan R, Rubino M, Auras R. Reactive functionalization of poly (lactic acid), PLA: Effects of the reactive modifier, initiator and processing conditions on the final grafted maleic anhydride content and molecular weight of PLA. *Polymer Degradation and Stability*. 2013;98(12):2697-708.
88. Huda MS, Drzal LT, Mohanty AK, Misra M. Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly (lactic acid)(PLA) and kenaf fibers. *Composites Science and Technology*. 2008;68(2):424-32.
89. Tingaut P, Zimmermann T, Lopez-Suevos F. Synthesis and characterization of bionanocomposites with tunable properties from poly (lactic acid) and acetylated microfibrillated cellulose. *Biomacromolecules*. 2009;11(2):454-64.
90. K. L-C. Efecto de la incorporación de aceite de ricino epoxidado sobre las propiedades químicas, físicas y mecánicas de mezclas pla/almidón: Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.; 2015.
91. Pracella M, Haque MM-U, Alvarez V. Functionalization, compatibilization and properties of polyolefin composites with natural fibers. *Polymers*. 2010;2(4):554-74.
92. Kumari R, Ito H, Takatani M, Uchiyama M, Okamoto T. Fundamental studies on wood/cellulose-plastic composites: effects of composition and cellulose dimension on the properties of cellulose/PP composite. *Journal of wood science*. 2007;53(6):470-80.
93. Abdelmouleh M, Boufi S, Belgacem M, Duarte A, Salah AB, Gandini A. Modification of cellulosic fibres with functionalised silanes: development of surface properties. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2004;24(1):43-54.
94. de Menezes AJ, Siqueira G, Curvelo AA, Dufresne A. Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites. *Polymer*. 2009;50(19):4552-63.
95. Wang S, Cui W, Bei J. Bulk and surface modifications of polylactide. *Analytical and bioanalytical chemistry*. 2005;381(3):547-56.
96. Koo G-H, Jang J. Surface modification of poly (lactic acid) by UV/Ozone irradiation. *Fibers and Polymers*. 2008;9(6):674-8.
97. Tabi T, Sajó I, Szabó F, Luyt A, Kovács J. Crystalline structure of annealed polylactic acid and its relation to processing. *Express Polymer Letters*. 2010;4(10).
98. Tábi T, Hajba S, Kovács J. 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*. 2016;82:232-43.
99. Oksman K, Skrifvars M, Selin J-F. Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. *Composites science and technology*. 2003;63(9):1317-24.
100. Csikós Á, Faludi G, Domján A, Renner K, Móczó J, Pukánszky B. Modification of interfacial adhesion with a functionalized polymer in PLA/wood composites. *European Polymer Journal*. 2015;68:592-600.

101. Pukanszky B. Influence of interface interaction on the ultimate tensile properties of polymer composites. *Composites*. 1990;21(3):255-62.