



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN  
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

**POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**Diseño y optimización multicriterio de procesos de  
fabricación, mediante extrusión de nanocompositos con  
base en polímeros reciclados reforzados con  
nanocelulosa cristalina.**

Tesis que presenta

**M. en C. Karen Mariana Mancera García**

Para obtener el grado de

**Doctora en Ciencias Ambientales**

**Director de la Tesis:  
Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios.**

**San Luis Potosí, S.L.P., Julio de 2017**



## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis **“Diseño y optimización multicriterio de procesos de fabricación, mediante extrusión de nanocompositos con base en polímeros reciclados reforzados con nanocelulosa cristalina”** presentada para obtener el Grado de Doctora en Ciencias Ambientales fue elaborada por **Karen Mariana Mancera García** y aprobada el **catorce de julio de dos mil diecisiete** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

**Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios**  
Director de la tesis

**Dra. Alma Gabriela Paréstino Escobedo**  
Miembro del Comité Tutorial

**Dr. José Elías Pérez López**  
Miembro del Comité Tutorial

**Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz**  
Miembro del Comité Tutorial

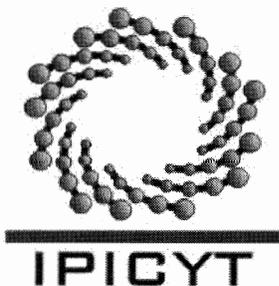


## **Créditos Institucionales**

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Biotecnología e Ingeniería Ambiental de la División de Ciencias Ambientales y el Laboratorio de Polímero Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología 250285 y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

Página en Blanco que se va a utilizar para colocar la copia del acta de examen.



# Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

## Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 008 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Ciencias Ambientales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 14 días del mes de julio del año 2017, se reunió a las 08:45 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

<b>Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz</b>	<b>Presidente</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dra. Alma Gabriela Palestino Escobedo</b>	<b>Secretaria</b>	<b>UASLP</b>
<b>Dr. José Elías Pérez López</b>	<b>Sinodal externo</b>	<b>UASLP</b>
<b>Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**DOCTORA EN CIENCIAS AMBIENTALES**

sustentó la C.

**Karen Mariana Mancera García**

sobre la Tesis intitulada:

***Diseño y optimización multicriterio de procesos de fabricación, mediante extrusión de nanocompositos con base en polímeros reciclados reforzados con nanocelulosa cristalina***

que se desarrolló bajo la dirección de

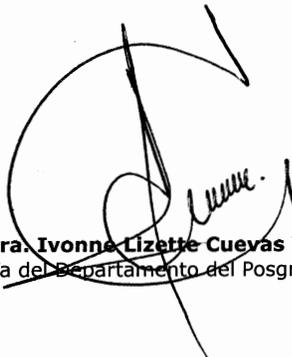
**Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios**

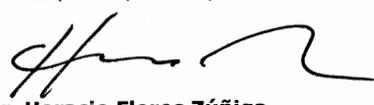
El Jurado, después de deliberar, determinó

**APROBARLA**

Dándose por terminado el acto a las 11:05 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 14 días del mes de julio de 2017.

  
**Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez**  
Jefa del Departamento del Posgrado

  
**Dr. Horacio Flores Zúñiga**  
Secretario Académico



## Dedicatorias

Dedico esta tesis a todas y a cada una de las personas que formaron parte de esta gran etapa de mi vida, ya que he crecido no solo profesionalmente si no de manera personal alcance una mayor madures. De todos ustedes he aprendido enormemente y cada momento compartido lo he disfrutado al máximo.

Gracias!

***“y mi voz que madura  
y mi voz quemadura  
y mi bosque madura  
y mi voz quema dura.”***

Xavier Villaurrutia

# Agradecimientos

Antes que nada, quisiera agradecer a la beca **CONACYT 250285** y al **Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica**, los cuales hicieron posible la realización de este proyecto doctoral.

Al **Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios** mi asesor de tesis y amigo, quien siempre me ha impulsado a mirar hacia adelante, por su apoyo constante y paciencia. Sigue siendo para mí un gran honor haber trabajado con él desde la maestría y ahora el doctorado.

Al **Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz, Dra. Alma Gabriela Palestino Escobedo** y el **Dr. Elías Pérez**, que conformaron mi comité y agradezco mucho sus importantes contribuciones las cuales han enriquecido este trabajo.

Al **Profesor Fernand PLA, Dr. Dimitrios Meimaroglou** y **Dra. Sandrine Hoppe** de la **Escuela Nacional Superior de la Industria Química (ENSIC)** de la **Université de Lorraine** por su gran consejo y apoyo para la realización de las estancias de investigación en Francia, así también como al **Laboratoire de Réactions et Génie des Procédés (LRGP)** y los Técnicos que hicieron posible la realización de las pruebas y análisis complementarios del proyecto.

Al **Laboratorio de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología LINAN-IPICYT** y las técnicas **Gladis Judith Labrada, Ana Iris Peña Maldonado** y **Beatriz Adriana Rivera Escoto** por su apoyo en el análisis de muestras.

A los técnicos de laboratorio **Dr. Safaz Ghanbaja** y **Sylvie Migot**, que me ayudaron en la caracterización morfológica. Y al doctorante **Julien Billard** por su apoyo para la obtención de los nanocristales de celulosa.

Un especial agradecimiento a **Olga Ramírez**, por su ayuda y apoyo constante en la elaboración de gran parte de las pruebas de laboratorio, si ella, esta tesis estaría incompleta. A **Octavio Saucedo, Karla López, Arizbe Ponce, Teresita García, Daniel Centeno, Monse Ovando, Lorena Elisa y Emilia Ríos**, mis grandes amigos en IPICYT quienes hicieron que esta etapa fuera de las mejores de mi vida, gracias por sus consejos, compañía y constante apoyo.

Mis compañeros y amigos de Laboratorio **Dalia Sánchez, Yareni Aguilar, Aracely Cruz, Miriam Cerrillos, Patsy Ramírez, Ivonne Wong, Mariana Gutiérrez, Nancy Cervantes, Claudia Soria, Elzy Alemán, Magaly Rodríguez, Juan Carlos Flores, Victoria González, Alejandra Ramírez, Mauricio Sánchez** y **Enrique Cruz** las que estuvieron y aun están.

**Christian Aguilar y Pablo Camarillo** amigos de la división de materiales que me apoyaron en la realización de las pruebas calorimétricas y al **Dr. Horacio Flores** por facilitarme los equipos de análisis.

A mis buenos amigos de mantenimiento y vigilancia, **Felipe de Jesús Martínez, Ramón Ibarra, el Poli Gerardo Galván, Rubén Gutiérrez, Tiburcio Rocha, José Marcelo, Jesús Ocampo, César Oliva y Gerardo García**, por su amistad, buenas pláticas y apoyo sincero.

A mis amigos en Francia en ambas estancias: **Mariana Limones, Jordan Cavalier, Lorena, Rosy Pineda, Ronay López, Albert López, Robert Valverde, Jinmy Lezama, Ever, Carmen González, Ann-Claire Huerta, Aramis, Laura Forero, Adriana del Pilar Arriola, Jannes Kinscher, Thibaut Sauvageon, Mariana Díaz, Magali de la Cruz Barrón, Cristina Valencia, Natalia Rebolledo, Arturo Padilla, Fer Dali, Aurelien, Roberto Rama, Claudia de Melo Sánchez, Alejandro Borroto, Isabelle Dollander, Estibaly Hernández, Aliz Barbosa, Claudia Domjahn, Damian Marcual...** a todos y a cada uno por compartir muy buenos momentos de alegría y convivencia, y con quienes algunos formamos un bello grupo llamado "*Los Miercolitos*", nos reuníamos cada miércoles a tomar una cerveza en un bar, que como diría mi buen amigo Arturo Padilla: "La vida sin ir al bar no es vida".

A **mi familia** por su cariño, apoyo, dedicación y empeño constante por ayudarme a ser una persona mejor cada día.

A **mis Padres**, que siempre han estado para apoyarme, por darme lo mas valioso que tengo, la vida y se que pueden estar orgullosos de lo que soy, porque estoy feliz de serlo.

A **mis hermanas**, mis compañeras de vida, que son mi soporte, mis aliadas y confidentes a quienes las amo y siempre han estado ahí para alegrar todos mis días. Y a mis **sobrinos**, quienes su inocencia y alegría me recuerdan que la vida es un juego y hay que divertirnos.

# Contenido

## Tabla de contenido

CONSTANCIA DE APROBACIÓN DE LA TESIS .....	2
CRÉDITOS INSTITUCIONALES.....	3
DEDICATORIAS.....	5
AGRADECIMIENTOS.....	6
CONTENIDO .....	8
LISTA DE TABLAS .....	12
LISTA DE FIGURAS.....	14
ABREVIATURAS.....	19
RESUMEN.....	21
ABSTRACT .....	22
<b>CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>23</b>
1.1 JUSTIFICACIÓN .....	27
1.2 HIPÓTESIS.....	27
1.3 OBJETIVO GENERAL .....	28
1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	28
<b>CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>29</b>
2.1 LOS PLÁSTICOS EN NUESTRA VIDA DIARIA .....	29
2.2 RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS: GENERACIÓN Y DISPOSICIÓN.....	31
2.3 RECICLAJE.....	34
2.4. POLÍMEROS .....	39
2.4.1. <i>Introducción</i> .....	39
2.4.2. <i>Clasificación de Polímeros</i> .....	40
2.4.3. <i>Estructura y Propiedades de los Polímeros</i> .....	41
2.4.3.1. Estructura química.....	42
Peso molecular.....	42
Conformación .....	43
Configuración .....	43
2.4.3.2. Estructura física.....	44
2.4.3.3. Propiedades Térmicas.....	45
2.5. MEZCLA DE POLÍMEROS .....	47
2.5.1. <i>Introducción</i> .....	47
2.5.2. <i>Reciclaje y mezcla de polímeros</i> .....	48
2.5.3. <i>Compatibilidad y miscibilidad</i> .....	49
2.5.3.1. Compatibilidad.....	49
2.5.3.2. Termodinámica de mezclas de polímeros .....	50
2.5.3.3. Definición de superficie y de los coeficientes de tensión interfacial.....	57

2.5.4. <i>Propiedades</i> .....	61
2.5.4.1. Propiedades Mecánicas.....	61
2.6. REDES INTERPENETRADAS POLIMÉRICAS.....	63
2.6.1. <i>Introducción</i> .....	63
2.7. LOS POLÍMEROS DE INTERÉS.....	66
2.7.1. <i>PET</i> .....	66
2.7.1.1. Introducción.....	66
2.7.1.2. Estructura química.....	66
2.7.1.3. Cristalización y morfología.....	67
2.7.1.4. Propiedades.....	67
2.7.2. <i>Polietileno de baja densidad (LDPE)</i> .....	68
2.7.2.1. Introducción.....	68
2.7.2.2. Estructura química.....	69
2.7.2.3. Cristalización y morfología.....	70
2.7.2.5. Propiedades.....	71
2.7.2.6. Aplicaciones.....	71
2.7.3. <i>Elastómero de estireno-etileno-propileno-estireno (SEPS)</i> .....	71
2.7.4. <i>Poli (Ácido Acrílico) (PAA)</i> .....	73
2.7.5. <i>Nanocristales de Celulosa (NCC)</i> .....	74
2.7.5.1. Introducción.....	74
2.7.5.2. Estructura química y obtención.....	75
2.7.5.3. Cristalización y morfología.....	76
2.7.5.4. Propiedades.....	77
2.7.5.5. Aplicaciones.....	78
2.7.6.6. Modificación.....	79
2.8. REDES NEURONALES.....	80
2.8.1. <i>Introducción</i> .....	80
2.8.2. <i>Definición</i> .....	81
2.8.2.1. Red Neuronal.....	81
2.8.3. <i>Tipos de redes neuronales</i> .....	84
2.8.4. <i>Aplicación en el sistema de estudio</i> .....	87
2.9. OPTIMIZACIÓN.....	88
2.9.1. <i>Introducción</i> .....	88
2.9.1.1. Modelo matemático de optimización.....	88
2.9.2. <i>Optimización</i> .....	90
2.9.2.1. La optimización combinatoria.....	91
2.9.2.2. Optimización multi-criterio.....	91
<b>CAPITULO 3. NANOCRISTALES DE CELULOSA (NCC).....</b>	<b>94</b>
3.1. INTRODUCCIÓN.....	94
3.2. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	95
3.2.1. <i>Materiales</i> .....	95
3.2.2. <i>Metodología Experimental</i> .....	97
3.2.2.1. Síntesis de NCC a partir de microcristales de celulosa (MCC- Avicel ®).....	97
3.2.2.2. Síntesis de NCC/PEG.....	98
3.2.2.3. Síntesis de NCC-TEMPO/PEG.....	99
3.2.3. <i>Caracterización espectroscópica y térmica</i> .....	100
3.2.3.1. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopia RAMAN ....	100
3.2.3.2. Análisis termogravimétrico (TGA).....	101

3.2.3.3. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	101
3.2.3.4. Difracción de Rayos X (XRD).....	102
3.2.4. <i>Caracterización Morfológica</i> .....	102
3.2.4.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) .....	102
3.2.4.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	103
3.2.4.3. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) .....	103
3.3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	103
3.3.1. <i>Resultados Propiedades Fisicoquímicas de las NCCs</i> .....	103
3.3.1.1. Detección de Grupos de interés por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR) y Raman. ....	103
3.3.1.2. Resultados del análisis termogravimétrico (TGA).....	112
3.3.1.3. Análisis de las Transiciones Térmicas por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	114
3.3.1.4. Detección del Grado de Cristalinidad por Difracción de Rayos X (DRX) .....	117
3.3.1.5. Resultados Propiedades Morfológicas.....	120
3.3.3. <i>Resultados Propiedades Fisicoquímicas de las NCC/PEG</i> .....	123
3.3.3.1. Resultados de la caracterización Fisicoquímicas de las NCC/PEG .....	123
3.3.3.2. Resultados análisis termogravimétrico (TGA) de las muestras de NCC modificadas con PEG .....	127
3.3.3.3. Análisis de las Transiciones Térmicas por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de las muestras de NCC modificadas con PEG .....	131
3.3.4. <i>Resultados Propiedades Fisicoquímicas de la NCC/TEMPO-PEG</i> .....	131
3.3.4.1. Detección de Grupos de interés por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR) .....	131
3.3.4.2. Resultados análisis termogravimétrico (TGA).....	133
3.3.4.3. Propiedades Morfológicas .....	135
Análisis de Superficie por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	135
3.4. CONCLUSIONES .....	136
<b>CAPITULO 4. RED INTERPENETRADA POLIMÉRICA (IPN) CON NCC.....</b>	<b>137</b>
4.1. INTRODUCCIÓN.....	137
4.2. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	138
4.2.1. <i>Materiales</i> .....	138
4.2.2. <i>Metodología Experimental</i> .....	139
4.2.2.1. Síntesis y evaluación de compositos de PAA/NCC .....	139
4.2.2.2. Síntesis de la red interpenetrada polimérica (IPN) con la adición de nanocelulosa cristalina (NCC) .....	139
4.3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	141
4.3.1. <i>Resultados Propiedades Fisicoquímicas de las NCCs</i> .....	142
4.3.1.1. Detección de Grupos de interés por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR) y Raman. ....	142
4.3.1.2. Análisis de las Transiciones Térmicas por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	148
4.3.1.3. Detección del Grado de Cristalinidad por Difracción de Rayos X (DRX) .....	151
4.3.2. <i>Resultados Propiedades Morfológicas</i> .....	152
4.3.2.1. Análisis de Superficie por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	152
4.4. CONCLUSIONES .....	155
<b>CAPITULO 5. MEZCLAS PET/LDPE COMPATIBILIZADAS CON IPN-NCC .....</b>	<b>156</b>
5.1. INTRODUCCIÓN.....	156
5.2. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	158
5.2.1. <i>Materiales</i> .....	158

5.2.2. Metodología Experimental.....	158
5.2.2.2. Preparación de las mezclas PET/LDPE.....	158
5.2.3. Caracterización Físicoquímica .....	160
5.2.5. Caracterización Mecánica .....	161
5.2.5.1 Prueba de tensión-elongación.....	161
5.3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	161
5.3.1. Resultados Propiedades Físicoquímicas de las mezclas PET/LDPE .....	161
5.3.1.1. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR).....	161
5.3.1.2. Resultados análisis termogravimétrico (TGA).....	165
5.3.1.3. Análisis de las Transiciones Térmicas por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	168
5.3.1.4. Resultados Propiedades Morfológicas.....	173
5.3.1.5. Análisis pruebas mecánicas .....	175
5.4. CONCLUSIONES .....	182
<b>CAPITULO 6. MODELADO Y OPTIMIZACIÓN DE LA GENERACIÓN DE MEZCLAS. ....</b>	<b>183</b>
6.1. INTRODUCCIÓN.....	183
6.2. METODOLOGÍA .....	184
6.2.1. D-óptimo.....	184
6.2.2. Redes Neuronales Artificiales.....	189
6.2.2.1. Introducción .....	189
6.2.2.2. Construcción de la ANNs .....	190
6.2.2.3. Construcción del modelo con la red neuronal artificial.....	190
6.2.3. Optimización con algoritmos evolutivos.....	193
6.3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	194
6.3.1. D-óptimo y redes neuronales artificiales. ....	194
6.3.1. Optimización con algoritmos evolutivos.....	198
6.4. CONCLUSIONES .....	201
<b>7. CONCLUSIONES GENERALES.....</b>	<b>202</b>
<b>8. PERSPECTIVAS.....</b>	<b>203</b>
<b>9. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>204</b>
<b>10. ANEXOS .....</b>	<b>239</b>
A. ESPECTROS INFRARROJOS PARA MEZCLAS 50/50 (PET/LDPE).....	239
B. ESPECTROS INFRARROJOS PARA MEZCLAS 75/25 (PET/LDPE).....	240
C. DoE DE LAS MEZCLAS PET/LDPE.....	242
D. PROGRAMA DE MODELADO POR REDES NEURONALES ARTIFICIALES DEL SISTEMAS DE MEZCLAS PET/LDPE.....	244
E. PROGRAMA DE OPTIMIZACIÓN MULTICRITERIO DEL SISTEMAS DE MEZCLAS PET/LDPE.....	247

## Lista de tablas

<b>Tabla 2.1.</b> Métodos de reciclaje de plásticos.....	36
<b>Tabla 2.2.</b> Tipos de plásticos y usos comunes (Action, 2006).....	37
<b>Tabla 2.3.</b> Diferentes tipos de clasificación de los polímeros. ....	40
<b>Tabla 2.4.</b> Definición de valores promedio del peso molecular. ....	42
<b>Tabla 2.5.</b> Transiciones térmicas de los polímeros. ....	46
<b>Tabla 2.6.</b> Valores de SFE o ST de algunos polímeros.....	60
<b>Tabla 2.7.</b> Tipos de IPN.....	64
<b>Tabla 2.8.</b> Propiedades del PET.....	67
<b>Tabla 2.9.</b> Densidad de los diferentes tipos de PE (Utracki, 2002) . ....	69
<b>Tabla 2.10.</b> Propiedades de LDPE y HDPE (Mahdavi, 2008).....	71
<b>Tabla 2.11.</b> Polimorfismo de la celulosa cristalina. ....	77
<b>Tabla 2.13.</b> Funciones de activación mas comúnmente utilizadas.....	83
<b>Tabla 2.14.</b> Redes Neuronales Artificiales más conocidas. ....	85
<b>Tabla 2.15.</b> Ejemplos de aplicación de las redes neuronales.....	87
<b>Tabla 3.1.</b> Materiales y equipos usados para la síntesis y modificación de los NCC. .....	96
<b>Tabla 3.2.</b> Parámetros de síntesis de NCC.....	98
<b>Tabla 3.3.</b> Diseño de experimentos para las soluciones NCC/PEG.....	99
<b>Tabla 3.4.</b> Índice de cristalinidad a partir de espectros Raman de las diferentes NCC sintetizadas. ....	110
<b>Tabla 3.5.</b> Resultados de tamaño de cristal (D) y % de cristalinidad para las NCC comercial y sintetizada.....	119
<b>Tabla 3.6.</b> Índice de cristalinidad (Xc) y tamaño del cristal aparente (D).....	119
<b>Tabla 3.7.</b> Especificaciones de la NCC sintetizada. ....	121
<b>Tabla 3.8.</b> Bandas características de los materiales analizados (Cai and Kim, 2010; Liang et al., 1995). ....	126
<b>Tabla 4.1.</b> Concentración de los componentes en la IPN. ....	140

<b>Tabla 4.2.</b> Bandas infrarrojas obtenidas del análisis de la IPN a distintos contenidos de NCC. ....	146
<b>Tabla 5.1.</b> Diseño de experimentos para mezclas PET/LDPE. ....	159
<b>Tabla 5.2.</b> Especificaciones de las mezclas estudiadas. ....	159
<b>Tabla 5.3.</b> Resumen de comportamiento térmico de las mezclas PET/LDPE. ....	172
<b>Tabla 6.1.</b> Factores y niveles para el desarrollo del DOE mediante D-óptimo. ....	185
<b>Tabla 6.2.</b> Niveles codificados y valores reales de las variables cualitativas y cuantitativas. ....	186
<b>Tabla 6.3.</b> Diseño experimental final codificado y con valores a utilizar. ....	188
<b>Tabla 6.4.</b> Estructura de las ANNs y respuestas obtenidas. ....	194
<b>Tabla 6.5.</b> Comparativa bibliográfica. ....	196
<b>Tabla 6.6.</b> Tabla de propiedades mecánicas. ....	199
<b>Tabla 10.1.</b> Obtención del DOE por método DETMAX de MATLAB. ....	242

## Lista de figuras

<b>Figura 2.1.</b> Producción mundial comparada con la producción de Europa (PlasticsEurope, 2015).....	29
<b>Figure 2.2.</b> Producción de plástico en el mundo (PlasticsEurope, 2015).....	30
<b>Figura 2.3.</b> Tipos de plásticos mayormente utilizados.....	31
<b>Figura 2.4.</b> Composición de los residuos sólidos en el mundo (WorldBank, 2012). .....	32
<b>Figura 2.5.</b> Composición de los RSU en México, 2011 (SEMARNAT, 2012).....	33
<b>Figura 2.6.</b> Residuos por tipo de plástico en México (Plástico, 2012). ....	34
<b>Figura 2.7.</b> Composición de los RSU reciclables, 2011 (SEMARNAT, 2012). ....	35
<b>Figura 2.8.</b> Arreglo estructural de un polímero semicristalino en multi-escala (Milner, 2011). ....	45
<b>Figure 2.9.</b> Representación esquemática de la mezcla homopolímero-copolímero. .....	56
<b>Figura 2.10.</b> Unidad repetitiva constitutiva del PET ( (Dean, 1990). ....	66
<b>Figura 2.11.</b> Unidad repetitiva constitutiva del PE (Dean, 1990). ....	69
<b>Figura 2.12.</b> Modelo Fringed micelle (Sperling, 2005).....	70
<b>Figura 2.13.</b> Estructura química del SEPS. ....	72
<b>Figura 2.14.</b> Estructura de microdominios del SEPS.....	72
<b>Figura 2.15.</b> Estructura del PAA. ....	73
<b>Figura 2.16.</b> Estructura básica de la celulosa también llamada Celobiosa (Rebouillat, 2013). ....	75
<b>Figure 2.17.</b> Interacciones intra e intermoleculares en la estructura de la celulosa: <b>a-</b> Puente de hidrógeno intramolecular entre C2-OH y C6-OH, <b>b-</b> Puente de hidrógeno intramolecular entre C3-OH con el oxígeno endocíclico; y <b>c-</b> Puente de hidrógeno intermolecular entre C3-OH y C6-OH (Olszewska, 2013). ....	76

<b>Figura 2.18.</b> Representación biológica de una neurona y esquema de un modelo neuronal.....	82
<b>Figura 2.19.</b> Tipos de ANNs.....	84
<b>Figura 2.20.</b> Estructura de una red multicapa.....	86
<b>Figura 2.21.</b> Diagrama de flujo del proceso de modelado.....	88
<b>Figura 3.1.</b> Esquema de la unidad repetitiva de la estructura de la celulosa y espectro infrarrojo de la NCC comercial (Moon et al., 2011).....	104
<b>Figura 3.2.</b> Espectros FTIR de la MCC, la NCC comercial y la NCC sintetizada.....	105
<b>Figura 3.3.</b> Espectros FTIR de las NCCs: NCC-A45 (línea azul), NCC-B50 (línea morada), NCC-C60 (línea verde) and NCC-K50 (línea roja).....	106
<b>Figura 3.4.</b> Espectro IR de las NCCs de 1400 a 550 $\text{cm}^{-1}$ .....	107
<b>Figura 3.5.</b> Espectro Raman de la nanocelulosa cristalina comercial.....	108
<b>Figura 3.6.</b> Espectro Raman de las NCCs.....	110
<b>Figura 3.7.</b> Espectro Raman del NCC sintetizada y de la NCC comercial.....	111
<b>Figura 3.8.</b> Análisis térmico de las muestras de NCC sintetizadas y su comparación con la MCC.....	112
<b>Figura 3.9.</b> Curvas DTGA de las muestras de NCCs y MCC.....	114
<b>Figura 3.10.</b> Termogramas de MCC, NCC sintetizada y NCC comercial.....	115
<b>Figura 3.11.</b> Termogramas de las NCCs sintetizadas.....	116
<b>Figura 3.12.</b> Difractograma de la NCC comercial.....	117
<b>Figura 3.13.</b> Difractogramas, y sus deconvoluciones, de la NCC comercial y NCC sintetizada.....	118
<b>Figura 3.14.</b> Difractogramas de rayos-X de NCCs.....	120
<b>Figura 3.15.</b> Micrografías TEM para las NCC sintetizadas.....	121
<b>Figura 3.16.</b> Gráfica del modelo de Halpin-Tsai sobre en comportamiento de un material compuesto con matriz de PP y 50 % de nanofibras con distinta relación de aspecto (Eichhorn et al., 2010).....	123
<b>Figura 3.17.</b> Espectro IR de la NCC.....	124
<b>Figura 3.18.</b> Espectro FTIR del PEG 20,000.....	124
<b>Figura 3.19.</b> Espectro IR de las muestras NCC/PEG.....	125

<b>Figura 3.20.</b> Espectro IR de la NCC (línea verde), el PEG 10,000 (línea azul) y NCC/PEG (70/30) (línea roja).....	126
<b>Figura 3.21.</b> Representación esquemática de la absorción de PEG en la superficie de la NCC.....	127
<b>Figura 3.22.</b> Termograma of NCC, PEG (10,000 g/mol), y compositos de NCC/PEG.....	128
<b>Figura 3.23.</b> Termograma de la NCC, PEG y NCC/PEG 10,000.....	129
<b>Figura 3.24.</b> Análisis termogravimétrico de NCC, NCC/PEG10000 and NCC/PEG20000 en proporciones 70/30.....	130
<b>Figure 3.25.</b> Análisis DSC de las muestras NCC/PEG 10,000. ....	131
<b>Figura 3.26.</b> Esquema de oxidación mediada por TEMPO (da Silva Perez et al., 2003).....	132
<b>Figura 3.27.</b> Espectros de infrarrojo de NCC y NCC-TEMPO.....	133
<b>Figura 3.28.</b> Análisis termo-gravimétrico de la NCC, NCC-TEMPO y NCC-TEMPO/PEG10000 .....	134
<b>Figura 3.29.</b> TGA de la NCC/PEG 10000 y NCC-TEMPO/PEG 10000.....	135
<b>Figura 3.30.</b> Análisis morfológico de la muestras: a) NCC, b) NCC/PEG, c) NCC-TEMPO y d) NCC-TEMPO/PEG. ....	135
<b>Figura 4.1.</b> Espectro infrarrojo de los compositos y el PAA solo. ....	143
<b>Figura 4.3.</b> FTIR del composito de PAA/NCC 5% y sus componentes de 550 a 1800 $\text{cm}^{-1}$ . ....	144
<b>Figura 4.4.</b> Espectro FTIR de la IPN con diferentes concentraciones de NCC....	145
<b>Figura 4.5.</b> Espectro Raman de PAA/NCC (5 % en peso de NCC), del PAA y NCC puros. ....	147
<b>Figura 4.6.</b> Termogramas de compositos PAA/NCC y PAA solo.....	148
<b>Figura 4.7.</b> Termogramas de la IPN a 0, 1, 2.5, 5, 10 y 20 % de NCC comparado con los termogramas de la NCC y PAA solos. ....	149
<b>Figura 4.8.</b> Patrones de difracción de la mezcla PAA/NCC con 5 y 10 % en peso de NCC comparado con los componentes puros.....	151
<b>Figura 4.9.</b> Patrones de difracción de Rayos X de las diferentes muestras de compositos y NCC pura.....	152

<b>Figura 4.10.</b> Micrografías del composito PAA/NCC con 5% en peso de NCC....	153
<b>Figura 4.11.</b> Micrografía de compuesto PAA reticulado con 10% en peso de NCC. .....	153
<b>Figura 4.12.</b> Microscopía de barrido electrónico de compositos y NCC.....	154
<b>Figura 5.1.</b> Materiales utilizados en las mezclas PET/LDPE.....	158
<b>Figura 5.2.</b> Espectros de IR del PET con y sin IPN comparado con el compatibilizante. ....	161
<b>Figura 5.3.</b> Espectro IR del LDPE con y sin compatibilizante en el intervalo de 2000 a 550 $\text{cm}^{-1}$ . ....	162
<b>Figura 5.4.</b> FTIR de las mezclas PET/LDPE (25/75) con diferentes concentraciones de IPN tipo A (sin NCC).....	163
<b>Figura 5.5.</b> FTIR de las mezclas PET/LDPE (25/75) con IPN tipo C (10% en peso de NCC) a 0, 1, 2 y 5% wt.....	164
<b>Figura 5.6.</b> Espectro infrarrojo de las mezclas PET/LDPE (25/75) con diferente concentración de IPN tipo D (con 20% en peso NCC).....	165
<b>Figura 5.7.</b> Análisis termogravimétrico de las mezclas (25/75) con y sin IPN con NCC con diferentes concentraciones. ....	166
<b>Figura 5.8.</b> Curvas termogravimétricas de las mezclas PET/LDPE (50/50), con y sin IPN, con NCC a diferentes concentraciones. ....	167
<b>Figura 5.9.</b> TGA de las mezclas PET/LDPE (75/25) con y son IPN con NCC a diferentes concentraciones. ....	168
<b>Figura 5.10.</b> Análisis calorimétrico del PET con y sin IPN. ....	169
<b>Figura 5.11.</b> Análisis calorimétrico del LDPE con y sin IPN. ....	170
<b>Figura 5.12.</b> Termograma de las mezclas con 25 % PET y 75 % LDPE con 0, 2, 3 y 5% en peso de compatibilizante tipo A. ....	170
<b>Figura 5.13.</b> Termograma DSC de las mezclas 25 % PET y 75 % de LDPE, a) con 0, 1 y 5% de compatibilizante tipo C y b) con 0, 1, 2 y 5% de IPN tipo D.....	171
<b>Figura 5.14.</b> Termograma de las mezclas con 50 % PET y 50 % PEBD, a) con 0, 1 y 5% en peso de IPN tipo D.....	171
<b>Figura 5.15.</b> Análisis AFM de las mezclas de 25% PET y 75% LDPE con diferente concentración de compatibilizante tipo D. ....	174

<b>Figura 5.16.</b> Micrografía de las mezclas PET/LDPE (50/50) con diferentes concentraciones de compatibilizante.....	175
<b>Figura 5.17.</b> Respuesta tensión-elongación de las mezclas sin compatibilizante. ....	176
<b>Figura 5.18.</b> Respuesta tensión-elongación de: a) PET con y sin compatibilizante al 3% (IPN tipo A y C), b) LDPE con y sin compatibilizante al 3% (IPN tipo A y C), ....	177
<b>Figura 5.19.</b> Módulo de Young de las mezclas 25% PET y 75% LDPE con compatibilizante tipo A (0% NCC), tipo B (5% NCC), tipo C (10% NCC) y tipo D (20% NCC).....	178
<b>Figura 5.20.</b> Módulo de Young de las mezclas PET/LDPE (50/50) con diferentes concentraciones de compatibilizante tipo A, C y D. ....	179
<b>Figura 5.21.</b> Módulo de Young de las mezclas de 75% PET y 25% LDPE con diferente concentración de compatibilizante tipo A, B, C y D.....	180
<b>Figura 5.22.</b> Elongación al rompimiento de las mezclas de PET/LDPE con diferente concentración de compatibilizante. ....	181
<b>Figura 6.1.</b> Esquema general del sistema estudiado.....	190
<b>Figura 6.2.</b> Esquema general del sistema estudiado.....	191
<b>Figura 6.3.</b> MSE de acuerdo al numero de neuronas por capa. ....	192
<b>Figura 6.4.</b> MSE considerando dos capas de neuronas ocultas.....	192
<b>Figura 6.5.</b> Módulo de Young de las mezclas PET/LDPE poliméricas compatibilizadas. ....	195
<b>Figura 6.6.</b> Evaluación del desempeño de la ANN en la parte de entrenamiento y validación. ....	197

## Abreviaturas

<b>AGU</b>	Unidades de Anhídrolucosa, por sus siglas en inglés Anydroglucose Unit
<b>ASTM</b>	American Society for Testing Materials
<b>DTMA</b>	Análisis Térmico Dinámico Mecánico
<b>DSC</b>	Calorimetría Diferencial de Barrido
<b>DoE</b>	Diseño de experimentos (DoE por sus siglas en inglés Desing of Experiments)
<b>E'</b>	Módulo elástico
<b>E''</b>	Módulo viscoso
<b>EA</b>	Algoritmos Evolutivos (por sus siglas en ingles Evolutionary Algorithms)
<b>FTIR</b>	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
<b>HIPS</b>	Poliestireno de alto impacto
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Ácido Sulfúrico
<b>IPN</b>	Red Interpenetrada Polimérica (Interpenetrating Polymer Network)
<b>MAH</b>	Anhídrido Maléico
<b>MPa</b>	Megapascales
<b>NaBr</b>	Bromuro de Sodio
<b>NaOCl</b>	Hipoclorito de Sodio
<b>NCC</b>	Nanocristales de Celulosa
<b>N<sub>0</sub></b>	Número de Avogadro
<b>n<sub>A</sub></b>	Número de moles del componente A
<b>n<sub>B</sub></b>	Número de moles del componente B
<b>P</b>	Presión
<b>LDPE</b>	Polietileno de Baja Densidad
<b>MCC</b>	Microcelulosa Cristalina
<b>M<sub>n</sub></b>	Peso molecular promedio en numero
<b>M<sub>w</sub></b>	Peso molecular promedio en peso
<b>PAN</b>	Poliacrilonitrilo
<b>PAA</b>	Poli (ácido acrílico)
<b>PA</b>	Poliamida
<b>PC</b>	Policarbonato
<b>PVC</b>	Poli (cloruro de vinilo)
<b>PS</b>	Poliestireno
<b>PE</b>	Polietileno
<b>PEG</b>	Poli (etilen glicol)
<b>PET</b>	Poli (etilen tereftalato)
<b>PMMA</b>	Poli (metacrilato de metilo)
<b>PEO</b>	Poli (óxido de etileno)
<b>PP</b>	Polipropileno

<b>PU</b>	Poliuretano
<b>R</b>	Constante universal de los gases
<b>Rpm</b>	Revoluciones por minuto
<b>SEM</b>	Microscopia Electrónica de Barrido
<b>SEMARNAT</b>	Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales
<b>T</b>	Temperatura
<b>tan <math>\delta</math></b>	Cociente del módulo de pérdida con respecto al módulo de almacenamiento
<b><math>T_c</math></b>	Temperatura de cristalización
<b><math>T_g</math></b>	Temperatura de Transición Vítrea
<b>TEMPO</b>	(2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo)
<b>TGA</b>	Análisis Termogravimétrico
<b>TPE</b>	Elastómero termoplástico
<b><math>T_m</math></b>	Temperatura de fusión
<b><math>\Delta</math></b>	Parámetro de Solubilidad
<b><math>\Delta G_m</math></b>	Variación de la Energía Libre de Gibbs de Mezcla
<b><math>\Delta H_m</math></b>	Variación de la Entalpía de Mezcla
<b><math>\Delta S_m</math></b>	Variación de la Entropía de Mezcla
<b>H</b>	Entalpía
<b>X</b>	Parámetro de interacción de Flory–Huggins
<b><math>X_s</math></b>	Parámetro de interacción debido a la contribución entrópica
<b><math>\delta</math></b>	Parámetro de solubilidad
<b><math>\phi_1, \phi_2</math></b>	Fracción volumen de los componentes 1 y 2.
<b>U</b>	Energía total
<b>S</b>	Entropía
<b>SEPS</b>	Estireno-Etileno-Propileno-Estireno
<b>H</b>	Entalpía
<b>G</b>	Energía Libre de Gibbs
<b>XRD</b>	Difracción de Rayos X
<b>X'X</b>	Determinante de la matriz

# Resumen

## **“Diseño y optimización multicriterio de procesos de fabricación, mediante extrusión, de nanocompositos con base en polímeros reciclados reforzados con nanocelulosa cristalina”**

PALABRAS CLAVE. Nanocristales de Celulosa, Compatibilizante, Mezclas de polímeros, reciclaje de plásticos.

El presente proyecto se centra en la posibilidad de conferir valor agregado a los polímeros reciclados. Estos materiales generalmente sufren una degradación considerable durante las operaciones industriales implementadas para su reciclaje. Como consecuencia de ello, sus propiedades térmicas y mecánicas se ven reducidas de manera considerable y, por tanto, su potencial de reutilización disminuye. En este sentido, para mejorar estas propiedades, se propone la generación de mezclas de polímeros reciclados compatibilizados, además de ser reforzados con nanocristales de celulosa, también llamada nanocelulosa cristalina (NCC).

El objetivo principal del trabajo fue la síntesis de materiales compuestos a través del método de extrusión y su reforzamiento con NCC. Estos materiales se componen de mezclas de polímeros reciclados de poli (etilen tereftalato) (PET) con polietileno de baja densidad (LDPE por sus siglas en inglés). Dentro de la problemática tratada, uno de los mayores retos a vencer es la inmiscibilidad de los polímeros componentes de las mezclas. Lo cual se resolvió con el uso de un compatibilizante en forma de red interpenetrada polimérica (IPN). Este compatibilizante fue sintetizado específicamente para poseer grupos químicos compatibles o afines con PET y LDPE. Los materiales resultantes mostraron una mejoría en sus propiedades mecánicas (por ejemplo, Módulo de Young 16% mayor), térmicas (incremento de cristalinidad) y morfológicas (adecuada adhesión interfacial), en comparación a sus materiales reciclados de origen.

Se evaluaron los efectos de la composición de las mezclas, tiempo de residencia y temperatura de extrusión sobre las propiedades químicas, térmicas y mecánicas de los materiales compuestos sintetizados con base en un diseño experimental. Además, el estudio fue complementado con un enfoque de modelado fenomenológico sobre la base de redes neuronales artificiales (ANNs). Lo anterior para verificar la pertinencia del diseño de experimentos a través de una metodología avanzada como lo son las ANNs, que además sientan las bases para poder predecir comportamientos del sistema analizado.

# Abstract

## **"Multicriteria design and optimization of extrusion manufacturing processes of nanocomposites based on recycled polymers with crystalline nanocellulose"**

KEY WORDS. Cellulose nanocrystals, Compatibilizer, polymers blend, plastics recycling.

This project focuses on the possibility to increase the value of recycled polymers. These materials generally suffer considerable degradation during industrial operations implemented for its recycling. The consequences are their modification, usually reduced, of thermal and mechanical properties of the final materials, making difficult the processing due to its low quality and hence reduced potential for reuse. In this sense, the improvement of these properties was proposed by the generation of recycled polymers blends reinforced with cellulose nanocrystals or also named nanocellulose crystalline (NCC).

The main objective of this work was the synthesis of composite materials through the extrusion method and its reinforcement with NCC. These materials consist of blends of recycled poly (ethylene terephthalate) (PET) with recycled low-density polyethylene (LDPE). Within the treated problem, one of the biggest challenges to overcome was immiscibility of the polymer components of the blends. This was solved with the use of a compatibilizer in the form of interpenetrating polymer network (IPN), synthesized in a previous work. This compatibilizer was specifically synthesized to possess chemical groups that are compatible with both PET and LDPE. The resulting materials showed improvement in their mechanical, rheological, thermal and morphological properties compared to source materials.

The effects of composition of the blends, residence time and extrusion temperature, on the chemical, thermal and mechanical properties of synthesized composites based on an experimental design were evaluated. The study was supplemented by a phenomenological modeling study based on artificial neural networks (ANNs). The last had the idea of verifying the design of experiments through such advanced methodology. In addition, this establishes the bases to predict the system's behavior.

# CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

La disposición de los residuos plásticos generalmente se dirigen hacia tres principales vías: el reciclaje, la recuperación de energía por incineración y la disposición final en rellenos sanitarios. Estas dos ultimas vías no son plenamente satisfactorias debido a que la incineración requiere de una locación especializada, lo cual es altamente costosa, y por otro lado la disposición final de estos materiales es desfavorable para el ambiente ya que tardan varios cientos de años en degradarse. Por ello el reciclaje es la opción más viable para el tratamiento de estos materiales, pues es una forma de darle el valor de los materiales de desecho.

En términos concretos, el reciclaje se define como el proceso en el cual los residuos son transformados a través de diversas técnicas, con la finalidad de reintegrar su valor económico, siempre y cuando, la metodología utilizada sea viable.

Aunque el reciclado de polímeros es muy atractivo, se deben considerar aspectos como la naturaleza química de éstos y la proporción de las mezclas, ya que estos materiales son inmiscibles. En este sentido, el uso de aditivos como algún compatibilizante que permita la adecuada interacción entre los diferentes polímeros de la mezcla, es fundamental.

Una de las estrategias más utilizadas en el diseño de nuevos y/o mejorados materiales poliméricos, radica en la mezcla de diferentes polímeros para generar materiales multicomponentes. Sin embargo, debido al alto peso molecular y estructura química de estos materiales, es difícil su adecuado mezclado y homogeneización, por lo que las mezclas resultantes presentan inmiscibilidad y una microestructura heterogénea. Estas características influyen directamente en las propiedades del producto final, por lo que generalmente las mezclas inmiscibles tienen propiedades inferiores con respecto a sus componentes puros de origen. Consecuentemente, existe gran interés en mejorar la miscibilidad de las mezclas poliméricas. La resolución de este problema nos abre un amplio campo para la generación de nuevos materiales con interesantes propiedades con un sin fin de aplicaciones.

Diversas técnicas se han utilizado para reducir, e incluso eliminar, la inmiscibilidad de las mezclas poliméricas (Aglietto M, 2004) (Schexnaydre, 2008), algunas consisten por ejemplo en la introducción de grupos funcionales en la estructura polimérica, el uso de copolímeros y materiales injertados, y recientemente propuesto por el grupo de polímeros avanzados del IPICYT el uso de redes interpenetradas poliméricas (IPN) como compatibilizantes (Mancera, 2012). El método por adición de compatibilizantes es uno de los más utilizados, el cual, consiste en la adición, a la mezcla de polímeros, de un material con capacidad para tener interacciones específicas y/o reacciones químicas con los componentes de la mezcla.

Actualmente en la ciencia de los materiales, uno de los campos que está tomando relevancia es el de la generación de materiales compuestos con nanopartículas. Las llamadas nanocargas son utilizadas como una nueva alternativa para el reforzamiento de materiales como pueden ser las matrices poliméricas. Estas nanocargas presentan características esenciales que las hace ser altamente prometedoras para el reforzamiento de los materiales como son gran área específica y alta relación de aspecto. Ejemplos de éstas son los nanotubos de carbono (CNTs), los silicatos, y mas recientemente las nanofibras. En algunos casos, a concentraciones bajas, estas nanocargas también pueden actuar como compatibilizantes eficientes, a un menor costo y con mejores propiedades mecánicas gracias a sus dimensiones nanométricas.

Con base en lo anterior, este trabajo tiene el objetivo final de aumentar el valor de polímeros de reciclaje debido a que sus propiedades térmicas y mecánicas se ven mermadas durante las operaciones industriales implementadas para su reciclado, lo que reduce notablemente su potencial de reutilización. Como es bien sabido, dos de las resinas poliméricas mas utilizadas son el poli (etilen tereftalato) (PET) y el polietileno de baja densidad (LDPE), los cuales son los componentes base de este proyecto. La mezcla estable de estos materiales mediante extrusión por fusión, fue propuesta con la finalidad de obtener un material con propiedades mejoradas en comparación con los polímeros de reciclado iniciales. El PET y el LDPE son incompatibles debido a diferencias en la naturaleza química y lo cual influye por ejemplo en las diferencias de polaridad; por lo tanto, su mezclado presenta una morfología de dos fases, donde la fase dispersa se muestra como grandes tamaños de partículas, con una clara falta de adherencia entre ésta y la matriz. Para el caso de mezclas con elevado contenido PET se puede esperar un aumento en la resistencia y rigidez, sin embargo, debido a la incompatibilidad, las mezclas presentan muy pobre resistencia al impacto. Por ello, la compatibilización de estas mezclas es necesaria para mejorar la adhesión entre las dos fases y superar la fragilidad.

Como se mencionó anteriormente, en un trabajo previo (Mancera, 2012), se sintetizó y caracterizó un nuevo compatibilizante en forma de red interpenetrada polimérica (IPN) con base en la combinación de un elastómero termoplástico [copolímero de bloques de propileno-estireno-etileno-estireno (SEPS) con 30% en peso de estireno] y poli (ácido acrílico) (PAA), capaz de interactuar con los dos polímeros, lo que permite la formación de mezclas de PET/LDPE estables y homogéneas. Las interacciones corresponden a la formación de dominios entre LDPE y los grupos etileno de SEPS mientras que los grupos carbonilo del PET forman interacciones de puentes de hidrógeno con los hidroxilos de los grupos carboxílicos del PAA. Los resultados mostraron que dependiendo de la composición de la IPN (PAA/SEPS en relación al porcentaje en peso) tiene un efecto significativo sobre la morfología de las mezclas resultantes, mejorando su adhesión interfacial y reduciendo el tamaño medio de partícula de la fase dispersa, lo cual evita la coalescencia. También actúa como plastificante y modifica el comportamiento mecánico de los dos polímeros, dando materiales con mayor deformación a la ruptura y resistencia a la tracción, que demostraron ser superiores a los obtenidos con otros compatibilizantes comerciales, por ejemplo: anhídrido maléico (Xu, 2008) (Pawlak, 2002) (Zhang Y. G., 2009) (Kasama J., 2006) (Zhang Y. Z., 2011) (Chiu, 2005) (Fung, 2006), ácido acrílico (Oromiehie, 1998), grupos isocianato (Park, 1998), polietileno injertado con anhídrido maléico, o productos a base de glicidil metacrilato (Torres, 2001) (Pracella, 2002).

Debido al reciente interés por un nuevo tipo de nanocarga de origen natural, las investigaciones se han centrado en la posibilidad del uso de nanocristales de celulosa (NCC) como aditivos para el reforzamiento de materiales poliméricos. Lo anterior es consecuencia de las atractivas características físico-químicas (alta cristalinidad, baja densidad, morfología y estructura química) de la NCC, aunado a sus notables propiedades mecánicas, así como su sustentabilidad y biodegradabilidad (Habibi Y. &, 2008) (Mangalam, 2009) (Ljungberg, 2005). Esto último se debe a que la celulosa es un material renovable, biodegradable y el polímero natural más abundante en la tierra (Landry, 2011). En general, la celulosa es una fibra resistente, insoluble y tiene un papel esencial en el mantenimiento de la estructura de las paredes vegetales.

Es por lo anterior que los NCC son candidatos muy prometedores para el diseño de nuevos materiales compuestos, fabricados por métodos tales como: extrusión por fusión, moldeo por compresión, moldeo por inyección y moldeo por transferencia de resina (Rebouillat, 2013).

El objetivo principal del uso de los NCC en la mezclas de polímeros es lograr el reforzamiento de la matriz polimérica, lo cual ha sido estudiado previamente

(Ljungberg, 2005) (Rebouillat, 2013) (Peng, 2011) (Moon, 2011) (Habibi Y. L., 2010). Tomando en cuenta la gran interacción de los NCC con el PAA (Yang J. H., 2012), que corresponde la fase continua del compatibilizante, se propuso la formulación de un compatibilizante con la nanofibra embebida, logrando una mejor dispersión de ésta a través del compatibilización, y consecuentemente conseguir los efectos de reforzamiento y compatibilización simultánea de la mezcla polimérica resultante.

Por otro lado, debido a que la cantidad total de NCC en las mezclas de polímeros es baja, se propuso la inserción directa de NCC previo a la extrusión, es decir, no por medio del compatibilizante. Lo anterior solo se puede lograr con las modificación superficial de NCC ya que si se adiciona de forma directa a la mezcla, se observa una rápida degradación térmica del material debido a las altas temperaturas que se tienen en los procesos de extrusión de las mezclas poliméricas. Por ello se propuso una nueva estrategia para aumentar la resistencia térmica de los NCC mediante su recubrimiento con poli (etilen glicol) (PEG). Cabe señalar, que de acuerdo a los estudios ya reportados, el PEG y la celulosa tienen la capacidad de interactuar mediante puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de la NCC y los grupos éter del PEG (Yang G. &, 1996), lo cual favorece en mayor medida su adición a las mezclas poliméricas.

La principal razón por la que se propone el uso de PEG y no el poli (óxido de etileno) (PEO) como se ha reportado mayormente en la literatura (Pereda, 2014), se sustenta en que el PEG presenta buena solubilidad en agua y tiene efecto plastificante dentro de la matriz del polímero, para este caso particular el PET, así como buena interacción entre sus grupos funcionales (Deschamps, 2004) (Mohan, 2012).

Finalmente, debido a que la metodología utilizada para recubrir los NCC con el PEG, no garantiza que las reacciones y generación de puentes de hidrógeno se logren de manera abundante y homogénea, también se realizó una oxidación superficial de la NCC, con el 2,2,6,6- tetrametil 1-piperidiniloxi, conocido como TEMPO, para aumentar su reactividad; ya que el proceso de oxidación mediada por el TEMPO se utiliza ampliamente en la preparación de polisacáridos altamente cargados con grupos carboxilo funcionalizados (Okita, 2010) (Qin, 2011) (Habibi Y. &, 2008) (Montanari, 2005).

## 1.1 JUSTIFICACIÓN

La creciente generación de residuos plásticos hace imperiosa la necesidad de implementar metodologías que permitan su adecuado reciclado. No obstante, y sabiendo que los materiales plásticos son inmiscibles, la generación de piezas y artículos a partir de plásticos reciclados es limitada. En este sentido, el estudiar el efecto de parámetros tales como tipo y cantidad de aditivos, ya sea como compatibilizante o reforzantes, es relevante pues establece las bases que permitan el desarrollo de este tipo de aditivos *ad-hoc* a los polímeros a reciclar, y con ello sea posible la generación de materiales con adecuadas propiedades térmicas y mecánicas.

El uso de Nanocristales de celulosa fortalecerá las mezclas de polímeros de reciclaje debido a sus excelentes propiedades fisicoquímicas, a través de su dispersión homogénea por medio del uso de un agente compatibilizante multifuncional, que, además de su eficacia en la compatibilización de PET y LDPE tendrá una afinidad con los NCC. Lo anterior permitirá encontrar soluciones innovadoras para la recuperación de polímeros reciclados mediante el desarrollo de nanocompuestos con nuevas propiedades.

## 1.2 HIPÓTESIS

La síntesis de un nuevo compuesto a partir de una red interpenetrada polimérica (IPN) con base en un polímero acrílico y un elastómero termoplástico, así como la adición de nanocelulosa cristalina (NCC) dará lugar a un material compatibilizante y de reforzamiento para mezclas de plásticos de reciclaje, a través de la interacción entre los componentes de la mezcla, debido a la estructura química de la IPN, y la disipación de esfuerzos debido a la presencia de la NCC. Además, la modificación superficial de la NCC permitirá incrementar su resistencia térmica aunado a una mayor capacidad de dispersión en las mezclas poliméricas.

### 1.3 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar una red interpenetrada polimérica con base en poli (ácido acrílico) (PAA), elastómero termoplástico (TPE) y con nanocristales de celulosa (NCC), que estén o no modificados superficialmente, y evaluar el desempeño del composito resultante como material de reforzamiento y compatibilización de mezclas de polímeros como poli (etilen tereftalato)/polietileno de baja densidad (PET/LDPE).

### 1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Sintetizar de los NCC mediante la hidrólisis de celulosa microcristalina comercial con ácido sulfúrico.
- b) Caracteriza química, térmica, mecánica y morfológicamente los NCC sintetizados.
- c) Estudiar la influencia de la modificación superficial de los NCC en su interacción con la matriz hidrófoba.
- d) Evaluar las propiedades del compatibilizante con base en la combinación de SEPS, PAA y NCC, injertado en PAA, como una red interpenetrada polimérica.
- e) Extruir las mezclas de PET/LDPE con el compatibilizante conteniendo los NCC embebidos en el momento de síntesis con base en un diseño experimental.
- f) Estudiar el efecto de las condiciones de funcionamiento (relación PET/LDPE, cantidad de IPN con y sin NCC, temperatura de extrusión, tiempo de extrusión) en el morfología, propiedades mecánicas y térmicas de los materiales compuestos obtenidos.
- g) Construir modelos matemáticos que conecten las propiedades estudiadas a los parámetros de proceso anteriores.
- h) Realizar la optimización multicriterio de los parámetros del proceso de extrusión que permiten la fabricación de esos materiales con propiedades mecánicas y térmicas óptimas.

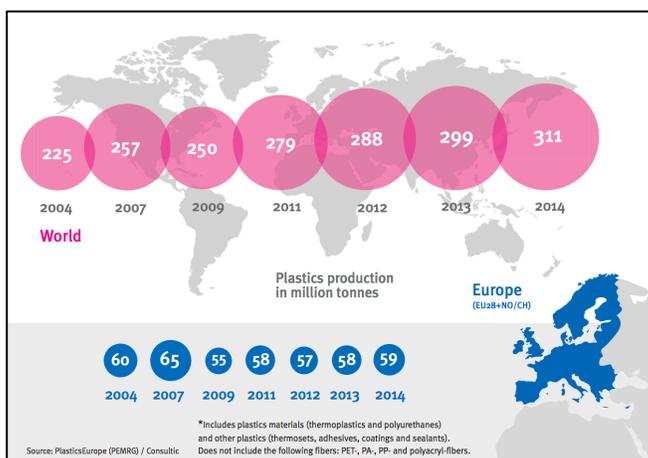
# CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO

## 2.1 LOS PLÁSTICOS EN NUESTRA VIDA DIARIA

Los plásticos forman parte importante de nuestra vida diaria, y el aumento acelerado de la población ha impulsado considerablemente el crecimiento de la industria de los plásticos. Esto se debe al sin número de aplicaciones que tienen estos materiales debido a su gran versatilidad y variedad. Cabe señalar que vivimos en una sociedad capitalista en donde nuestra economía se centra en el consumo desmedido, lo cual nos trae como consecuencia la extracción descontrolada de recursos naturales, y con ello generamos materiales que difícilmente se asimilan nuevamente en la tierra. Resultado de ello, podemos observar cada día mayores problemas de contaminación tanto en las ciudades, y principalmente el deterioro paulatino de la naturaleza.

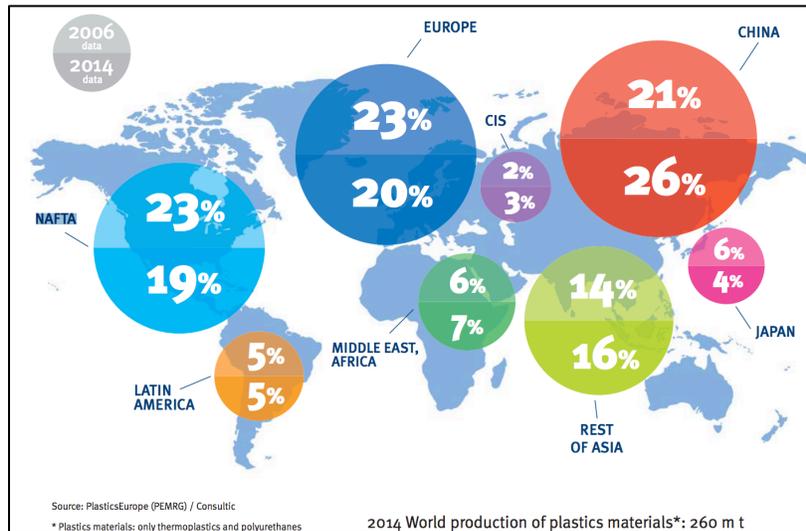
Día a día se tiene una mayor conciencia ambiental, y con el objetivo de buscar el desarrollo sostenible, se está impulsando la generación de nuevos e innovadores materiales poliméricos. Sin embargo, aun se siguen generando gran cantidad de plásticos, que con la promesa de reutilización se siguen consumiendo desmesuradamente; sin embargo, el porcentaje de reutilización sigue siendo insuficiente.

De acuerdo con un estudio del año 2015 de PlasticsEurope (the Association of Plastics Manufacturers in Europe) (PlasticsEurope, 2015), en el 2014 se produjeron alrededor de 311 millones de toneladas de plástico en todo el mundo con un incremento promedio del 30% en los 10 años previos (Figura 2.1).



**Figura 2.1.** Producción mundial comparada con la producción de Europa (PlasticsEurope, 2015).

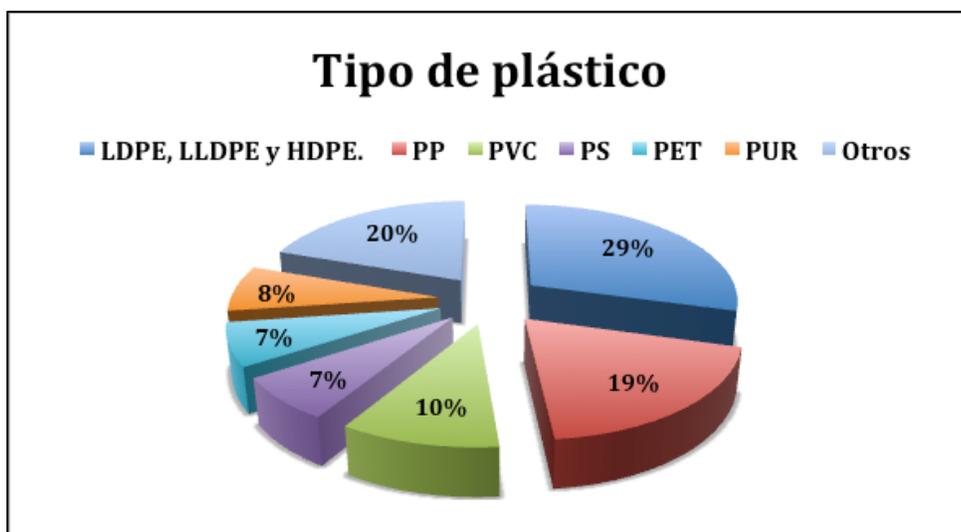
China sigue siendo el mayor productor de plásticos en el mundo seguido por Europa y el Tratado de Libre Comercio de América del Norte (NAFTA por sus siglas en inglés), lo cual se muestra de forma gráfica en la Figura 2.2.



**Figure 2.2.** Producción de plástico en el mundo (PlasticsEurope, 2015).

Con respecto a la producción por tipo de plástico, de acuerdo con PlasticsEurope, se pueden diferenciar seis grandes categorías (Figura 2.3):

1. Polietileno, incluidos el polietileno de baja densidad (PEBD o LDPE), el polietileno lineal de baja densidad (PELBD o LLDPE) y el polietileno de alta densidad (PEAD o HDPE).
2. Polipropileno (PP).
3. Poli (cloruro de vinilo) (PVC).
4. Poliestireno sólido (PS) y expandido (PS-E).
5. Poli (etilen tereftalato) (PET).
6. Poliuretano (PUR).



**Figura 2.3.** Tipos de plásticos mayormente utilizados.

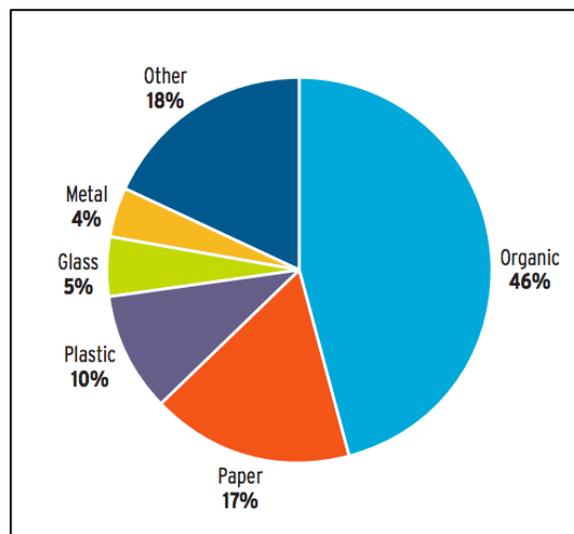
Para el caso de México, la industria nacional del plástico ha logrado activar de manera notable su participación en el comercio exterior. Si bien es cierto que aun no ha logrado conseguir un saldo positivo en la balanza comercial, el incremento de las exportaciones ha superado al de las importaciones.

Las exportaciones de plásticos mexicanos aumentaron 9.67% promedio anual en el periodo 2003-2013, mientras que las importaciones crecieron 6.04% promedio anual en el mismo lapso, lo cual permitió reducir el aumento del déficit comercial que presenta la industria del plástico (Bancomext, 2014).

## **2.2 RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS: GENERACIÓN Y DISPOSICIÓN.**

En un estudio realizado en el 2012 por el Banco Mundial, bajo el título de 'What a waste', se muestra una visión de la generación mundial de los residuos sólidos urbanos (RSU) hoy en día, y en un futuro próximo (WorldBank, 2012). Mientras que hace diez años habíamos 2.9 millones de personas en zonas urbanas que generábamos aproximadamente 0.64 kg de RSU por persona al día (0.68 millones de toneladas por año), actualmente se estima un incremento poblacional de cerca de 3 millones de habitantes que están generando 1.2 kg de RSU por persona por día (es decir 1.3 millones de toneladas por año). En el 2025 se prevé que llegaremos a ser 4.3 millones pobladores generando 1.42 kg/cápita/día de RSU (es decir 2.2 mil millones de toneladas por año).

La clasificación de los RSU, en términos generales, se centra en dos grandes grupos orgánicos e inorgánicos. Sin embargo, debido a la gran variedad de residuos inorgánicos, estos se subdividen básicamente en: papel, plástico, vidrio, metales, y "otros". En la Figura 2.4, podemos observar que los plásticos componen uno de los grupos de residuos que más se generan en el mundo, lo cual evidentemente se vuelve uno de los grandes problemas en el momento de su disposición debido a las características que se enunciarán posteriormente.



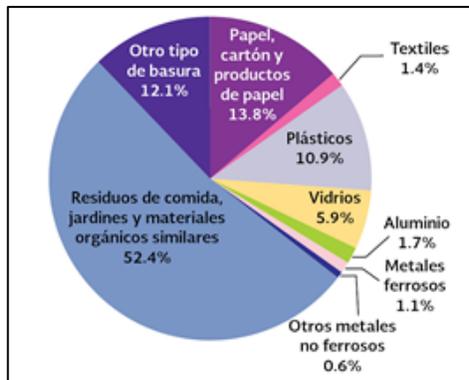
**Figura 2.4.** Composición de los residuos sólidos en el mundo (WorldBank, 2012).

Dentro de esta área de los residuos plásticos, los tipos de resinas que se encuentran en éstos, evidentemente está ligado con la cantidad que se produce de cada uno de ellos. Así, las Poliolefinas (polietileno, polipropileno, poliestireno) son materiales plásticos utilizados ampliamente en embalaje y empaquetado; por otra parte, el poli (cloruro de vinilo) (PVC) y el poli(etilen tereftalato) (PET) son los principales componentes de los residuos sólidos plásticos (Sethi, 2016).

En México, uno de los lineamientos que da orden en materia de residuos es la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de Residuos (LGPGIR), en la cual se presenta la clasificación de los residuos para un correcto manejo y tratamiento. Los residuos se clasifican en dos grandes grupos (SEMARNAT, 2012):

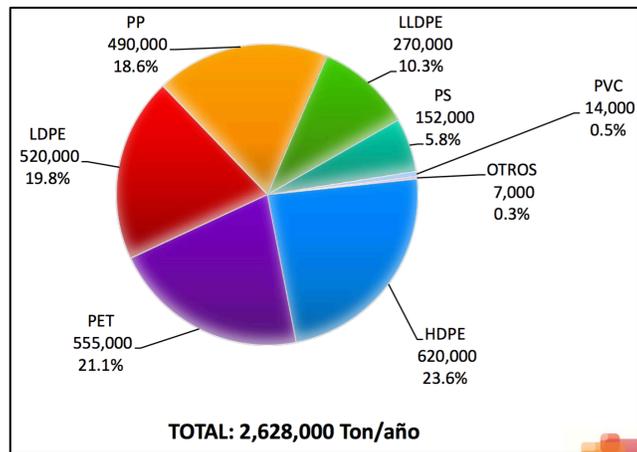
- *Los Residuos Sólidos Urbanos (RSU)*, que son los generados en las casas, como resultado de la eliminación de los materiales que se utilizan en las actividades domésticas; son también los que provienen de establecimientos o la vía pública, o los que resultan de la limpieza de las vías o lugares públicos y que tienen características como los domiciliarios. Su manejo y control es competencia de las autoridades municipales y delegacionales.
- *Los Residuos de Manejo Especial (RME)*, son los generados en los procesos productivos, que no reúnen las características para ser considerados como peligrosos ni como RSU, o que son producidos por grandes generadores (producen mas de 10 toneladas al año) de RSU. Su manejo y control es competencia de las autoridades estatales.

De acuerdo con el estudio realizado por Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC) y la SEMARNAT, (SEMARNAT, 2012) la generación de residuos sólidos urbanos, en México, entre el 2009 y el 2012, fue de 37.5 millones de toneladas/año; de los cuales, entre 33.23 y 44.49% son susceptibles de aprovechamiento. Enfocándonos mas en el área de los plásticos, del total de residuos sólidos urbanos generados al año, 10.9 % pertenece a los residuos plásticos (Figura 2.5).



**Figura 2.5.** Composición de los RSU en México, 2011 (SEMARNAT, 2012).

Los residuos plásticos, en nuestro país, son clasificados en distintos grupos que corresponden a los que se encuentran de forma mayoritaria en los rellenos sanitarios, los cuales se muestran en la Figura 2.6.



**Figura 2.6.** Residuos por tipo de plástico en México (Plástico, 2012).

Podemos corroborar que tanto el PET como las poliolefinas, que son los materiales de interés en este estudio, son los que se encuentran en mayor cantidad en los rellenos sanitarios.

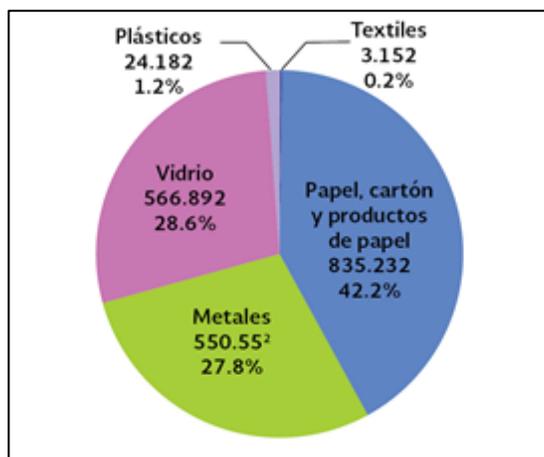
## 2.3 RECICLAJE

La disposición de los residuos plásticos generalmente se dirigen hacia tres principales vías: el reciclaje, la recuperación de energía por incineración y la disposición final en rellenos sanitarios. Estas dos ultimas vías no son plenamente satisfactorias debido a que la incineración requiere de una locación especializada, lo cual es altamente costosa, y por otro lado la disposición final de estos materiales es desfavorable para el ambiente ya que tardan varios cientos de años en degradarse. Por ello el reciclaje es la opción más viable para el tratamiento de estos materiales, pues es una forma de darle el valor de los materiales de desecho.

En términos concretos, el reciclaje se define como el proceso en el cual los residuos son transformados a través de diversas técnicas, con la finalidad de reintegrar su valor económico, siempre y cuando, la metodología utilizada sea viable.

En Europa, el 29.7% de los residuos plásticos generados son recuperados a través del reciclaje, mientras que el 39.5% se utiliza en recuperación de energía, y los 30.8% restantes son dispuestos en rellenos sanitarios (PlasticsEurope, 2015).

En México, del volumen total de RSU reciclados en 2011 (SEMARNAT, 2012), el mayor porcentaje correspondió a papel, cartón y productos de papel (42.2%), seguido por vidrio (28.6%), metales (27.8%), plásticos (1.2%) y textiles (0.2%); (Figura 2.7). Por otro lado, si se considera el volumen reciclado de cada tipo de RSU con respecto a su volumen producido, los sólidos que más se reciclaron en 2011 fueron los metales (39% del total de metales generados), el vidrio (23.5%) y el papel (14.7%). De los plásticos y textiles sólo se recicla alrededor del 1.7 %.



**Figura 2.7.** Composición de los RSU reciclables, 2011 (SEMARNAT, 2012).

Otros datos obtenidos de los estudios realizados por el Banco Mundial en el 2012 (WorldBank, 2012), mostraron que del total de basura que se genera anualmente en México solo el 3% es reciclado y el restante se va directamente a disposición final. En México aun no se cuenta con la suficiente tecnología para el tratamiento de residuos a través de la recuperación de energía.

Muchos esfuerzos se han realizado para mejorar la gestión de los residuos, y uno de los puntos mas importantes es la *reducción o minimización* de éstos en los hogares, sin embargo, nuestra cultura consumista nos impide efectuar este primer objetivo para lograr una gestión adecuada de la basura. Posterior a ello, viene la etapa de *reutilización*, que consiste en tratar de obtener el máximo provecho de los productos, y una vez que ya no se pueden reutilizar, pasan a la parte de reciclaje. La etapa del *reciclaje* implica realizarle algún tipo de procesamiento a los materiales para que pueden ser utilizables nuevamente. Después, dependiendo del tipo de residuo, se le puede dar una *valorización energética*, un tratamiento y por último una *disposición final*.

Enfocándonos en la parte de reciclaje, es posible aplicar este proceso solo a cierto tipo de plásticos, ya que no todos los plásticos tienen las características necesarias para poder reprocesarse. Como se mencionó previamente, a través del reciclado de plásticos, éstos se pueden transformar de materiales de desecho a materiales con mayor valor y aplicabilidad, volviéndolos a su ciclo productivo. Con ello evitamos su temprana disposición final, aumentando su vida útil, garantizando que en el proceso haya ahorro de energía y materias primas sin perjudicar la salud de las personas ni a los ecosistemas naturales (SEMARNAT, 2012).

Existen tres clasificaciones del reciclaje de acuerdo a la metodología empleada, estos se resumen a continuación en la Tabla 2.1 (APME, 2004):

**Tabla 2.1. Métodos de reciclaje de plásticos.**

Método	Descripción
<b>Reciclaje Mecánico</b>	El reciclado mecánico es una manera de hacer nuevos productos a partir de desechos de plástico sin modificarlos químicamente.
<b>Reciclaje Químico</b>	Los plásticos se convierten en líquido o gas para uso como materia prima en la industria química
<b>Reciclaje Térmico</b>	El reciclado térmico comprende licuefacción, gasificación y combustible sólido.

Para el caso particular de este proyecto de investigación, nos enfocaremos solamente al reciclado mecánico. A continuación se enumeran los pasos que constituyen el reciclaje mecánico de plástico, que son principalmente los siguientes (Morillas, 2014) (Action, 2006):

1.- *Separación de los residuos plásticos del total de residuos:* Este paso es favorable realizarlo desde la fuente, sin embargo, debido a la falta de una gestión adecuada, este paso generalmente se realiza en centros de acopio y sitios de disposición final.

2.- *Separación por tipo de plástico:* este paso es de los más complicados y costosos debido a la diversidad de materiales plásticos y a que no todos son fácilmente identificables. Este paso se puede llevar a cabo ya sea de forma manual, o existe maquinaria especializada que separa los materiales de acuerdo a su densidad, y otros utilizan métodos ópticos como el uso de infrarrojo y rayos X para identificar y separar los materiales.

3. *Corte/trituración:* este paso consiste básicamente en reducir el tamaño de las piezas de plástico a pequeñas escamas con el uso de un molino.

4. *Separación de contaminantes*: en un ciclón se separan las impurezas como pueden ser papel, polvo y demás.

5. *Flotación*: para garantizar la homogeneidad del material reciclado, algunas empresas usan la separación por flotación en un tanque para separar los plásticos de acuerdo a su densidad.

6. *Lavado y secado*: En este paso, generalmente para el lavado se usa sosa cáustica y tensoactivos para la eliminación de pegamentos y otras impurezas.

7. *Aglutinación*: El producto es empaquetado y almacenado.

8. *Extrusión*: El plástico se extruye en hebras y luego se peletiza, en algunos casos se le adiciona algunos aditivos para mejorar su calidad o facilitar su procesamiento, ya que posteriormente se utilizará como materia prima para su posterior inyección y moldeado.

Para conocer mas sobre los termoplásticos, que son los plásticos que se pueden reprocesar, en la Tabla 2.2 se muestran los diferentes tipos de termoplásticos y su respectivo número dentro del símbolo de reciclaje para facilitar su clasificación.

**Tabla 2.2.** Tipos de plásticos y usos comunes (Action, 2006).

TIPO DE PLÁSTICO	CÓDIGO DE IDENTIFICACIÓN	PROPIEDADES	USOS COMUNES
Poli (etilen tereftalato) (PET/PETE)		Claridad Dureza Resistencia Barrera al gas y al agua Resistencia al calor Resistencia a la grasa /aceite	Botellas de agua mineral Botellas de bebidas gaseosas Botellas de aceites comestibles Fracos de detergente en polvo Fibras textiles Fibra para alfombras
Polietileno de alta densidad (HDPE)		Barrera para el agua Resistencia química Rígido semiflexible Resistente Superficie cerosa suave Bajo costo Permeables al gas Color blanco lechoso	Bidones Películas Envasado de lácteos Juguetes Recipientes Tubería rígida Tapas de botellas

<p><b>Poli (vinil clorado) (PVC)</b></p>		<p>Transparencia Dureza, rigidez (flexible cuando es plastificado) Buena resistencia química Estabilidad a largo plazo Aislante Eléctrico Baja permeabilidad del gas</p>	<p>Tuberías y accesorios Respaldo de alfombras Marcos de ventana Botellas champú y aceite vegetal Tarjetas de crédito Revestimiento de cables y alambres Revestimientos para el suelo Suelas de zapatos</p>
<p><b>Polietileno de baja densidad (LDPE)</b></p>		<p>Resistente Flexible Superficie cerosa Transparencia Bajo punto de fusión Propiedades eléctricas estables Barrera contra la humedad</p>	<p>Películas agrícolas Sacos Películas de embalaje Espumas Botellas flexibles</p>
<p><b>Polipropileno (PP)</b></p>		<p>Excelente resistencia química Alto punto de fusión Duro, pero flexible superficie cerosa Translúcido Resistente</p>	<p>Envases de yogur Bolsas de papas Popotes Motillas de medicamento Macetas Cajas de batería del coche</p>
<p><b>Poliestireno (PS)</b></p>		<p>Claro a opaco superficie lustrosa Rígido Duro Frágil Alta claridad Poco resistente a grasas y disolventes</p>	<p>Bolitas de embalaje Envases de yogur Bandejas de comida rápida Cubiertos desechables</p>
<p><b>Otros plásticos</b></p>			<p>En su mayoría no están disponibles en cantidades suficientes para el reciclaje.</p>

La mayoría de los plásticos destinados para aplicaciones de un solo uso, generalmente son hechos con termoplásticos (poliolefinas, poliésteres, etc.), ya que son reusables y reprocesable. Como podemos darnos cuenta, con la información presentada anteriormente, los tipos de plásticos que más se consumen concuerdan con los que más generan residuos y a su vez son los que se pueden reaprovechar. Desafortunadamente, aun falta mucho para que el reciclaje se realice de una manera cotidiana y eficaz.

## 2.4. POLÍMEROS

### 2.4.1. Introducción

Los polímeros son materiales que han estado en nuestra vida desde tiempos inmemorables, ya que se pueden encontrar en la naturaleza, pues forman parte importante de la estructura de los organismos biológicos, y a lo largo del tiempo el hombre ha podido aprovechar, modificar y crear estos materiales para beneficio de la sociedad. Cabe mencionar que todos los plásticos son polímeros, pero no todos los polímeros son plásticos, como se comentará a continuación.

La palabra polímero proviene de la conjunción de dos palabras provenientes de raíces griegas que son “poli” que significa muchos y “meros” que significa partes, por lo que un polímero es un material que está constituido de muchas partes o también llamadas unidades repetitivas constitutivas (URC) para formar una larga cadena de moléculas unidas por enlaces covalentes. Los polímeros también son llamados como “macromoléculas” (Fried, 2004). Algunos autores mencionan que para llamarlo propiamente polímero, éste debe estar constituido al menos de 50 URC unidas por enlaces covalentes. El término polímero fue introducido en 1832 y el primer polímero sintético (fenol-formaldehído) fue comercializado como Bakelita<sup>TM</sup> en 1909, mientras que el primer termoplástico (poliestireno, *Trolitul*<sup>TM</sup>) fue comercializado 6 años después (Utracki, 2002a).

En 1953 el científico Hermann Staudinger obtuvo el Premio Nobel de Química (Nobelprize, 2016) por su trabajo en el área de la química de las macromoléculas, en el cual demostró que la masa molar de los polímeros puede ser tan grande que la eliminación de varias unidades de repetición no afectan significativamente sus propiedades físico-químicas.

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) define el término macromolécula o molécula de polímero como (IUPAC, 2008):

*Una molécula de masa molecular relativamente alta, cuya estructura esencialmente comprende la repetición múltiple de unidades derivadas, real o conceptualmente, a partir de moléculas de relativa masa molecular baja.*

Desde la aparición del primer polímero sintético hasta el día de hoy, se han creado una gran cantidad de polímeros con un amplio intervalo de características y propiedades, que les han permitido a estos materiales dominar gran parte de la industria y el comercio mundial.

A pesar de que la ciencia de los polímeros se originó en la industria, derivada de la necesidad de crear nuevos materiales que cubrieran los requerimientos demandados por bienes para la sociedad, el interés científico en estos materiales

es muy alto debido a las múltiples disciplinas que integra su estudio como son: la ingeniería química, la física, la ciencia de los materiales, entre otros campos; ya que la investigación sobre estos materiales se basa en el entendimiento de la interrelación entre estructura, morfología, peso molecular y su comportamiento físico y mecánico.

## 2.4.2. Clasificación de Polímeros

Existen distintas formas de clasificar los polímeros, ya sea por su origen, mecanismo de polimerización, características de procesamiento, tipo de estructura polimérica, entre otros. En la Tabla 2.3 se resumen algunas de las clasificaciones de los polímeros.

**Tabla 2.3.** Diferentes tipos de clasificación de los polímeros.

Tipo de clasificación	Grupos	Descripción	Ejemplos
Por su origen	Naturales	Son aquellos polímeros que se encuentran y se pueden extraer de la naturaleza	Seda, lana, ADN, celulosa y proteínas. (IUPAC, 2008)
	Sintéticos	Los polímeros sintéticos son aquellos que se derivan del petróleo y que son realizados por científicos e ingenieros.	Nylon, polietileno, poliéster, teflón, y epoxi. (IUPAC, 2008)
Por comportamiento térmico de procesamiento	Termoplásticos	Este tipo de polímeros pueden moldearse, recuperarse y re-fabricarse con aplicación de calor y presión.	Poliestireno, polietileno, polipropileno y cloruro de polivinilo). (Center, 2016)
	Termoestables	Polímeros cuyas cadenas individuales se han unido químicamente mediante enlaces covalentes durante la polimerización o mediante subsiguiente tratamiento químico o térmico durante su fabricación. Una vez formadas, estas redes entrecruzadas resisten el ablandamiento térmico, la fluencia y el ataque de disolventes. Pero no se puede procesar térmicamente.	Epoxi, fenol-formaldehído, Poliéster y resinas insaturadas. (Center, 2016)

<p><b>Por su mecanismo de polimerización</b></p>	<p>Polimerización por adición</p>	<p>Las moléculas de monómero se activan por efecto de la temperatura, presión o catalizador produciendo la rotura de los dobles enlaces y permitiendo las uniones entre los meros completando las cadenas siempre que existan electrones libres en el terminal de la cadena polimérica en formación.</p>	<p>El poliestireno, el cual es polimerizado por la adición secuencial de monómeros de estireno. (Center, 2016)</p>
	<p>Polimerización por condensación</p>	<p>Este mecanismo permite conseguir cadenas a partir de monómeros que no precisan de la presencia de un doble enlace y liberan en la reacción una molécula pequeña. En este proceso también se produce la activación por efecto de la temperatura, presión o catalizador, produciéndose la reacción de dos grupos activos que dan lugar a un tercero que se repite en la cadena polimérica.</p>	<p>Síntesis del Nylon 6,6 mediante la condensación de ácido adipico y <a href="#">hexametilen</a> diamida con liberación de dos moléculas de agua por cada unidad repetitiva. (Center, 2016)</p>

Referente a los termoplásticos, éstos a su vez se clasifican en tres grandes grupos (Utracki, 2002):

1. “Commodity”: polietilenos (PE), polipropilenos (PP), estirénicos (PS), acrílicos (PMMA), y vinílicos (PVC). Ellos representan 79% de todos los plásticos.
2. Ingeniería: poliamidas (PA), poliésteres termoplásticos (PEST), policarbonatos (PC), polioximetilenos (POM), y poli (éteres de fenileno) (PPE). ellos constituyen cerca del 11% en volumen y 34% en términos del valor.
3. Especialidades: los polímeros especiales exhiben alto desempeño mecánico y resistencia térmica (temperatura de uso continuo) que está entre los 150 y 500 °C.

### 2.4.3. Estructura y Propiedades de los Polímeros

Las propiedades de los polímeros están directamente ligadas a su estructura y al acomodo espacial de las cadenas poliméricas. Para su estudio se dividirá en dos principales secciones, desde el punto de vista de su estructura química y su estructura física.

### 2.4.3.1. Estructura química

Existen 3 importantes características químicas de las cadenas poliméricas que determinan sus principales propiedades (Sperling, 2005):

1. El peso molecular y la distribución del peso molecular de las moléculas.
2. La conformación de las cadenas en el espacio.
3. La configuración de la cadena.

#### **Peso molecular**

El peso molecular es una de las características más importantes que define las propiedades de los polímeros, como por ejemplo, propiedades como la resistencia mecánica, la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión, generalmente tienden a incrementar, a medida que se incrementa su peso molecular.

Ejemplo de esto se puede mencionar el caso del polietileno de peso molecular entre 1,000 y 5,000 g/mol que es un sólido tipo cera, pero cuando su peso molecular supera los 10,000 g/mol, adquiere propiedades útiles como plástico. Otro ejemplo es el Nylon, que a pesos moleculares entre 1,000 y 2,000 g/mol es un sólido frágil, mientras que a pesos moleculares más elevados es altamente tenaz.

La definición de los valores promedio que se utilizan para representar el peso molecular de un polímero son:

**Tabla 2.4.** Definición de valores promedio del peso molecular.

VALOR	FÓRMULA	DESCRIPCIÓN
<b>Promedio en número</b> <b>Mn</b>	$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$	Donde $N_i$ indica en número de moles de moléculas con peso molecular $M_i$ . Es el peso total de todas las moléculas de polímero en una muestra, dividido por el número total de moles de moléculas de polímero en la muestra.
<b>Promedio en peso</b> <b>Mw</b>	$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$	Está basado en el hecho de que una molécula más grande contiene más de la masa total de la muestra polimérica que las moléculas pequeñas.

La relación entre los pesos moleculares  $M_w/M_n$  es conocida como índice de polidispersidad, y nos indica la medida de la heterogeneidad de la distribución del peso molecular de los polímeros. Entre mayor es este valor, mayor es su heterogeneidad y por lo tanto más ancha su distribución (Utracki, 2002) (Sperling, 2005) (Seymour & Carraher, 1995) (Seymour & Carraher, 1995).

Algunos efectos directos del peso molecular en los polímeros se pueden apreciar, por ejemplo, en la movilidad de las cadenas, ya que entre más cortas son las cadenas más fácil son de desenlazar. Por ello, los plastificantes son polímeros de cadena corta, los cuales brindan mayor flexibilidad y movimiento a polímeros rígidos y de alto peso molecular, de manera que se puede disminuir la temperatura de transición vítrea.

### ***Conformación***

El término conformación se refiere a las diferentes disposiciones de los átomos y los sustituyentes de la cadena polimérica, en un espacio tridimensional, provocada por rotaciones alrededor de los enlaces simples. Ejemplos de diferentes conformaciones de polímero incluyen el zigzag, totalmente extendida plana, helicoidal, de cadena plegada, y ovillos estadísticos (random coils).

### ***Configuración***

El término "configuración" se refiere a la disposición de las unidades a lo largo del eje de la cadena, o las posiciones de los átomos que solo se alteran por ruptura y posterior formación de enlaces primarios (Autino et al., 2013). Un ejemplo de cómo afecta la diferente conformación en las cadenas en un polímero es el caso del poliisobutileno, el cual en la configuración cabeza-cabeza de sus unidades monoméricas, su temperatura de fusión es 187 °C; mientras que para la configuración cabeza cola es solo cristizable bajo altas presiones con una temperatura de fusión de 5 °C.

### **2.4.3.2. Estructura física**

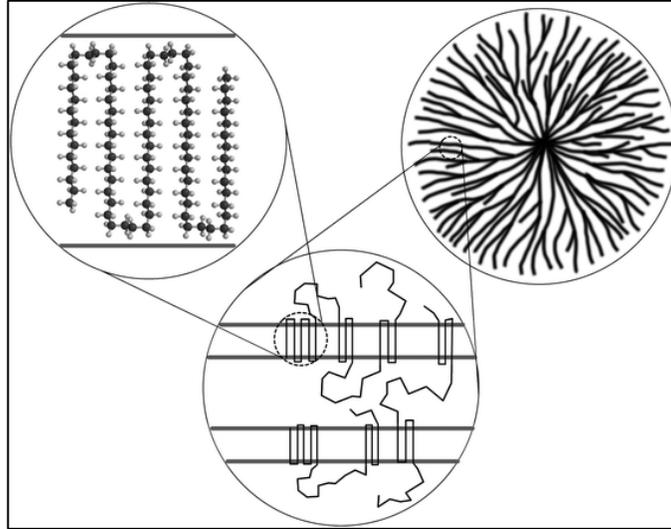
Las cadenas en un polímero pueden estar arregladas de una manera completamente irregular, lo cual caracteriza a los polímeros amorfos. Por el contrario, cuando el acomodo de sus moléculas presenta ordenamiento regular tenemos un polímero cristalino. Sin embargo, es muy complicado tener un polímero completamente cristalino, por lo que de manera general los polímeros presentan tanto zonas amorfas como cristalinas, y son conocidos como materiales semicristalinos.

#### ***Estado amorfo***

El estado sólido amorfo se caracteriza por tener una estructura desordenada de las cadenas poliméricas, las cuales se encuentran entrelazadas entre ellas de manera aleatoria. Debido a este acomodo, su comportamiento térmico está definido por una transición importante que cambia su estado físico de manera radical. Esta transición es llamada temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), que se define como la temperatura a la cual las cadenas principales del polímero comienzan su movimiento molecular debido al incremento de la temperatura. En otras palabras, es la temperatura que marca la transición entre el estado sólido amorfo y el estado fundido (Fried, 2004).

#### ***Estado cristalino***

Dependiendo de la estructura y acomodo espacial de las moléculas de un polímero, éstas se pueden arreglar o acomodar de manera ordenada bajo condiciones favorables, lo cual caracteriza al estado cristalino. Como es bien sabido, ningún polímero es totalmente cristalino, por lo que de manera general se les llama polímeros semicristalinos. Una de las formas más comunes en las que se ordenan las cadenas poliméricas son en forma de lamelas. Estas estructuras básicas de cristalización de los polímeros consisten en el apilamiento de cadenas del polímero plegadas, orientadas paralelamente entre sí, como se observa en la Figura 2.8.



**Figura 2.8.** Arreglo estructural de un polímero semicristalino en multi-escala (Milner, 2011).

Como se aprecia en la Figura 2.8, las lamelas a su vez se pueden acomodar en una estructura esférica dando lugar a las llamadas esferulitas. El polietileno, debido a su estructura molecular, a condiciones de temperatura y presión controladas es posible promover la generación de estas zonas cristalinas en sí.

En el estudio que realizó Keller en 1955 (Chen, 2007), menciona que tanto el Polietileno como el poli (etilen tereftalato) son polímeros cuya estructura favorece el crecimiento de esferulitas, y son claramente identificables con el uso de un microscopio de polarización. Algunos de los métodos para promover la generación de zonas cristalinas o esferulitas consisten básicamente en realizar una cristalización a temperatura constante y bien definida, por debajo de la región de fundido.

Una de las transiciones térmicas que caracterizan a los polímeros que presentan zonas cristalinas es la fusión. Esta transición se conoce como una transición de primer grado debido a que involucra un cambio de estado. Para poder romper los cristales se requiere de un incremento de calor en el sistema, por lo que a esta energía requerida se conoce como entalpia de fusión.

### **2.4.3.3. Propiedades Térmicas**

Como previamente se ha revisado, el conocimiento de las características físico-químicas y las propiedades térmicas de los polímeros es muy importante para entender su comportamiento y detallar de manera acertada su aplicación en el

sector productivo e industrial. Específicamente hablando de las propiedades térmicas, estas tiene gran importancia debido a la gran sensibilidad que tienen los polímeros a los cambios de temperatura. Es por lo anterior que muchas de las técnicas para su identificación y análisis se basan en el registro de los cambios que presentan estos materiales mediante barridos de temperatura, ya que estas transiciones térmicas están ligadas fuertemente con su estructura interna. A continuación se presenta en la Tabla 2.5 un resumen de estas transiciones térmicas.

**Tabla 2.5.** *Transiciones térmicas de los polímeros.*

ESTADO	TRANSICIÓN TÉRMICA	DESCRIPCIÓN
Amorfo	Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ )	Transición de segundo orden donde no hay un cambio de estado pero si de la capacidad calorífica ( $\Delta C_p$ ) del material.  Es la temperatura a la cual comienza el movimiento de las cadenas poliméricas, con un incremento paulatino de la temperatura. Y de comportarse de un sólido rígido y frágil, pasando esta temperatura se convierte a un sólido blando y flexible.
	Temperatura de fusión ( $T_m$ )	Temperatura a la cual ocurre un cambio de fase (transición de primer orden), el polímero pasa de sólido a líquido debido al incremento de la temperatura.
Cristalino	Entalpía de fusión ( $\Delta T_m$ )	Energía requerida para romper la estructura cristalina del material y pasar del estado sólido a líquido.
	Temperatura de cristalización ( $T_c$ )	Es la temperatura a la cual las moléculas del polímero fundido se acomodan de manera ordenada para formar un sólido debido al descenso de la temperatura.
	Entalpía de Cristalización ( $\Delta T_c$ )	Es la cantidad energía disipada o liberada debido al reacomodo de las cadenas del polímero debido al cambio de estado de líquido a sólido.

Una de las técnicas mas utilizadas para la identificación de las transiciones térmicas de los polímeros es la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Este análisis nos permite obtener las curvas calorimétricas (termogramas) que están asociadas a las transiciones térmicas del polímero estudiado.

Con parte de la información obtenida se puede calcular el grado de cristalinidad del polímero ( $X_t$ ) de acuerdo a la ecuación 2.1, esto a través de la relación de las entalpias de fusión ( $\Delta T_m$ ) del polímero estudiado entre la entalpía de fusión del polímero ( $\Delta T_m^*$ ) si fuera 100% cristalino, estos valores de referencia se pueden encontrar en los libros de polímeros.

$$X_t = \frac{\Delta T_m}{\Delta T_m^*} x 100 \quad (2.1)$$

## 2.5. Mezcla de Polímeros

### 2.5.1. Introducción

Debido a la creciente demanda de nuevos materiales con propiedades y requerimientos específicos, la adecuada selección y combinación de componentes poliméricos nos puede dar materiales para aplicaciones determinadas, lo cual resulta más sencillo que crear un nuevo material. Es posible obtener materiales con un amplio espectro de propiedades a partir de una mezcla con diferentes concentraciones de los componentes. Estas propiedades incluyen mejor resistencia mecánica y rigidez, tenacidad, procesabilidad, resistencia térmica, química y a la intemperie, la elongación, la permeabilidad, la transparencia y brillo.

La definición bibliográfica nos indica que una mezcla de polímeros es aquella donde se mezclan al menos dos especies macromoleculares, polímeros y/o copolímeros, siempre y cuando el componente de menor contenido exceda el 2% en peso (Utracki, 2002). Dependiendo de la termodinámica del proceso de mezclado asociado a las características del sistema, los componentes de la mezcla puede ser miscibles o inmiscibles.

En general, la miscibilidad completa de los sistemas polímero/polímero no existe, ya que estos sistemas están limitados por la llamada “ventana de miscibilidad”. Esto significa que a sólo concentraciones y condiciones específicas dos materiales puede formar una mezcla miscible. Por lo tanto, esto depende de factores como la composición, peso molecular, temperatura, presión, etc. Por ello, la inmiscibilidad domina este tipo de mezclas. En términos termodinámicos, para que una mezcla sea miscible, los valores de la energía libre y la entalpía deben ser negativos.

Las mezclas de polímeros se pueden clasificar en base a su miscibilidad como miscible, parcialmente miscibles e inmiscibles. La fórmula para tener una mezcla miscible de polímeros, es a partir de la elección de pares de polímeros que presenten estructuras químicas con capacidad de tener interacciones específicas entre ellos, resultando en calores exotérmicos de mezclado. Cuando la mezcla es

miscible, el sistema se comporta como una sola fase, por lo que las propiedades resultantes son la combinación de las propiedades de los componentes puros y muchas veces presentan un intermedio entre ambos componentes. Con este proceso de mezclado, los componentes sufren cambios radicales en sus características principales, como son el peso molecular, concentración, interacciones intermoleculares y la cristalinidad.

Por otro lado, las mezclas inmiscibles, en términos termodinámicos, son aquellos pares de polímeros que presentan sólo un ligero incremento en la entropía de la mezcla, por lo tanto presentan morfologías de dos fases. Tanto la morfología como sus características físico-químicas pueden ir cambiando dependiendo de la composición de la mezcla, así como las propiedades reológicas de los componentes (viscosidad, elasticidad), tensión interfacial, entre otras. Este tipo de mezclas generalmente presentan una morfología con fases independientes y pobre adhesión entre ellas.

### **2.5.2. Reciclaje y mezcla de polímeros**

Como se revisó anteriormente, el reciclado de plásticos es una tarea complicada, y de manera general existen 3 métodos que se realizan para este propósito. El primero consiste en la limpieza de las resinas para su incorporación en material virgen. El segundo método consiste en el reprocesamiento a través de una mezcla y su transformación en un nuevo material. Y el tercero consiste en su uso como materia prima por medio de la despolimerización o pirólisis de los materiales reciclados. En el segundo método, del cual trata este proyecto, existe una metodología que en los últimos años se ha estado proponiendo y que básicamente consiste en la compatibilización de las mezclas de diferentes tipos de termoplásticos.

La compatibilización de una mezcla de múltiples componentes se puede lograr a través de la adición de un elemento que tenga la capacidad de interactuar con los demás componentes. Esto se debe a la presencia de diversos grupos reactivos en su estructura química. El uso de un material compatibilizante de bajo peso molecular adicionado en varias etapas del proceso puede mejorar la dispersión de la fase continua y la interacción entre los componentes. Así también, se han utilizado co-solventes como el *Phenoxy*, que genera radicales libres en la interface de la mezcla favoreciendo su interacción (Utracki, 2002a).

### 2.5.3. Compatibilidad y miscibilidad

#### 2.5.3.1. Compatibilidad

La miscibilidad en los polímeros está limitada con una serie de factores y condiciones como se revisó previamente, la inmiscibilidad entre polímeros es una de las características que presentan la mayoría de estos materiales, por lo que la compatibilización es necesaria para generar mezclas poliméricas estables y con propiedades reproducibles.

Tres objetivos que se deben cumplir para lograr una compatibilización adecuada son los siguientes:

- 1.- *Reducción de la tensión superficial a través de la dispersión fina y homogénea del compatibilizante.*
- 2.- *Obtener una morfología estable que tolere los efectos térmicos y de corte involucrados en las etapas de procesamiento.*
- 3.- *Proveer adhesión interfacial en el estado sólido del material, lo cual facilitará la transferencia de esfuerzos y mejorará las propiedades mecánicas del producto.*

Algunas de las técnicas usadas para la compatibilización de mezclas poliméricas son la adición de un co-solvente (o tercer componente) que sea miscible a ambos componentes de la mezcla, un copolímero donde una parte sea afín a una fase de la mezcla y la otra parte al otro componente. Otra técnica de compatibilización es el uso de compuestos reactivos que modifique superficialmente una de las fases para hacerla parcialmente miscible, entre otras.

El número de componentes en una mezcla polimérica está limitado por las características fisicoquímicas, concentración, morfología e interacción entre los ingredientes, ya que el aumento en el número de componentes incrementa las interfaces entre ellos, el cual está dado por la siguiente ecuación:

$$N = n(n - 1)/2 \quad (2.2)$$

donde  $n$  es el número de componentes de la mezcla y  $N$  son las interfaces generadas (Utracki, 2002). Es por ello que para lograr una adecuada compatibilización en una mezcla con varios componentes se recomienda el uso de

un compatibilizante con gran cantidad de grupos reactivos capaz de interactuar con varios de los componentes.

Desde el punto de vista económico, la compatibilidad de mezclas poliméricas está encaminada a la mejora de propiedades muy específicas, por ejemplo la resistencia al impacto, mejora de la procesabilidad, el reciclado, etc.

La efectividad de un compatibilizante en una mezcla binaria de polímeros generalmente se ve reflejada en la reducción del tamaño de partículas dispersadas y de la tensión superficial. Su comportamiento es muy similar a la adición de un surfactante a una mezcla de fluidos inmiscible, donde la cantidad de emulsificante para saturar la interface dependerá de su afinidad con la fase dispersa, así como de su capacidad para evitar la floculación y la coalescencia.

La compatibilidad de mezclas poliméricas se puede explicar en términos de termodinámica de mezclado, así como mediante el análisis de la tensión superficial de los componentes. Lo anterior ayudará a comprender el comportamiento interno del material, lo cual define sus propiedades macroscópicas.

### ***2.5.3.2. Termodinámica de mezclas de polímeros***

Para conocer mejor el comportamiento de una mezcla de polímeros y poder controlar y predecir de una manera mas óptima las propiedades finales de este tipo de sistemas poliméricos, es importante entender el origen de sus interacciones y el comportamiento de las fases, así como su estructura espacial, la cual está controlada por la termodinámica y con ello se puede conocer la miscibilidad del sistema.

Una de las formas de saber como se desarrollará determinado sistema, desde el punto de vista de miscibilidad, es a través del cálculo del parámetro de miscibilidad  $\chi_{12}$ , sin embargo, su cálculo es una tarea complicada, ya que existen varias consideraciones que se deben tomar en cuenta, y las cuales se irán señalando a continuación.

En términos de termodinámica, las mezclas poliméricas son sistemas cambiantes, por lo que se puede considerar como un cambio en la energía libre de Gibbs, que está representada por la siguiente ecuación:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2.3)$$

Donde  $\Delta H_m$  es la entalpía o calor de mezclado,  $\Delta S_m$  es la entropía de la mezcla y  $T$  es la temperatura.

Para que una mezcla polimérica sea miscible, las siguientes dos condiciones son necesarias:

1.  $\Delta G_m$  debe ser negativa.
2. La segunda derivada de  $\Delta G_m$  con respecto a la fracción volumen del componente 2 ( $\phi_2$ ) debe ser mayor a cero en todo el intervalo de composición.

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_2^2} \right)_{T,p} > 0 \quad (2.4)$$

En una solución ideal se considera que no hay variación en el volumen ( $\Delta V_m = 0$ ), ni cambio en la entalpía ( $\Delta H_m$ ) por lo que  $\Delta G_m < 0$ , así que la ecuación queda de la siguiente manera (Rudin, 2012):

$$\Delta G_m = - T\Delta S_m \quad (\text{solución ideal}) \quad (2.5)$$

Por lo tanto, para que dos polímeros sean miscibles (o compatibles), la interacción de energía libre resultante debe ser negativa, y por lo tanto favorable (Coleman, 1995).

Es por lo anterior que la mayoría de las mezclas poliméricas son inmiscibles, pues generalmente la  $\Delta S_m$  tiene un valor mucho menor debido la variación de tamaño entre disolvente y soluto, además de que difícilmente se cumple con las condiciones ideales ( $\Delta S_m = -\Delta G_m / T > 0$ ). Explicado de otra manera, si consideremos un tipo de polímero, en el estado amorfo, todas sus cadenas están entrelazadas entre sí en forma aleatoria y caótica, por lo que su entropía es alta. En una mezcla, los componentes tienden a estar en mayor desorden que cuando están separados, por lo que tienen mayor entropía y la mezcla se ve favorecida por la segunda ley de la termodinámica. Sin embargo, un polímero amorfo está tan

desordenado, que no gana suficiente entropía cuando se mezcla con otro polímero por lo tanto la mezcla polimérica se ve desfavorecida.

### **Entropía de mezclado**

En un sistema ideal para un mezcla de dos fluidos **A** y **B**, donde se considera que las moléculas de ambos presentan el mismo tamaño, el calor de mezclado es igual a cero, lo cual implica que no hay diferencia en las interacciones de entalpía entre las moléculas de los componentes puros. Por lo tanto, las moléculas se pueden mezclar de manera aleatoria para maximizar su entropía, ya que no se están tomando en cuenta interacciones favorables o desfavorables que eviten su mezclado aleatorio.

La entropía de una mezcla está representada con la ecuación de Boltzman que se muestra a continuación:

$$S = k_B \ln \Omega \quad (2.6)$$

donde  $k_B$  corresponde a la constante Boltzman ( $k_B = 1.380662 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ),  $\Omega$  es el número de configuraciones distinguibles de la mezcla, éste se calcula considerando que las moléculas arregladas en una red y como son del mismo tamaño, el número posible de combinaciones ( $n!$ ) de las moléculas de **A** y **B** ( $n=n_A+n_B$ ) nos genera la siguiente ecuación:

$$\Omega = \frac{(n_A+n_B)!}{n_A!n_B!} \quad (2.7)$$

Utilizando la ecuación de Boltzman, podemos encontrar el cambio en la entropía de mezclado por molécula como se muestra a continuación (ecuación 2.8):

$$\Delta S_{mix} = -k_B [x_A \ln x_A + x_B \ln x_B] \quad (2.8)$$

donde  $x_A=n_A/n$  y  $x_B=n_B/n$  son las fracciones molares de **A** y **B** respectivamente. Sin embargo, esta ecuación solo se puede aplicar cuando el tamaño de las moléculas de ambos componentes son iguales, como previamente se había considerado.

Para conocer mas acerca de las interacciones por ejemplo, de un polímero-disolvente, estas soluciones poliméricas presentan un comportamiento muy diferente al de las soluciones ideales, por lo que la teoría propuesta por Flory-Huggins describe de una forma mas acertada el comportamiento de la solubilidad de estos materiales (Moctezuma, 2008).

### **Entropía de las soluciones de polímeros**

De acuerdo con lo establecido por Flory y Huggins, para el cálculo de la entropía de una mezcla de polímeros, es necesario hacer las siguientes consideraciones:

- 1.- El volumen de los segmentos del polímero tienen el mismo tamaño y forma de la molécula del solvente, los cuales estarán arreglados en un modelo de malla o red.*
- 2.- La concentración promedio de los segmentos del polímero en las celdas vacías adyacentes es igual al promedio total de la concentración.*
- 3.- No se considera el plegamiento de la cadena poliméricas.*
- 4.- Las interacciones moleculares no contribuyen a la entropía pero sí al calor del mezclado.*

Debido a lo anterior, se propuso la siguiente ecuación para el cálculo de la entropía de mezclado ( $\Delta S_{mix}$ ):

$$\Delta S_{mix} = -k_B \left[ \frac{\phi}{N_A} \ln(\phi) + \frac{(1-\phi)}{N_B} \ln(1-\phi) \right] \quad (2.9)$$

donde **A** y **B** son especies poliméricas con  $N_A$  y  $N_B$  representan el número de segmentos de cada una de estas especies, y  $\phi$  corresponde a la fracción volumen de la especie con menor número de cadenas. Se puede concluir que para la obtención de la entropía de mezclado para un sistema polímero-disolvente, se debe utilizar la fracción volumen, en lugar de la fracción molar como variable independiente.

### **Entalpía de mezclado**

Para el cálculo de la entalpía de este tipo de sistemas, Flory consideró la energía del contacto entre soluto y disolvente tomando en cuenta solamente el calor de mezclado, obteniendo la expresión siguiente:

$$\Delta H_m = z\Delta w_{12} \gamma n_1 \phi_2 \quad (2.10)$$

donde  $z$  corresponde al número de coordinación (número de sitios vecinos disponibles en la red tridimensional),  $\Delta w_{12}$  se refiere a la energía de contacto asociada con la mezcla de polímero y disolvente,  $\gamma$  es el cociente del volumen de una molécula de polímero entre el volumen de una molécula de disolvente; y finalmente,  $T$  es la temperatura.

Posterior a esto, Flory definió el parámetro de interacción  $\chi$  entre los componentes de la mezcla, tomando en cuenta la temperatura  $T$  con la expresión siguiente:

$$\chi = \frac{z\Delta w_{12}\gamma}{kT} \quad (2.11)$$

Finalmente, tomando en cuenta este parámetro de interacción, el cual representa la energía de interacción de moléculas de polímero con disolvente. Para el cálculo de la entalpía de la mezcla tenemos la siguiente expresión:

$$\Delta H_m = kT\chi n_1 \phi_2 \quad (2.12)$$

Una vez que tenemos la entropía y entalpía de las mezclas, es posible calcular la energía libre de la solución.

### **Energía libre de soluciones poliméricas**

Tomando en consideración las ecuaciones 2.9 y 2.12 de la entropía y entalpía de mezclado previamente definidas, la energía libre del sistema quedaría como se muestra a continuación:

$$\Delta G_m = kT[(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) + \chi n_1 \phi_2] \quad (2.13)$$

donde  $(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2)$  es un término combinatorio y  $\chi n_1 \phi_2$  es un término de contacto. El parámetro  $\chi$  se puede obtener experimentalmente o de manera teórica a través de las siguientes consideraciones.

El parámetro de interacción  $\chi$ , de acuerdo a lo propuesto por Hildebrand y Scott (Hildebrand, 1950), se puede calcular en términos del parámetro de solubilidad  $\delta$ , como se muestra a continuación:

$$\chi = \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2.14)$$

donde  $V_1$  es el volumen molar del disolvente y  $R$  es la constante universal de los gases. Los parámetros de solubilidad de muchos de los compuestos se pueden obtener por medios bibliográficos por ejemplo en el "Polymer Handbook" (Brandrup, 1989). Esta expresión nos provee de un análisis cualitativo de la solubilidad de las soluciones poliméricas, sin embargo para obtener un resultado cuantitativamente más acertado y semejante a los resultados experimentales, se tiene los siguiente:

$$\chi = \chi_s + \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2.15)$$

donde el término  $\chi_s$  mide la contribución entrópica, que está asociada al número de coordinación,  $z$ , de la siguiente manera:  $\chi_s = 1/z$ , donde el valor más comúnmente utilizado es 0.34 (Moctezuma, 2008) (Billmeyer, 1975).

Un ejemplo de aplicación en la industria, es en la selección de aditivos para

mejorar los materiales poliméricos, donde un criterio inicial podría ser el conocer la solubilidad del sistema, por lo que aplicando la fórmula de obtención del parámetro de interacción, utilizando los parámetros de solubilidad de la bibliografía, nos puede dar una idea previa de su posible comportamiento. Para este caso, si el resultado obtenido es  $\chi \leq 0.5$ , implica que hay miscibilidad entre los componentes, en caso contrario ( $\chi > 0.5$ ) el aditivo no tendrá una buena interacción dentro de la matriz polimérica.

### Identificación de miscibilidad en mezclas poliméricas

En un trabajo realizado por Paul y Barlow (Paul, 1984) propusieron una expresión para obtener la entalpía de mezclado de mezclas físicas entre polímeros en función de la composición de los elementos de la mezcla y la interacción combinatoria de Flory como se muestra a continuación:

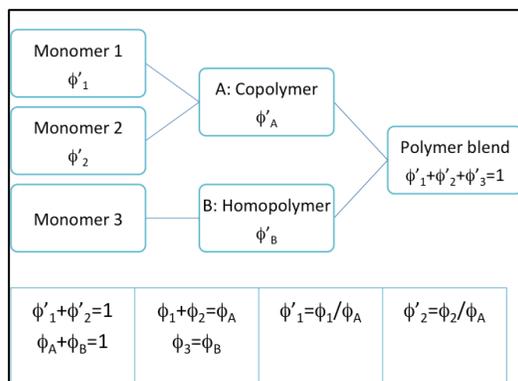
$$\Delta H_m = VB^* \phi_A \phi_B \quad (2.16)$$

tal que para un sistema como se observa en la Figura 2.9,

$$V = V_A + V_B \quad (2.17)$$

$$B^* = B_{13} \phi'_1 + B_{23} \phi'_2 + B_{12} \phi'_1 \phi'_2 \quad (2.18)$$

donde  $V$  es el volumen de la mezcla,  $B^*$  es un parámetro de interacción global,  $\phi_A$  y  $\phi_B$  son las fracciones volumen del copolímero y del homopolímero respectivamente ( $\phi_A + \phi_B = 1$ ),  $B_{ij}$  son los parámetros de interacción entre cada par de monómeros, y por último,  $\phi'_1$  y  $\phi'_2$  son fracciones volumen auxiliares.



**Figure 2.9.** Representación esquemática de la mezcla homopolímero-copolímero.

Paul y Barlow encontraron que la miscibilidad de polímeros con su alto peso molecular, solamente puede ser favorable cuando el mezclado es exotérmico, esto se resume en la siguiente expresión

$$\Delta H_m < 0 \leftrightarrow B^* < 0 \quad (2.19)$$

Con la información anterior, y con los valores de los parámetros de interacción molecular que pueden ser obtenidos bibliográficamente, es posible obtener la ventana de miscibilidad para una mezcla de polímeros determinada. Sin embargo, estos cálculos están enfocados para determinar las posibles interacciones que puede haber entre diferentes tipos de monómeros en el momento de la síntesis de un sistema polimérico de multicomponentes, lamentablemente no se puede extrapolar a un proceso de mezclas de polímeros por ejemplo a través de la extrusión por fundido, por lo que, para entender más acerca de estos sistemas podemos verlo en términos de la tensión superficial y parámetros de solubilidad como se verá a continuación.

### **2.5.3.3. Definición de superficie y de los coeficientes de tensión interfacial**

Específicamente en el área de mezclas de polímeros, el coeficiente de tensión superficial es un parámetro que nos sirve para saber que tan miscible o inmisible es una mezcla de polímeros, ya que, entre menor es este parámetro implica que hay mayor interacción entre los componentes de la mezcla. Desde el punto de vista termodinámico, la tensión interfacial es el exceso de energía por unidad de superficie debido a la formación de una interfaz, es decir, sólido/líquido, sólido/vapor o sólido/sólido (Lewin M. M.-M., 2005).

La tensión superficial es el trabajo reversible requerido para crear una unidad de área superficial a temperatura constante ( $T$ ), presión ( $P$ ) y composición ( $n$ ).

$$v_i = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n} \quad (2.20)$$

donde  $v_i$  es el coeficiente de tensión superficial de la sustancia  $i$ ,  $G$  es la energía libre de Gibbs del sistema y  $A$  es el área superficial. En los líquidos inmiscibles, las interacciones entre los componentes se encuentran en el límite físico creado en la interface. La energía requerida para separar de forma reversible los dos líquidos se expresa como el trabajo de adhesión:

$$W = v_1 + v_2 - v_{12} \quad (2.21)$$

donde  $\nu_1$  y  $\nu_2$  son coeficientes de tensión superficial de los componentes y  $\nu_{12}$  es el coeficiente de tensión interfacial entre los líquidos **1** y **2**.

### Determinación del coeficiente de tensión interfacial

Muchas de las teorías que se han propuesto para explicar los fenómenos interfaciales, están basadas en la conformación y entornos molecular de las especies, vinculadas directamente al parámetro binario de interacción termodinámica  $\chi_{12}$ , en donde el coeficiente de tensión interfacial está en función de este parámetro. Existen varios métodos para la obtención del valor del coeficiente de tensión superficial, sin embargo para este caso solo se considerará el que utilizan los parámetros de solubilidad.

El parámetro de solubilidad  $\delta_i$  de una sustancia está relacionado con sus propiedades cohesivas. Estas propiedades dependen de diferentes tipos de interacciones como son: interacciones atómicas, moleculares (enlaces polares o de hidrógeno), dipolos inducidos, enlaces metálicos, etc.

Debido a que las interacciones atómicas, moleculares y de dipolos inducidos tienen mayor relevancia, para la estimación del parámetro de solubilidad sería como a continuación se describe (Utracki, 2002):

$$\delta_i^2 = \delta_{id}^2 + \delta_{ip}^2 + \delta_{ih}^2 \quad (2.22)$$

Los valores de los componentes de  $\delta_i$ , se pueden calcular para cualquier sustancia química a partir de la contribución de los grupos químicos y sus enlaces. Una vez calculado este valor, se puede obtener el parámetro termodinámico de interacción de Huggins-Flory,  $\chi_{12}$ , a partir de la siguiente ecuación:

$$\chi_{12} = (V/RT)[\delta_1 - \delta_2] \quad (2.23)$$

Tomando en cuenta la ecuación 2.23 y las predicciones de la red teórica (ecuación 2.22), la tensión superficial se expresa de la siguiente manera:

$$v_{12} = kRT\chi_{12}^n = k_1(\rho RT)^{n-1} \left\{ (\delta_{1,d} - \delta_{2,d})^2 + (\delta_{1,p} - \delta_{2,p})^2 + (\delta_{1,h} - \delta_{2,h})^2 \right\}^n \quad (2.24)$$

$$v_{12} = k_1(T) \left\{ (\delta_{1,d} - \delta_{2,d})^2 + (\delta_{1,p} - \delta_{2,p})^2 + (\delta_{1,h} - \delta_{2,h})^2 \right\}^n \quad (2.25)$$

Para evaluar la validez de esta ecuación, Utracki y colaboradores (Utracki, 2002) utilizaron los datos experimentales de  $v_{12}$  de 46 mezclas de polímeros. Con estos datos calcularon el valor de  $n$  que resultó  $n=0.402$  que fue muy cercano a los datos experimentales reportados por Helfand *et al.* (Helfand, 1972).

Lewin y colaboradores en el 2005, realizaron un compilado sobre energías libres superficiales (**surface free energies-SFEs**) y tensiones superficiales (**surface tensions-STs**) de tres grupos de materiales: polímeros, arcillas y minerales, y aditivos, incluyendo aquellos que son utilizados en nanocompuestos.

La energía libre superficial (**SFEs**), está definida como un exceso de energía por unidad de área debido a la existencia de una superficie libre, esto para el caso de sustancias sólidas. En el caso de líquidos, esta propiedad se llama tensión superficial (**STs**), que equivale a la línea de tensión que actúa en todas direcciones paralelas a la superficie.

Para el caso de la energía superficial en los sólidos, este es un parámetro físico importante para el control de muchos de los fenómenos que ocurren en los materiales, como por ejemplo: la tensión de fractura por fragilidad, la tasa de sinterización, y la tasa de crecimiento durante el engrosamiento de las partículas, entre otros (Tyson, 1977).

Cuando dos materiales distintos generan una interface, el exceso de energía por unidad de área debido a la formación de esta interface (ya sea sólido/líquido, sólido/vapor o sólido/sólido), es llamada tensión interfacial (**IT**) y generalmente es representada por  $\gamma$ .

A continuación se muestra una tabla con valores de IT de algunos de los polímeros mencionados en el presente trabajo doctoral.

**Tabla 2.6.** Valores de SFE o ST de algunos polímeros.

POLÍMERO	SFE dyn/ cm (= mN/m) at 20° C
PET	39.5
PET	42.1
PET, $M_n = 16\ 000/M_w = 37\ 000$	44.6
PE, ramificado $M_n = 7000$	35.3
PE ramificado $M_n = 2000$	33.7
PE, lineal $M = \infty$	36.8
PE, lineal $M = 67\ 000$	35.7
PE	30–31
PE, lineal $M_w = 67\ 000$	25.4@200°C
PE, 68 000	29.67@20°C (extrapolado)
PE, 68 000	21.89 ± 0.04@200 °C

Se observan en la Tabla 2.6 diferentes valores para PET y PE, debido a que provienen de diferentes trabajos compilados en la revisión realizada por Lewin. En general se observa que a mayor peso molecular, mayor el valor de la tensión superficial, y por otro lado, cuanto más alta es la temperatura menor es la tensión superficial.

Para el caso específico de mezclas de polímeros, cuando los componentes presentan bajo valor de SFE (como pequeñas moléculas de líquido), resulta más sencilla su adsorción sobre la superficie, ya que disminuye la tensión superficial del sistema, y por lo tanto, favorece la interacción interfacial.

Existe una expresión general para la tensión superficial de copolímeros aleatorios mediante la relación lineal como se muestra (Lewin M. M.-M., 2005):

$$\gamma = x_1\gamma_1 + x_2\gamma_2 + \dots x_n\gamma_n \quad (2.26)$$

donde  $\gamma$  es la ST y  $x$  es la fracción molar de cada polímero que lo compone. Un ejemplo de esto son los polímeros de bloque o injertos; generalmente estos grupos presentan valores bajos de energía, lo cual les permite orientarse de forma independiente del resto de la molécula, y por lo tanto la tensión interfacial entre los componentes es menor (Lewin M. , 2003), resultando en una mayor interacción entre los componentes.

Para el caso de nuestro sistema PET/LDPE es evidente la gran tensión interfacial entre ellos, resultado de la diferencia entre sus valores de SFE, corrobora la inmiscibilidad de la mezcla.

## 2.5.4. Propiedades

### 2.5.4.1. Propiedades Mecánicas

La respuesta mecánica que tienen los materiales a cierto tipo de esfuerzos, es lo que definirá su aplicación en los diferentes sectores productivos. A continuación que explican brevemente algunas de las propiedades mas importantes observadas en las mezclas de polímeros.

#### *Propiedades mecánicas*

- *Resistencia a la tensión, módulo de elasticidad y elongación*

Uno de los estudios comúnmente empleados para la determinación de las propiedades mecánicas son las pruebas de tensión-deformación, en donde el material es sometido a un esfuerzo gradual mientras es deformado (elongado). El esfuerzo de tensión al que es sometido se puede definir como la fuerza ejercida sobre el área transversal de la muestra:

$$\sigma_1 = F_1/A_o \quad (2.27)$$

donde  $\sigma_1$  es la tensión al esfuerzo,  $F_1$  es la fuerza de tensión y  $A_o$  es área transversal de la muestra. Por otro lado, otro parámetro importante es la deformación de la muestra, representada por  $\epsilon_1$ , el cual está definido por la siguiente ecuación:

$$\epsilon_1 = \frac{(l_1-l_0)}{l_0} = kt/l_0 \quad (2.28)$$

donde  $l_0$  es la longitud de la muestra inicial y  $l_1$  la longitud al final de la prueba,  $k$  es la velocidad a la cual se está elongando y  $t$  es el tiempo. Esta prueba continua hasta que el material se fractura, la última fuerza registrada al momento de la ruptura se conoce como resistencia a la ruptura:

$$\sigma = F/A \quad (2.29)$$

donde  $F$  es la fuerza al momento de la fractura y  $A$  es el área de la sección transversal al momento del fallo.

Otro parámetro de interés que se puede medir en estas pruebas, es la elongación al rompimiento, el cual, como su nombre lo expresa, es la longitud máxima que se elonga el material hasta el momento de su fractura, esto con respecto a su estado original y se da el porcentaje.

$$\text{Elongación al rompimiento (\%)} = 100(l - l_0)/l_0 \quad (2.30)$$

Finalmente, desde el punto de vista de propiedades mecánicas, uno de los parámetros que nos sirve para identificar los tipos de materiales en términos de su rigidez, es el cálculo del módulo elástico o módulo de Young ( $E$ ), que es la relación tensión–deformación:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (2.31)$$

donde  $\sigma$  es la tensión, y  $\epsilon$  es la deformación. Entre los tipos de material de acuerdo a su rigidez, estos se pueden clasificar como: Frágiles, semi-dúctiles, dúctiles y dúctiles que fluyen. Entre más bajo es el valor del módulo, más dúctil es un material, es decir, que a bajos valores de tensión se puede deformar mayormente un material dúctil, mientras que, para un material rígido y frágil, es necesario aplicar mucha fuerza de tensión para poder deformarlo, y la mayoría de las veces este material se fractura antes de deformarse.

### ***Cristalinidad de las mezclas poliméricas***

Las propiedades de una mezcla de polímeros dependen básicamente de las condiciones de procesamiento y de las características inherentes de los componentes de la mezcla. Dentro de estas características se encuentra la cristalinidad, por lo que entendiendo su comportamiento podremos manipular los factores que intervienen para obtener las propiedades deseadas del material.

La cristalinidad de una mezcla de polímeros depende de varios factores, por ejemplo, de las condiciones de cristalización, microestructura de la cadena, peso molecular y composición de la mezcla (Utracki, 2002). En una matriz cristalizante y una fase dispersa amorfa, la nucleación y la tasa de crecimiento de las esferulitas en la matriz pueden rechazar, ocluir o deformar las gotas dispersas. En general, la mayor influencia de la mezcla es un cambio en el tamaño de las esferulitas y morfología semicristalina de la matriz. Un comportamiento diferente se observa

cuando la matriz es amorfa y la fase dispersa es cristalizable. Debido a la falta de puntos de nucleación dentro de la gotas de la fase dispersa se observa una drástica reducción en el grado de cristalinidad. Cuando ambas fases son cristalizables, generalmente una influye directamente en la otra.

Para describir las características generales de una mezcla con matriz cristalizable y fase dispersa amorfa, una de las primeras consideraciones es que el mezclado de la fase dispersa en la matriz es en forma de gotas distribuidas de manera homogénea. Tomando esto en cuenta, se ha observado que el crecimiento de los cristales en la matriz se puede generar un efecto de nucleación heterogénea, es decir, que la nucleación está inducida por un componente diferente a la matriz. Para que la cristalización comience se debe alcanzar la energía de activación intrínseca de la fase dispersa, la cual debe ser mas baja que la matriz, para que cuando comience el enfriamiento, la cristalización sea inducida por las gotas de la fase dispersa (nucleación primaria).

Posteriormente, la cristalización se puede propagar a través de la cristalización secundaria, que consiste en la inducción de crecimiento de cristales por la presencia de cristales ya generados. El efecto de nucleación también se puede dar en la interface entre ambos componentes de la mezcla, y dependerá de la tensión interfacial, viscosidad de fundido de ambas fases y cantidad de fase dispersa, por lo que, entre más pequeñas son las partículas de la fase dispersa en la matriz, mayor será la probabilidad de presentar nucleación interfacial.

## **2.6. Redes Interpenetradas poliméricas**

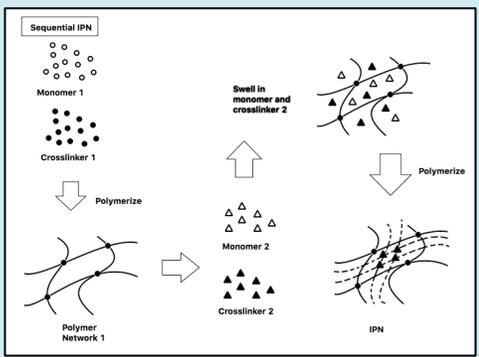
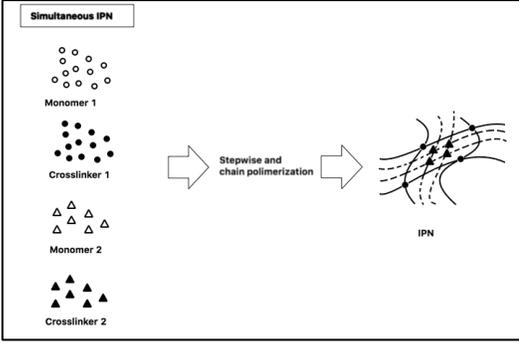
### **2.6.1. Introducción**

Las redes interpenetradas poliméricas (*IPN*) están definidas como una mezcla comprendida por dos o más polímeros en forma de red, en la que al menos uno de los polímeros es sintetizado en presencia de otro u otros (Chen, 2007). Los polímeros que forman la red están entrelazados a escala molecular pero no de manera covalente. Dos características que distinguen estos materiales (como mezclas de polímeros, bloques o polímeros injertados) son que no pueden disolverse en solventes, solo presentan hinchamiento y el movimiento de sus cadenas está limitado, por lo que no presentan reptación o flujo.

La síntesis de este tipo de materiales nos permite obtener polímeros con características muy específicas debido a la combinación de dos materiales, que por otras técnicas serían muy complicados de obtener.

En la Tabla 2.7 se muestran los tipos de IPN (Utracki, 2002). Estas IPNs están clasificadas de acuerdo a la metodología de síntesis empleada.

**Tabla 2.7. Tipos de IPN.**

NOMBRE	DESCRIPCIÓN
<p><b>IPN secuencial</b></p>	<p>Se obtienen cuando el polímero 1 es sintetizado primero, y posteriormente el polímero 2 es polimerizado en presencia del polímero 1.</p> 
<p><b>IPN simultánea</b></p>	<p>Cuando ambos polímeros son polimerizados de manera simultánea con iniciadores y entrecruzantes específicos para que se genere una polimerización vía reacciones sin interferencia.</p> 
<p><b>IPN látex</b></p>	<p>Los polímeros se hacen en forma de látex, es decir, primero se entrelazan las partículas de látex y posteriormente se hincha el polímero de látex con las solución de monómero, iniciador y entrecruzante y posteriormente se polimeriza.</p>
<p><b>IPN gradiente</b></p>	<p>Este tipo de IPN implica hinchamiento parcial del polímero 1 por la mezcla del monómero 2, seguido de una rápida polimerización antes de alcanzar el equilibrio difusional. La IPN obtenida presenta un gradiente de composición diferente a lo largo del material.</p>
<p><b>IPN termoplástica</b></p>	<p>Son materiales híbridos entre mezclas de polímeros y IPNs, donde se tiene entrecruzamientos físicos en lugar de entrelazamientos químicos, por lo que el material puede fluir.</p>
<p><b>Semi-IPN</b></p>	<p>Son IPN donde solo uno de los polímeros está entrecruzado y el otro es un polímero lineal.</p>

Como se puede apreciar en la tabla anterior, existen diferentes tipos de síntesis de IPNs, por lo que cada una presenta morfologías y características diferentes. De las ventajas que tiene la síntesis de IPN, es la facilidad de generar un sistema de dos componentes de fases separadas y a su vez cada componente presenta continuidad de fase en todo el material (Utracki, 2002).

El campo de las IPN ha ido ganando interés desde la década 70's. Algunas de las estructuras más comunes de IPN comerciales están basadas en poliuretanos (PU), polisiloxanos, poliéster (PEST), resinas epoxi y poliacrilatos (PAcr) (Utracki, 2002b). Algunos ejemplos de IPN que podemos mencionar se encuentran un nuevo tipo de hidrogel con aplicación en biomedicina, de fácil síntesis propuesto por Song y colaboradores en el 2013 (Song, 2013), quienes polimerizaron monómeros de acrilamida (AAm) en presencia de poli (N-vinilpirrolidona) (PVP), obteniendo un material con alta extensibilidad a la tracción y resistencia a la compresión. En la misma área, en la aplicación para implantes de cornea artificial, se propuso una IPN formada por poli(2-hidroetil metacrilato) (PHEMA) y PAA con nanopartículas de ZnS, el cual resultó apto para esta aplicación debido al bajo grado de citotoxicidad (Zhang Q. F., 2012).

Debido a esta facilidad de síntesis, previamente se formuló un nuevo material en forma de IPN, con propiedades compatibilizantes para mezclas de polímeros termoplásticos. Esta IPN está constituida por dos componentes seleccionados para presentar interacciones con los termoplásticos más comúnmente encontrados en las zonas de materiales de desecho, como son las poliolefinas y los poliéster. Estos dos componentes fueron el poli (ácido acrílico) y un elastómero termoplástico comercialmente conocido como SEPS (estireno-etileno-propileno-estireno), el cual demostró mejorar la compatibilidad entre los plásticos de desecho estudiados.

Los materiales propuestos para la generación de la nueva IPN fueron seleccionados debido a sus características estructurales y previa evaluación bibliográfica. Algunos de los ejemplos de aplicación de los componentes de la IPN, en previas investigaciones, son el trabajo de Nishi y Kotaka en 1985, quienes generaron una IPN compuesta por Poli (óxido de etileno):Poli (ácido acrílico) con interesantes propiedades viscoelásticas (Nishi and Kotaka, 1985). En el caso del copolímero SEPS (estireno-etileno-propileno-estireno), este material ha sido utilizado como compatibilizante de mezclas de polímeros como: Polipropileno/Poliestireno (PP/PS); Polipropileno/Polietileno de alta densidad (PP/HDPE); y Polipropileno /Policarbonato/ Poli (óxido de etileno) (PP/PC/POE) (Lee et al., 1998) (Dhibar et al., 2011). Hasta el momento no se han encontrado reportes del uso de IPNs en la compatibilización de mezclas poliméricas como las propuestas en el presente trabajo.

## 2.7. LOS POLÍMEROS DE INTERÉS

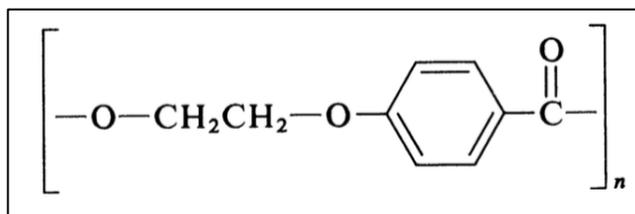
### 2.7.1. PET

#### 2.7.1.1. Introducción

Actualmente el Poli (etilen tereftalato) (PET), es uno de plásticos más utilizados en el mundo. Entre sus muchas aplicaciones se encuentran las botellas para bebidas, fibras textiles, láminas, entre otras. El PET se encuentra dentro de la clasificación de polímeros termoplásticos debido a la habilidad que tienen sus cadenas de desplazarse con la aplicación de calor, por lo que puede ser reprocesado y remodelado. Es por lo anterior que se encuentra dentro de la clasificación de plásticos que pueden ser reciclados.

#### 2.7.1.2. Estructura química

El PET fue inventado en 1941 y comercializado como fibras de *Terylene*<sup>TM</sup> (Utracki, 2002) y fibras de Dacron® (Dean, 1990). Este polímero se obtiene a través de una polimerización por condensación entre el ácido tereftálico o dimetil tereftalato con el poli (etilen glicol). La estructura de la unidad repetitiva del PET se observa a continuación:



**Figura 2.10.** Unidad repetitiva constitutiva del PET ( (Dean, 1990).

El PET es un material altamente resistente debido a las atracciones electrostáticas entre los grupos carbonilo. A continuación se detallarán sus propiedades y aplicaciones.

### 2.7.1.3. *Cristalización y morfología*

El PET presenta alta tendencia a la cristalización debido a la regularidad y geometría que tienen sus cadenas. Como vimos anteriormente, existen muchos factores (peso molecular, temperatura de procesamiento, etc.) que pueden afectar esta propiedad en los materiales. El grado de cristalinidad de un polímero afecta directamente sus propiedades. Ejemplo de esto es la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la cual es más elevada cuanto mayor es la cristalinidad. Para el caso del PET, cuando este es amorfo, presenta una  $T_g$  de 67 °C, mientras que cuando es cristalino su  $T_g$  incrementa a 81 °C. También, una alta cristalinidad incrementa la dureza, rigidez, resistencia a la tracción, módulo elástico y la resistencia a los disolventes, sin embargo disminuye la resistencia al impacto (Demirel, 2011). Cuando el PET incrementa su cristalinidad también se puede apreciar un cambio en la densidad, la densidad del PET pasa de 1.33 g/cm<sup>3</sup> del amorfo a 1.4 g/cm<sup>3</sup> del cristalino.

El ordenamiento de las cadenas de PET para obtener altos grados de cristalinidad requiere tiempo, ya que la formación de los cristales en el PET es un proceso lento. El enfriamiento rápido de la masa fundida genera un PET completamente amorfo. El proceso de cristalización del PET es muy importante, ya que en los polímeros semicristalinos se ha observado que cuando las condiciones favorecen la cristalinidad, la apariencia física del material es opaca (blanco lechoso), puesto que el ordenamiento uniforme y ordenado de las moléculas reflejan la luz. Mientras que cuando la estructura es amorfa, la apariencia es transparente. A nivel industrial se prefiere un PET amorfo debido a la transparencia y mayor flexibilidad que le otorga esta condición.

### 2.7.1.4. *Propiedades*

A continuación se enuncian algunas de sus principales propiedades del PET en la tabla 2.8 (Utracki, 2002):

*Tabla 2.8. Propiedades del PET.*

PROPIEDAD	PET
Módulo de tensión (MPa)	2800
Resistencia a la tensión (MPa)	81
Máxima elongación (%)	70
Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	1375
$T_g$ (°C)	98
$T_m$ (°C)	255

Otras de las características representativas de este material son (Betancourt, 2014):

- Alta transparencia y cristalinidad, aunque admite cargas de colorantes.
- Liviano, permite que una botella pese 20 veces menos que su contenido.
- Alta resistencia química y buenas propiedades térmicas.
- Levemente tóxico, liberan antimonio (Sb) por debajo de los límites admisibles por la OMS (20 µg/L).
- Actúa como barrera a CO<sub>2</sub>, aceptable barrera a O<sub>2</sub> y a la humedad.
- Compatible con otros materiales que mejoran en su conjunto la calidad barrera que permiten su uso en mercados específicos.
- Reciclable, aunque tiende a disminuir su viscosidad con la historia térmica.
- Estabilidad a la intemperie.
- Alta resistencia al plegado y baja absorción de humedad, adecuado para fibras.
- Biodegradación muy lenta.
- Alta resistencia a la corrosión, a esfuerzos permanentes y transitorios.

## **2.7.2. Polietileno de baja densidad (LDPE)**

### **2.7.2.1. Introducción**

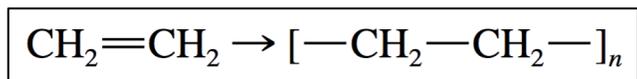
El polietileno (PE) es un polímero termoplástico ampliamente utilizado debido a sus excelentes propiedades fisicoquímicas, y desde el punto de vista de procesamiento es un material altamente versátil, por lo que tiene incontables aplicaciones. El PE pertenece al grupo de las poliolefinas, es decir, que es derivado de las olefinas, que son compuestos que presentan al menos un doble enlace carbono-carbono (-C=C-). En el caso del PE, éste proviene de la polimerización por adición de la olefina de etileno (Dean and Lange, 1999).

El polietileno puede adoptar diferentes características estructurales y morfológicas dependiendo que la metodología de polimerización empleada en su fabricación, es por ello que podemos encontrar diferentes tipos de polietilenos como son: Polietileno de Baja Densidad (LDPE), Polietileno de Alta Densidad (HDPE), Polietileno de Baja Densidad Lineal (LLDPE) y Polietileno de Ultra-Alto Peso Molecular (UHMWPE). De los métodos utilizados para su síntesis, se encuentran: polimerización por radicales libres, polimerización aniónica, polimerización por coordinación de iones o polimerización catiónica.

Para el caso particular de este proyecto, nos enfocaremos en el LDPE, que se caracteriza por presentar una estructura de cadenas poliméricas ramificadas. Esta presencia de ramificaciones disminuye su densidad y le brinda gran flexibilidad al material a diferencia del HDPE. Debido a que el HDPE no tiene ramificaciones, las cadenas se encuentran acomodadas de forma mas compacta, por lo que es más rígido pero con mayor resistencia a altas temperaturas y mayor fuerza estructural.

### 2.7.2.2. Estructura química

El polietileno es un polímero formado de cadenas de alto peso molecular provenientes de la polimerización de etileno, su estructura fundamental es la siguiente:



**Figura 2.11.** Unidad repetitiva constitutiva del PE (Dean, 1990).

Como sabemos, las propiedades del PE dependen de su peso molecular, de la distribución, del grado de ramificación, grado de cristalinidad, entre otras. En la Tabla 2.9, se presentan los valores de densidad de los diferentes PE.

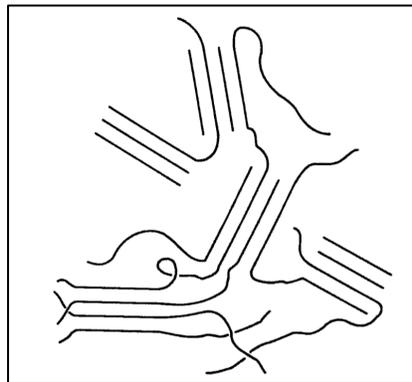
**Tabla 2.9.** Densidad de los diferentes tipos de PE (Utracki, 2002) .

Tipo	Código	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	Características
Ultra alto peso molecular	UHMWPE	≈ 969	MW> 3,000 kg/mol
Alta densidad	HDPE	941-969	Alto peso molecular y cristalinidad
Media densidad	MDPE	926-940	
Baja densidad	LDPE	910-925	Ramificación de cadena larga, T <sub>m</sub> =115 °C
Lineal de baja densidad	LLDPE	910-925	Ziegler Natta de ramificación corta, T <sub>m</sub> = 120-135 °C
Muy baja densidad	VLDPE	900-10	
Ultra baja densidad	ULDPE	855-900	T <sub>m</sub> = 40-85 °C

En 1991, la producción mundial de LDPE, HDPE, y LLDPE abarcó el 39 % en peso de todo el termoplástico producido ese año (Utracki, 2002). Recientes estudios revelan que para el 2018 la producción será de cerca de 99.6 millones de toneladas métricas de PE con un incremento anual del 4% (freedoniagroup, 2013).

### **2.7.2.3. Cristalización y morfología**

El Polietileno lineal es uno de los ejemplos más utilizados para explicar la formación de cristales por el acoplamiento ordenado de las cadenas para formar lamelas y posteriormente esferulitas. Otra teoría para explicar la cristalinidad de polímeros que se conoce como The Fringed Micelle Model. Este modelo menciona que los cristales en los polímeros son imperfectos o muy pequeños y varían entre los 55 y 600 Å, esto de acuerdo a estudios realizados a distintos polímeros mediante X-Ray (Sperling, 2005). Los cristales están separados por regiones desordenadas o amorfas, las cadenas pueden desplazarse a través de los cristales y también pueden unirlos (Figura 2.12).



**Figura 2.12.** Modelo Fringed micelle (Sperling, 2005).

Esta teoría se ha utilizado para explicar el comportamiento de muchos de los polímeros semicristalinos. Por ejemplo, el polietileno presenta una mayor resistencia a la tracción con respecto a las ceras de bajo peso molecular debido a la presencia de cadenas amorfas entre los cristales que mantienen enlaces primarios entre sí.

### 2.7.2.5. Propiedades

Gracias a su estructura química completamente saturada, y de gran flexibilidad, el polietileno se caracteriza por ser químicamente inerte y resistente al ataque de agentes oxidantes, agentes ácidos y a muchos solventes. Mecánicamente presenta gran tenacidad y flexibilidad a bajas temperaturas, así también como baja absorción de agua (Dean, 1990). A continuación se muestra una tabla con algunas de las principales características del LDPE en comparación con el HDPE.

*Tabla 2.10. Propiedades de LDPE y HDPE (Mahdavi, 2008).*

PROPIEDAD	LDPE	HDPE
Índice de fluidez (g/10 min)	1.7-2.3	8.0
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0.918-0.922	0.964
Elongación al rompimiento, dirección máquina (%)	330	-
Elongación al rompimiento, dirección contra máquina (%)	600	650
Resistencia a la tensión, dirección máquina (MPa)	16	-
Punto reblandecimiento Vicat (°C)	92-96	128
Mw	196,900	67,500
Mn	19,000	14,000

### 2.7.2.6. Aplicaciones

El polietileno tiene muchas aplicaciones, algunas de ellas son películas ya sea para cubrir alimentos o utensilios (por ejemplo bolsas de plástico, geomembranas, etc.), como películas de embalaje, también en contenedores de agua y solventes.

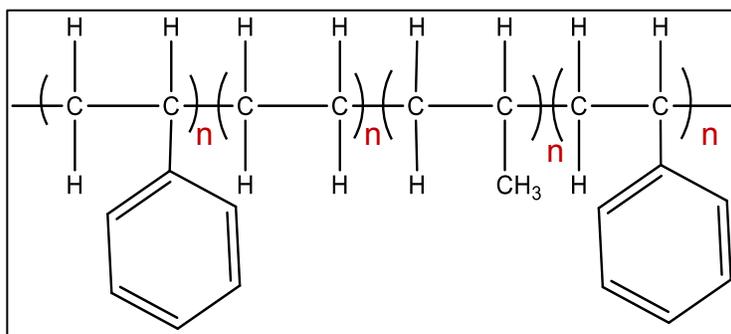
### 2.7.3. Elastómero de estireno-etileno- propileno-estireno (SEPS).

Los elastómeros termoplásticos tales como el SEPS, son termoplásticos que contienen segmentos rígidos y segmentos suaves. Los elastómeros termoplásticos comerciales pueden ser procesados sin la formación de entrecruzamientos que normalmente se forma a través de la vulcanización. En lugar de enlaces covalentes, las estructuras del dominio rígido son utilizadas para crear una estructura en forma de red tridimensional.

Dentro de los elastómeros termoplásticos encontramos los elastómeros SBS, que son los de mayor importancia comercial como es el caso del copolímeros en bloque de tipo ABA, compuesto de un alto peso molecular (50 a 100,000) de poliestireno en bloque al inicio y final de la cadena y la porción central de mayor peso molecular (20,000 a 200,000) de polibutadieno u otras olefinas tales como

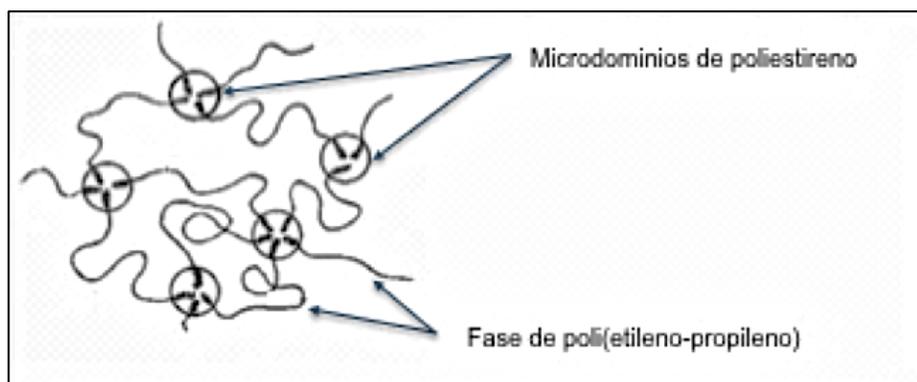
isopreno y etileno-butileno, como es el caso del elastómero de estireno-etileno-propileno-estireno (SEPS).

El copolímero de estireno-etileno-propileno-estireno (SEPS), se obtiene a partir de la hidrogenación del copolímero en tribloque de estireno-isopreno-estireno (SIS). El contenido de estireno total en el copolímero es de 30% en peso, el cual se distribuye en 15 % en peso en cada uno de los bloques que se encuentran en los extremos de las cadenas poliméricas. La estructura química del SEPS es la que se indica a continuación.



**Figura 2.13.** Estructura química del SEPS.

Como se puede apreciar los bloques de poliestireno se ubican en los extremos de las cadenas poliméricas. Esto último provoca que los bloques de poliestireno de las diferentes cadenas se asocien, lo cual genera la formación de microdominios y con ello el copolímero se comporta como un material entrecruzado. Dicha estructura se muestra a continuación.



**Figura 2.14.** Estructura de microdominios del SEPS.

#### 2.7.4. Poli (Ácido Acrílico) (PAA)

El poli (ácido acrílico) es un polímero que se obtiene de la polimerización del ácido acrílico, es inocuo y soluble en agua, cuando no está entrecruzado. Este polímero se caracteriza por su capacidad de absorber muchas veces su peso en agua y en las soluciones de agua a pH neutro, muchas de las cadenas laterales de PAA pierden protones por lo que el material puede adquirir una carga negativa. Algunas de sus aplicaciones generalmente como absorbente, dispersante, fabricación de papel, cerámica, pintura, etc. En la Figura 2.15 se muestra la estructura del PAA, cuya longitud de la cadena del polímero y sus propiedades puede ser cambiadas mediante la variación de las condiciones de reacción.

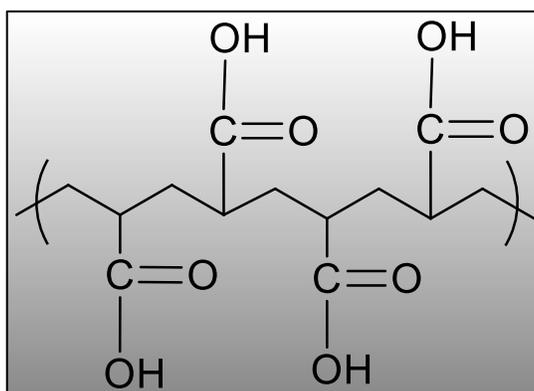


Figura 2.15. Estructura del PAA.

Algunas propiedades químicas del PAA son su punto de fusión que se encuentra a los 116 °C y su densidad de 1.2 g/ml a 25°C. El PAA es un polímero importante para una variedad de aplicaciones industriales y ha sido ampliamente utilizado para estabilizar los coloides, lo que está estrechamente relacionado a la adsorción. La adsorción de polímeros neutros flexibles en las superficies se ha estudiado extensamente (Li et al., 1999). Otra propiedad del PAA es su interacción con iones metálicos (por ejemplo, la adherencia a sustratos metálicos tales como cobre, zinc, aluminio).

Existen en el mercado nuevos materiales poliméricos de alta tecnología, en los cuales se introducen segmentos definidos de PAA en las estructuras del polímero. Estos pueden ser copolímeros en bloque, polímeros estrella, redes interpenetradas poliméricas, etc., dependiendo de la propiedad deseada y la funcionalidad. Los segmentos de PAA se combinan con otros polímeros como poliacrilatos, poliacrilamidas, poliestireno y poliéteres. El resultado de varios

componentes en el material es la combinación de las principales propiedades de los polímeros individuales, como la cristalinidad, la visco-elasticidad y propiedades mecánicas. Por lo tanto se abre un amplio campo para la generación de nuevos materiales con propiedades a medida.

## **2.7.5. Nanocristales de Celulosa (NCC)**

### **2.7.5.1. Introducción**

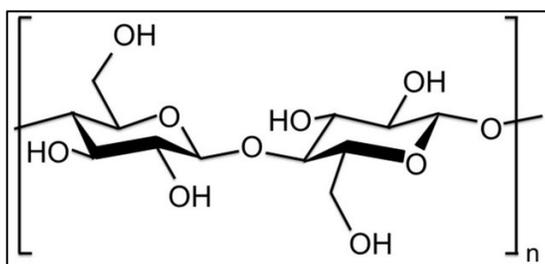
Las últimas investigaciones en reforzamiento de polímeros han mostrado que el uso de fibras naturales en matrices poliméricas mejora las propiedades mecánicas y térmicas del producto resultante. Esto considera que las fibras soportan la mayor parte de la carga mecánica, mientras que la matriz polimérica sirve para transferir la tensión a las fibras, y éstas la protegen contra las fracturas o deformaciones. Ejemplos de las fibras naturales que se utilizan como refuerzo, con mayor o menor acierto, están el yute, cáñamo, plátano, algodón, lino, coco, bambú, entre otras (Amigó, 2009).

La condición de refuerzo se debe a la resistencia de las fibras, caracterizada por su dureza y la relación de forma (longitud/diámetro) de las mismas, la compatibilidad con la matriz y la cantidad de fibra en el compuesto final, que viene condicionada por la orientación y ordenamiento de las fibras en la matriz (Amigó, 2009). Por ello, estructuras con fuerte unión interfacial mostrarán elevada resistencia, así es como se busca obtener un apropiado empaquetamiento cuando las dimensiones de las fibras sean las adecuadas (relación de forma longitud/diámetro), para conseguir un correcto desempeño de la fibra.

Para este trabajo de investigación nos centraremos en una de las fibras naturales más abundantes en el mundo que es la celulosa. La celulosa, como ya se mencionó, es un material orgánico renovable, biodegradable y el polímero natural más abundante en la tierra (Landry, 2011). Es el constituyente principal de las paredes celulares de las plantas. La madera y el algodón tienen el mayor contenido de celulosa. También se encuentra en algunos animales marinos (llamados tunicados) y en menor proporción en algas, hongos, bacterias, entre otros (Habibi Y. L., 2010). En general, la celulosa es una fibra resistente, insoluble y tiene un papel esencial en el mantenimiento de la estructura de las paredes vegetales.

### 2.7.5.2. Estructura química y obtención

A escala molecular, la celulosa consiste en cadenas lineales de unidades D-anhidro-glucopiranosas (AGU) unidas por enlaces 1,4-glicosídicos (Huq, 2012). La URC de la celulosa es llamada Celobiosa que está formada por dos AGU (Figura 2.16). Los grupos hidroxilo de la molécula de celulosa tienden a formar puentes de hidrógeno intra- e inter-moleculares entre las cadenas adyacentes. Dependiendo del origen de la celulosa, el número promedio de unidades de glucosa o grado de polimerización es arriba de 20,000, aunque cadenas más cortas se pueden encontrar en las paredes celulares primarias de las plantas. Estas uniones moleculares forman zonas tanto cristalinas como amorfas a lo largo de la estructura de la celulosa. Como consecuencia de su estructura fibrosa y establecimiento de múltiples puentes de hidrógeno, la celulosa tiene alta resistencia a la tracción y es insoluble en la mayoría de disolventes (Zaman, 2012).



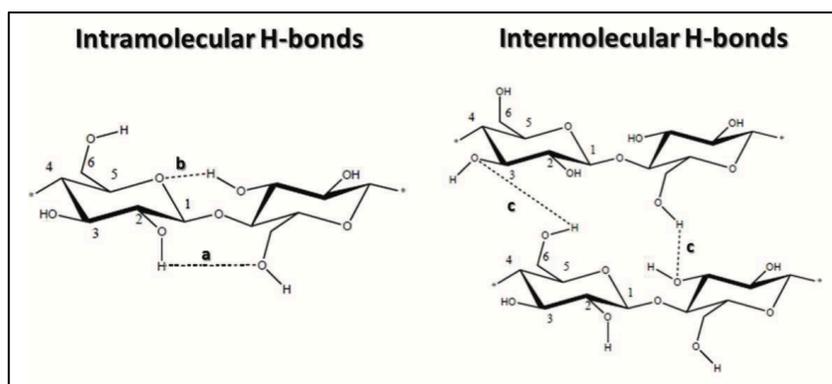
**Figura 2.16.** Estructura básica de la celulosa también llamada Celobiosa (Rebouillat, 2013).

Investigaciones recientes (Klemm, 2011) (Habibi Y. L., 2010) han demostrado que cuando las fibras de celulosa son sometidas a hidrólisis ácida, las regiones desordenadas o amorfas son hidrolizadas, mientras que las regiones cristalinas son más resistentes al ácido y permanecen intactas, generando celulosa cristalina de tamaño nanométrico o celulosa nanocristalina (NCC por sus siglas en inglés). Comparada con las fibras de celulosa, la NCC posee muchas ventajas, tales como: morfología única, baja densidad (que se estima en  $1,61 \text{ g/cm}^3$  para celulosa cristalina pura), alta resistencia específica y módulo elástico, gran área superficial, propiedades ópticas únicas, etc. (Peng, 2011). Además, puede ser fácilmente modificada químicamente, es altamente disponible y biodegradable. Es posible obtener NCC con longitudes entre 200 y 400 nm, y anchura menor a 10 nm. Las características de la NCC dependerán del origen del material y el control de las condiciones de tratamiento como son la temperatura, la agitación, tiempo de reacción, entre otros.

De acuerdo a su estructura química, la NCC posee abundantes grupos hidroxilo en la superficie, lo que le permite interactuar químicamente con otros materiales. Varios tipos de modificación química (como esterificación, cationización, sililación e injerto de polímeros) se han realizado a la NCC con la finalidad de mejorar su dispersión y compatibilidad en los diferentes solventes o matrices para la producción de nuevos materiales (Peng, 2011). De acuerdo a lo anterior, el potencial de aplicación abarca varios sectores, tales como, cuidado personal, nanocompositos, biomedicina, etc.

### 2.7.5.3. Cristalización y morfología

Como se mencionó anteriormente, las fibras de celulosa tienen alta cristalinidad debido a la presencia de regiones altamente ordenadas. Este ordenamiento es consecuencia de las uniones entre los grupos hidroxilos superficiales a través de interacciones, como los puentes de hidrógeno, inter- e intra-moleculares como se puede apreciar en la Figura 2.17.



**Figure 2.17.** Interacciones intra e intermoleculares en la estructura de la celulosa: **a-** Puente de hidrógeno intramolecular entre C2-OH y C6-OH, **b-** Puente de hidrógeno intramolecular entre C3-OH con el oxígeno endocíclico; y **c-** Puente de hidrógeno intermolecular entre C3-OH y C6-OH (Olszewska, 2013).

Este tipo de interacciones entre las cadenas de celulosa permite que tenga secciones con una estructura ordenada debido a un proceso de co-cristalización entre las cadenas paralelas, formando fibrillas (Olszewska, 2013) (Moon, 2011). Estas microfibrillas formadas contienen zonas cristalinas y zonas amorfas.

Cuando las fibras de celulosa son sometidas al proceso de hidrólisis, podemos obtener solo las secciones cristalinas, ya que esta regularidad en la estructura evita el ataque ácido, mientras que las zonas amorfas son fácilmente disueltas.

Los cristales de celulosa generalmente miden unos micrómetros de largo y unos cuantos nanómetros de ancho. Las dimensiones dependen de la fuente de obtención y metodología de obtención, al igual que la morfología.

O'Sullivan ha estudiado los diferentes tipos de morfología de los cristales de celulosa, los cuales se resumen en la Tabla 2.11 (O'Sullivan, 1997):

**Tabla 2.11.** Polimorfismo de la celulosa cristalina.

TIPO	DESCRIPCIÓN	REFERENCIA
<b>Celulosa I</b>	<p>La celulosa cristalina que se produce naturalmente por árboles, plantas, tunicados, algas y bacterias.</p> <p>Dependiendo de la fuente de celulosa, celulosa nativa (celulosa 1) se ha encontrado que exhiben dos diferentes estructuras cristalinas paralelas:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Celulosa 1 (estructura triclinica) es la estructura cristalina dominante para la celulosa bacteriana y Valonia nativo.</li> <li>• Celulosa 1 (estructura monoclinica) dominan en las plantas superiores, tales como madera y algodón.</li> </ul>	(Atalla, 1984)
<b>Celulosa II</b>	<p>La estructura más estable de relevancia técnica y se puede producir mediante dos procesos: Regeneración (solubilización y recristalización) y mercerización (tratamientos hidróxido de sodio acuoso)</p>	(Klemm, 2011)
<b>Celulosa III</b>	<p>Se puede formar a partir de celulosa 1 o 2 a través de tratamientos amoníaco líquido</p>	(Olszewska, 2013)
<b>Celulosa IV</b>	<p>Tratamientos térmicos posteriores</p>	(Olszewska, 2013)

Algunas de las técnicas experimentales más utilizadas para la caracterización y observación de su morfología y microestructura de las fibras de celulosa son: small angle neutron scattering (SANS), wide angle X-ray scattering (WAXS), solid state <sup>13</sup>C NMR y TEM.

#### **2.7.5.4. Propiedades**

Recientemente la NCC ha tenido gran interés en el área de los biocompuestos como material de refuerzo y como reforzante de otro tipo de materiales. Una de las mayores ventajas que tiene la NCC es su gran abundancia, lo que la convierte en

un material altamente disponible. También posee otros atributos importantes como alta resistencia a la tracción y rigidez, alta flexibilidad y buenas propiedades eléctricas y térmicas.

Comparando el valor del módulo específico (en relación a su densidad) de la NCC con otros materiales comúnmente utilizados en áreas de ingeniería, se puede observar (en la Tabla 2.12) que el valor de la NCC es considerablemente alto, lo que lo posiciona en un material muy prometedor en el área de reforzamiento de materiales.

**Tabla 2.12.** Valores de módulos de distintos materiales comparados con la NCC (Eichhorn, 2010)

MATERIAL	MÓDULO (GPA)	DENSIDAD (mg/m <sup>3</sup> )	MÓDULO ESPECÍFICO (GPA m <sup>3</sup> /mg)	REFERENCIA
Aluminio	69	2.7	26	(Ashby, 1989)
Acero	200	7.8	26	(Ashby, 1989)
Vidrio	69	2.5	28	(Ashby, 1989)
Celulosa Cristalina	138	1.5	93	(Sekurada, 1962)

Una característica importante a considerar en los materiales de refuerzo, es la relación de aspecto, que es básicamente la relación de ancho con su altura. De acuerdo a la bibliografía, para que la NCC actúe como reforzante y pueda aumentar los módulos de los compuestos más de 3 veces (esto a través de una mejor transferencia de esfuerzos) la relación de aspecto debe tener un valor superior a 10. Las fibras o materiales con un valor inferior a 10 no beneficia de manera significativa el rendimiento mecánico de composites (Eichhorn, 2010).

### 2.7.5.5. Aplicaciones

Existen varios métodos para la generación de materiales compuestos con la NCC como son: polímeros de injerto, evaporación por fundido, electrospinning, extrusión e impregnación, entre otros. El método de polímero de injerto se basa en la modificación de la superficie de la NCC con la inserción de cadenas poliméricas o el crecimiento de cadenas poliméricas desde la superficie de la NCC mediante la polimerización por radical de transferencia atómica (ATRP) (Wang, 1995). Esta técnica permite tener un control preciso sobre el proceso de inserción, lo cual produce partículas monodispersas y bien definidas.

Entre los trabajos realizados sobre el uso del método de polímero de injerto podemos mencionar la inserción de cadenas de policaprolactona (PCL) a la NCC por reacción de acoplamiento mediada por isocianato (Habibi Y. &, 2008), inserción de DNA en NCC para el estudio de los ácidos nucleicos (Mangalam, 2009), inserción de polipropileno maleado para la obtención de películas reforzadas (Ljungberg, 2005). Por otro lado, Yi (Yi, 2008) injertó estireno en la NCC por la técnica de polimerización ATRP, generando un material con fase de cristal líquido.

Otra aplicación de interés de la NCC, es en el campo de liberación de fármacos, donde la ventaja de la NCC es que no es tóxica para las células y puede ser utilizado como portadora en la administración dirigida de agentes terapéuticos (ROMANY, 2009). Sin embargo, aun se están haciendo estudios detallados sobre posibles riesgos y su completa caracterización ecotoxicológica. Zhang et al (Zhang X. H., 2010) lograron incorporar partículas de NCC dentro de hidrogeles con base en ciclodextrina (polímero de inclusión) y encontraron que el nuevo compuesto de hidrogel funciona como vehículo de liberación controlada.

Dentro de las aplicaciones de la NCC, y en las que se enfocará la siguiente propuesta, es la de reforzante para matrices poliméricas para la generación de nuevos composites. Favier y colaboradores en 1995 (Favier, 1995), fueron los primeros en reportar el uso de NCC como reforzante de poli (estireno-co-butil acrilato). Desde entonces se han desarrollado numerosos materiales nanocompuestos con la incorporación de NCC en diversas matrices poliméricas.

#### **2.7.6.6. Modificación**

La NCC generalmente está cargada negativamente (esto depende de su proceso de producción) y debido a su naturaleza hidrofílica, le permite dispersarse homogéneamente en agua. Es por lo anterior, que para poder lograr una buena dispersión en las diversas matrices poliméricas (que en su mayoría son hidrófobas) se requiere de la modificación química de la NCC. Un ejemplo es el trabajo realizado por Junior de Menezes y colaboradores (de Menezes, 2009), donde la NCC fue modificada químicamente mediante injerto de cloruros de ácidos orgánicos por reacción de esterificación, y la NCC obtenida fue extruida con polietileno de baja densidad (LDPE) que es un polímero altamente hidrófobo. El nanocompuesto obtenido mostró homogeneidad y buena dispersión de la NCC en la matriz polimérica, así como una mejora mecánica significativa en términos de elongación al rompimiento.

Otro tipo de técnicas de modificación superficial de los NCC para promover su dispersión son: el acoplamiento de moléculas hidrófobas a la estructura de los NCC, inserción de polímeros y oligómeros, y la adsorción de compuestos hidrófobos a la superficie. En general, este tipo de modificaciones ayuda a vencer el problema de incompatibilidad con los polímeros de la matriz, y disminuye la agregación de los nanocristales inducida por la interacción del hidrógeno de sus estructuras (Tahiri, 2000) (Habibi Y. C., 2006) (Pereda, 2014).

En investigaciones recientes se ha reportado el uso de un oxidante superficial de las fibras de celulosa conocido como TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil). El uso de TEMPO permite la desintegración mecánica de las fibras a baja energía mediante su oxidación en suspensiones acuosas (Follain, 2010). TEMPO es un radical nitroxilo altamente estable que se utiliza ampliamente en la oxidación selectiva de alcoholes primarios a aldehídos y ácidos carboxílicos correspondientes. En contraste con la NCC convencional, los NCC-TEMPO representan una forma diferente de nanocristales de celulosa altamente individualizados y con funcionalidad múltiple (Johnson, 2010).

Este tipo de modificación no solo incrementa la interacción y dispersión de los nanocristales dentro de la matriz, también se ha observado que mejora la estabilidad y características mecánicas del material, esto de acuerdo con lo reportado por Iwamoto y colaboradores (Iwamoto S. K., 2009), que a través de la técnica de microscopía de fuerza atómica evaluaron los módulos de cristales de celulosa obtenido de tunicado que resultaron ser de 145-150 GPa, valor superior a lo reportado por otros autores (Eichhorn, 2010) (Habibi Y. L., 2010).

## **2.8. REDES NEURONALES**

### **2.8.1. Introducción**

El uso de las redes neuronales artificiales (ANNs) ha resultado en la actualidad una forma práctica para la resolución de problemas complejos. Algunos ejemplos de ellos son: el reconocimiento de patrones, la predicción de series de tiempo, la optimización, la memoria asociativa, control, entre otros. Es por ello que a continuación se explicará que es una red neuronal artificial, de donde parte esta idea y la metodología para la resolución de problemas.

## 2.8.2. Definición

### 2.8.2.1. Red Neuronal

El concepto de red neuronal comenzó a finales de la década de 1800, el cual se basa en la descripción del funcionamiento de la mente humana. Dicha red se puede describir como sistema altamente complejo, no-lineal y paralelo. En otras palabras, nuestro cerebro tiene la habilidad de realizar diversas operaciones de manera simultánea, en comparación a muchos de los sistemas computacionales que realizan operaciones de tipo secuencial, es decir, solo puedes realizar una operación a la vez (Izaurieta, 2000).

En el cerebro humano, existen células especializadas llamadas neuronas, las cuales están interconectadas entre sí a través de canales llamados dendritas y un canal de salida llamado axón. A través de estas dendritas entra la información a las neuronas las cuales analizan y aprenden de la información recibida y generan una respuesta por medio del axón hacia el cerebro que se encargará de realizar una función. Pero una neurona aislada carece de sentido, para que la información generada tenga valor, es necesaria la asociación con más neuronas interconectadas entre sí a través de una red. En términos de modelo computacional, a esta red o asociación de neuronas en forma de red se le llama perceptrón, basado en el modelo biológico anteriormente descrito (Serrano, 2010).

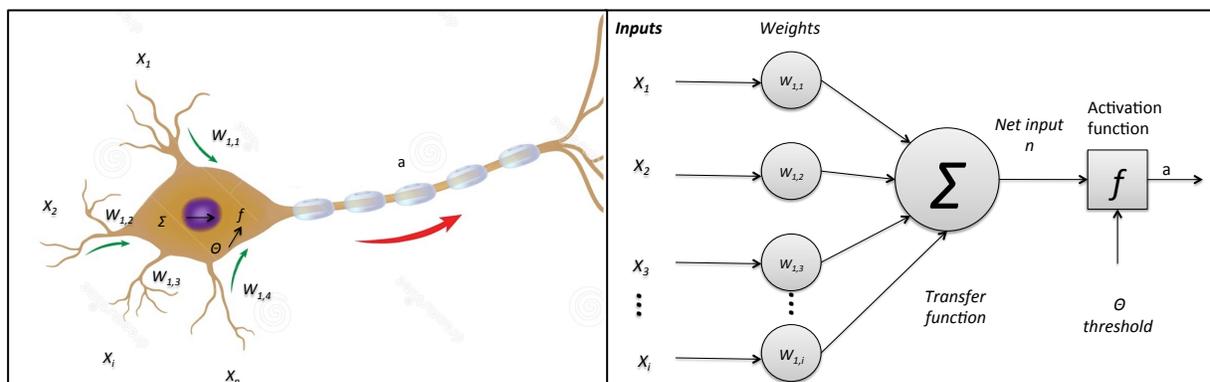
Algunas de las principales características de las ANNs se enuncian a continuación:

- 1. El conocimiento que se genera en la red es aprendido de su entorno a través de un proceso de aprendizaje.*
- 2. Los pesos sinápticos son utilizados para almacenar los conocimientos adquiridos, estos pesos sinápticos son las conexiones entre neuronas que tienen un peso determinado y que va cambiando conforme se va entrenando la red neuronal.*
- 3. Debido a que son sistemas no lineales, esto permitirá la simulación de sistemas no lineales y caóticos.*
- 4. Dada su configuración de red, como un sistema distribuido, puede tolerar los daños en alguno de los elementos sin afectar la respuesta del sistema, que es contrario a sistemas secuenciales donde un fallo provoca que el sistema total falle.*

El proceso de aprendizaje se denomina algoritmo de aprendizaje, en el cual los pesos sinápticos se irán modificando de forma ordenada para lograr un objetivo de diseño determinado. Algunas de las ventajas que tiene el uso de redes neuronales, es su capacidad de procesamiento de información en la resolución de problemas complejos (Quesada et al., 1994).

El uso de redes neuronales, ofrece ciertas propiedades y capacidades útiles como son: la no linealidad, forma adaptativa, paralelismo masivo, uniformidad de análisis y diseño, la capacidad de aprendizaje, capacidad de generalización, la asignación de entrada-salida, tolerancia a fallos, la respuesta probatoria, información contextual, aplicabilidad, la computación y la analogía neurobiológico (Correa, 2006).

La representación gráfica de un modelo neuronal se presenta en la Figura 2.18. Una neurona con  $i$ -elementos de entrada como se muestra a continuación (Tanco, 2003):



**Figura 2.18.** Representación biológica de una neurona y esquema de un modelo neuronal.

De acuerdo a lo observado a la figura anterior,  $X_1, X_2, X_3, \dots, X_i$  corresponden a la información o datos de entrada, que pueden provenir de otras neuronas. Estos datos de entrada son multiplicados por sus pesos sinápticos que corresponden a  $W_{1,1}, W_{1,2}, W_{1,3}, \dots, W_{1,i}$ . Los pesos sinápticos son la intensidad o fortaleza de la conexión, estos pueden ser positivos (excitatorios) o negativos (inhibitorios). Los valores  $W$  entran al sumador  $\Sigma$ , que como su nombre lo indica se encarga de sumar todas las entradas multiplicadas por sus respectivos pesos sinápticos (**ecuación**), por lo que la entrada neta quedaría como se ve a continuación:

$$neta_i = \sum_{i=1}^n X_i W_i \quad (2.32)$$

La función de activación no-lineal  $f$  está definida para limitar la amplitud de salida de la neurona, esta función es la que activa la neurona artificial y cuyos valores se encuentran entre 0 y 1 ó -1 y 1. Y finalmente se establece un umbral exterior  $\theta$ , si el valor de la sumatoria es superior al valor del umbral, la neurona se activa, de lo contrario ésta permanecerá inactiva.

### **Funciones de activación**

Podemos encontrar diferentes tipos de funciones de activación no lineales, algunas de las más comunes se mencionan en la Tabla 2.13 (Correa, 2006):

**Tabla 2.13.** Funciones de activación mas comúnmente utilizadas.

NOMBRE DE LA FUNCIÓN DE ACTIVACIÓN	TIPO DE SALIDA	EXPRESIÓN
<b>Función Umbral</b>	(0,1)	$F(x) = 1 \text{ si } x > U;$ $F(x) = 0 \text{ si } x \leq U$
<b>Función Umbral Lineal</b>	$a > 0$ y salida en (-1,1)	$F(x) = ax \text{ si } -1/a < x < 1/a;$ $F(x) = -1 \text{ si } x \leq -1/a;$ $F(x) = 1 \text{ si } x \geq 1/a;$
<b>Función Sigmoidea</b>	(0,1)	$F(x) = 1/(1 + e^{-gx})$ <p>g varía con la pendiente de F</p>
<b>Función Tangente Hiperbólica</b>	(0,1)	$F(x) = \frac{(e^{gx} - e^{-gx})}{(e^{gx} + e^{-gx})}$ <p>g varía con la pendiente de F</p>
<b>Función Gauss</b>		$F_a = \exp \left[ \frac{(x - \mu)^2}{\sigma} \right]$ <p>Donde <math>\sigma</math> es la desviación estándar y <math>\mu</math> es una medida de la media</p>

De manera general, una red neuronal artificial tiene tres componentes sustanciales:

**Diseño estructural o topología:** esta parte se refiere al tipo de elementos que componen la red como son el tipo de neurona, número de capas, las entradas,

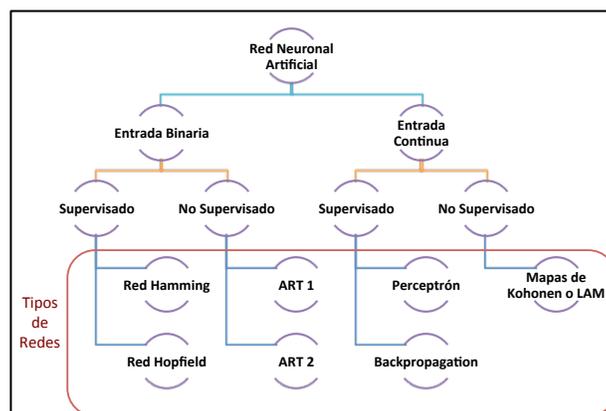
función de activación, tipos de conexiones, así como la selección adecuada de la información de entrada para el entrenamiento y verificación.

**Aprendizaje:** en esta parte la información se almacena y analiza, por lo que de acuerdo a la respuesta esperada se produce una adaptación de los pesos sinápticos para su entrenamiento y verificación. Existen dos tipos de aprendizaje, el supervisado y el no supervisado. El supervisado (con maestro) básicamente consiste en optimizar el aprendizaje a través de la medida de las discrepancias entre las respuestas generadas por la red y las respuestas esperadas, por lo que se van ajustando los valores de los pesos de forma iterativa para que estas discrepancias se vayan reduciendo. En el caso del aprendizaje no supervisado (sin maestro) se entrena con ejemplos y se considera solo los datos de entrada.

**Recuperación de la información:** En esta parte los datos de los pesos sinápticos asignados posterior a la etapa de verificación, son recuperados para ser aplicados en una red entrenada, donde los nuevos datos serán evaluados y se espera que la respuesta generada se encuentre muy cercana a la esperada.

### 2.8.3. Tipos de redes neuronales

Existen diferentes tipos de redes neuronales artificiales, y estas se pueden clasificar de acuerdo a su estructura, tipo de aprendizaje, tipo de función de activación, valores de entrada (binarios o continuos), etc. A continuación, en la Figura 2.19, se muestra una clasificación general de los tipos de ANNs (Tanco, 2003).



**Figura 2.19.** Tipos de ANNs.

Las redes neuronales también se pueden clasificar en dos tipos de acuerdo al número de capas, que son las redes monocapa y las redes multicapa. Evidentemente una red multicapa es más poderosa que la monocapa, ya que a cada capa se le puede establecer una función diferente de activación (ya sea sigmoidea, lineal, gaussiana.), y de esta manera entrenarla para tener funciones más aproximadas al comportamiento del sistema estudiado.

A continuación se muestra, en la Tabla 2.14, la propuesta por Quesada y colaboradores (Quesada et al., 1994) donde se resumen algunas de las redes más utilizadas, así como sus características principales.

**Tabla 2.14.** *Redes Neuronales Artificiales más conocidas.*

Red	Inventores y desarrolladores	Año	Aplicaciones principales	Limitaciones	Observaciones
<b>ART</b>	Gail, Carpenter, Univ. Northeastern; Stephen Grossberg, Univ. Boston.	1978-1886	Reconocimiento de patrones, especialmente los difícilmente detectados por los humanos (sonidos, lecturas de radar o sonar)	Sensible a distorsiones o cambios en la escala	Muy sofisticado, solo aplicado a problemas específicos.
<b>Madaline</b>	Bernard Widrow, Univ. Stanford.	1920-1992	Modems adaptativos; ecualizadores adaptativos (canceladores de eco) en líneas telefónicas	Supone una relación lineal entre entrada y salida	Cuenta con aplicaciones comerciales desde hace más de 20 años
<b>Neocognitrón</b>	Kunihilo Fukushima, Laboratorios NHK	1978-1984	Reconocimiento de caracteres manuscritos	Necesita de un número muy grande de elementos de proceso y conexión	Una de las redes más complicadas que se han desarrollado; insensible a las diferencias de escala, traslación, rotación.
<b>Perceptrón</b>	Frank Rosenblatt, Univ. Cornell	1957	Reconocimiento de caracteres	No puede reconocer caracteres complejos (como los chinos)	Es la red neuronal más antigua; poco utilizada hoy en día.
<b>Backpropagation</b>	Paul Werbos, Univ. Harvard; David Rumelhart, Univ. Stanford	1974-1985	Síntesis fonética de textos; control adaptativo de brazos robot.	Sólo entrenamiento supervisado, los ejemplos de entrada-salida correctos	Es la red neuronal más popular hoy en día

<b>Hopfield</b>	Jonh Hopfield, California, Laboratorio AT&T Bell.	1982	Recuperación de datos o imágenes complejos de fragmentos	No aprende, los pesos deben estar compuestos de fragmentos	Puede ser implementadoo a gran escala
<b>Memoria asociativa bidireccional</b>	Bark Kosko, Univ. De Southern California	1985	Memoria asociativa direccionable por contenidos	Baja densidad de almacenamiento; los datos deben estar codificados	La red que mas fácilmente aprende.

Uno de los modelos de ANNs más utilizados es el backpropagation y su aprendizaje es de tipo supervisado. Se le llama backpropagation o de retro-propagación, pues una vez que la información entra a la capa de entrada ésta se propaga hasta las capas superiores hacia la capa de salida. En este tipo de red las neuronas se arreglan en capas paralelas, y cada capa tiene diferente número de neuronas. Las conexiones sólo se dan entre las capas adyacentes. Existen tres diferentes tipos de capas: capa de entrada, capa oculta y capa de salida. El número de capas ocultas puede variar. La señal de salida es comparada con la respuesta esperada para calcular el error. El error se propaga de la capa de salida hacia atrás (hacia las capas ocultas) recibiendo solo una fracción del error, esto en base a su contribución en la señal de salida. Una vez que cada capa ha recibido la señal de error, los pesos sinópticos se reajustan y se pueda establecer correctamente los patrones de entrenamiento. En la Figura 2.20 se presenta la estructura típica de una red multicapa.

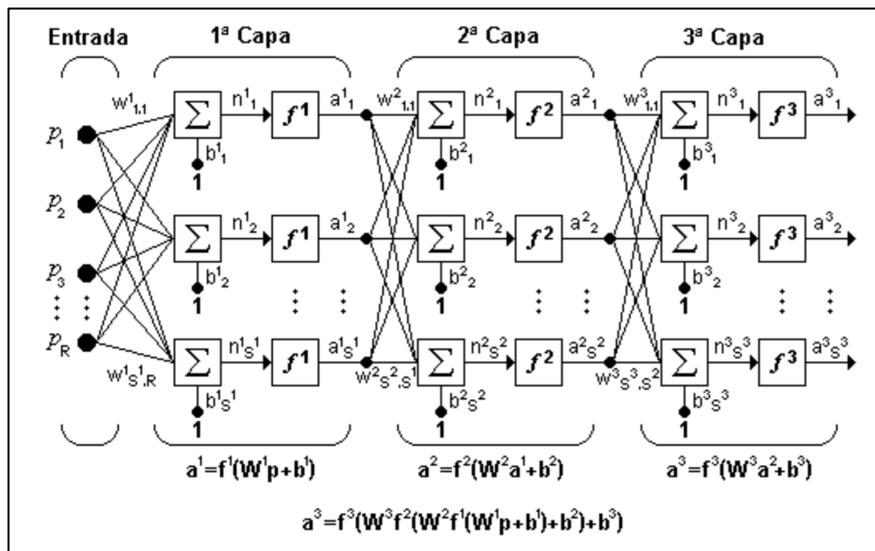


Figura 2.20. Estructura de una red multicapa.

## 2.8.4. Aplicación en el sistema de estudio

La versatilidad que tiene el uso de ANNs en la resolución de problemas en diferentes campos ha sido una herramienta que cada día es más utilizada. Algunos ejemplos de aplicación se presentan en la Tabla 2.15 (Antonio Serrano, 2010).

*Tabla 2.15. Ejemplos de aplicación de las redes neuronales.*

Área de aplicación	Tipo de problema	Ejemplos
Medicina	Clasificación	<p>Diagnostico de cardiopatías: Aplicado a un dispositiva que clasifica los distintos tipos de padecimientos</p> <p>Detección de tumores: a través de la identificación y clasificación de imágenes médicas con una red de tipo backpropagation entrenada</p>
	Modelización	Predicción de enfermedades degenerativas cardiacas.
Farmacia	Clasificación	Predicción de intoxicación por una toxina. La red neuronal se encarga de predecir el posible riesgo de intoxicación con un fármaco.
	Modelización	Predicción del nivel de concentración de un fármaco en el cuerpo y con ello optimizar la dosis posterior.
Procesado de la señal	Clasificación	<p>Reconocimiento de patrones en imágenes.</p> <p>Reconocimiento de voz.</p>
	Modelización	Control: un sistema es modelado para poder realizar predicciones de su comportamiento y poderlo controlar con mayor facilidad.
Economía	Clasificación	<p>Concesión de créditos: en este caso la red establece marcadores para la viabilidad de una persona de obtener un préstamo.</p> <p>Determinación la posibilidad de quiebra de un banco.</p>
Medio Ambiente	Modelización	Predicción de variaciones globales de temperatura.

## 2.9. Optimización

### 2.9.1. Introducción

#### 2.9.1.1. Modelo matemático de optimización

Modelar la realidad es una tarea muy compleja, debido a la gran cantidad de variables que interactúan en un problema determinado, y sin embargo, parte de esta complejidad es muchas veces irrelevante para el problema.

La representación y simplificación de los problemas resulta difícil llevarlo a la práctica, ya que esta representación no se debe ser tan simple que no represente al problema, pero tampoco tan complejo que impida destacar las relaciones básicas.

El modelo se puede definir como una abstracción o representación simplificada de una parte o segmento de la realidad (Goh, 1995). Por otro lado, el proceso de modelización comienza con la identificación y determinación de los límites del problema, y posteriormente se realiza la construcción del propio modelo. Dependiendo del grado de abstracción, los modelos pueden ser de diferentes tipos: A escala, lógicos o matemáticos.

Los pasos básicos para la modelización se resumen en la siguiente imagen (Figura 2.21):

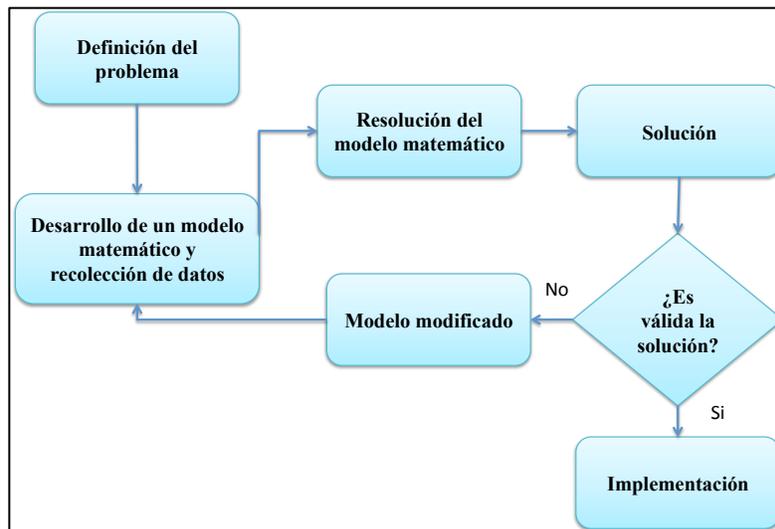


Figura 2.21. Diagrama de flujo del proceso de modelado.

Básicamente, en el desarrollo de un modelo matemático, se debe definir claramente el problema. Posteriormente, el desarrollo del modelo se debe realizar a la par con la recolección de datos, para con ellos tratar de resolver el modelo para llegar a una solución. Esta solución es analizada para determinar su validez, si es válida se continua con su implementación, pero en el caso contrario, se tendrá que realizar un ajuste o modificación al modelo y volver a evaluarlo.

#### **2.9.1.1. Estructura de un modelo matemático.**

Los puntos básicos con los que está definido un modelo matemático se enlistan a continuación:

1. *Determinación de las componentes del modelo (variables, resultados, parámetros)*
2. *Determinación de la estructura (expresiones matemáticas que relacionan las variables)*
3. *Determinación de un principio de elección (optimización, satisfacción, suboptimización...)*
4. *Generación de alternativas, decisiones o cursos de acción*
5. *Elección de un escenario, es decir, una descripción o establecimiento de suposiciones bajo las que se examinan las situaciones de decisión*

En general se puede decir que para pasar de la realidad a una decisión se debe pasar a través de un modelo, caracterizado por una función objetivo, variables de decisión, parámetros y restricciones, con ello llegar a una solución, la cual se tendrá que evaluar si es válida o no.

A continuación se describen algunos de los conceptos utilizados en modelamiento de sistemas.

- *Variable de decisión:* cantidad cuyo valor se puede controlar y es necesario para determinar un problema de decisión.
- *Parámetro:* Información conocida en un problema de decisión. También se llama constante o dato.
- *Restricción:* Limitación sobre los valores de las variables en un modelo matemático.
- *Modelo matemático de optimización:* problema de elegir los valores de las variables de decisión de forma que se maximice (minimice) la función objetivo, sujeta a las restricciones dadas.
- *Función objetivo:* Objetivo global de un problema de decisión expresado en

forma matemática en términos de los datos y de las variables. En ocasiones se trata de optimizar varias funciones objetivo de forma simultánea.

- *Análisis de sensibilidad:* Averiguar cómo cambiaría la solución ante el cambio en los valores de los parámetros. Esto es necesario, debido a la frecuente incertidumbre sobre el valor real de los parámetros.
- *Validación de la solución:* Proceso de revisar una solución de un modelo matemático para asegurar que los valores tengan sentido y que las decisiones resultantes puedan llevarse a cabo.
- 

El modelo matemático se puede expresar de manera simplificada como se muestra a continuación:

Para optimizar  $f(x)$  sujeto a  $x \in X \subseteq \Omega$

Donde:

$x$  representa la solución

$f(x)$  es la evaluación de una función objetivo arbitraria,  $f$ , de acuerdo con  $x$ .

$X$  es el espacio factible de soluciones

$\Omega$  Es el espacio posible

El universo de las posibles soluciones de un problema puede concebirse como un paisaje imaginario, compuesto por cimas y valles. En el caso de maximizar la función objetivo, los valles corresponderían a las peores soluciones, mientras las cimas ocuparían los óptimos locales, siendo la cima más alta el óptimo global (pueden haber varios), sin embargo debemos al final llegar a la solución de interés.

### 2.9.2. Optimización

En términos simples, el principal objetivo de la optimización consiste en encontrar el máximo (o el mínimo) para una determinada función sobre un conjunto finito de soluciones  $D$ . Dada la finitud de  $D$ , las variables deben ser discretas. Y no se exige ninguna propiedad sobre la función objetivo o la definición del conjunto.

Max  $f(x)$

Tal que  $x \in D$

$x = (x_1, x_2, \dots, x_n)$  variables del problema

$f(x)$  función objetivo

Para todo  $i$ ,  $x_i \in D_i$  dominio de la variable, que es un conjunto discreto (finito o infinito).

$X = D_1 \times D_2 \times \dots \times D_n$  espacio de soluciones (discreto)

$D \subseteq X$  espacio de soluciones factibles

### **2.9.2.1. La optimización combinatoria**

La optimización combinatoria, es la rama de la optimización en las matemáticas aplicadas y en las ciencias de la computación, relacionada con la investigación operativa, teoría de algoritmos y teoría de la complejidad computacional.

### **2.9.2.2. Optimización multi-criterio**

La resolución de muchos de los problemas reales resulta complejo, ya que en muchos de ellos se deben cumplir o satisfacer varios objetivos en conjunto. Además de que es común que los objetivos presenten conflictos entre sí, es decir, el satisfacer un objetivo puede generar que otro no se cumpla. Por ejemplo, la relación calidad-precio, normalmente se contraponen, pues queremos un objeto que sea de calidad pero a su vez sea económico, sin embargo entre mayor es la calidad el costo incrementa y viceversa.

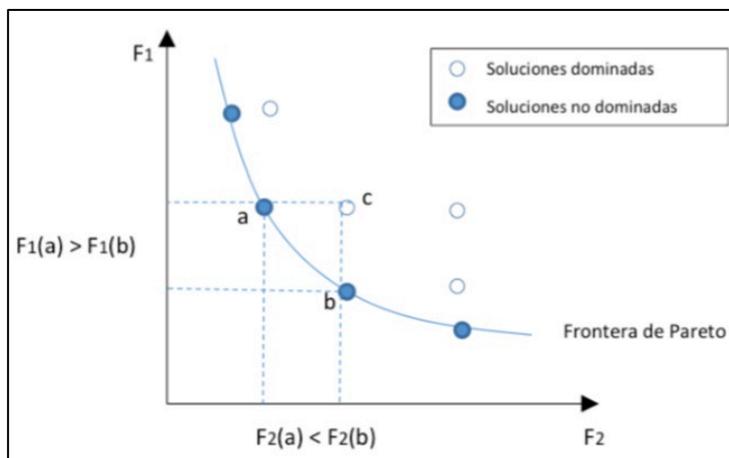
La optimización es un proceso complejo en el cual de acuerdo a los objetivos establecidos se llega a la mejor solución o soluciones, que satisfagan lo mas posible todos los objetivos a la vez.

El concepto mas aceptado de óptimo, referente a problemas multi-criterio, fue propuesto el 1881 por Edgeworth y generalizado posteriormente por Pareto en 1896 (Stadler, 2013). Óptimo de Pareto es un término de las ciencias de la economía, sin embargo, es aplicable tanto a la ingeniería como a las ciencias. Algunos ejemplos de su aplicación lo podemos ver en la toma de decisiones, en

los análisis costo-beneficio y por supuesto en la optimización de objetivos múltiples.

De manera mas concreta, para que una solución  $\mathbf{x}^*$  sea óptima de acuerdo con Pareto, se debe cumplir que no exista otro vector  $\mathbf{x}$  tal que  $\mathbf{v} = \mathbf{f}(\mathbf{x}) = (v_1, v_2, \dots, v_k)$  domine a  $\mathbf{u} = \mathbf{f}(\mathbf{x}^*) = (u_1, u_2, \dots, u_k)$ , es decir, que  $\mathbf{x}^*$  es un óptimo de Pareto si no existe un vector  $\mathbf{x}$  que haga mejorar alguno de los objetivos sin que empeore de forma simultanea alguno de los otros.

En general, el concepto de óptimo de Pareto nos permite descartar opciones de manera sencilla, dejando la decisión circunscrita a la denominada frontera de Pareto, lo cual es mas sencillo verlo de una manera gráfica.



**Figura 2.22.** Frontera de Pareto de un problema de optimización (Genetic and Evolutionary Computation Conference et al., 2009).

En la Figura 2.22, la solución “a” se encuentra dentro de las soluciones consideradas como óptimas, que corresponden a las soluciones no dominadas. Esto es porque no hay solución “b” tal que mejore uno de los objetivos sin afectar al menos uno de los otros. Por otro lado, se puede observar que la solución “c” está dominada tanto por “a” como por “b”.

De acuerdo a la revisión bibliográfica, hay gran diversidad métodos de optimización multicriterio, si embargo, estos se pueden clasificar de manera general en dos grandes grupos (Vafaeyan, 2009). El primer grupo se caracteriza por la combinación de lineal de criterios múltiples que son elegidos por el usuario para formar una función objetivo, además de que no se determina el dominio de Pareto. En los métodos del segundo grupo, es necesaria la determinación previa o simultanea del dominio de Pareto, que corresponde al conjunto de soluciones no dominadas, y se caracterizan por no presentar agregación o combinación de los criterios. El objetivo es encontrar una zona no dominada para que se pueda elegir la mejor solución Net Flow Method (NFM) y Rough Set Method (RSM) son

ejemplos de este segundo grupo.

Para la realización de la optimización del sistema, primeramente se debe desarrollar un modelo adecuado para cada objetivo del proceso y para ello se debe realizar un diseño experimental adecuado. El diseño experimental D-optimal fue elegido, debido a que requiere de menor número de puntos experimentales con respecto a otros, sin embargo, es necesario asegurarse de tener información suficiente con el fin de eliminar las interacciones menos importantes. El diseño experimental D-optimal consiste en un grupo de puntos de diseño elegido para maximizar el determinante de la matriz de información.

# **CAPITULO 3. NANOCRISTALES DE CELULOSA (NCC)**

## **3.1. INTRODUCCIÓN**

El interés en los nanocompuestos de celulosa ha aumentado rápidamente en los últimos años debido a sus buenas características fisicoquímicas y a su excelente desempeño. En el área de los materiales poliméricos, el principal reto a vencer es la dificultad de lograr una adecuada dispersión de los nanocristales de celulosa o nanocelulosa cristalina (NCC) dentro de las matrices poliméricas. Lo anterior es resultado del carácter hidrófilo de los NCC y su incapacidad para dispersarse fácilmente en disolventes orgánicos. Para promover la dispersión homogénea de los NCC en medios no acuosos, se han desarrollado una amplia variedad de técnicas de modificación química, incluyendo el acoplamiento de moléculas pequeñas hidrófobas, injerto de polímeros y oligómeros, adsorción de compuestos hidrófobos a la superficie entre otros (Habibi et al., 2006; Pereda et al., 2014; Tahiri and Vignon, 2000). Además del problema de la incompatibilidad, los NCC son susceptibles a la agregación debido a que la presencia de los grupos hidroxilo superficiales de su estructura molecular promueve la formación de puentes de hidrógeno.

Una de las estrategias para la generación de nuevos materiales poliméricos es a través de la mezcla de éstos. Mediante el uso de esta técnica es posible obtener, de una manera relativamente sencilla, materiales con propiedades adaptadas a necesidades específicas. Además, se ha demostrado ampliamente que la adición de ciertos materiales, como las fibras naturales, arcillas, algunos tipos de nanopartículas, entre otros, pueden brindar nuevas propiedades mecánicas, como son el aumento en la resistencia al impacto y la flexibilidad.

Por esta razón, con la adición de material de refuerzo como los NCC, es posible obtener un material con nuevas y mejores propiedades térmicas y mecánicas. En mezclas de polímeros como poli (etilen tereftalato) (PET) con Polietileno (PE) es difícil la adición de los NCC debido al carácter hidrófobo de estos polímeros, como ya se mencionó, además de la baja resistencia térmica de los NCC.

Este capítulo está enfocado en la síntesis y caracterización de los NCC, con énfasis en la búsqueda de las mejores condiciones para su obtención. Aunado a lo anterior, también se planteó una estrategia para incrementar la resistencia térmica de los NCC, debido a que el proceso de extrusión implica altas temperaturas, y con ello se reduce la posibilidad de obtener materiales compuestos con NCC que

exhiban propiedades adecuadas. Para ello se propuso el uso de poli (etilen glicol) (PEG) para recubrir y evitar la degradación térmica de la NCC. De acuerdo al trabajo de Yang y colaboradores (Yang et al., 1999), el PEG y la celulosa tienen la capacidad de interactuar mutuamente mediante interacciones de puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo y éter. Pereda reportó un aumento significativo en la resistencia térmica de la NCC con la adición de poli (óxido de etileno) (PEO) (Pereda et al., 2014). La razón por la que se propuso el uso de poli (etilenglicol) (PEG) y no poli (óxido de etileno) (PEO), como se ha reportado ampliamente (Wu et al., 2016; Xu et al., 2014, 2013), fue debido a que el PEG presenta buena solubilidad en agua, lo cual facilita la interacción con la nanocelulosa; y por que es un polímero que se caracteriza por tener un efecto plastificante dentro de la matriz de polímeros como PET, debido a la buena interacción por grupos funcionales (Deschamps et al., 2004; Mohan et al., 2012). En consecuencia, en esta parte del proyecto se planteó el recubrimiento de los NCC con PEG de diferentes pesos moleculares (20 000, 10 000, 4 000, 400 y 200 g/mol), ya que a pesar de que a un mayor peso molecular de PEG aumenta la resistencia térmica del material, esto también trae consigo un efecto negativo en la miscibilidad (Guang Yang and Lina Zhang, 1996).

Investigaciones recientes han reportado el uso de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo (TEMPO) para la oxidación de las fibras de celulosa en una solución acuosa mediante un proceso de desintegración mecánica de baja energía (Follain et al., 2010). TEMPO es un radical nitroxilo altamente estable que se utiliza ampliamente en la oxidación selectiva de alcoholes primarios convirtiéndolos en aldehídos y ácidos carboxílicos. En contraste con la NCC convencional, el NCC-TEMPO representa una forma diferente de nanocristales de celulosa altamente individualizados y con funcionalidad múltiple (Johnson, 2010). Por lo anterior, en esta sección también se estudió y evaluó la modificación del área superficial de la NCC, por el método de TEMPO, con la finalidad de mejorar la reactividad entre el PEG y la NCC.

## **3.2. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

### **3.2.1. Materiales**

En la Tabla 3.1 se presenta un listado de los materiales utilizados en la síntesis y modificación de los nanocristales de celulosa (NCC).

**Tabla 3.1. Materiales y equipos usados para la síntesis y modificación de los NCC.**

<b>MATERIAL</b>	<b>CARACTERISTICAS</b>	<b>PROVEDOR</b>
<b>Celulosa microcristalina (MCC)</b>	Avicel® PH-101 ~50 µm particle size	SIGMA-ALDRICH (USA)
<b>Ácido sulfúrico concentrado, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	320501 FLUKA Sulfuric acid ACS reagent, 95.0-98.0%	SIGMA-ALDRICH (USA)
<b>Agua desionizada</b>	Destilador y Desionizador para el agua de uso en laboratorio	Desionizador Barnstead, E-PURE CIENYTEC: Instrumentos científicos y equipos para laboratorios (EUA)
<b>Cloroformo</b>	Grado reactivo de 1 litro	HYCEL
<b>Vasos de precipitados de 1000 ml y 2000 ml</b>		Pyrex
<b>Sistema de agitación mecánica</b>	Parrilla de agitación, agitador magnético	
<b>Baño de recirculación</b>	Baño maría con recirculación interna	PRENDO aparatos de laboratorio (México)
<b>Centrífuga</b>	Centrífuga universal Modelo Z306, Hermle	Científica SENNA (México)
<b>Membrana de celulosa para diálisis.</b>	Kits de membrana de diálisis Biotech CE 0.1-0.5kD	
<b>Sonicador</b>		
<b>Membranas de nitrato de celulosa</b>	5 µm and 1 µm,	Sartorius
<b>Cloroformo</b>		HYCEL
<b>Liofilizadora</b>	EZ-DRY Sistema FTS	
<b>Poli (etilen glicol) 20000</b>	CAS 81300	Sigma-Aldrich
<b>Poli (etilen glicol) 10000</b>	CAS P6667	Sigma-Aldrich
<b>Poli (etilen glicol) 4000</b>	CAS 8074831000	Merck
<b>Poli (etilen glicol) 400</b>	CAS 8074831000	Merck
<b>Poli (etilen glicol) 200</b>	CAS 8074831000	Merck
<b>Alcohol Etílico Absoluto ACS (Etanol)</b>	CAS 64-17-05	Fermont
<b>Bromuro de sodio (NaBr)</b>		CTR
<b>Hidróxido de Sodio (NaOH)</b>	CAS 1310-73-2 0.5 M	MACRON FINE CHEMICALS
<b>Hipoclorito de Sodio 12% (NaClO)</b>	CAS 805-14	CTR
<b>TEMPO</b>	2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy, free radical, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine 1-oxyl, (TEMPO) CAS 214000	Sigma-Aldrich

### **3.2.2. Metodología Experimental**

En esta sección se describen los métodos aplicados para la obtención de los nanocristales de celulosa, así como los tipos de modificaciones utilizados para mejorar la interacción con los otros componentes e incrementar su resistencia a la temperatura durante el proceso de extrusión por el que deberá pasar.

#### **3.2.2.1. Síntesis de NCC a partir de microcristales de celulosa (MCC-Avicel®)**

El objetivo de esta etapa fue sintetizar nanocelulosa cristalina o nanocristales de celulosa (NCC), a partir de microcelulosa cristalina (MCC), para ser utilizada en la síntesis de los nanocompuestos. La NCC se preparó mediante hidrólisis ácida de la MCC. Se ha observado que el tamaño de partícula, carga superficial y la polidispersidad de los NCC resultantes cambian con el grado de hidrólisis que, a su vez, depende de la temperatura, el tiempo, la relación de material y la intensidad de la irradiación ultrasónica para dispersar las partículas (Xu et al., 2013).

Se realizaron varias síntesis de nanocristales de acuerdo a la diferentes metodologías propuestas en la bibliografía (Dong et al., 1998; Elazzouzi-Hafraoui et al., 2008). Dong menciona que la hidrólisis con ácido sulfúrico a 64% (w/v) a 64 °C, no puede ser controlada fácilmente; ya que las reacciones secundarias tales como la deshidratación pueden ocurrir. La aparición de un color amarillo en la primera etapa de la reacción (después de 10 min), y posteriormente cambió a negro, transcurrida 1h, lo cual está asociado a la deshidratación y degradación de las fibras (Dong et al., 1998).

De acuerdo con la bibliografía revisada (Dong et al., 1998; Elazzouzi-Hafraoui et al., 2008; Peng et al., 2013; Xu et al., 2013), la temperatura es uno de los factores que determinan la reacción de hidrólisis. Para este trabajo se propuso la realización de tres reacciones donde la variante fue la temperatura, ya que el grado de concentración del ácido que se ha establecido como óptimo es de 64% en peso. Además, se propuso una reacción adicional variando la concentración del ácido. Por lo tanto, para las primeras tres síntesis, la concentración del ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) se estableció a 64 % en peso, con tiempo de reacción de 1 hora y se varió la temperatura de reacción a 45, 50 y 60 °C. En la reacción adicional se redujo la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 50% en peso, con una temperatura de reacción de 45 °C. Esto fue con el objetivo de observar la diferencia en el tamaño

de cristales y rendimiento en la obtención de los NCC a menor concentración de ácido. Las características de las hidrólisis se presentan en la Tabla 3.2.

**Tabla 3.2.** *Parámetros de síntesis de NCC*

NOMBRE DE LA HIDRÓLISIS	CONCENTRACIÓN DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	TIEMPO DE REACCIÓN (MIN)	TEMPERATURA DE REACCIÓN (°C)
A45	64 %	60	45
B50	64 %	60	50
C60	64 %	60	60
K50	50 %	60	45

A continuación se describe el proceso de hidrólisis para la obtención de la nanocelulosa cristalina.

### **Proceso de síntesis de NCC**

La fuente de celulosa fue la microcelulosa cristalina (MCC) (Avicel® PH101). La hidrólisis ácida se realizó de acuerdo a las condiciones descritas previamente y mencionadas en la Tabla 3.2, bajo agitación mecánica continua. Una vez terminado el tiempo de reacción, la suspensión se diluyó con agua destilada fría para detener la reacción y se colocó en un baño de hielo. Se le realizaron lavados mediante centrifugaciones sucesivas a 10,000 rpm durante 20 min por cada lavado. La solución resultante fue dializada en agua destilada hasta que el pH alcanzó un valor cercano a 6. Después de la diálisis, la dispersión de los NCC fue tratada con ultrasonido. La suspensión se filtró a través de membranas de 5 µm y posteriormente se utilizaron membranas de nitrato de celulosa de 1 µm, con el fin de eliminar los agregados residuales y homogeneizar el tamaño de las partículas obtenidas.

La suspensión resultante se almacenó en el refrigerador, después de añadir varias gotas de cloroformo con el fin de evitar el crecimiento bacteriano, hasta su secado. El secado de la NCC se realizó a través de liofilización.

#### **3.2.2.2. Síntesis de NCC/PEG**

Esta modificación de la nanocelulosa fue propuesta con la finalidad de incrementar la resistencia térmica de ésta, ya que será insertada directamente con la mezcla de polímeros en el proceso de extrusión. De acuerdo con la bibliografía (Pereda et al., 2014; Xu et al., 2014) la adición de polímeros de cobertura como el poli (óxido

de etileno) (POE) o el Poli (etilen glicol) (PEG) puede mejorar considerablemente la respuesta al calor de la NCC, en los procesos de mezclado e inyección evitando su rápida degradación térmica.

Con base en lo ya propuesto en previas investigaciones (Ben Azouz et al., 2012), el recubrimiento de los NCC con PEG se realizó a través de una reacción en solución. Para la realización de las diferentes reacciones, se varió la cantidad de NCC en 50, 60, 70 y 80% en peso con respecto a la cantidad de PEG. También, se utilizó PEG con diferentes pesos moleculares los cuales son especificados en la Tabla 3.2. De acuerdo al diseño experimental factorial completo que se realizó, el número de experimentos fue de 20.

El procedimiento de recubrimiento consistió en la disolución del PEG en agua destilada con una relación en peso de PEG:H<sub>2</sub>O 5:1. Posteriormente se adicionó la NCC a la solución, esto de acuerdo al diseño experimental propuesto. Las soluciones se agitaron mecánicamente a temperatura ambiente durante 24 horas para garantizar la dispersión e interacción de los componentes. La solución se protegió con una lámina de aluminio contra la luz para evitar la foto-oxidación del polímero. Finalmente, las suspensiones se secaron mediante liofilización.

**Tabla 3.3.** *Diseño de experimentos para las soluciones NCC/PEG*

FACTORES	NIVELES				
	80/20	70/30	60/40	50/50	
NCC/PEG					
Peso Molecular del PEG	20,000	10,000	4,000	400	200

### 3.2.2.3. Síntesis de NCC-TEMPO/PEG

Para incrementar la reactividad superficial de la NCC con el polímero de recubrimiento, se propuso su modificación superficial mediante el método de oxidación con un oxidante selectivo conocido como (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo) (TEMPO).

La modificación superficial por oxidación con TEMPO se realizó siguiendo la metodología propuesta por Habibi y Montanari (Habibi et al., 2006; Montanari et al., 2005). El procedimiento realizado se describe a continuación:

Primeramente, 510 mg de nanocristales de celulosa, equivalentes a 3.15 mmoles de unidades de anhidroglucosa (AGU por sus siglas en inglés), fueron suspendidos en 100 ml de agua desionizada. La solución fue ultrasonificada con la

ayuda de una punta ultrasónica (ultrasonic processor UP100, Hielscher Ultrasonics GmbH, Alemania) durante 15 min. Una vez que la NCC se dispersó la NCC, se añadieron 14.75 mg de TEMPO (0.095 mmoles) y 162 mg de NaBr (1.57 mmol). Todo lo anterior bajo agitación mecánica constante y control de pH. Posteriormente, se añadieron lentamente a la suspensión 12.68 grs de NaOCl (1.57M) correspondiente a una relación molar de 0.06 NaOCl/AGU. El pH de la suspensión se mantuvo en 10 mediante la adición de NaOH 0.5 M, a temperatura ambiente. Después de 45 minutos, la reacción se detuvo con la adición de 1 ml de metanol, y el pH fue ajustado a 7 con HCl 0.5 M. La NCC resultante fue recuperada mediante lavados por centrifugación y para su purificación fue dializada con agua destilada. Finalmente el material obtenido es secado por liofilización.

Para la cobertura con PEG de la NCC modificada con TEMPO, se realizó el mismo procedimiento descrito en la sección anterior. Para esta modificación se seleccionó la relación NCC/PEG de 70/30 así como un solo peso molecular del PEG de 10,000. Esto de acuerdo a los resultados obtenidos del diseño experimental de NCC/PEG.

### **3.2.3. Caracterización espectroscópica y térmica**

Para cada uno materiales obtenidos de las síntesis descritas anteriormente, se realizó su caracterización mediante los métodos que se describen a continuación.

#### ***3.2.3.1. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopia RAMAN***

Para la identificación de los grupos funcionales característicos de los materiales, así como de las posibles interacciones entre ellos, se realizaron análisis espectroscópicos por las técnicas de FTIR y RAMAN.

#### **Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).**

El análisis por espectroscopia infrarroja de los NCC sintetizados y modificados fue realizado mediante ATR-IR (Attenuated Total Reflectance-Infrared) utilizando un espectrómetro FT-IR Nicolet iS10 (Thomas Publishing Company, USA). El intervalo de medición fue de 4000 a 550  $\text{cm}^{-1}$ , con 64 barridos por muestra.

## **Espectroscopia de Raman**

La técnica de espectroscopia de Raman fue utilizada para estudiar la estructura química de la NCC, así como el grado de cristalinidad. Esta técnica es complementaria a la espectroscopia infrarroja (FTIR). Para el análisis de muestras biológicas esta técnica es ampliamente utilizada debido a que regiones de baja frecuencia son difíciles de observar en FTIR, lo que no sucede con la técnica de Raman, por lo que es más sencillo interpretar para materiales como los componentes de la madera. Para estas pruebas se utilizó un espectrofotómetro micro-Raman Renishaw (Renishaw, Reino Unido). El sistema Raman está equipado con un diodo de onda continua con láser de argón con longitud de onda de 514 nm.

### ***3.2.3.2. Análisis termogravimétrico (TGA)***

La resistencia térmica de los NCC sintetizados y modificados fue determinada a través del análisis termogravimétrico mediante el uso del equipo Q500 (TA Instruments, USA) con atmósfera de nitrógeno. Las muestras (10 mg por muestra) fueron calentadas gradualmente de 30 a 600 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

### ***3.2.3.3. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)***

El análisis de calorimetría diferencial de barrido es una técnica termo-analítica en la cual las muestras de NCC fueron sometidas a un barrido de temperatura a una velocidad constante. Esto se realizó con el objetivo de determinar las transiciones térmicas del material. Para tener un amplio espectro del comportamiento térmico de las muestras, el barrido de temperatura se realizó de 0 hasta 300 °C, que es la temperatura aproximada a la cual se comienza a degradar la celulosa (Yi et al., 2008). Para estas mediciones se utilizó un DSC Q2000 (TA Instruments, USA), en el cual se colocaron las muestras en celdas especiales de aluminio con un peso promedio de 10 mg por muestra. La velocidad de calentamiento se mantuvo a 10 °C/min.

### 3.2.3.4. Difracción de Rayos X (XRD)

El cálculo del grado de cristalinidad,  $X_c$ , de las NCCs fue determinada usando la siguiente ecuación (Schenzel et al., 2005), cuyos datos son obtenidos mediante difracción de rayos-X de las NCCs:

$$X_c (\%) = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \quad (3.1)$$

donde, **A<sub>c</sub>** es el área total bajo la curva asociada al área cristalina, y **A<sub>a</sub>**, el área tota de la curva asociada a la sección amorfa del patrón de difracción de rayos X deconvolucionado.

Por otro lado, para obtener el tamaño de cristal aparente de la NCC, la siguiente ecuación fue utilizada:

$$D = \frac{0.94\lambda}{B_{1/2} \cos \theta} \quad (3.2)$$

donde D es el “tamaño del cristal aparente,”  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos-X y  $\beta_{1/2}$  es el ancho total del pico medido a la mitad de la altura máxima, y el ángulo de difracción de Bragg  $\theta$  correspondiente al plano (002) para este caso.

## 3.2.4. Caracterización Morfológica

### 3.2.4.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Con la finalidad de determinar la morfología y las dimensiones de la NCC, se optó por la microscopía electrónica de trasmisión (TEM), debido a que la microscopia electrónica de barrido tiene la limitante de que solo puede analizar las muestras superficialmente, y para el caso de muestras biológicas la resolución es muy baja. Por ello, mediante la técnica de TEM se obtuvo una observación más detallada de la muestra con alta resolución, de acuerdo a la técnica utilizada por Landry y colaboradores (Landry et al., 2011).

La NCC fue colocada en suspensión a una concentración de 0.05 % en peso, donde una gota de 5 microlitros fue depositada en rejillas de cobre con recubrimiento de carbón con malla de 200. Como método de contraste se realizó una tinción con acetato de uranilo ( $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (en solución al 2%) y posteriormente fueron secadas a temperatura ambiente. Las muestras preparadas fueron observadas en un equipo Philips CM200 TEM, operado a un voltaje de 200 kV. Las imágenes fueron analizadas en el programa ImageJ para obtener las dimensiones de las muestras de NCC.

#### **3.2.4.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

El análisis morfológico de los NCC modificados, y las muestras puras se llevaron a cabo usando un microscopio electrónico de barrido ambiental FEI-QUANTA 200 (FEI Company, USA). Las muestras se depositaron en forma de gota de solución de NCC dispersada (al 0.01% en peso) en un pin de aluminio y secado a temperatura ambiente.

#### **3.2.4.3. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)**

Los análisis de AFM de los NCC fueron realizados en un equipo Jeol JSPM-5200, operado en modo "tapping". Las imágenes de AFM fueron obtenidas bajo condiciones ambientales. Para el análisis de estas muestras se realizaron por deposición de gotas de solución de NCC al 0.01% en peso.

### **3.3. Análisis y discusión de resultados**

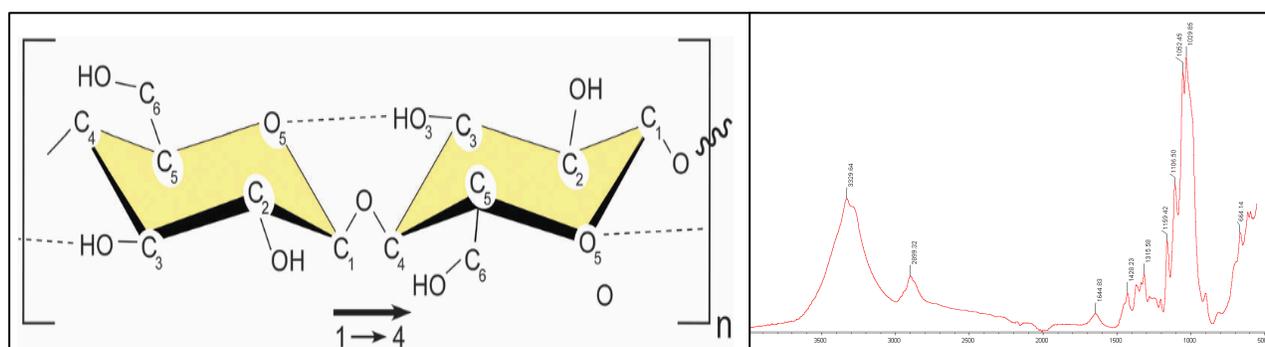
#### **3.3.1. Resultados Propiedades Fisicoquímicas de las NCCs.**

##### **3.3.1.1. Detección de Grupos de interés por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR) y Raman.**

#### **FTIR**

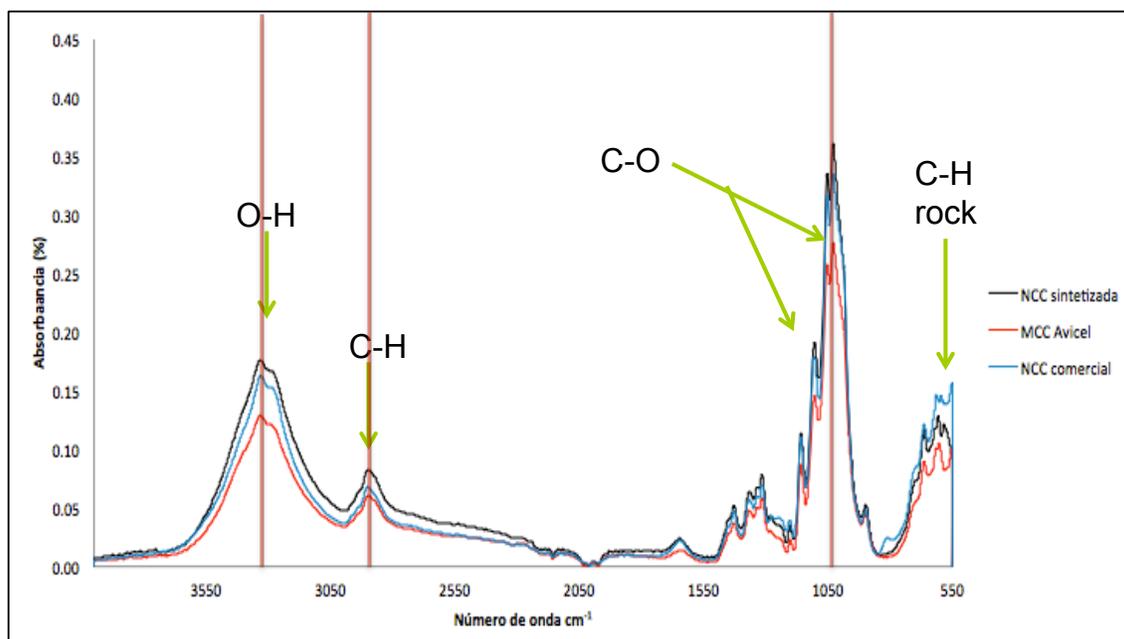
En la Figura 3.1 se muestra el espectro infrarrojo de la Nanocelulosa Cristalina comercial. El espectro mostró bandas entre los 500 y 665  $\text{cm}^{-1}$  pertenecientes a enlaces C-H de tipo rocking, los picos a 1029 y 1052  $\text{cm}^{-1}$  son representativos de enlaces de tensión C-C, a 1106 y 1159  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyeron a vibraciones de

estiramiento C-O y C-H del esqueleto del anillo piranosa (Morán et al., 2008) y a los movimientos asimétricos de C-O-C en el enlace  $\beta$ -glucosídico. La banda a  $1315\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a las vibraciones de flexión de los grupos C-H y C-O de los anillos en polisacáridos. A  $1428\text{ cm}^{-1}$  se presentan bandas características de las vibraciones simétricas de los enlaces  $\text{CH}_2$  (Kargarzadeh et al., 2015). A  $1644\text{ cm}^{-1}$  se presenta otro pico el cual es propio de enlaces  $\text{C}=\text{C}$  no conjugados pertenecientes a alquenos y también puede ser atribuido a grupos OH del agua absorbida. A los  $2699\text{ cm}^{-1}$  se observa el pico característico de vibraciones de enlaces C-H y  $\text{CH}_2$ , y finalmente a los  $3329\text{ cm}^{-1}$  se muestran los picos característicos de las vibraciones de tensión de los grupos O-H intramoleculares (Cao et al., 2007).



**Figura 3.1.** Esquema de la unidad repetitiva de la estructura de la celulosa y espectro infrarrojo de la NCC comercial (Moon et al., 2011).

También se caracterizó la estructura de la NCC sintetizada en el laboratorio y se comparó con la MCC de la cual fue obtenida. En la Figura 3.2 se muestran los espectros IR correspondientes a las tres muestras de celulosa.

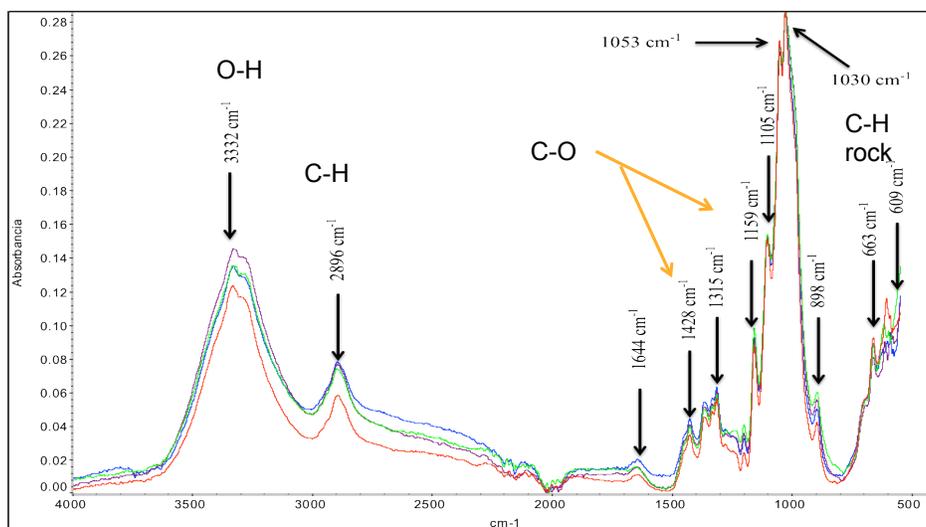


**Figura 3.2.** Espectros FTIR de la MCC, la NCC comercial y la NCC sintetizada.

Como se puede observar en la Figura 3.2, las bandas características del material se mantienen después del proceso de hidrólisis ácida, variando solo en intensidad de algunas bandas. Esto es principalmente observado en las muestras de NCC debido al incremento del área superficial dado por sus dimensiones nanométricas.

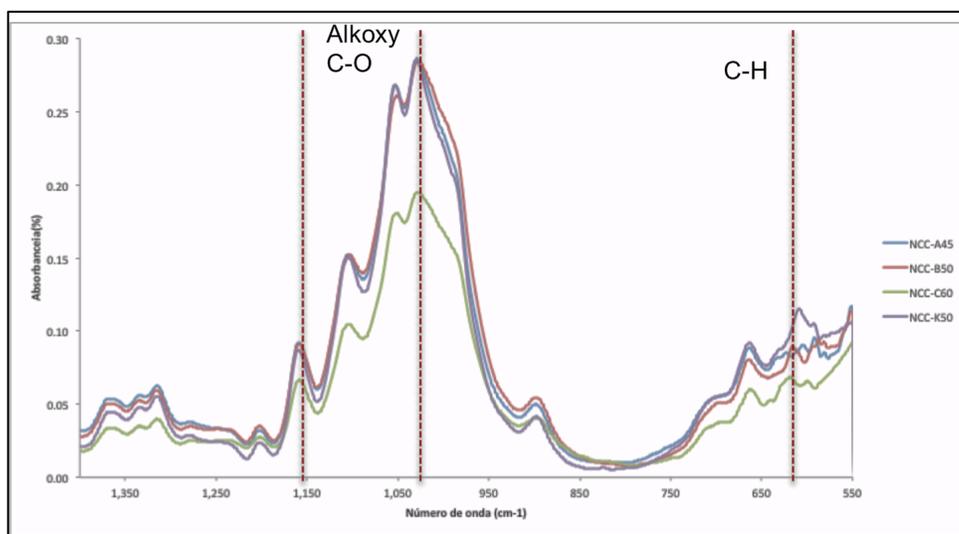
A partir de estos resultados se puede decir que no existe degradación del material, ni cambio estructural importante en la celulosa. Simplemente se incrementó la porción cristalina, que es la porción de interés, debido a la hidrólisis ácida. Este proceso básicamente destruyó las zonas amorfas de la celulosa microcristalina, sin afectar la estructura química de los nanocristales.

Posterior a la identificación de las bandas características de los nanocristales de celulosa, se realizó la caracterización infrarroja de las 4 diferentes síntesis propuestas de la NCC (NCC-A45, NCC-B50, NCC-C60 y NCC-K50) a partir de Microcelulosa cristalina (MCC). Las primeras tres se diferencian por la temperatura de síntesis de 45, 50 y 60 °C, mientras que en la última cambió la concentración del ácido. Esto se realizó con la finalidad de observar si el cambio en la temperatura en el proceso de hidrólisis afecta la estructura química de la nanocelulosa obtenida. A continuación se presentan los espectros de dichas muestras en las Figuras 3.3 y 3.4.



**Figura 3.3.** Espectros FTIR de las NCCs: NCC-A45 (línea azul), NCC-B50 (línea morada), NCC-C60 (línea verde) and NCC-K50 (línea roja).

De manera general se puede observar en la Figura 3.3 que la banda asociada al estiramiento de los grupos O-H a  $3332\text{ cm}^{-1}$  se ve afectada por los cambios en la síntesis. Por ejemplo, para la muestra NCC-K50, para la cual la hidrólisis fue a menor concentración de ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 50%) y a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , presentó una reducción de intensidad que indica que cierta disrupción en los puentes de hidrógeno inter e intramoleculares (Wang et al., 2013). Mientras que por otro lado la NCC-B50, sintetizada a la misma temperatura pero con mayor concentración de ácido presentó una banda con mayor intensidad, lo que indica que las interacciones intermoleculares de los O-H se incrementaron (Yabin and Jintian, 2014). Esto puede deberse a que una hidrólisis mas concentrada disuelve mas partes amorfas generando mayor cantidad de nanocristales, lo cual aumenta el área superficial expuesta, dejando un mayor número de grupos O-H disponibles y detectables (Ng et al., 2015). Es importante señalar que el análisis no se realizó de manera cuantitativa, de tal forma que si bien estos cambios se pueden atribuir a las razones expuestas, también dichos cambios pueden estar asociados a la técnica misma.



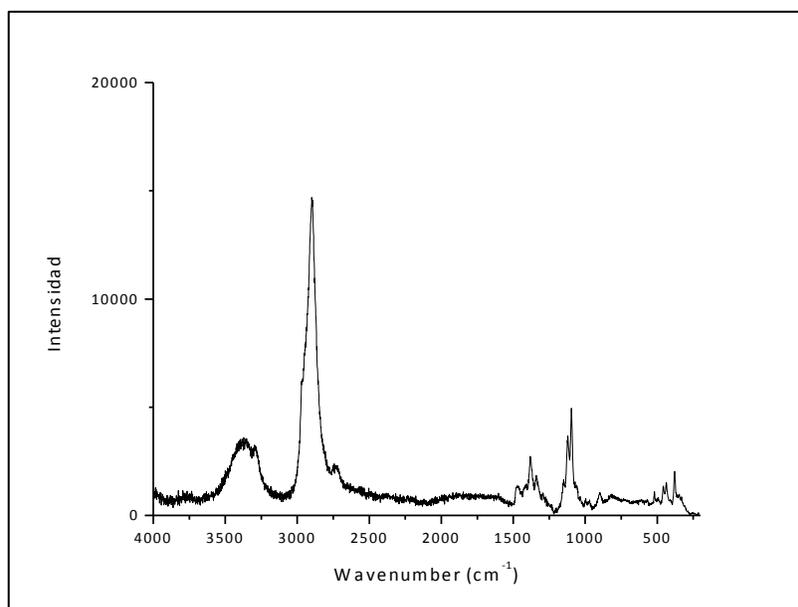
**Figura 3.4.** Espectro IR de las NCCs de 1400 a 550  $\text{cm}^{-1}$ .

Haciendo un acercamiento en la región de 550 a 1400  $\text{cm}^{-1}$ , se observa que las bandas en el intervalo de 1330-1380  $\text{cm}^{-1}$  atribuidas a las vibraciones de flexión de los grupos C-H y C-O de los anillos aromáticos en polisacáridos, se ve disminuida en la muestra NCC-C60, que es la que se sintetizó a mayor temperatura. Esto lo podemos atribuir a que el incremento de la temperatura, aumenta la capacidad de disolución del ácido, destruyendo parte de la estructura de los nanocristales, y por lo tanto reduciendo los grupos químicos asociados con esta banda.

Por otro lado, entre 1028-1161  $\text{cm}^{-1}$  la banda de estiramiento en el plano asimétrico de los enlaces C-O-C también se ve disminuida debido al incremento de la temperatura en el momento de la síntesis haciendo más intensa la reacción de hidrólisis.

### **Espectroscopia de Raman**

Para complementar el estudio de composición química de la NCC comercial, se utilizó espectroscopia Raman. Posteriormente esta herramienta de análisis también se utilizó para determinar la cristalinidad de la nanocelulosa. El espectro Raman de la NCC comercial se observa en la Figura 3.5.



**Figura 3.5.** Espectro Raman de la nanocelulosa cristalina comercial.

De acuerdo al espectro mostrado en la Figura 3.5, las señales obtenidas corresponden a lo observado en la bibliografía (Landry et al., 2011). En la región de baja frecuencia, de 250 a 550  $\text{cm}^{-1}$ , se presentan las bandas atribuidas a la flexión de los enlaces de la estructura básica correspondiente a CCC, COC, OCC y OCO de coordinación interna. Estos enlaces están relacionados con la estructura interna de la NCC, que como se sabe está basada en los anillos de los polisacáridos y grupos OH, que son capaces de reaccionar o interactuar con otros grupos funcionales.

Por otro lado, la banda a 896  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada a HCC y HCO. La región de 950 a 1180  $\text{cm}^{-1}$  representa principalmente enlaces C-C y C-O en movimientos de tensión. La región de 1180 a 1500  $\text{cm}^{-1}$  presenta algunas señales de mediana intensidad de las bandas que representan HCC, HCO, HCH, y HOC en modo de vibracional de flexión. La región que va desde 2800 hasta 3000  $\text{cm}^{-1}$  representa modos de estiramiento de CH y CH<sub>2</sub>, y finalmente entre 3250 y 3500  $\text{cm}^{-1}$  se presenta una banda ancha asociada a los enlaces O-H de la molécula de celulosa.

La señal en 1480  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a la presencia de regiones cristalinas en la celulosa, en nuestro caso dicha señal es mayor que en 1460  $\text{cm}^{-1}$ , que se relaciona con regiones amorfas, entonces es posible decir que efectivamente se tiene un material cristalino. Por otro lado, Agarwal y colaboradores (Agarwal et al., 2010) observaron que la intensidad y el ancho de la banda a 380  $\text{cm}^{-1}$  están estrechamente relacionados con el grado de cristalinidad, y mostraron que cuanto mayor y más nítida esta esta banda, mayor es el grado de cristalinidad.

Para la obtención del porcentaje cristalinidad para esta muestra, se utilizó la siguiente ecuación (Schenzel et al., 2005):

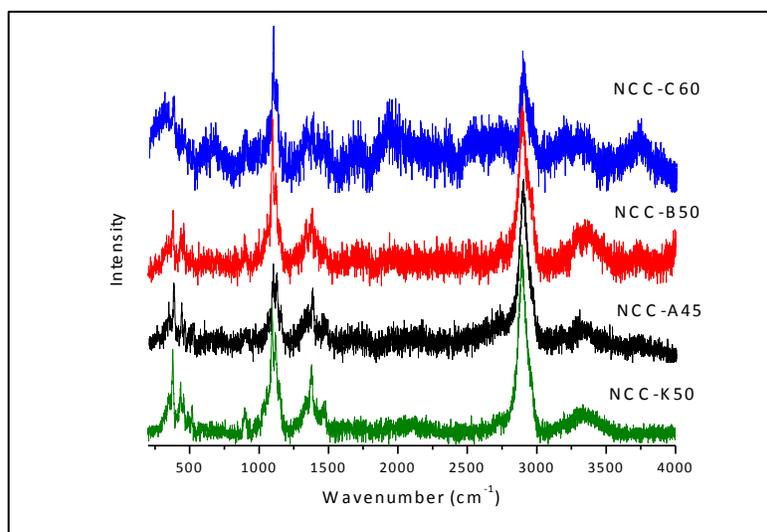
$$X_{\text{Raman}} = [(I_{380}/I_{1096}) - 0.0286]/0.0065$$

Donde  $I_{380}$  e  $I_{1096}$ , corresponde a la intensidad de dichas bandas, las cuales corresponden a la relación entre la estructura cristalina y amorfa de la celulosa, con el cual se puede obtener el porcentaje de cristalinidad. De acuerdo a lo obtenido en el espectro medido, el resultado fue el siguiente:

$$X_{\text{Raman}} = [(1853.26/4725.53) - 0.0286]/0.0065 = 55.9 \%$$

Por lo tanto, el porcentaje de cristalinidad obtenido para la nanocelulosa comercial fue de 55.9 %, el cual es relativamente bajo con respecto a lo reportado en la bibliografía (Landry et al., 2011) que es de 74%, utilizando la misma metodología aquí descrita.

Para el caso de las distintas NCC sintetizadas, los resultados de la espectroscopia Raman se pueden observar en la Figura 3.6. Algo que se puede apreciar en los espectros de cada una de las muestras, es que éstos se presentan menos definidos conforme la temperatura de hidrólisis fue mayor. Esto se puede explicar por un efecto de fluorescencia que puede presentar la NCC, como una capacidad de absorber luz u otra radiación electromagnética. Según Steudel (Steudel, 1997) esto se debe al hecho de que la fluorescencia de las impurezas puede enmascarar completamente u ocultar un espectro Raman si está excitado, en el intervalo visible del espectro. También se sabe que el rendimiento cuántico de la fluorescencia excede el efecto Raman por un factor de aproximadamente un millón, por lo que las trazas de compuestos fluorescentes pueden impedir la observación de espectros Raman.



**Figura 3.6.** Espectro Raman de las NCCs.

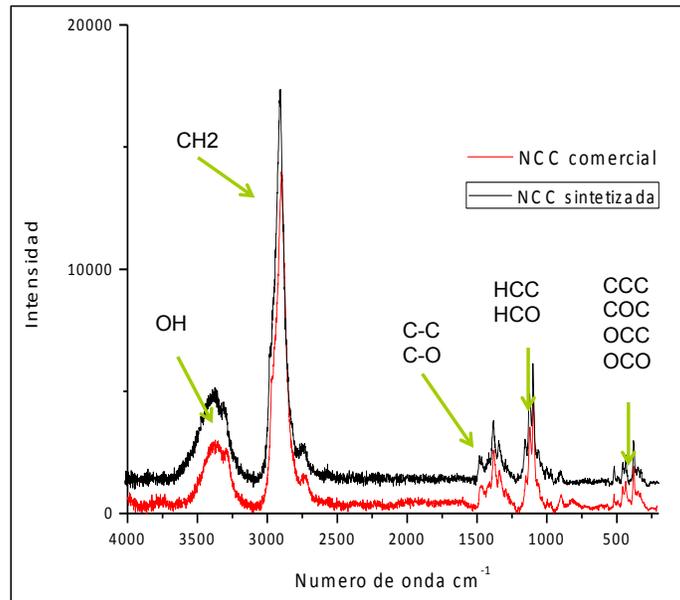
Por lo anterior, es muy probable que las muestras de NCC sintetizadas exhiban un efecto de fluorescencia y por ello los espectros de éstas son poco definidos.

Por otro lado, siguiendo la metodología propuesta por Schenzel, el índice de cristalinidad se calculó para las muestras de NCC sintetizadas. Los valores obtenidos se recogen en la Tabla 3.4, a continuación.

**Tabla 3.4.** Índice de cristalinidad a partir de espectros Raman de las diferentes NCC sintetizadas.

Muestra	% IC
NCC-A45	55.5
NCC-B50	53.3
NCC-C60	53.8
NCC-K50	54.21

De acuerdo a lo observado en las pruebas espectroscópicas la NCC con mejores características estructurales y adecuada cristalinidad fue la sintetizada a 50 °C y con menor concentración de ácido sulfúrico en la hidrólisis. Por lo anterior, se optó por utilizar estas condiciones, así que se sintetizó mayor cantidad de NCC y se realizó nuevamente la comparación con la NCC comercial. En la Figura 3.7 se muestra el espectro Raman de la NCC sintetizada y de la NCC comercial. A partir del espectro se calculó nuevamente la cristalinidad de la muestra.



**Figura 3.7.** Espectro Raman del NCC sintetizada y de la NCC comercial.

Como se observa en la figura anterior, en ambos espectros se presentan las mismas señales, por lo que se concluye que la estructura química de la celulosa se mantiene.

Dicho porcentaje se obtiene de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Cristalinidad} = [(I_{380}/I_{1096}) - 0.0286] / 0.0065$$

Para el caso de la NCC sintetizada y la NCC comercial, los valores de cristalinidad, calculados a partir de la ecuación anterior, son los siguientes.

$$\% \text{ cristalinidad de NCC sintetizada} = [(I_{380}/I_{1096}) - 0.0286] / 0.0065 = [(488.96/1261.53) - 0.0286] / 0.0065 = 55.23 \%$$

$$\% \text{ cristalinidad de NCC comercial} = [(I_{380}/I_{1096}) - 0.0286] / 0.0065 = [(1931.75/4794.67) - 0.0286] / 0.0065 = 57.58\%$$

Los resultados muestran que la cristalinidad de la NCC sintetizada es similar a la NCC comercial, por lo que se concluye que el producto obtenido de la síntesis presenta las características de regularidad (cristalinidad) que lo hacen susceptible de ser utilizado en la síntesis de composites.

No obstante, los datos anteriormente presentados deben ser contrastados con los resultados de los Rayos X, que es un método convencionalmente utilizado para establecer la cristalinidad de materiales. Si hubiera una adecuada correspondencia entre los valores obtenidos por ambas técnicas, entonces la espectroscopia por Raman, sería utilizada como método para la determinación de cristalinidad, debido a su mayor facilidad y rapidez de análisis.

### 3.3.1.2. Resultados del análisis termogravimétrico (TGA)

Mediante el análisis termogravimétrico se estudió la descomposición de las diferentes NCC sintetizadas y así como de la microcelulosa de la que fue sintetizada. La Figura 3.8 muestra la la variación de la masa (% en peso) en función de la temperatura.

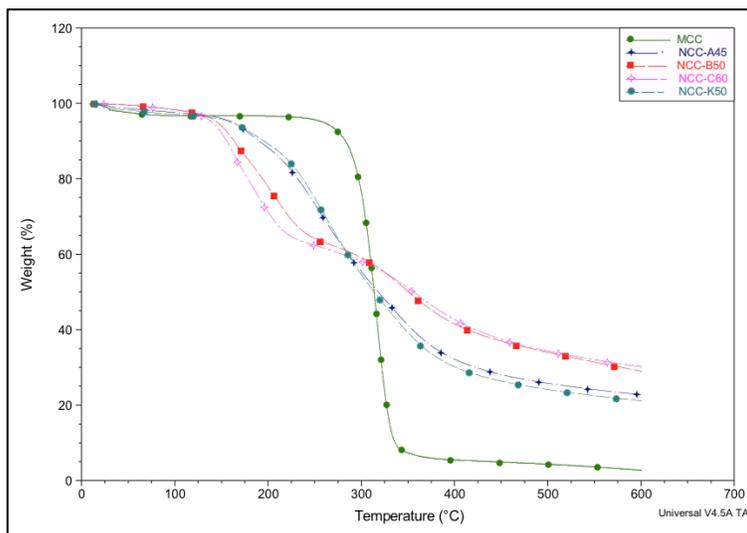


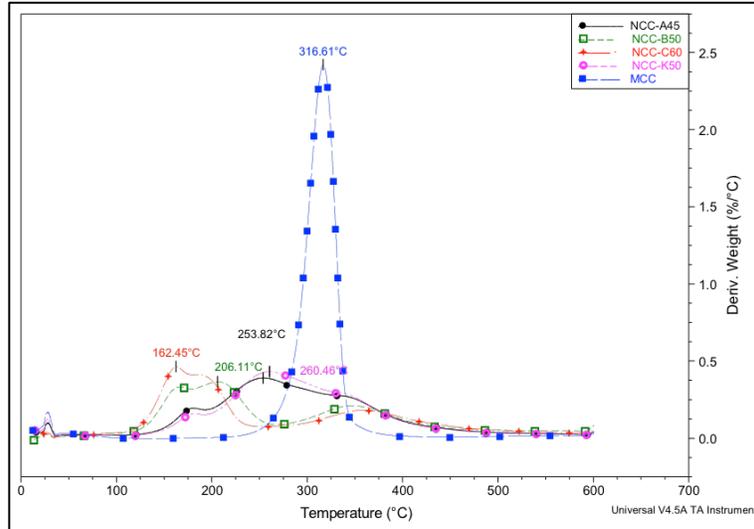
Figura 3.8. Análisis térmico de las muestras de NCC sintetizadas y su comparación con la MCC.

En el intervalo entre los 50 y 120 °C se puede observar una ligera pérdida de peso para todas las muestras, la cual está relacionada con la evaporación de la humedad contenida en las muestras, debido a su alto carácter hidrófilo.

También se puede observar que la descomposición de las NCCs, específicamente NCC-B50 y NCC-C60, se presenta en dos etapas, lo cual puede indicar la presencia de diferentes estructuras que se descomponen a diferentes temperaturas. Esto se puede deber a que el incremento en la temperatura de hidrólisis incrementó el rompimiento de las estructuras moleculares de la celulosa, reduciendo el tamaño de los nanocristales y por lo tanto reduciendo la resistencia térmica de los mismos .

La descomposición de las NCC-A45 y NCC-K50 fueron muy similares, las cuales comenzaron a una temperatura de 255 °C, con una mejor resistencia térmica que las muestras anteriores. En ambos casos, los residuos sólidos a 600 °C son cercanos a 28-30% en peso. Por otra parte, la MCC mostró una gran pérdida de peso a partir de 316 °C y se pirolizó casi completamente a 600 °C, con una masa residual de 2.6% en peso.

Las curvas DTGA de las NCCs se muestran en la Figura 3.9. La temperatura máxima de descomposición de la microcelulosa fue de 316 °C. Mientras que las temperaturas máximas para el resto de las NCCs, NCC-A45 (a 45 °C), NCC-B50 (a 50 °C), NCC-C60 (a 60 °C) y NCC-K50 (a 50 °C), fueron 254 °C, 206 °C, 162 °C y 286 °C, respectivamente, en donde las primeras 3 se sintetizaron a una concentración de ácido H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 64% wt y la última al 50% wt. Por lo tanto, entre mayor fue la temperatura de hidrólisis menor fue la estabilidad térmica de muestras como se había concluido anteriormente (Wang et al., 2013)

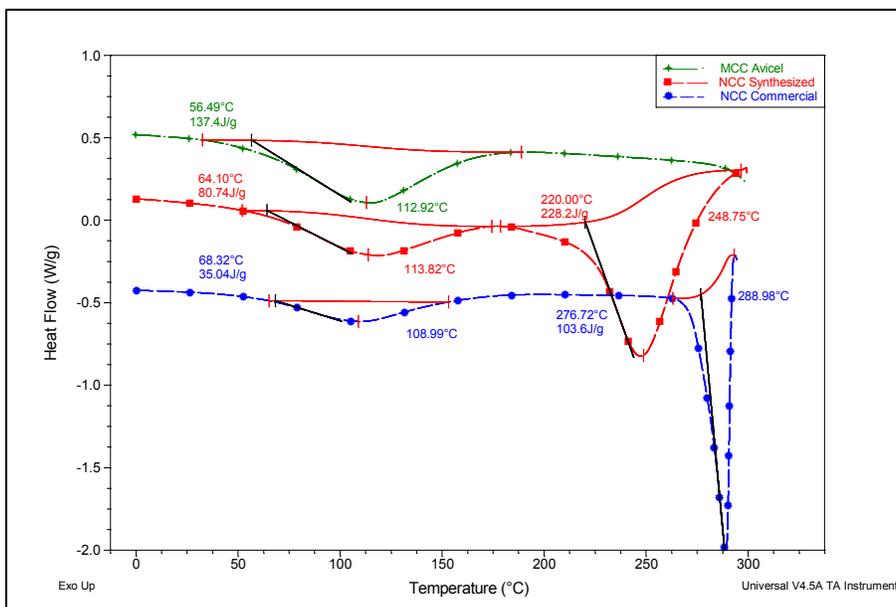


**Figura 3.9.** Curvas DTGA de las muestras de NCCs y MCC.

Asimismo, se ve claramente que todas las NCC sintetizadas exhiben al menos 2 etapas de descomposición, lo cual corrobora que se tienen estructuras con diferentes tamaños dentro de éstas.

### 3.3.1.3. Análisis de las Transiciones Térmicas por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Para conocer el comportamiento térmico de las muestras, se les realizó el análisis de calorimetría diferencial. La Figura 3.10 muestra los termogramas obtenidos por dicha técnica, tanto de la NCC comercial (FPInnovation, Canadá), la MCC (Avicel) y la NCC sintetizada NCC-K50.



**Figura 3.10.** Termogramas de MCC, NCC sintetizada y NCC comercial.

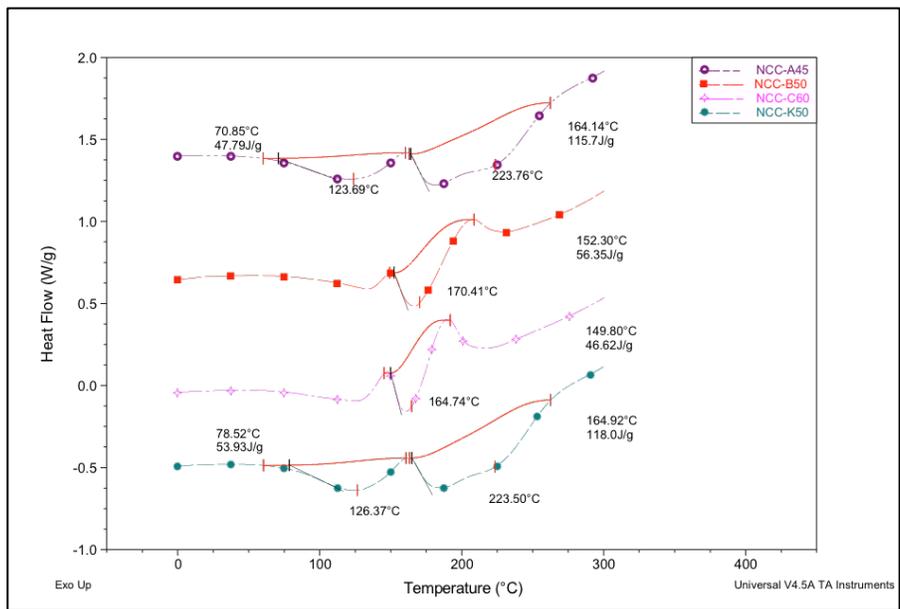
Como se puede observar de los termogramas de la Figura 3.10, la MCC presenta un pico de fusión a los 112.9 °C que se puede asociar a la parte de su estructura cristalina, mientras que la NCC sintetizada exhibe dos fusiones, la primera de ellas a los 113.8 °C correspondiente a una estructura cristalina similar a la de la MCC, y una segunda temperatura de fusión ( $T_m$ ) a los 248.8 °C, que además exhibe mayor calor de fusión que el primer pico, que se relaciona con una estructura cristalina más regular y en mayor proporción.

Por otro lado, entre la NCC comercial y la NCC sintetizada, hay una clara diferencia en el segundo pico de fusión, ya que la muestra comercial exhibe una  $T_m$  a 289 °C, que es 40 °C mayor que la  $T_m$  de la NCC sintetizada. Esto se puede hacer referencia a que la muestra comercial tiene mayor regularidad en comparación a la muestra sintetizada. Además, la forma de la endoterma de fusión de la NCC comercial es más estrecha que la obtenida con la NCC sintetizada, lo cual podría ser indicativo de que los cristales son más homogéneos en sus dimensiones, en tanto que en la NCC sintetizada se tiene menor homogeneidad de los cristales.

Se ha observado que el comportamiento térmico de la celulosa está directamente asociado con el tamaño de los cristales y el porcentaje de cristalinidad del material. De acuerdo con Deepa (Deepa et al., 2011), el aumento en el porcentaje de cristalinidad de la celulosa y el incremento de enlaces por puente hidrógeno entre las cadenas de celulosa, estrechamente empaquetados, tiende a estabilizar la estructura y por lo tanto aumenta los valores de la entalpía de fusión. Esto

obedece al ancho de la transición, que como ya se dijo arriba, estaría indicando cristales no tan bien empaquetados sino más heterogéneos en su forma o dimensiones y ello ensancha la fusión.

Una vez que obtuvimos una visión general del comportamiento térmico de este material. En la Figura 3.11 se presentan los termogramas de las muestras NCC sintetizadas a diferentes temperaturas de hidrólisis.



**Figura 3.11.** Termogramas de las NCCs sintetizadas.

En la Figura 3.11 se puede observar un efecto claro de la temperatura de hidrólisis en la temperatura de fusión ( $T_m$ ) y la entalpía de fusión ( $\Delta H$ ). La  $T_m$  de las NCCs disminuye conforme incrementa la temperatura de hidrólisis, y de la misma manera, se observa esta reducción debido a la mayor concentración de ácido entre las muestras B50 con respecto a la K50. La  $\Delta H$  está directamente relacionada con las cristalinidad del material, la cual de igual manera se ve reducida con el incremento de la temperatura y la concentración del ácido. Es decir, efectivamente se tienen muestras de NCC cuyos cristales no serían tan homogéneos como en el caso de la muestra comercial, en cuanto a su tamaño y empaquetamiento.

### 3.3.1.4. Detección del Grado de Cristalinidad por Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica fue utilizada para determinar el grado de cristalinidad de la NCC comercial y sintetizadas. En la Figura 3.12 se presenta primeramente el difractograma de la nanocelulosa cristalina comercial.

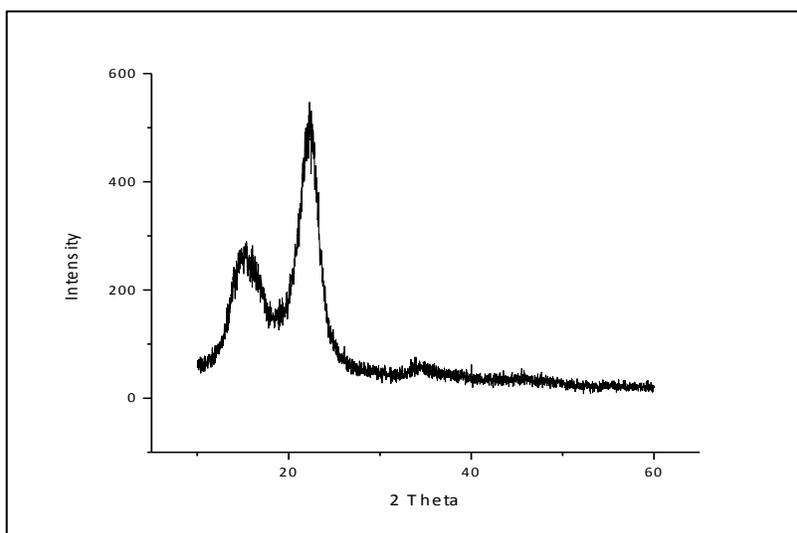


Figura 3.12. Difractograma de la NCC comercial.

En la Figura 3.12, se aprecian 3 picos claramente. El primero a  $15.3^\circ$ , el segundo a  $22.2^\circ$  y el último y más pequeño a  $33.6^\circ$ , los cuales son característicos de la celulosa I que es la que se encuentra en la naturaleza (Landry et al., 2011) y que corresponde a una de las cuatro formas de celulosa que existen (O'sullivan, 1997). Los picos a  $22.2^\circ$  y  $15.3^\circ$  representan la  $I_{\text{Beta}}$  (o  $\beta$ ) y la superposición de las reflexiones del 1 al 10 y 110 de la celulosa I red cristalina, respectivamente. Los picos obtenidos fueron estrechos, lo que significa que el tamaño de los cristales es relativamente grande. Cabe señalar que un alto grado de cristalinidad a menudo conduce a mejores propiedades mecánicas.

Como se mencionó en la metodología, para el cálculo del grado de cristalinidad,  $X_c$ , de las NCCs fue determinada usando la siguiente ecuación (Schenzel et al., 2005), cuyos datos son obtenidos mediante difracción de rayos-X de las NCCs:

$$X_c (\%) = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \quad (3.1)$$

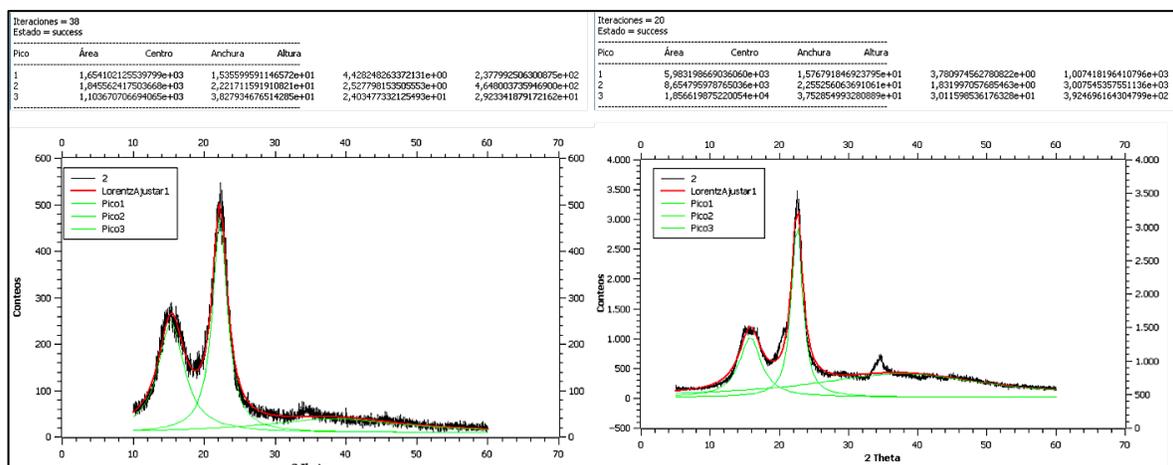
donde, **Ac** es el área total bajo la curva asociada al área cristalina, y **Aa**, el área tota de la curva asociada a la sección amorfa del patrón de difracción de rayos X deconvolucionado.

Por otro lado, para obtener el tamaño de cristal aparente de la NCC, la siguiente ecuación fue utilizada:

$$D = \frac{0.94\lambda}{B_{1/2} \cos \theta} \quad (3.2)$$

donde D es el “tamaño del cristal aparente,” ,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos-X y  $\beta_{1/2}$  es el ancho total del pico medido a la mitad de la altura máxima, y el ángulo de difracción de Bragg  $\theta$  correspondiente al plano (002) para este caso.

Los datos de los picos en el difractograma fueron obtenidos por su tratamiento con el programa Qtiplot 0.9.8.9 mediante análisis de multipicos. Los resultados obtenidos para la NCC comercial (izquierda) y para la NCC sintetizada (derecha) se muestran en la Figura 3.13.



**Figura 3.13.** Difractogramas, y sus deconvoluciones, de la NCC comercial y NCC sintetizada.

Para ambas muestras se determinaron los picos  $I_1$  e  $I_2$ , los cuales se ubican entre  $2\theta = 15^\circ$  y  $16^\circ$  y para  $I_2$  entre  $2\theta = 22^\circ$  y  $23^\circ$ . Utilizando las ecuaciones previamente presentadas, los resultados obtenidos, para el tamaño de cristal y el porcentaje de cristalinidad, se presentan en la Tabla 3.5.

**Tabla 3.5.** Resultados de tamaño de cristal (*D*) y % de cristalinidad para las NCC comercial y sintetizada.

MUESTRA	TAMAÑO DE CRISTAL (Å)	PORCENTAJE DE CRISTALINIDAD (%)
NCC comercial	64	89.68
NCC sintetizada	69	69.14

De los datos arriba presentados, se observa que los tamaños de cristal son mayores a los reportados en la literatura (Bolio-López et al., 2011), los cuales fueron de 52.1 Å con un porcentaje de cristalinidad de 87 %. Respecto a la cristalinidad, se observa que el valor reportado es muy similar al porcentaje de cristalinidad de la NCC comercial, y ambos valores son mayores a la cristalinidad obtenida de la NCC sintetizada. Sin embargo, el porcentaje de la NCC sintetizada se considera adecuado para su uso en los compositos.

A continuación se presentan en la tabla 3.6, los resultados del análisis de cristalinidad de las diferentes muestras de NCC sintetizadas.

**Tabla 3.6.** Índice de cristalinidad (*X<sub>c</sub>*) y tamaño del cristal aparente (*D*).

MUESTRA	<i>X<sub>c</sub></i>	<i>D</i> (nm)
NCC-A45	50.10 %	9.40
NCC-B50	62.64 %	7.20
NCC-C60	61.97 %	6.84
NCC-K50	60.83 %	8.13
MCC	61.76 %	8.09

En este caso el índice de cristalinidad cambia ligeramente por efecto de la temperatura, y se observa un incremento de éste debido al aumento de temperatura de hidrólisis, mientras que el tamaño de los cristales se va reduciendo entre mayor es la temperatura.

En la Figura 3.14 se muestra los difractogramas de los nanocristales de celulosa sintetizados, los cuales muestran un típico material semi-cristalino con curvas

anchas de la parte amorfa y picos altos y más delgados característicos de las secciones cristalinas. Se observan tres picos bien definidos cerca de los 16, 22.5 y 35°. De acuerdo con Kargarzadeh y colaboradores (Kargarzadeh et al., 2012) el pico de difracción principal de la nanocelulosa se ubica alrededor de los 22° de  $2\theta$ . Para el caso de NCC-A45, NCC-B50 y NCC-K50 se sitúa en  $2\theta = 22.5^\circ$  y muestran mayor magnitud con respecto a la MCC y a la NCC-C60, lo anterior indica dominios cristalinos mejor definidos y son confirmados por el aumento en el índice de cristalinidad. En este sentido las condiciones para la obtención de la NCC son las utilizadas para la muestra NCC-K50.

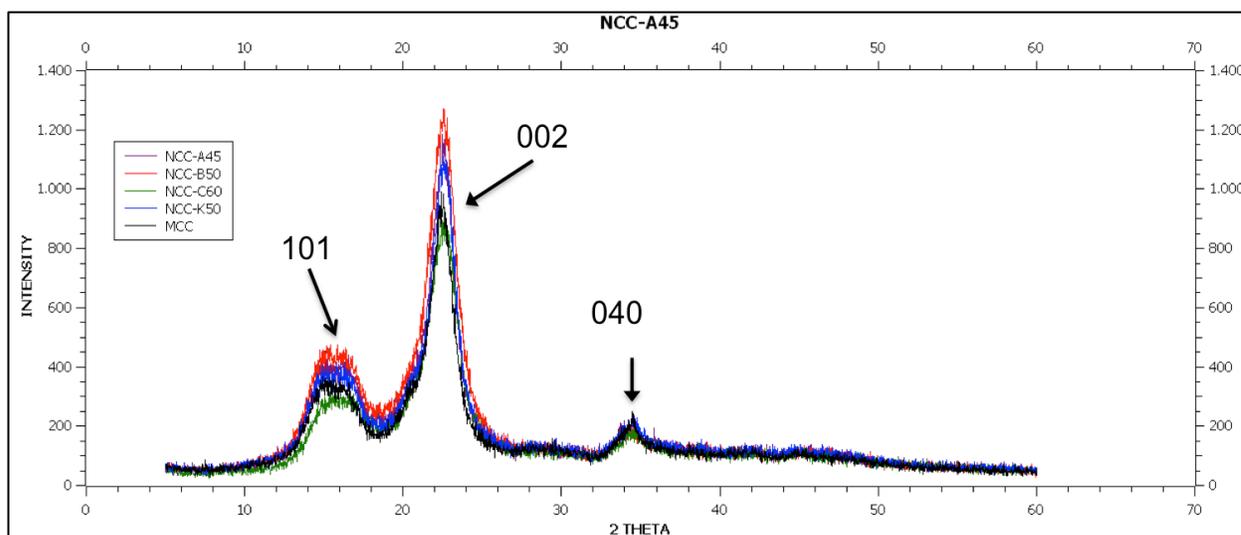
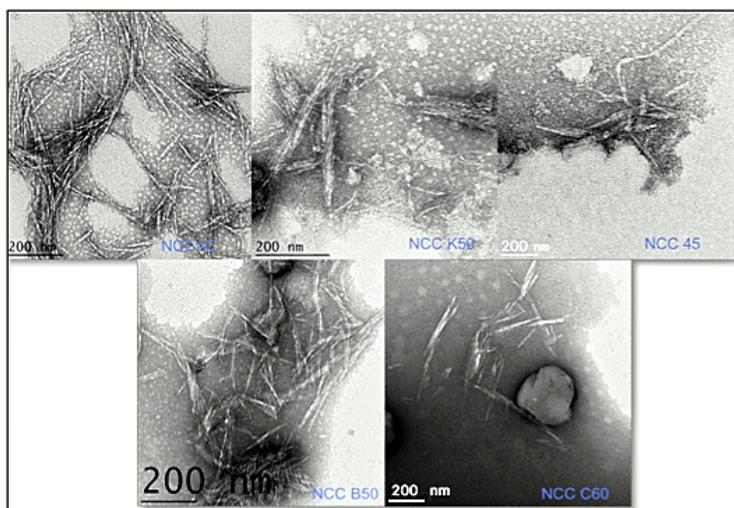


Figura 3.14. Difractogramas de rayos-X de NCCs.

### 3.3.1.5. Resultados Propiedades Morfológicas

#### Análisis de Superficie por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Una de las características más importantes a estudiar en los nanomateriales es su morfología y la determinación dimensional de su estructura. En la Figura 3.15 se muestran las micrografías de los diferentes NCCs sintetizados.



**Figura 3.15.** Micrografías TEM para las NCC sintetizadas.

En la Figura 3.15 se puede observar que las muestras presentan las dimensiones y características esperadas (diámetro: 5-20 nm y longitud: 50-300 nm). Se confirmó que cuando se incrementó la temperatura de hidrólisis, las dimensiones de la NCC son inferiores. En el caso de la NCC K50, se obtuvieron adecuadas características dimensionales, sin embargo, la muestra presentó algunos aglomerados, posiblemente debido al secado mediante el empleo de una estufa y pulverización con molino de bolas. Esto se debe a que el secado fue realizado en estufa, lo cual elimina el agua y compacta el material, y cuando se muele, puede haber fractura de los cristales y dificultad para separar adecuadamente los mismos, por lo que muchos permanecen compactados. Debido a ello, la mayoría de la bibliografía, reporta que el secado de NCC, se hace por liofilización, lo que elimina el agua de la muestra a condiciones de muy baja presión y baja temperatura, lo cual permite preservar la estructura molecular de la muestra.

En la Tabla 3.7, se presentan las características de la síntesis de las muestras, así como las dimensiones obtenidas mediante el análisis de las micrografías obtenidas por TEM.

**Tabla 3.7.** Especificaciones de la NCC sintetizada.

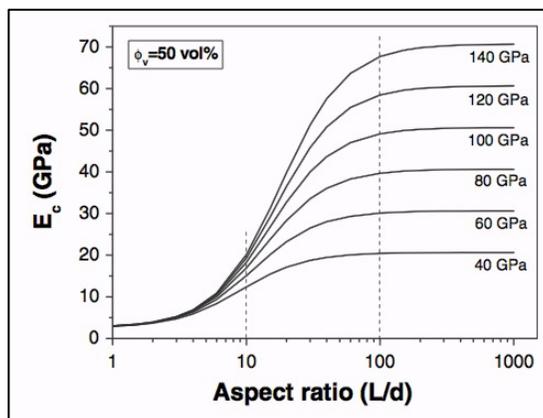
MUESTRAS	CONCENTRACIÓN DEL ÁCIDO (% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	TIEMPO DE REACCIÓN (Min)	TEMPERATURA (°C)	ANCHO	LONGITUD
NCC A45	64 %	60	45	5-10	130-270
NCC B50	64 %	60	50	5-13	90-250
NCC C60	64 %	60	60	5-10	80-170
NCC K50	50 %	60	45	5-15	60-280
NCC-C		NCC comercial		5-10	100-200

Para complementar los resultados de la síntesis de la NCC y con la finalidad de obtener mayor cantidad de NCC por reacción, se realizó la reacción de hidrólisis de NCC-K50 a mayor escala, esto como resultado de las características favorables obtenidas de los análisis previos. El rendimiento obtenido fue de 60.1%.

En una primera evaluación del tamaño de la NCC, a partir de las micrografías logradas, se obtuvo una longitud promedio entre 90 y 150 nm, mientras que su ancho promedio (medido en el centro de los NCC) fue entre 6 y 8 nm. Lo cual corrobora la obtención de cristales de celulosa de tamaño nanométrico.

Como lo menciona Eichhorn (Eichhorn et al., 2010), la ventaja mecánica del uso de nanofibras de celulosa sobre las fibras convencionales está relacionado con la denominada relación de aspecto, la cual es una relación entre sus dimensiones longitud y diámetro ( $L/D$ ) la cual nos da un indicio de su capacidad de dispersión de esfuerzos. La Figura 3.16 muestra las predicciones realizadas por el modelo de Halpin-Tsai sobre el comportamiento mecánico (el módulo elástico) para materiales compuestos para el caso específico de una matriz de polipropileno con 50% en volumen de fibras de celulosa. Estas predicciones están en función de diferentes relaciones de aspecto de la fibra y módulos de Young.

De acuerdo a estudios mecánicos previos sobre el desempeño de las fibras en materiales compuestos, se ha determinado que las nanofibras pueden incrementar el módulo elástico de los compositos hasta en 100 GPa con respecto a fibras normales (que pueden ser de lino o cáñamo de tamaños micrométricos) debido a las dimensiones intrínsecas de las nanofibras. Esto les permite tener mayor superficie de contacto con la matriz, así como una mejor transferencia de los esfuerzos a través del material (Eichhorn et al., 2010).



**Figura 3.16.** Gráfica del modelo de Halpin-Tsai sobre el comportamiento de un material compuesto con matriz de PP y 50 % de nanofibras con distinta relación de aspecto (Eichhorn et al., 2010).

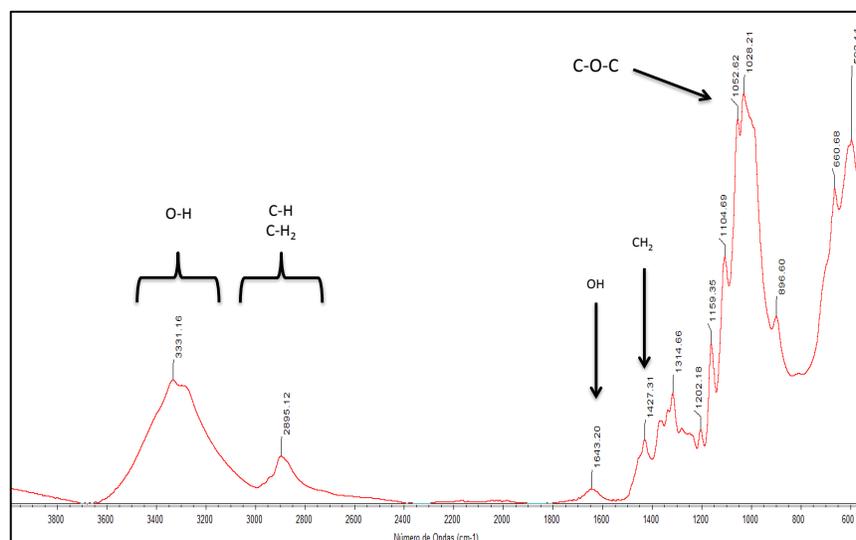
De acuerdo a lo anterior, para el caso particular de la NCC sintetizada, la relación de aspecto promedio fue de 17 aproximadamente. Este valor se encuentra dentro de los valores típicos obtenidos que rondan entre los 10 y 30 (Eichhorn et al., 2010). Sin embargo, de acuerdo a este modelo para garantizar un efecto de refuerzo eficaz, las relaciones de aspecto de las nanocargas deben estar de entre 50 y 100. Para valores mayores a 100 se llega al límite de reforzamiento superior que se observa en una meseta. De tal forma, que *a priori*, se puede decir que habrá un efecto de reforzamiento por las NCC sintetizadas, aunque dicho efecto probablemente no será tan significativo.

### 3.3.3. Resultados Propiedades Fisicoquímicas de las NCC/PEG

#### 3.3.3.1. Resultados de la caracterización Fisicoquímicas de las NCC/PEG

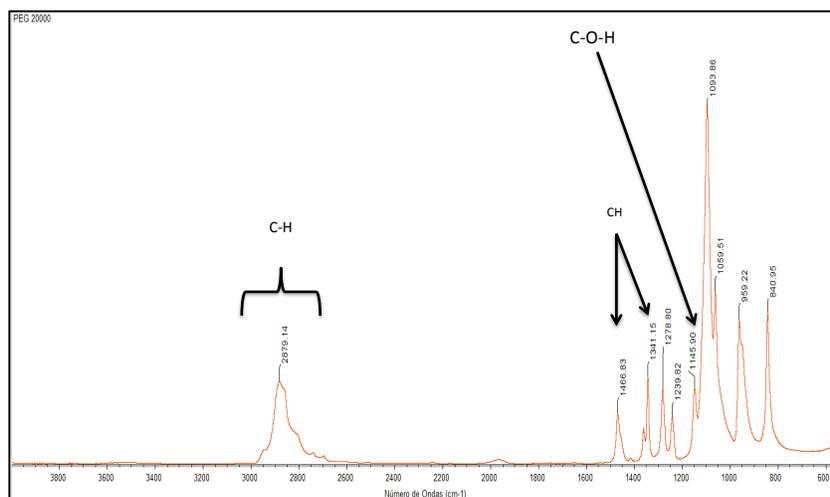
##### Análisis FTIR de la modificación superficial de la NCC con PEG.

A continuación se presentan los espectros de infrarrojo de la NCC y el PEG en las Figuras 3.17 y 3.18, respectivamente; podemos observar nuevamente en la Figura 3.17 los picos característicos de la nanocelulosa, el pico a  $3331\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de estiramiento intramolecular de los O-H, el pico a  $2895\text{ cm}^{-1}$  está relacionado con vibraciones CH y  $\text{CH}_2$ . La señal en  $1643\text{ cm}^{-1}$  corresponde a vibraciones O-H del agua absorbida, a  $1427\text{ cm}^{-1}$  para flexiones simétricas de  $\text{CH}_2$ ,  $1314\text{ cm}^{-1}$  debido a O-H en plano de flexión,  $1255\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la flexión C-O-H,  $1161\text{ cm}^{-1}$  debido al estiramiento asimétrico C-O-C del enlace  $\beta$ -glucosídico (Chen et al., 2009).



**Figura 3.17.** Espectro IR de la NCC

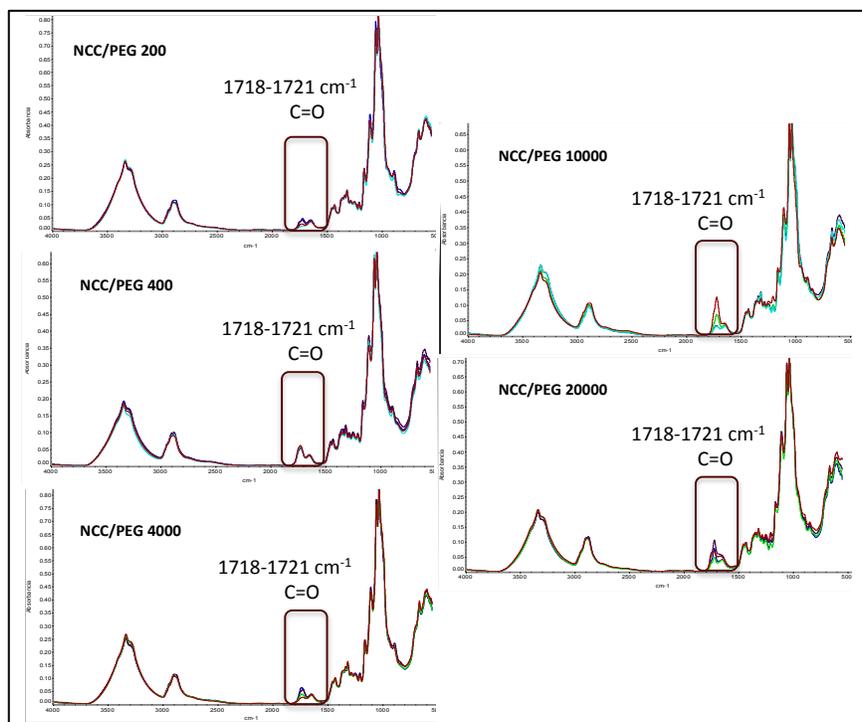
En el caso del espectro del poli (etilen glicol) (PEG) mostrado en la Figura 3.18, se aprecian bandas de absorción a  $2901\text{ cm}^{-1}$  debido al estiramiento de los grupos CH,  $1466$  y  $1341\text{ cm}^{-1}$  son debido a vibraciones de flexión del C-H y también la banda de combinación de O-C-H y C-O-H. En la región de  $1145$  a  $554\text{ cm}^{-1}$  está asociada a movimientos de estiramiento de los grupos C-O y C-C (Shameli et al., 2012).



**Figura 3.18.** Espectro FTIR del PEG 20,000

Una vez que se realizaron las modificaciones superficiales de la NCC con los diferentes tipos de PEG, cada una de las muestras se analizaron por FTIR con el objetivo de observar posibles interacciones entre ambos materiales. En la Figura

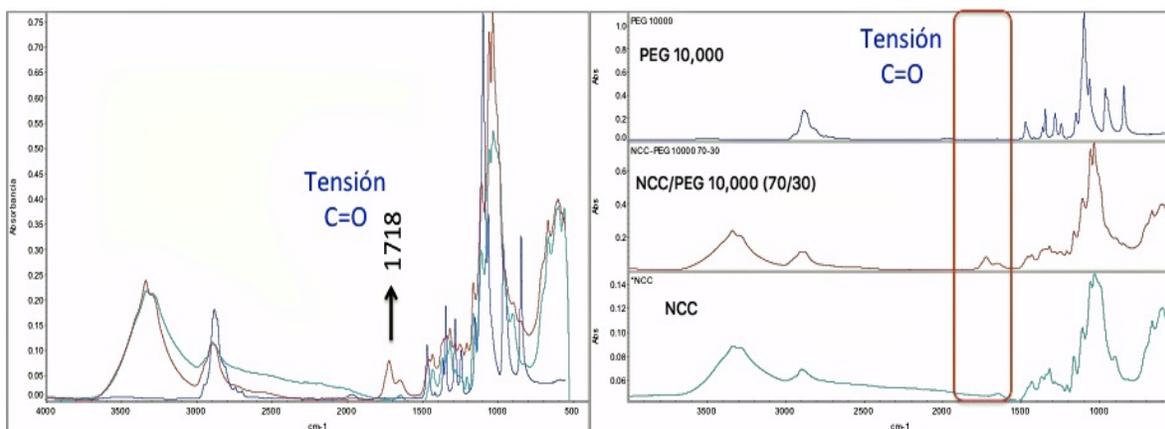
3.19 se aprecia que en todos los espectros de las muestras con PEG (200, 400, 4000, 10 000 y 20 000 g/mol) aparece una nueva banda entre los 1715 y 1725  $\text{cm}^{-1}$  que sugiere la presencia de los grupos éster que se estarían formando a partir de la interacción de los grupos hidroxilos de ambas especies, PEG y NCC (Solomons and Fryhle, 1999), a través de una reacción de sustitución nucleofílica, debido a que existen condiciones ácidas en el sistema.



**Figura 3.19.** Espectro IR de las muestras NCC/PEG.

Esta interacción entre la NCC y el PEG genera estabilidad en el producto resultante, por lo que lo hace factible para su adición en las mezclas poliméricas (Habibi et al., 2010; Moon et al., 2011; Peng et al., 2011).

Una vez determinado que el PEG de 10,000 g/mol puede utilizarse en el recubrimiento de la NCC, se procedió a obtener mayor cantidad de la NCC con dicho PEG, y se mantuvo más tiempo reaccionando (24 horas más) bajo agitación continua, seguida de ultrasonificación para garantizar su interacción. La NCC/PEG resultante fue nuevamente analizada por FTIR y comparada con sus materiales de procedencia para dilucidar interacciones. En la Figura 3.20, se observan las bandas características de la NCC, PEG (10,000 g/mol) y NCC/PEG (70/30) los cuales se presentan de manera resumida en la Tabla 3.8.



**Figura 3.20.** Espectro IR de la NCC (línea verde), el PEG 10,000 (línea azul) y NCC/PEG (70/30) (línea roja).

Como se aprecia en la Figura 3.20, la muestra NCC/PEG 10,000 presenta una banda a los  $1718\text{ cm}^{-1}$  que no aparece en los espectros de los materiales de origen a los  $1718\text{ cm}^{-1}$ , la cual representa la interacción a través de reacción química entre los componentes, y que correspondería al enlace éster.

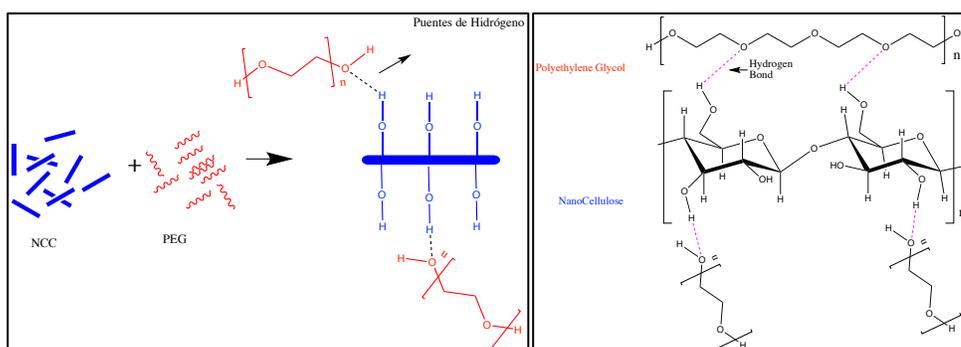
**Tabla 3.8.** Bandas características de los materiales analizados (Cai and Kim, 2010; Liang et al., 1995).

Banda	Correspondencia	Pertenece a:
$3331\text{ cm}^{-1}$	Vibración de estiramiento intramolecular de los O-H	NCC
$3336\text{ cm}^{-1}$		NCC/PEG
$2895\text{ cm}^{-1}$	Vibraciones CH y $\text{CH}_2$	NCC
$2901\text{ cm}^{-1}$		PEG
$2883\text{ cm}^{-1}$	Estiramiento de los grupos CH	NCC/PEG
$1718\text{ cm}^{-1}$	<i>Tensión C=O</i>	NCC/PEG
$1643\text{ cm}^{-1}$	Vibraciones O-H del agua absorbida	NCC
$1427\text{ cm}^{-1}$	Flexiones simétricas de $\text{CH}_2$	NCC
$1466\text{ cm}^{-1}$	Vibraciones de flexión del C-H	NCC/PEG
$1341\text{ cm}^{-1}$	Combinación de O-C-H y C-O-H	PEG
$1314\text{ cm}^{-1}$	O-H en plano de flexión	NCC
$1240\text{ cm}^{-1}$	Flexión C-O-H	NCC
$1161\text{ cm}^{-1}$	Estiramiento asimétrico C-O-C del enlace $\beta$ -glucosídico	NCC
$1146\text{ a }554\text{ cm}^{-1}$	Estiramiento de los grupos C-O y C-C	PEG
$1059\text{ cm}^{-1}$	Estiramiento de grupos C-O-C	NCC
$1056\text{ cm}^{-1}$		NCC/PEG

Para el caso de la muestra NCC/PEG, se observaron las bandas asociadas a la vibración por estiramiento de los grupos O-H y C-O pertenecientes a los componentes de la mezcla, las cuales presentaron ligero desplazamiento hacia mayores número de onda para el caso de los grupos O-H (de  $3331$  a  $3336\text{ cm}^{-1}$ ), mientras que ocurre lo contrario para el caso de los grupos C-O (de  $1059$  a  $1056\text{ cm}^{-1}$ ). Este desplazamiento de la banda de estiramiento del C-O y del hidroxilo, en la mezcla, puede ser consecuencia de la interacción intermolecular entre sus

componentes, en particular a través del hidroxilo, ya sea con el hidrógeno intracadena del PEG o bien de los hidroxilos ubicados en el extremo de éste, como se muestra en la Figura 3.21.

Esta interacción favorable entre la NCC y el PEG genera estabilidad en el producto resultante, por lo que lo hace factible para su adición en las mezclas poliméricas. De acuerdo con Cheng y colaboradores (Cheng et al., 2015), esta metodología es una manera eficaz de modificación superficial de los nanocristales a través de la adsorción de PEG.



**Figura 3.21.** Representación esquemática de la adsorción de PEG en la superficie de la NCC.

Cabe señalar que el número de interacciones secundarias (puentes de hidrógeno) seguramente es alta, y con ello su estabilidad como compuesto se mejora.

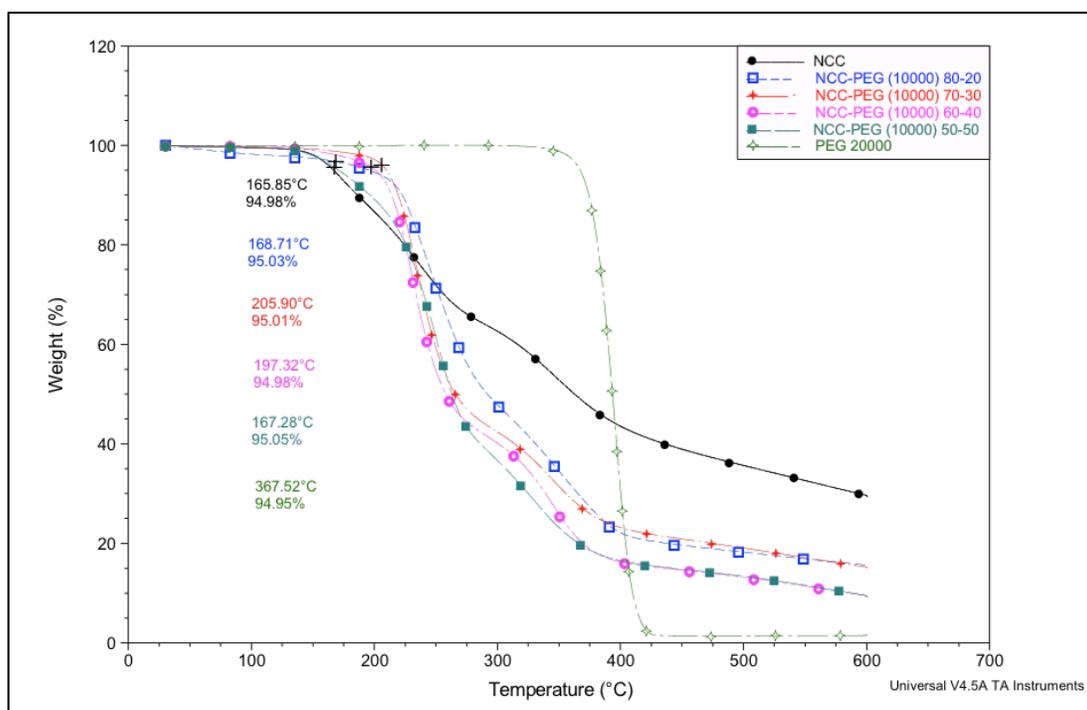
### **3.3.3.2. Resultados análisis termogravimétrico (TGA) de las muestras de NCC modificadas con PEG**

Se decidió utilizar la proporción de 70/30 (NCC/PEG) de acuerdo con los resultados del análisis TGA anteriores, donde se observó que con dicha relación el material presenta buena estabilidad térmica, mejor que 80/20, donde la concentración de PEG es insuficiente para proteger la NCC de la degradación térmica (Figura 3.22, y por otro lado, un mayor contenido de PEG en la mezcla, puede causar un efecto contrario al reforzamiento que se quiere lograr, ya que el PEG podría provocar un efecto plastificante en la matriz polimérica.

Los mejores resultados de resistencia térmica fueron obtenidos para las NCC recubiertas con PEG con altos pesos moleculares. Sin embargo, se observó una mejoría al comparar la NCC/PEG de 10,000 g/mol con la NCC/PEG de 20,000

g/mol, como se hubiera esperado. Esto concuerda con lo observado por Cheng y colaboradores (Cheng et al., 2015), donde el PEG y la celulosa en solución, a pesar de que presentan buena miscibilidad, esta propiedad va disminuyendo conforme aumenta el peso molecular del PEG.

Los resultados de TGA de las muestras de NCC/PEG se presentan en la Figura 3.22. Se puede observar una pérdida gradual de peso en el intervalo de 200-400 °C. En este caso, los resultados de las muestras con PEG 10,000, en diferentes proporciones, muestran una mejora en la resistencia térmica respecto a la NCC pura, a temperaturas menores a los 300 °C. Aunque, su resistencia térmica es menor que la del PEG puro. Lo último como consecuencia de una estructura macromolecular del PEG.

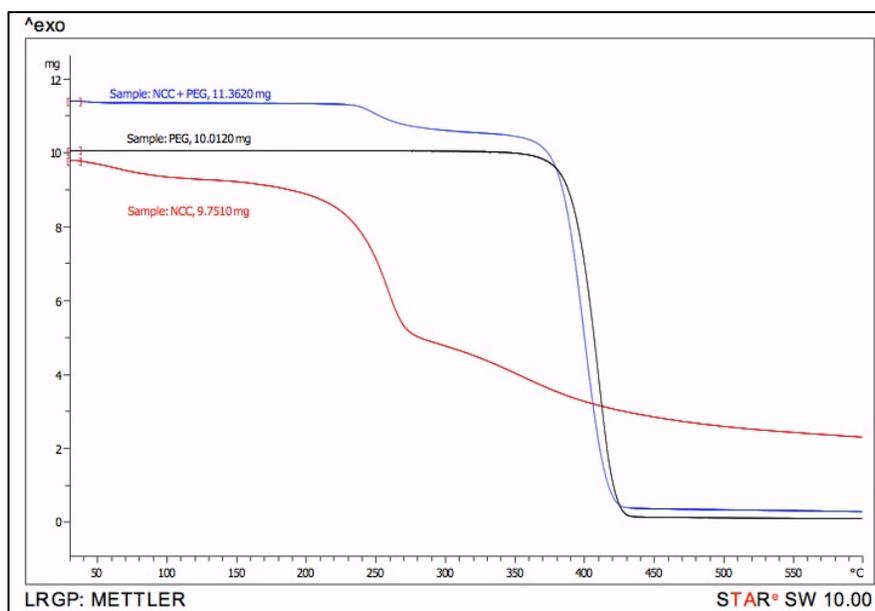


**Figura 3.22.** Termograma of NCC, PEG (10,000 g/mol), y compositos de NCC/PEG.

En el caso del análisis calorimétrico de las muestras de NCC/PEG (10,000 g/mol) mostrado en la Figura 3.22, se puede observar la variación de la resistencia térmica de la NCC conforme se va incrementando el contenido de cobertura de PEG. Cuando se tiene la proporción 80/20 (NCC/PEG) la pérdida de peso, antes de los 250 °C, es más rápida que las otras muestras, puesto que solamente el 20% de la composición es PEG. Tomando en cuenta una pérdida de peso del 5% de la muestra como inicio de la degradación del material, el mejor resultado lo

obtuvo la proporción 70/30 (NCC/PEG), el cual presenta esta pérdida de peso hasta los 205.9 °C, que son 40 °C más alto con respecto a las NCC sin PEG. Por lo tanto, esta proporción se seleccionó para lograr un recubrimiento apropiado de la nanofibra, ya que, aunque se incremente la cantidad de NCC, no se observa que mejore la respuesta de las muestras.

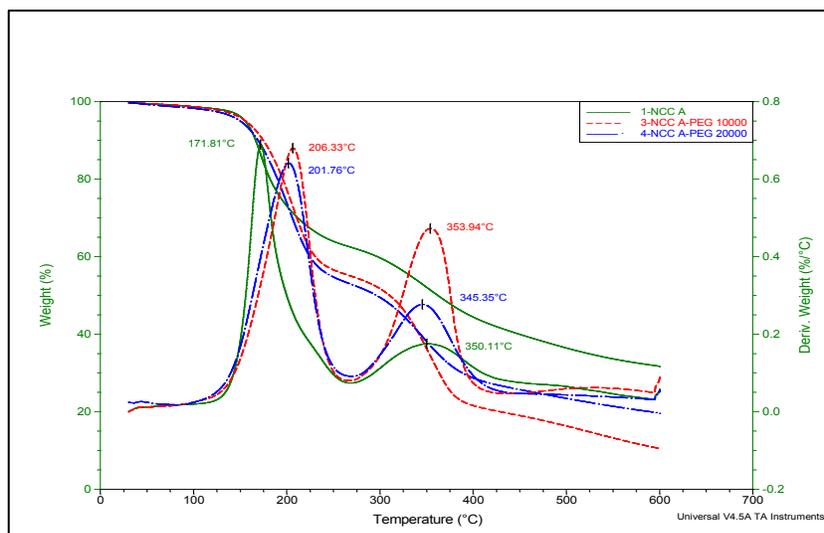
Los resultados del TGA de los materiales originales, así como de la mezcla NCC/PEG 10,000 con proporción 70/30, se muestran en la Figura 3.23. La NCC presenta una pérdida de peso cerca de los 100 °C, lo cual está relacionado con la humedad de la mezcla. A mayores temperaturas, se observa una pérdida de peso gradual en el intervalo comprendido entre los 200 y 400 °C. Ben Azouz y colaboradores (Ben Azouz et al., 2012) mencionaron la presencia de pequeñas cantidades de grupos sulfato a consecuencia de la reacción de hidrólisis ácida, esto induce a un decremento considerable en las temperaturas de degradación de la NCC.



**Figura 3.23.** Termograma de la NCC, PEG y NCC/PEG 10,000.

Se observó que para NCC/PEG, el comportamiento de la degradación térmica del material es significativamente diferente. Esto se atribuye al carácter protector del PEG sobre los nanocristales de celulosa. Además, se aprecia que la descomposición de la NCC/PEG se lleva a cabo en 2 pasos, cada uno corresponde a sus dos componentes, mientras que la NCC se descompone en 3 pasos (2 son muy claros y uno es ligeramente notable). Esto puede indicar alguna interacción entre los grupos funcionales de ambos materiales a temperaturas altas, es decir, los OH de la NCC y del PEG.

Para la selección de peso molecular del PEG, los mejores resultados se obtuvieron para el PEG 10,000 y PEG 20,000, debido a que presentan mayor resistencia térmica con respecto a PEG con menor peso molecular. Por lo tanto, se comparó su comportamiento en la superficie de la NCC en la proporción seleccionada (70/30).



**Figura 3.24.** Análisis termogravimétrico de NCC, NCC/PEG10000 and NCC/PEG20000 en proporciones 70/30.

En la Figura 3.24, se aprecia que el comportamiento térmico del NCC exhibe una primera transición máxima a los 171.8 °C que representa la máxima velocidad de degradación de los productos generados a partir de la deshidratación y la despolimerización de la celulosa, mientras que la segunda transición máxima está en 350.1 °C y corresponde a la oxidación de los residuos de carbonización. En esta figura también se compara el efecto de PEG 10,000 y PEG 20,000 en el NCC con proporción 70/30 (NCC/PEG). El NCC/PEG 10,000 es más estable térmicamente que la NCC con PEG 20,000, ya que el primer pico que es el indicativo de la degradación de la NCC es aproximadamente 5 °C mayor a éste y poco más de 30 °C mayor que la NCC sola. Esto es posible debido a que el NCC presenta una mayor interacción con PEG 10,000 debido a su peso molecular. Lo anterior se debe a la longitud de la cadena para el PEG 20,000 que a pesar de que tiene mayor resistencia térmica, para lograr el movimiento de su cadena principal requiere mayor temperatura, esta mayor longitud impide una buena interacción con los grupos superficiales de la NCC. Por ello, para la muestra con PEG 10,000 hay mayores interacciones y mejor cobertura superficial lo que explica el mejor comportamiento térmico.

### 3.3.3.3. Análisis de las Transiciones Térmicas por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de las muestras de NCC modificadas con PEG

En la Figura 3.25 se aprecia el aumento en la temperatura de fusión ( $T_m$ ) de la NCC, hasta 25 °C, por la presencia del PEG 10,000, esta respuesta se atribuye a la buena interacción entre los grupos OH de NCC y PEG.

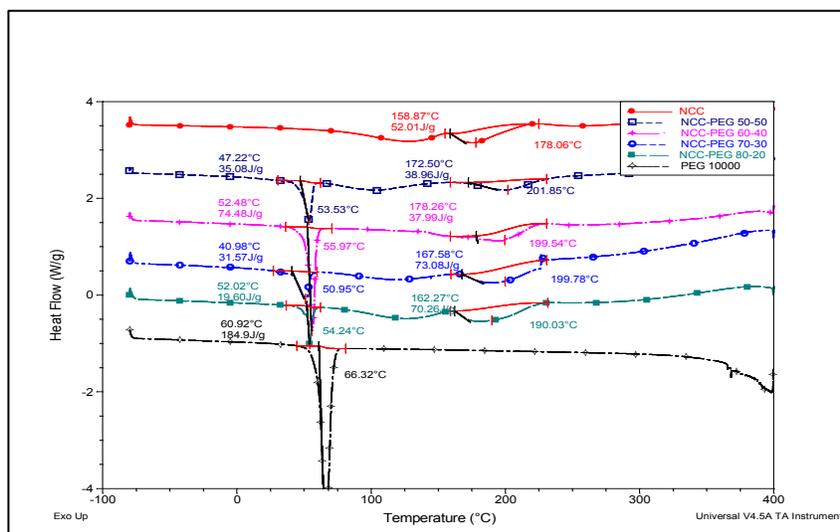


Figure 3.25. Análisis DSC de las muestras NCC/PEG 10,000.

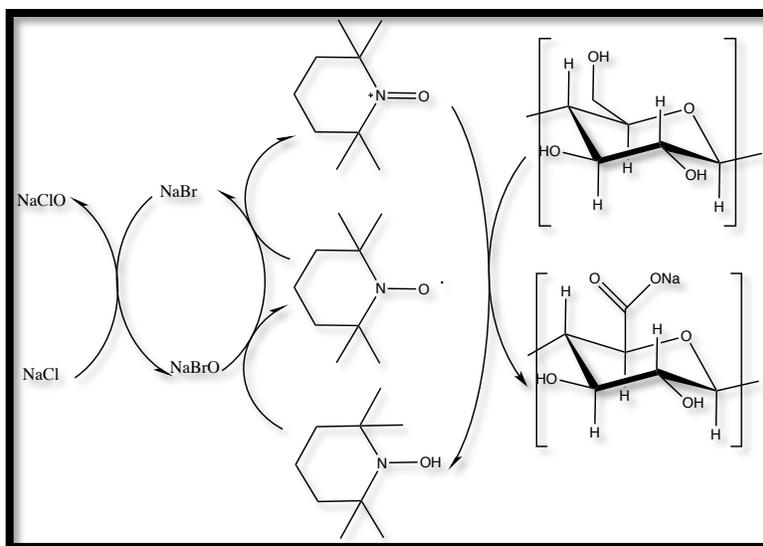
Para el caso de la parte correspondiente al PEG, hubo un ligero corrimiento en la endoterma de fusión que correspondería a la NCC. Esto se debe a que el PEG se encuentra en menor proporción y que se espera se encuentre recubriendo a la NCC. A partir de los resultados obtenidos de la entalpía de fusión, aparentemente hay un efecto de protección de la estructura cristalina en la NCC por parte del PEG, ya que la endoterma a mayor temperatura, exhibe valores ligeramente mayores que la NCC sin PEG, en particular con una relación 70/30.

### 3.3.4. Resultados Propiedades Fisicoquímicas de la NCC/TEMPO-PEG.

#### 3.3.4.1. Detección de Grupos de interés por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR)

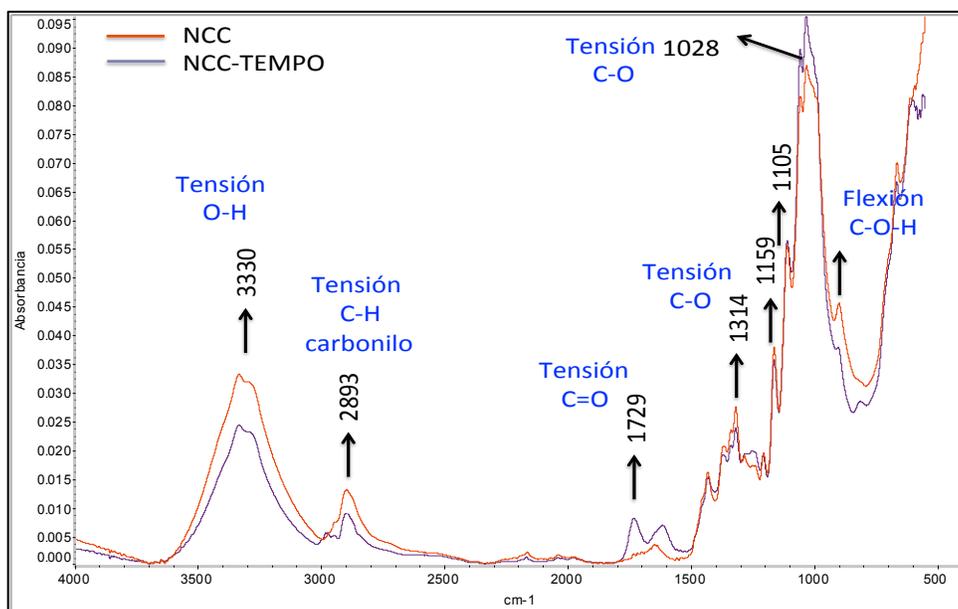
En la reacción de oxidación mediada por TEMPO lo que ocurre básicamente es que los radicales nitroxi del TEMPO oxidan a los grupos hidroxilo de la NCC, en

conjunto con el NaClO que también es un oxidante primario mientras que la reacción es catalizada por NaBr a pH 10-11. Para mantener este pH se adicionaron pequeñas cantidades del NaOH, el cual era consumido para neutralizar los ácidos carboxílicos generados. Para detener la reacción se adiciona metanol el cual reacciona con el TEMPO y el NaClO residual. En la Figura 3.26 se muestra un esquema de la reacción de manera sintética.



**Figura 3.26.** Esquema de oxidación mediada por TEMPO (da Silva Perez et al., 2003).

Como prueba de la modificación superficial de la NCC con el TEMPO en el espectro de la Figura 3.27 se aprecia la aparición de una nueva banda a los  $\approx 1729\text{ cm}^{-1}$  que representa la presencia de los grupos éster en la estructura superficial de la nanocelulosa, lo cual es consecuencia de la interacción entre la NCC y el TEMPO, de forma similar al PEG, como ya se comentó previamente.

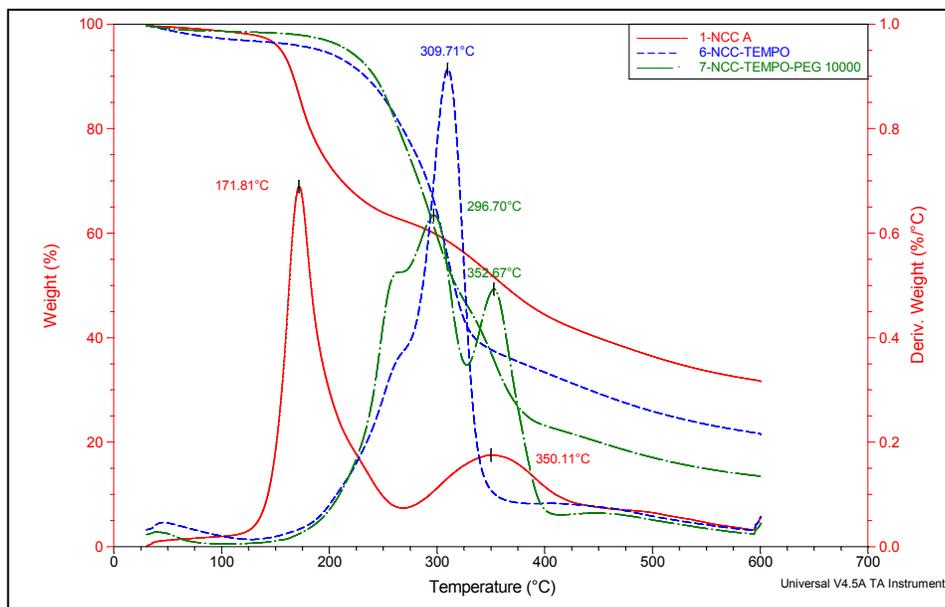


**Figura 3.27.** Espectros de infrarrojo de NCC y NCC-TEMPO.

Posterior a su oxidación superficial, la NCC-TEMPO se sometió a una adsorción superficial de PEG en iguales proporciones previamente descritas de NCC-TEMPO/PEG (70/30).

#### **3.3.4.2. Resultados análisis termogravimétrico (TGA)**

En la Figura 3.28, se puede observar que el efecto de la oxidación por TEMPO de la NCC presenta una rápida pérdida de peso en la muestra a los primeros 100 °C de la rampa de calentamiento; sin embargo, estas muestras con TEMPO son más estables térmicamente con respecto a las NCC, ya que las temperaturas de degradación comienzan entre 225 y 250 °C, es decir, más de 70 °C en respecto a la NCC sin modificar (150 °C).



**Figura 3.28.** Análisis termo-gravimétrico de la NCC, NCC-TEMPO y NCC-TEMPO/PEG10000

La descomposición del NCC-TEMPO es consistente con lo reportado en la bibliografía (Peng et al., 2011). La pérdida de peso a temperaturas más bajas se atribuye a la descarboxilación de los grupos ácido anhidro-glucurónico formados como resultado de la TEMPO-oxidación. La temperatura de degradación de la muestra al principio es consecuencia de la degradación peso de la celulosa químicamente tratada y el aumento de reactividad de la superficie de la celulosa por los grupos funcionales altamente reactivos. Sin embargo la estabilidad térmica posterior se puede deber a la reducida susceptibilidad de la NCC para ser oxidada, y por tanto degradada.

Por último, comparamos el efecto sobre la NCC-TEMPO con la adición de PEG 10,000. Como se muestra en la Figura 3.29 se observa un mejor rendimiento y la resistencia térmica de la muestra NCC-TEMPO/PEG con respecto a la NCC/PEG. Lo anterior se debe a una mejor cobertura superficial por parte del PEG así como el hecho de la reducida susceptibilidad de la NCC a la termo-oxidación.

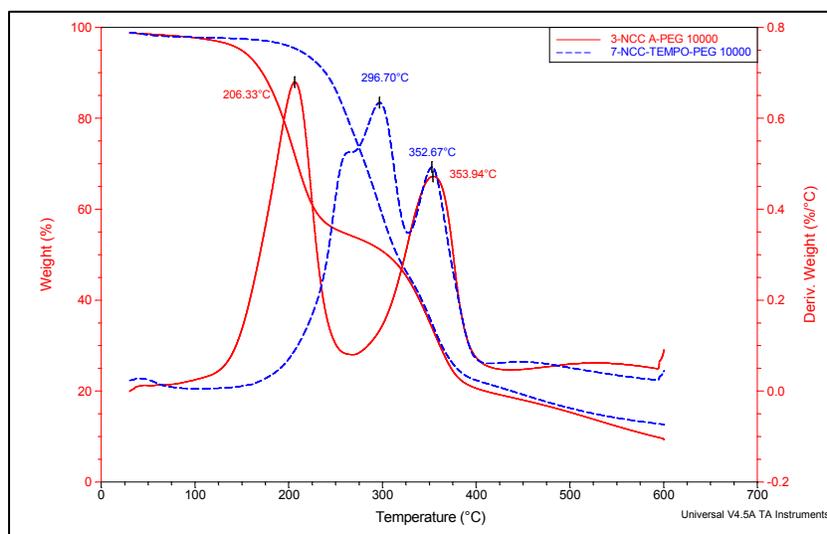


Figura 3.29. TGA de la NCC/PEG 10000 y NCC-TEMPO/PEG 10000.

### 3.3.4.3. Propiedades Morfológicas

#### Análisis de Superficie por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Para observar la morfología y distribución de la NCC pura con las diferentes modificaciones superficiales, se utilizó el microscopio electrónico con concentración de 1 % de cada una de las muestras, en el cual se observó (Figura 3.30) un claro cambio en el acomodo de los nanocrisales dependiendo del tipo de modificación.

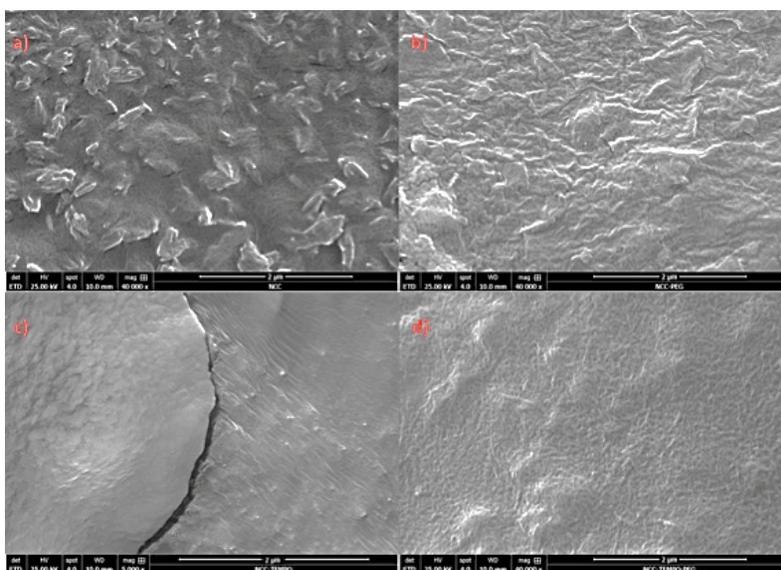


Figura 3.30. Análisis morfológico de la muestras: a) NCC, b) NCC/PEG, c) NCC-TEMPO y d) NCC-TEMPO/PEG.

Como se puede apreciar en la Figura 3.30, en el inciso a) la NCC pura presentó una gran cantidad de zonas de aglomeración. En tanto que en la micrografía b), cuando tiene cobertura de PEG, se observaron menos zonas de aglomeración, y una distribución más homogénea. Para el caso de la NCC-TEMPO (inciso c), fue complicado tomar una micrografía a las 40,000x posiblemente debido a la reactividad de la superficie, sin embargo se puede apreciar que su distribución fue notoriamente más homogénea en comparación a la NCC sola y prácticamente no hay aglomeraciones de la NCC. Finalmente en la micrografía d) se observaron zonas muy homogéneas con buena distribución, casi no se observaron aglomerados, por lo que podemos concluir que las modificaciones superficiales con TEMPO mejoran la dispersión de la NCC, para este caso en un medio acuoso.

### **3.4. CONCLUSIONES**

Es posible obtener NCC con menor concentración de ácido (50 % en peso) y mejor rendimiento (82%) con respecto al método reportado en la bibliografía. Lo cual permite obtener nanocristales más homogéneos.

Los resultados de FTIR de la NCC muestran que no hay cambio en la estructura química de las NCCs por efecto de la hidrólisis ácida a distintas temperaturas. Por otro lado, por la técnica Raman se observa un cambio en sus propiedades ópticas por efecto del cambio de temperatura de hidrólisis.

La cristalinidad obtenida es adecuada de acuerdo con lo reportado en la bibliografía, y no cambia de forma drástica en las diferentes condiciones de reacción.

La resistencia térmica de la NCC se puede modificar con PEG, en especial si el peso molecular de éste es de 10,000 g/mol con un contenido de 30% en peso de dicho polímero.

En el caso de las pruebas DSC, se observó un desplazamiento de  $\approx 25$  °C de la  $T_m$  de la NCC debido a la presencia de PEG, lo cual es indicativo de la excelente interacción entre los componentes. Además, por el análisis de FTIR se verificó la formación de un enlace entre ellos.

La modificación de la NCC con TEMPO, mejoró no solo en la reactividad con el PEG, sino también en su resistencia térmica y su dispersión en medios acuosos.

# CAPITULO 4. RED INTERPENETRADA POLIMÉRICA (IPN) CON NCC

## 4.1. INTRODUCCIÓN

En una investigación realizada por el grupo de polímeros del IPICYT, se logró sintetizar con éxito un nuevo compatibilizante para poliéster (PET) y poliolefinas (polietileno y polipropileno) (Mancera-García et al., 2016). Los resultados obtenidos mostraron un mejor desempeño mecánico por parte de las mezclas con el nuevo compatibilizante, esto en comparación a las mezclas con un compatibilizante comercial (polietileno injertado con anhídrido maléico (PE-g-MA)) y con respecto a sus materiales de origen. Además de que la síntesis del nuevo compatibilizante implica menores costos debido a la sencillez del método de síntesis y mayor rendimiento con respecto al número de grupos reactivos disponibles. El compatibilizante se sintetizó con base en una red interpenetrada polimérica (IPN) compuesta por poli (ácido acrílico) (PAA) y un elastómero termoplástico (TPE). El PAA demostró interacción con el poliéster, en tanto que el TPE mostró afinidad química con las poliolefinas.

Investigaciones recientes, sobre reforzamiento de polímeros, han mostrado que el uso de fibras naturales en matrices poliméricas mejora, en mayor o menor grado, las propiedades mecánicas y térmicas del producto resultante. Esto se basa en que las fibras soportan la mayor parte de la carga mecánica, mientras que la matriz polimérica sirve para transferir la tensión a las fibras, éstas la protegen contra las fracturas o deformaciones. Ejemplos de las fibras naturales que se utilizan como refuerzo, con mayor o menor acierto, están el yute, cáñamo, plátano, algodón, lino, coco, bambú, entre otras (Landry et al., 2011).

La condición de refuerzo se debe a la resistencia de las fibras, caracterizada por su dureza y la relación de forma (longitud/diámetro) de las mismas, la compatibilidad con la matriz y la cantidad de fibra en el compuesto final, que viene condicionada por la orientación y ordenamiento de las fibras en la matriz (Landry et al., 2011). Por ello, estructuras con fuerte unión interfacial mostrarán elevada resistencia y la fracción de empaquetamiento óptima se producirá cuando las dimensiones de las fibras sean adecuadas (relación de forma longitud/diámetro), obteniéndose un adecuado desempeño de la fibra.

En un trabajo realizado por Yang y colaboradores (Yang et al., 2012) se presentó la generación de una nueva serie de hidrogeles nanocompuestos basados en nanocristales de celulosa (NCC) y poli (ácido acrílico) (PAA), los cuales fueron sintetizados *in situ* mediante polimerización por radicales libres en un medio acuoso. Los resultados indicaron que la formación del gel se llevó a cabo como monómero (ácido acrílico, AA) injertado de la superficie de NCC, donde las cadenas de PAA entrelazados generaron geles flexibles de NCC-PAA. Los geles NCC-PAA exhibieron buenas propiedades mecánicas, tales como un porcentaje de elongación grande (> 1100%) y alta resistencia a la tracción (> 350 kPa).

Debido a su favorable interacción de la NCC con PAA, es posible generar un compatibilizante en base a redes interpenetradas poliméricas con la adición de NCC, mejorando con ello la dispersión del NCC en matrices poliméricas a través de la extrusión y proporcionando mayores propiedades mecánicas y térmicas a los materiales resultantes. La aportación de este trabajo estriba en generar un nuevo composito capaz de brindar las dos características de compatibilidad y de reforzamiento a mezclas de plásticos provenientes del reciclaje, lo cual implica un aporte relevante debido a que al momento, no se ha detectado un material con dichas características. Aunado al hecho mismo de que si bien el uso de NCC data de algunos años, aun se requiere de estudios sistemáticos que establezcan relaciones entre estructura-propiedades-desempeño, como se plantea en la presente propuesta.

## **4.2. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

### **4.2.1. Materiales**

Para la síntesis de la red interpenetrada polimérica (IPN) se utilizó el azo-isobutironitrilo (Dupont, USA) con el nombre comercial de Vazo64®, como iniciador. El elastómero termoplástico fue provisto por Dynasol S.A. de C.V. (Altamira, Tamaulipas, México). El tolueno (98 % de pureza) se compró de Baker (NJ, USA), el ácido acrílico (99 % de pureza) se compró de Sigma-Aldrich (St. Louis, USA). El agua destilada fue obtenida por un sistema de purificación con membrana de ósmosis inversa, como surfactante se utilizó un detergente neutro libre de fosfatos disuelto al 30 % en agua destilada y se obtuvo de HYCEL reactivos químicos (Guadalajara, México).

La nanocelulosa cristalina (NCC) fue obtenida mediante el método optimizado definido en el capítulo anterior mediante una hidrólisis con ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con pureza del 99 %, Sigma-Aldrich) de la celulosa microcristalina (MCC) (Avicel® PH 101-USA).

## **4.2.2. Metodología Experimental**

### **4.2.2.1. Síntesis y evaluación de compositos de PAA/NCC**

El objetivo de la síntesis de compositos de PAA con NCC fue para dilucidar las interacciones entre estos componentes y el comportamiento del material obtenido, así como definir las relaciones en peso adecuadas para un material resultante adecuado.

Para la evaluación de los compositos resultantes, se realizaron pruebas por FTIR, Raman, DSC, rayos X y SEM, que corresponden a las mismas metodologías explicadas en el capítulo anterior.

Se sintetizaron dos compositos con matriz de PAA con 5 y 10 % en peso de NCC comercial, de los cuales el composito con 5 % no fue entrecruzado, mientras que el de 10 % si se le agregó agente entrecruzante. Esto se realizó para obtener un composito mas firme, puesto que sin el entrecruzamiento, el PAA muestra baja estabilidad estructural.

### **4.2.2.2. Síntesis de la red interpenetrada polimérica (IPN) con la adición de nanocelulosa cristalina (NCC).**

Una vez que se fue observadas las interacciones y el comportamiento entre el composito de PAA-NCC, se realizó un diseño de experimentos para establecer las proporciones de los componentes que formarán la red interpenetrada polimérica (IPN) con diferentes concentraciones de NCC. Nuevamente se realizó la caracterización de los materiales resultantes por FTIR, espectroscopia Raman, TGA, DSC y SEM.

La IPN fue sintetizada en un reactor de vidrio de 5 L mediante polimerización por radicales libres, en donde el ácido acrílico (AA) fue polimerizado en presencia del elastómero termoplástico (disuelto previamente en tolueno) y dispersado en la solución acuosa por medio de un agente tensoactivo. En dicho reactor, y durante la polimerización se realizó la adición de NCC (de 1 hasta 20 % en peso). La relación establecida para la IPN fue 90/10 con respecto a las cantidades de PAA/SEPS. Se definió así por la afinidad de la NCC con el PAA, por lo que mayor cantidad de grupos del PAA estarán disponibles para interactuar con la NCC.

El primer paso fue la adición de 12 ml de agua desionizada por cada gramo de AA que se tiene establecido. Parte del agua fue utilizada para dispersar previamente la NCC por ultrasonificación y posteriormente adicionarlo al reactor, con el fin de dispersar de forma homogénea la NCC en el medio reactivo. Posteriormente, esta suspensión se calentó hasta 65 °C y una vez que se alcanzó esta temperatura, el

agente tenso-activo se añadió seguido de la solución de elastómero termoplástico (en la cual el TPE ha sido previamente disuelto en tolueno con una concentración de 20 % w/w). Una vez que la emulsión se homogenizó a 65 °C , se añadió el monómero (AA) al reactor. A continuación, se agregó el iniciador (Vazo64) (1 % w/w con respecto a la cantidad de AA ) y 5 minutos después se añadió el agente entrecruzante (0.06 % en peso con respecto al peso del monómero). La temperatura se incrementó hasta 75 °C con el fin de promover la polimerización. Mediante esta metodología, se obtuvo una red interpenetrada polimérica que corresponde a la combinación de dos polímeros en una forma de red, en este caso el poli (ácido acrílico-PAA) que se polimerizó en la presencia inmediata de TPE .

El polímero obtenido se secó a 70 °C durante 48 hrs, luego se lavó con agua destilada para quitar el monómero residual y nuevamente fue secado por dos días a 60 °C para su posterior pulverización.

Conforme se aumentó el contenido de NCC en las diferentes reacciones, se observó una atenuación del calor de reacción alcanzado. Es por lo anterior que con 30 % en peso de NCC, la reacción de polimerización no procedió, por lo que se estableció que el contenido máximo de NCC en la red interpenetrada polimérica fuera de 20 % en peso, para asegurar que la polimerización tuviera lugar y con distribución homogénea de la NCC en la matriz polimérica.

Para observar si la NCC se desorbía con el hinchamiento de la red. Se observó y corroboró, a través de mediciones por UV vis, con un incremento en la absorbancia máxima de 0.008 unidades, después de 5 horas de lavado en agitación constante, que la NCC se mantiene dentro de la matriz, lo que es indicio de la interacción de la ésta con la IPN.

Para establecer la concentración máxima de NCC posible de adicionar en la IPN, se sintetizaron varias muestras con diferentes cantidades NCC, como se indica en la Tabla 4.1.

**Tabla 4.1.** Concentración de los componentes en la IPN.

IDENTIFICACIÓN	CONCENTRACIÓN DE NCC EN IPN		IPN [RELACIÓN AA/TPE = 90/10] TOTAL: 10 GRS			
	% NCC	Gramos of NCC	% AA	Gramos of AA	% TPE	Gramos of TPE
IPN 0% NCC	.0	0.00	90.00	9.000	10.00	1.000
IPN 1% NCC	.1	0.10	89.10	8.910	9.90	0.990
IPN 2.5% NCC	.25	0.25	87.75	8.775	9.75	0.975
IPN 5% NCC	.5	0.50	85.50	8.550	9.50	0.950
IPN 10% NCC	10	1.00	81.00	8.100	9.00	0.900
IPN 20% NCC	.20	2.00	72.00	7.200	8.00	0.800

### 4.3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Previo a la inserción de NCC a la red polimérica, se realizó una prueba por titulación para cuantificar los grupos funcionales de estos materiales previamente mencionados. La reacción de ácido acrílico con los nanocristales de celulosa (AA/NCC) fue analizada por titulación química con tres repeticiones, esto con la finalidad de obtener resultados respecto a los cambios en el número de grupos funcionales de los componentes, consecuencia de una interacción entre ellos, atribuida a una reacción de esterificación.

Para la primera solución a temperatura ambiente (25 °C), 4.52 ml de ácido acrílico (4.85 N) se valoraron con NaOH 1N, y para neutralizar la solución se requirieron de 61.65+/- 0.4 ml. Para la segunda solución con 4.52 ml de ácido acrílico (4.85 N) más la adición de 5 % en peso de NCC, se valoró con NaOH 1 N, donde para neutralizar la solución se requirieron de 60.9 ml +/- 0.7 ml. Por lo tanto, se concluye que están reaccionando 0.00075 moles de los grupos carboxílicos con el NCC.

Por otro lado, se realizó la titulación de las mismas soluciones de ácido acrílico con y sin NCC, pero a 70 °C (temperatura que alcanza la reacción de polimerización), por lo que para la primera fueron necesarios 60.3 ml de NaOH para neutralizar la solución, y por otro lado, en la solución con AA/NCC fueron necesarios 59.3 ml. De lo anterior se concluye que están reaccionando 0.001 moles de grupos carboxílicos con la NCC. Lo cual pareciera una cantidad mínima, aunque su efecto será posible dilucidarlo al momento de realizar las evaluaciones correspondientes de desempeño.

En general, el cálculo estequiométrico indica que 8.1% y 10.75 % del total de OH han sido esterificados en los experimentos 1 y 2, respectivamente.

Los detalles del cálculo estequiométrico son los siguientes:

- En primer lugar, se toma en cuenta que una unidad de glucosa anhidra (generalmente llamada: AGU por sus siglas en inglés) cuyo peso molecular es de 162 g es decir: 180 g de un mol de glucosa menos 18 g por un mol de agua).
- El 0.5 g de NCC utilizado en los experimentos contiene  $0.5/162 = 0.0031$  moles de AGU.
- Sin embargo, antes de la esterificación, 1 mol de AGU contenía 3 grupos OH. Así, 0.0031 moles de AGU contienen  $(0.0031) (3) = 0.0093$  equivalentes de OH.

\* Los valores obtenidos por titulación indican:

- *En el experimento 1:* 0.00075 OH que han sido esterificados que corresponden a:

$$(0.00075 / 0.0093) \times 100 = 8.06 \%$$

- *En el experimento 2:* 0,001 OH que han sido esterificados que corresponden a:

$$(0.001 / 0.0093) \times 100 = 10.75 \%$$

De lo anterior se puede concluir que debido en el aumento en la temperatura en el proceso de polimerización, se promueve la reacción de esterificación entre el AA y la NCC. Sin embargo, es relativamente baja la cantidad de grupos carboxílicos del AA que están reaccionando con la NCC, debido a que posiblemente el tiempo de reacción no es lo suficiente largo para lograr una reacción completa de los componentes. Esto generará que en momento de la síntesis de red interpenetrada polimérica (IPN), solo el 10 % de los grupos OH de la NCC se encuentre interactuando con la matriz, y el restante quedarán disponibles para interactuar con la mezcla.

#### **4.3.1. Resultados Propiedades Fisicoquímicas de las NCCs.**

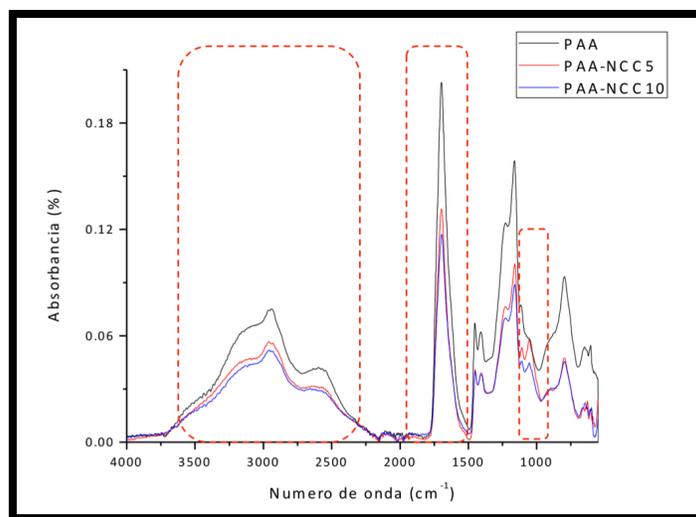
##### ***4.3.1.1. Detección de Grupos de interés por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR) y Raman.***

#### **Análisis de espectroscopia por infrarrojo (FTIR)**

##### **PAA/NCC**

El análisis de espectroscopia infrarroja del poli (ácido acrílico) (PAA) y los materiales compuestos de matriz polimérica de PAA con 5 y 10% en peso de NCC comercial, se llevó a cabo con el fin de determinar la interacción química entre los componentes del composito.

La Figura 4.1 muestra la reducción en la intensidad de las bandas entre 3000 y 3400  $\text{cm}^{-1}$ , que se asocia con los grupos OH, y para los materiales compuestos con NCC, se presenta reducción de la banda a 1607  $\text{cm}^{-1}$  (relacionada con las vibraciones del C=O de los ácidos carboxílicos del PAA). Por lo tanto, se puede decir que tal reducción se debe a la interacción de estos grupos con la NCC, a través de los grupos OH de ésta.



**Figura 4.1.** Espectro infrarrojo de los composites y el PAA solo.

En la Figura 4.1 también se puede observar la presencia de picos a 1108 y 1055  $\text{cm}^{-1}$ , que se asocian con las vibraciones de estiramiento de C-O-C de anhídrido cíclico perteneciente a la celulosa.

A partir de los espectros obtenidos es difícil corroborar la interacción química entre PAA y NCC, la cual se espera que sea una reacción de esterificación, debido al solapamiento de señales. No obstante, de forma indirecta, a partir de la reducción de la señal de los OH, se infiere que la interacción entre PAA y la NCC tiene lugar.

Por otro lado, en las figuras 4.2 y 4.3 se observan los espectros de infrarrojo del composito de PAA/NCC (5% en peso NCC) comparado con la IPN, donde se aprecian los picos característicos debidos a los grupos químicos de los componentes presentes en las muestras.

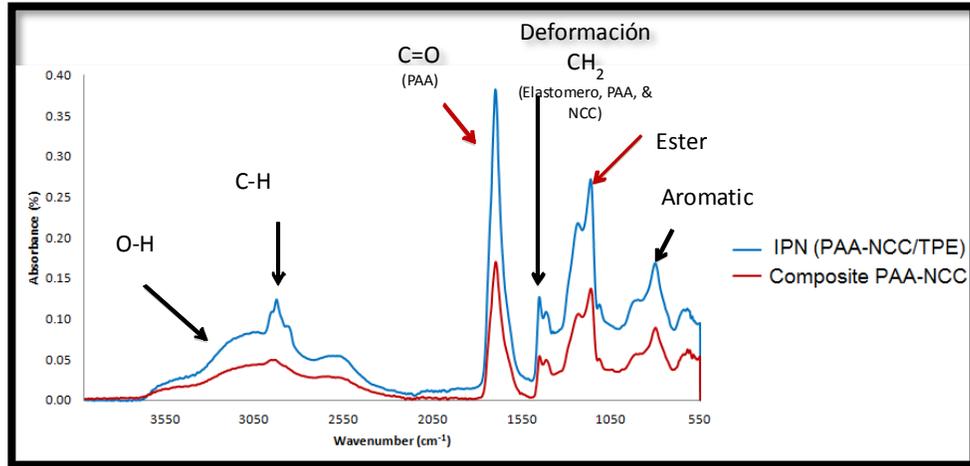


Figura 4.2. Espectro infrarrojo del PAA/NCC y de la IPN.

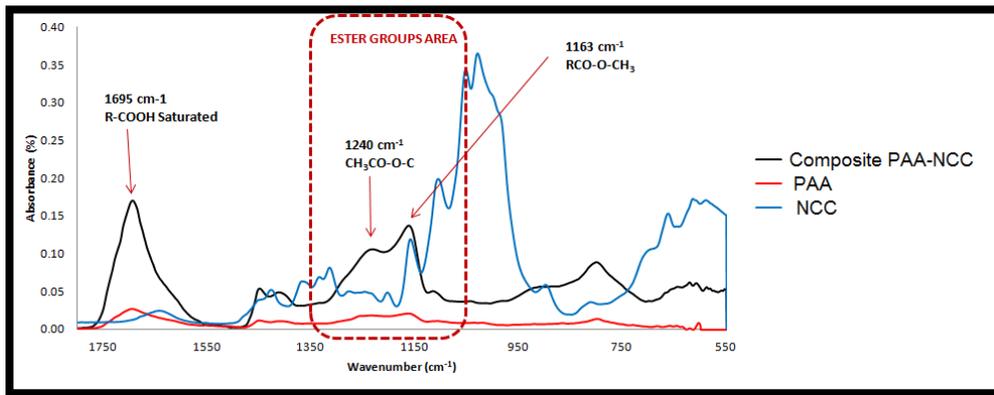
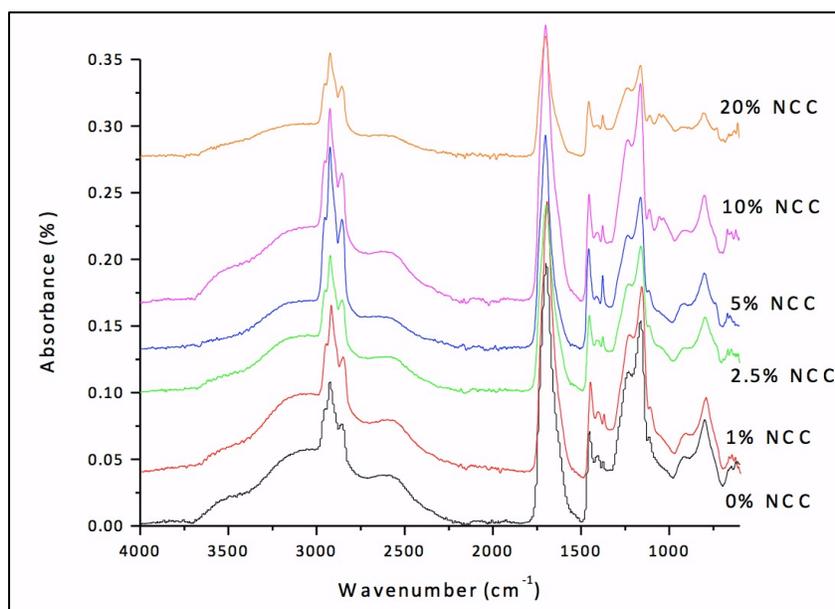


Figura 4.3. FTIR del compuesto de PAA/NCC 5% y sus componentes de 550 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ .

Se puede observar una fuerte presencia de las bandas pertenecientes a señales de grupos ester posiblemente debido a la interacción entre PAA y NCC. Sin embargo, estas señales también son características de los grupos químicos de PAA, por lo que, hasta el momento, no hay certeza de que haya una reacción de esterificación.

## IPN-NCC

Para el caso de la IPN con distintas concentraciones de NCC, en la Figura 4.4 se pueden apreciar las bandas de mayor interés presentes entre  $1640$  y  $1650\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones de estiramiento de  $\text{C}=\text{O}$  del grupo carboxílico del poli (ácido acrílico). También se detectó una banda alrededor de  $1260\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la tensión del enlace  $\text{C}-\text{O}$ ; en tanto que a  $2950\text{ cm}^{-1}$ , se apreció la banda correspondiente al estiramiento  $\text{CH}_2$  y a  $3300\text{ cm}^{-1}$ , el estiramiento del enlace  $\text{O}-\text{H}$ .



**Figura 4.4.** Espectro FTIR de la IPN con diferentes concentraciones de NCC.

Se observa que las bandas representativas del PAA se conservaron aun cuando se incrementó la cantidad de NCC en el compuesto. En el caso de la banda alrededor de  $2550\text{ cm}^{-1}$  asociada a las vibraciones de las bandas  $\text{C}-\text{H}$ , hubo un ligero incremento de su intensidad, a medida que se incrementó el contenido de NCC, por lo que puede asociarse a uniones de este tipo debido a la interacción de los componentes, y por otro lado, a partir del 10% de NCC apareció una banda alrededor de  $1050\text{ cm}^{-1}$ , la cual corresponde al estiramiento del anhídrido cíclico de la celulosa y que se manifiestan hasta que alcanzan una concentración mínima de 10% en el compuesto. En la Tabla 4.2 se presentan las principales bandas identificadas en la IPN.

**Tabla 4.2.** Bandas infrarrojas obtenidas del análisis de la IPN a distintos contenidos de NCC.

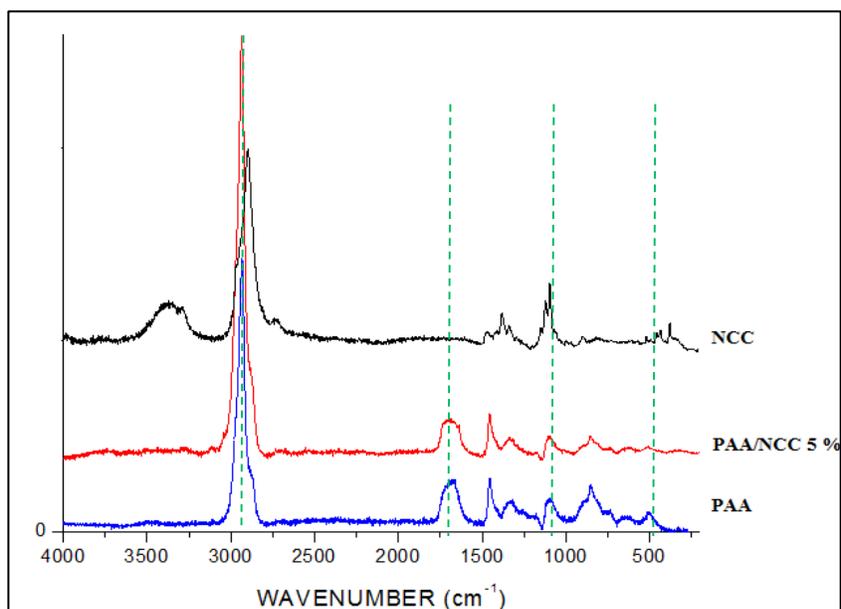
LONGITUD DE ONDA $\text{cm}^{-1}$	COMPUESTO PERTENECIENTE	GRUPO QUÍMICO	REFERENCIA
613	PAA	710-578 $\text{cm}^{-1}$ C-C=C-H Asignación CH wag	(Larkin, 2011)
800	TPE	$(\text{CH}_2)_n$ rock cerca 723 $\text{cm}^{-1}$	(Larkin, 2011)
1055	IPN con NCC  Pico característico NCC	980 $\text{cm}^{-1}$ vibraciones de tensión C-O-C. Los picos de 1029 y 1052 $\text{cm}^{-1}$ son representativos de enlaces C=C 1200-750 $\text{cm}^{-1}$ característico de vibraciones de tensión de enlaces C-O	(Landry et al., 2011)
1110	IPN con NCC  NCC	Las señales entre 1106 y 1159 $\text{cm}^{-1}$ son atribuidas a vibraciones de estiramiento C-O y C-H de esqueleto de la piranosa	(Landry et al., 2011)
1162	PAA	Tensión de enlace C-O	(Rojas de Gáscue et al., 2010)
1376	IPN con NCC	C-CH3 en la banda 1378 $\text{cm}^{-1}$ ,.	(Larkin, 2011)
1452	TPE	Deformación $\text{CH}_2$	(Larkin, 2011)
1699	PAA	Estiramiento C=O de los ácidos carboxílicos	(Rojas de Gáscue et al., 2010)
2855	IPN con NCC	CH vibra a bandas 2940-2915 $\text{cm}^{-1}$ and 2870-2840 $\text{cm}^{-1}$ .	(Larkin, 2011)
2923	TPE PAA	Estiramiento $\text{CH}_2$	(Rojas de Gáscue et al., 2010)

En general, no se puede ver la formación del éster porque se solapan con las señales del PAA. Por otro lado, la presencia del TPE también minimiza las señales. Se observó también disminución de las señales del carbonilo en un 55%, por lo que se puede afirmar que si hubo interacción de los componentes dentro de la IPN.

## Espectroscopia Raman

### **PAA/NCC**

En la Figura 4.5 se muestran los espectros Raman del compuesto de PAA/NCC con 5 % en peso de NCC, así como los espectros de los componentes que lo conforman.



**Figura 4.5.** Espectro Raman de PAA/NCC (5 % en peso de NCC), del PAA y NCC puros.

Como podemos observar, solo hay un pequeño cambio en la intensidad de los picos pertenecientes a la matriz debido a la presencia de la NCC. Principalmente, hay un incremento en el pico a los 2935 cm<sup>-1</sup> que es característico de vibraciones de tensión CH<sub>2</sub>, y ligera disminución los picos a 1690 cm<sup>-1</sup> pertenecientes a enlaces C=C, en el pico a los 851 cm<sup>-1</sup> perteneciente a vibraciones de enlaces C-O-C, y en el pico a los 500 cm<sup>-1</sup> que pertenece a enlaces O-C-O.

### 4.3.1.2. Análisis de las Transiciones Térmicas por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

#### PAA/NCC

Los termogramas de la Figura 4.6 muestran que la presencia de NCC en la matriz polimérica influye en el comportamiento térmico del material. Para el compuesto con 5 % de NCC se observa claramente un incremento en la Tg de 50 °C, asociado a un movimiento más restringido de la cadena principal polimérica debido a la presencia de la NCC. Sin embargo, para el compuesto con 10 % en peso de NCC se observa que la Tg aumenta aproximadamente 37 °C, lo que puede resultar debido a una dispersión de la NCC en el polímero, menos homogénea, es decir la NCC se estaría aglomerando y por ello el incremento en la Tg no es tan grande como con 5 %, es decir, habría una concentración hasta donde la NCC se dispersa en la matriz polimérica e interactúa con ella adecuadamente, pero después de ello, con mayor contenido de NCC, hay un exceso de dicho material y por lo tanto podría aglomerarse, lo cual con la disminuye la homogeneidad de su dispersión.

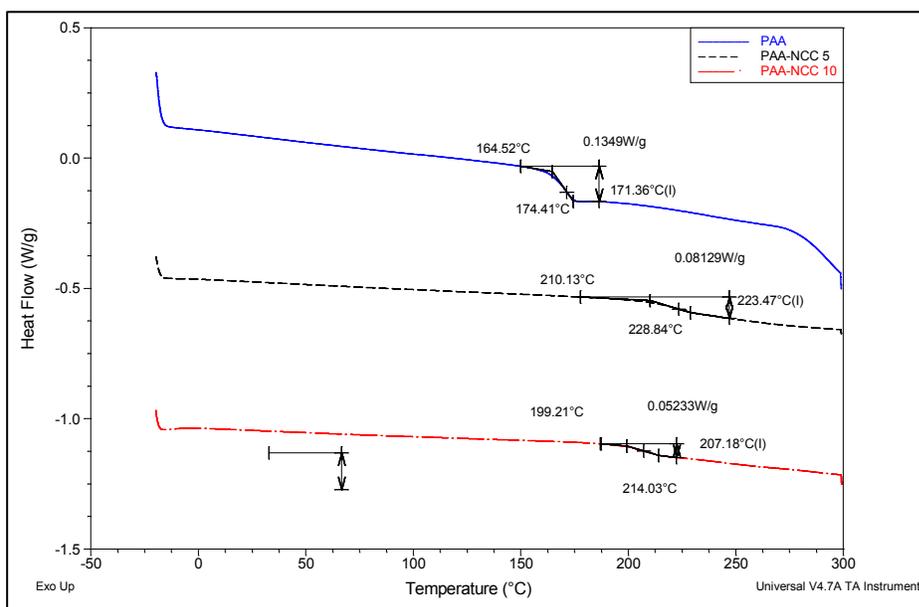
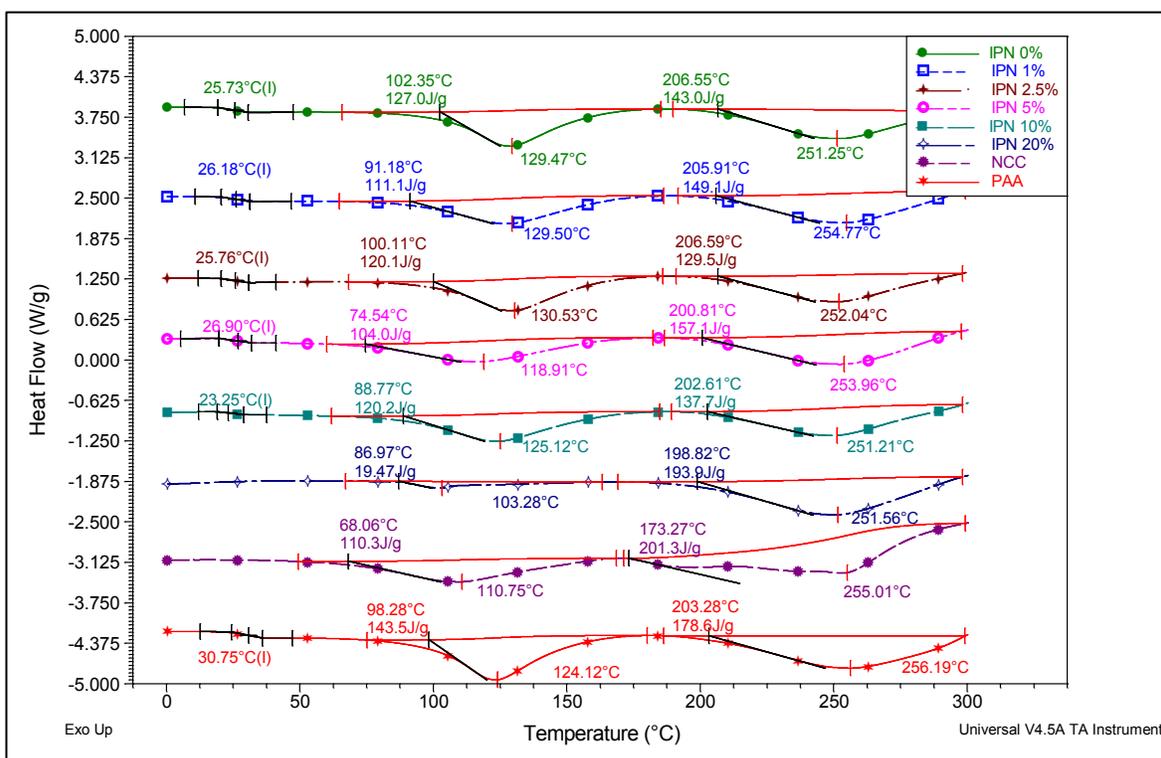


Figura 4.6. Termogramas de composites PAA/NCC y PAA solo.

## IPN-NCC

El comportamiento térmico del compuesto IPN-NCC se evaluó por calorimetría diferencial de barrido, en el cual se observó que la IPN con respecto a la matriz de PAA, presenta un incremento de aproximadamente 10 °C en el primer pico de fusión perteneciente a este material. (Figura 4.7).



**Figura 4.7.** Termogramas de la IPN a 0, 1, 2.5, 5, 10 y 20 % de NCC comparado con los termogramas de la NCC y PAA solos.

En la Figura anterior se puede apreciar que el poli(ácido acrílico) exhibe tres transiciones térmicas, la primera, asociada a una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) a los 30 °C y 2 fusiones, la primera de ellas alrededor de los 124 °C y la segunda alrededor de los 256 °C. En tanto que la NCC exhibe solo 2 transiciones de fusión alrededor de los 110 y 255 °C, lo cual es indicio de la prevalencia de 2 tipos de cristales en su estructura, y en el caso de la fusión a los 255 °C, la cual es amplia, estaría relacionada con cristales poco definidos y de tamaño reducido.

En cuanto a la red interpenetrada polimérica (IPN), ésta tiene 3 transiciones térmicas, 1 Tg y 2 fusiones, de forma similar al poli(ácido acrílico) que es el componente mayoritario. En el caso de la Tg para la IPN, su valor es de 5 °C aprox. menor que el PAA debido a la presencia del elastómero termoplástico, cuya Tg está alrededor de -57 °C (no mostrado). Dicha reducción es indicio de una interacción entre el elastómero termoplástico y el PAA. De acuerdo con la ecuación de Fox, mas adelante mostrada, la Tg para un copolímero de PAA y TPE, si estuviera aleatorizado en su distribución monomérica, sería de 19 °C, razón por la cual el corrimiento de la Tg del PAA se da hacia valores negativos.

### Ecuación de FOX

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$$

$$T_{g1} = 30.93 \text{ °C} = 303.93 \text{ °K (PAA)}$$

$$T_{g2} = -57.13 \text{ °C} = 215.87 \text{ °K (SEPS)}$$

$$W_1 = 0.9$$

$$W_2 = 0.1$$

**Por lo tanto:**

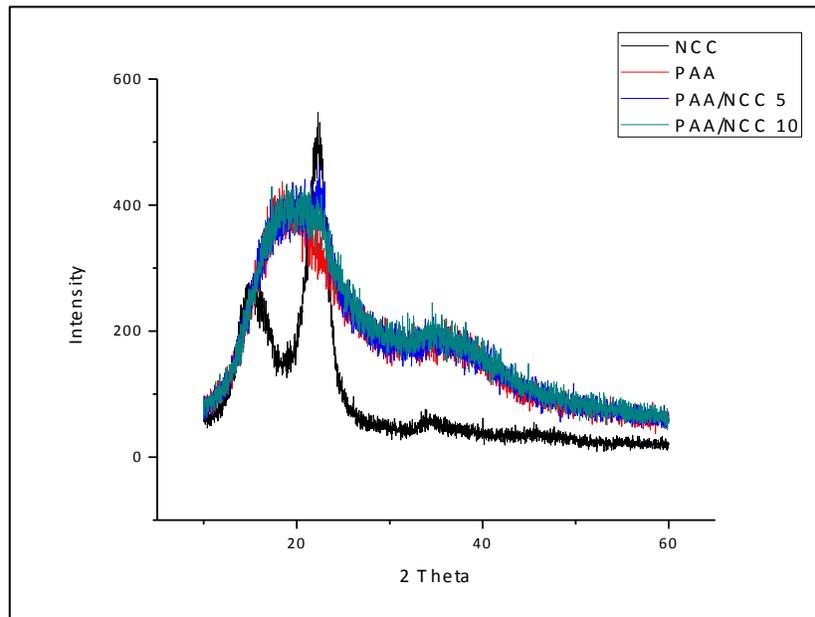
$$T_g = 292.01 \text{ °K} = 19.01 \text{ °C}$$

Considerando el valor obtenido de la Tg de 19 °C, se puede decir que efectivamente hay una interacción entre los componentes y por ello el desplazamiento de la Tg correspondiente al PAA hacia el valor del TPE, de otra manera, ambas transiciones se hubieran manifestado en sus valores originales.

### 4.3.1.3. Detección del Grado de Cristalinidad por Difracción de Rayos X (DRX)

#### PAA/NCC

De acuerdo a lo obtenido en el análisis de rayos X presentado en la Figura 4.8, no se presenta un cambio perceptible en el espectro del PAA con la adición de 5 y 10 % en peso de NCC con respecto a la matriz.

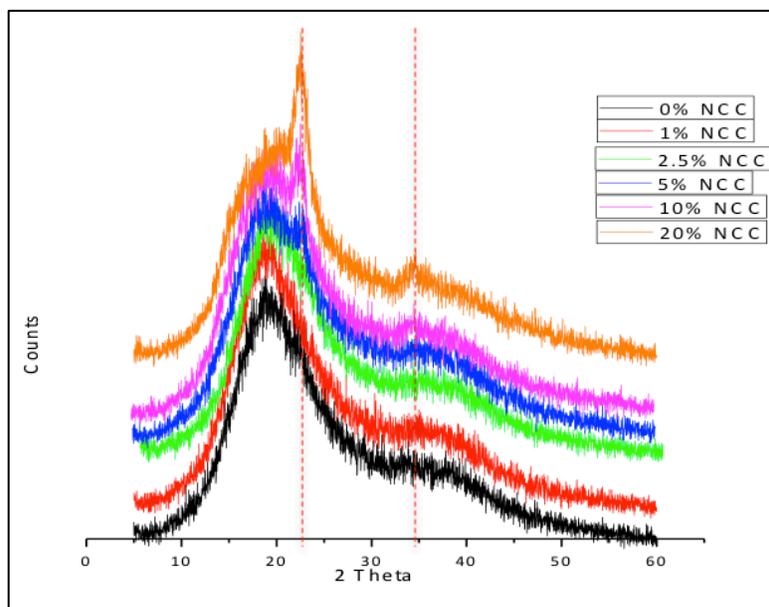


**Figura 4.8.** Patrones de difracción de la mezcla PAA/NCC con 5 y 10 % en peso de NCC comparado con los componentes puros.

#### IPN-NCC

Con la finalidad de observar si hay cambio en la estructura cristalina de la IPN con la adición de NCC, en diferentes concentraciones, se realizó el análisis de difracción de rayos X. Se compararon las muestras de IPN sin NCC con las IPN con diferentes contenidos de NCC (1, 2.5, 5, 10 y 20% en peso). Se puede observar en la Figura 4.9 que las señales de la IPN se mantienen a pesar del incremento de la concentración de NCC, lo cual es indicio de que la estructura cristalina de la IPN se mantiene. Sin embargo, a partir de valores iguales o mayores a 5% de contenido de NCC, se observó el incremento de intensidad del

pico ubicado entre los 22 y 23 °, así como el ubicado entre 34 y 35 °. Dichas señales están asociadas a los nanocristales de celulosa los cual puede implicar la coexistencia de regiones cristalinas, formadas por cristales de pequeño tamaño con cierto grado de imperfección produciendo una disposición atómica ordenada, promovido por la presencia de la NCC en la IPN y regiones amorfas en un mismo material polimérico, que es característico de un material semicristalino.



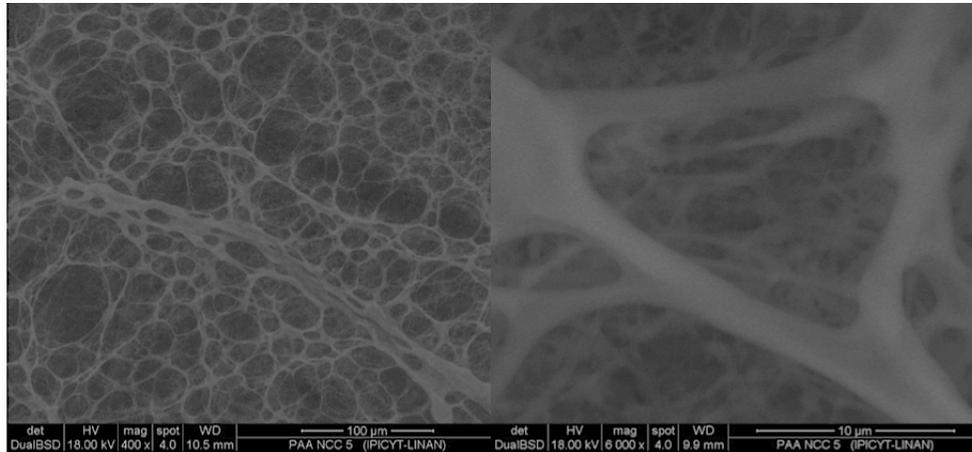
**Figura 4.9.** Patrones de difracción de Rayos X de las diferentes muestras de composites y NCC pura.

## 4.3.2. Resultados Propiedades Morfológicas

### 4.3.2.1. Análisis de Superficie por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

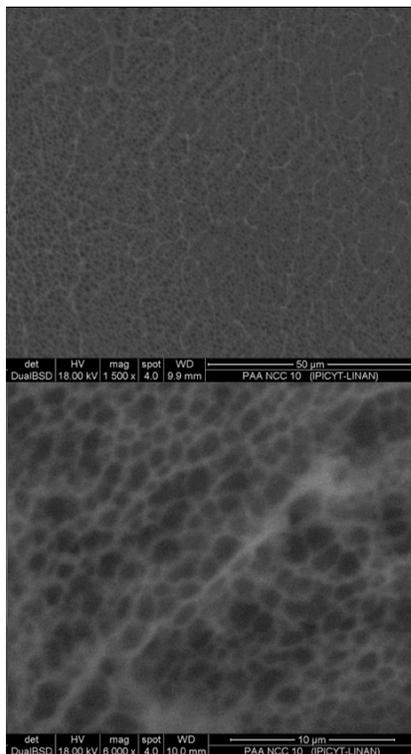
#### PAA/NCC

La Figura 4.10 presenta la micrografía de 5% PAA-NCC hidratado. Se observa una estructura tridimensional, uniforme y definida. Debe ser señalado que para la síntesis de este compuesto no se añadió el agente de entrecruzante (bis-acrilamida), y sin embargo el material tiene un comportamiento mecánico similar al de los materiales entrecruzados, lo que sugiere que la interacción entre PAA y NCC, tuvo lugar generándose este tipo de estructuras tridimensionales.



**Figura 4.10.** Micrografías del compuesto PAA/NCC con 5% en peso de NCC.

Por otro lado, se muestra en la Figura 4.11, la micrografía del compuesto con 10 % en peso de NCC. Como se puede observar, el material presenta menor tamaño de poro y una morfología más compacta. Se debe señalar que este compuesto se ha entrecruzado, y claramente se observa la aparición de una estructura más densa y compacta debido tanto a la presencia de NCC en la matriz del polímero, como a la del entrecruzante.

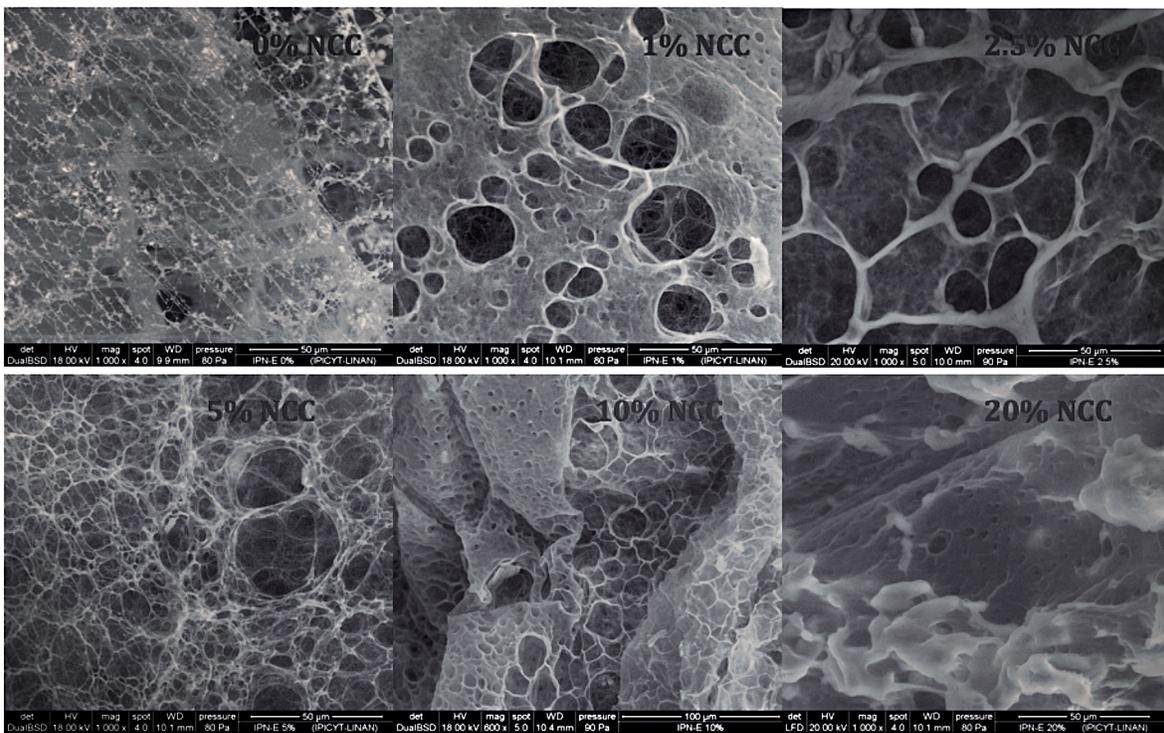


En general, de acuerdo con los resultados de las diferentes pruebas, se confirma la interacción de las PAA con NCC, obteniéndose un compuesto uniforme y con una morfología tridimensional que, dependiendo de la concentración de NCC y de la presencia o no de entrecruzante se tienen cavidades más estrechas o más amplias.

**Figura 4.11.** Micrografía de compuesto PAA reticulado con 10% en peso de NCC.

## IPN-NCC

Para el caso de las muestras de IPN con diferentes contenidos de NCC, los resultados muestran un cambio considerable en la morfología de la muestra (Figura 4.12), ya que la superficie de la IPN con la NCC comienza a verse menos porosa conforme se aumenta la concentración de NCC, en comparación con la IPN que no contiene NCC. Para el caso de la muestra con 20% de nanocrisales se observan aglomeraciones debido al exceso de NCCs, los cuales no alcanzan a dispersarse en su totalidad. Además, se aprecia que con dicha concentración, se tiene una morfología parecida a placas, lo cual reduciría el área de interacción con la matriz polimérica.



**Figura 4.12.** Microscopía de barrido electrónico de composites y NCC.

En el caso de la muestra que tiene 5 % de NCC se aprecia que aunque sigue porosa, el tamaño del poro empieza a reducirse respecto a la muestra con 2.5 % de NCC. Lo anterior se observó también en la muestra con 10% de NCC. Lo anterior es consecuencia de la interacción entre los componentes de la IPN con la NCC.

#### **4.4. CONCLUSIONES**

La NCC es capaz de interactuar con la red interpenetrada (IPN), a través de los grupos funcionales de ambas. Dichas interacciones son de tipo secundario y no se genera un enlace químico entre ellas.

La estructura cristalina de la IPN y la NCC se mantienen, independientemente de la cantidad relativa de ellas.

El comportamiento térmico de los compositos IPN-NCC se ve ligeramente modificado, con el desplazamiento de las temperaturas de fusión, debido a la interacción entre los componentes.

La morfología de los compositos de IPN-NCC depende de la cantidad de NCC adicionada a la red interpenetrada. En general, se logra una dispersión homogénea de la NCC cuando su contenido no es mayor al 5% en peso, ya que después de ésta se aprecian aglomeraciones de la NCC.

# **CAPITULO 5. Mezclas PET/LDPE compatibilizadas con IPN-NCC**

## **5.1. INTRODUCCIÓN**

Como se ha comentado, en el diseño y generación de nuevos materiales poliméricos con propiedades específicas, una de las estrategias más utilizadas consiste en mezclar diferentes polímeros para formar materiales multi-componentes. Sin embargo, uno de los mayores retos a vencer en ello es la inmiscibilidad entre este tipo de materiales, el cual les impide un mezclado homogéneo y sobretodo fallan a largo plazo. Lo anterior genera mezclas de polímeros inmiscibles con microestructuras heterogéneas que influye de manera negativa en sus propiedades finales. Las mezclas inmiscibles generalmente presentan pobres propiedades mecánicas y térmicas en referencia a sus componentes puros. En consecuencia, existe un gran interés en la mejora de esta cualidad.

Varios métodos (Coltelli et al. 2004; Schexnaydre and Mitchell 2008) se han utilizado para mejorar la interacción entre polímeros inmiscibles, incluyendo la introducción de grupos funcionales en la estructura molecular polimérica y el entrecruzamiento polimérico.

El método más frecuente consiste en la adición de un tercer componente (llamado comúnmente compatibilizante), el cual posee una sección que es capaz de tener interacciones físicas y/o reacciones químicas con los componentes de la mezcla. Sin embargo, los compatibilizantes convencionales, con estructuras en bloque, estrella, o copolímeros de injerto no se sintetizan fácilmente y son relativamente costosos.

Por otro lado, el uso de las nanocargas se han empleado como una nueva alternativa para reforzar las matrices poliméricas en materiales compuestos. En muchos casos, a bajas concentraciones, también pueden actuar como compatibilizantes eficientes, los cuales ofrecen ventajas sobre los compatibilizantes más comúnmente utilizados, tales como menor costo y mejores propiedades mecánicas.

De acuerdo a lo anterior, el proyecto doctoral tiene como principal objetivo aumentar el valor de polímeros reciclados, específicamente del poli (etilen tereftalato) (PET) y polietileno de baja densidad (LDPE por sus siglas en inglés) que corresponden a dos de los plásticos de reciclaje más comúnmente encontrados en lugares de disposición final (Subramanian 2000).

Se sabe que durante las operaciones industriales implementadas para su reciclado, sus propiedades térmicas y mecánicas se van mermando reduciendo notablemente su potencial de reutilización. Dicha mejora se logrará a través de un nuevo aditivo o compatibilizante, el cual ha sido sintetizado y caracterizado previamente (Mancera-García, Waldo-Mendoza, and Escobar-Barrios 2016).

En este proyecto se ha propuesto la síntesis del compatibilizante con la adición de nanocristales de celulosa (NCC) como nanocarga para el reforzamiento de mezclas de plásticos de reciclaje, mientras se mejora la interacción entre los componentes.

Cabe resaltar, que la NCC debido a sus características físico-químicas (cristalinidad, densidad, morfología y estructura química), además de sus buenas propiedades mecánicas, aunado a que es un material renovable y biodegradable (Habibi and Dufresne 2008; Mangalam, Simonsen, and Benight 2009; Ljungberg et al. 2005), es un candidato muy prometedor para el diseño de nuevos materiales compuestos obtenidos mediante extrusión por fusión, moldeo por compresión, moldeo por inyección y moldeo por transferencia de resina (RTM) (Serge Rebouillat and Fernand Pla 2013). Sin embargo, hasta ahora se han reportado muy pocos estudios sobre métodos tratamiento de los NCC para el reforzamiento nanocompuestos. Esto se atribuye generalmente a:

- La temperatura relativamente baja de la degradación de los NCC (<150 °C) (resultado de la hidrólisis con ácido sulfúrico como se ha mostrado en este estudio) en comparación con temperaturas de fusión de procesamiento de la mayoría de matrices poliméricas (> 200 °C).
- La naturaleza hidrófila de los NCC, lo que causa su aglomeración irreversible durante el secado y la incompatibilidad con las matrices no polares.

Por lo anterior, se prevé que la inserción de los nanocristales de celulosa en el momento de síntesis del compatibilizante permitirá no solo mejorar la dispersión de estas nanocargas, sino que también aumentará su resistencia térmica debido a su inmersión dentro de la red interpenetrada polimérica. La propuesta de la adición de nanocristales a la composición del compatibilizante se realizó tomando en cuenta la gran interacción de éste con el PAA (Yang et al. 2012) que es la fase mayoritaria del compatibilizante. Por tanto, se propuso la formulación de un compatibilizante con la adición de la nanofibra logrando una mejor dispersión de ésta a través del compatibilizante, y consecuentemente conseguir los efectos de reforzamiento y compatibilización simultánea de la mezcla polimérica resultante.

## 5.2. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 5.2.1. Materiales

Los materiales para realizar las mezclas fueron obtenidos de botellas de PET y bolsas de polietileno encontradas en los espacios de desecho. Estos materiales fueron lavados y molidos en un molino para plásticos modelo MPP-200 (Ingeniería y servicios integrales, México) como se observa en la Figura 5.1.



**Figura 5.1.** Materiales utilizados en las mezclas PET/LDPE.

Posteriormente, el PET y LDPE fueron pulverizados en un molino de corte SM300 (RETSCH, Alemania) y se secaron a 80 °C en horno durante 12 horas en condiciones de bajo vacío (Laboratorio de Ingeniería en reacciones y procesos de la industria química LRGP-ENSIC Nancy, Francia). Con ello se reduce la degradación del PET por contenido de humedad al momento de la extrusión.

### 5.2.2. Metodología Experimental

#### 5.2.2.2. Preparación de las mezclas PET/LDPE

El número y tipo de mezclas poliméricas fueron definidas mediante un diseño experimental (DOE) de tipo factorial fraccionado mediante el uso de la metodología D-optimal que se verá mas detalladamente en el capítulo 6, donde los parámetros y niveles se definen en la Tabla 5.1.

**Tabla 5.1. Diseño de experimentos para mezclas PET/LDPE.**

PARÁMETROS	NIVELES	DEFINICIÓN DE LOS NIVELES				
F1 Relación PET/LDPE	3	75/25	50/50	25/75		
F2 Concentración de IPN en la mezcla total	5	1%	2%	3%	4%	5%
F3 Tipo de IPN (definido por el contenido de NCC)	4	A (0% NCC wt.)	B (5% NCC wt.)	C (10% NCC wt.)	D (20% NCC wt.)	

Las mezclas resultantes de este diseño experimental fueron 25 mezclas y 6 blancos, siendo un total de 31 mezclas, con 4 repeticiones cada uno, los cuales se definen en la Tabla 5.2.

**Tabla 5.2. Especificaciones de las mezclas estudiadas.**

N. EXP	Identificación	Diseño experimental		
		F1 (PET/LDPE)	F2 (%IPN)	F3 (IPN type)
1	PET-00	100	0	0
2	LDPE-00	0	0	0
3	PET-A3	100	3	A
4	PET-C3	100	3	C
5	LDPE-A3	0	3	A
6	LDPE-C3	0	3	C
7	75PET-D5	75	5	D
8	75PET-B5	75	5	B
9	75PET-A3	75	3	A
10	75PET-D4	75	4	D
11	75PET-00	75	0	0
12	50PET-D5	50	5	D
13	50PET-A5	50	5	A
14	50PET-C2	50	2	C
15	50PET-00	50	0	0
16	25PET-D5	25	5	D
17	25PET-A5	25	5	A
18	25PET-C4	25	4	C
19	25PET-A2	25	2	A
20	25PET-D1	25	1	D
21	25PET-00	25	0	0
22	75PET-A5	75	5	A
23	75PET-D3	75	3	D

24	75PET-C2	75	2	C
25	50PET-C5	50	5	C
26	50PET-A3	50	3	A
27	50PET-D1	50	1	D
28	25PET-C5	25	5	C
29	25PET-A3	25	3	A
30	25PET-D2	25	2	D
31	25PET-C1	25	1	C

Las mezclas de PET/LDPE se obtuvieron utilizando un equipo DSM Xplore Micro Compounder 15 cc de doble tornillo (Laboratorio de Ingeniería en reacciones y procesos de la industria química LRGP-ENSIC Nancy, Francia). La velocidad del husillo fue de 250 rpm, y la temperatura se estableció en 230 °C y el tiempo de retención fue de tres minutos. Estas condiciones fueron determinadas a partir de los mejores resultados obtenidos de las pruebas preliminares donde se varió el tiempo de retención en 2, 3 y 5 minutos, y las temperaturas de 210, 240, 250 y 260 °C. El material obtenido se inyectó directamente para obtener las probetas para los ensayos mecánicos.

### 5.2.3. Caracterización Fisicoquímica

La caracterización de los materiales de esta sección sigue la misma metodología expuesta en los anteriores capítulos las cuales fueron: Espectroscopia Infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR), Análisis termogravimétrico (TGA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Caracterización Morfológica, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

La microscopía de Fuerza Atómica (AFM) se realizó en un equipo Jeol JSPM-5200. Las imágenes de AFM fueron obtenidas bajo condiciones ambientales, operado en modo tapping. Para el análisis de estas muestras se realizaron películas de 1cm<sup>2</sup> con un espesor aproximado de 1 mm.

## 5.2.5. Caracterización Mecánica

### 5.2.5.1 Prueba de tensión-elongación.

El ensayo de tensión-elongación se llevó a cabo en el equipo INSTRON-33R4467 de acuerdo con la norma ASTM D638 con celda de carga de 5 kN, velocidad del cabezal de 50 mm/min, distancia entre mordazas de 11.5 cm, temperatura de 23 °C y humedad relativa de 54 %. Se realizaron 5 repeticiones de cada muestra.

## 5.3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 5.3.1. Resultados Propiedades Fisicoquímicas de las mezclas PET/LDPE

#### 5.3.1.1. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR)

Para analizar las interacciones entre la IPN (con y sin NCC) y los plásticos de reciclaje PET y LDPE, éstas se evaluaron a través del análisis infrarrojo. Mediante el empleo de esta herramienta es posible observar si existe una posible interacción entre los componentes. Primeramente se realizó el análisis de los plásticos por separado con el compatibilizante y con ello observar mas claramente si hay cambios en las bandas de los grupos químicos característicos.

A continuación en la Figura 5.2 se presenta la comparación entre los espectros del PET solo, el PET con 3% de compatibilizante (PET-A3) y el compatibilizante o IPN.

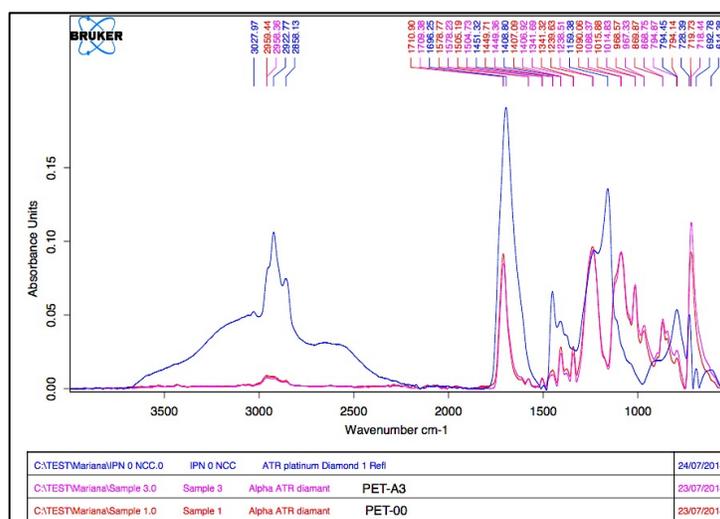
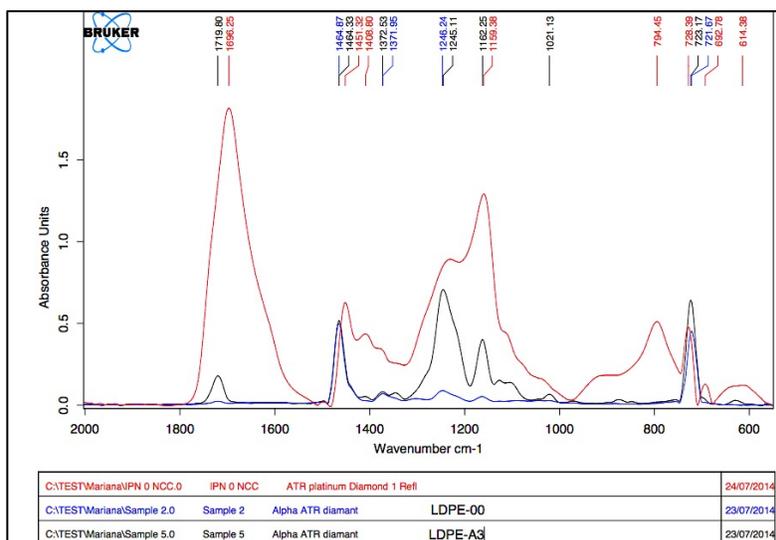


Figura 5.2. Espectros de IR del PET con y sin IPN comparado con el compatibilizante.

En la Figura 5.2 se presenta en la línea azul el espectro de la IPN, en la línea roja el espectro del PET solo y en la línea rosa el del PET con 3% de la IPN. Se observa una ligera reducción de la banda a  $1450\text{ cm}^{-1}$  perteneciente a los grupos carbonilos, en la muestra de PET A3 y PET puro, respecto a la muestra de IPN pura, lo cual puede ser indicio de que los grupos O-H presentes en la IPN están interactuando con los grupos C=O del PET a través de enlaces de hidrógeno. De acuerdo con lo presentado por Jha y Bhowmick (Jha and Bhowmick 1997) el PET y el poli(ácido acrílico) presente en el compatibilizante, presentan frecuencias de estiramiento simétricas de los enlaces C-O-C aunque se encuentran en dos regiones diferentes ( $1090\text{ cm}^{-1}$  para PET y  $1161\text{ cm}^{-1}$  para el PAA presente en la IPN) y cualquier reacción química entre estos grupos funcionales debe producir algunos cambios en la intensidad de estos dos picos o generar uno nuevo que puede ser característicos de un grupo éster. Para este caso particular solo se observó que la banda del PET a  $1090\text{ cm}^{-1}$  presenta una reducción en la intensidad, así como un desplazamiento a menores frecuencias generado por su mezcla con el compatibilizante.

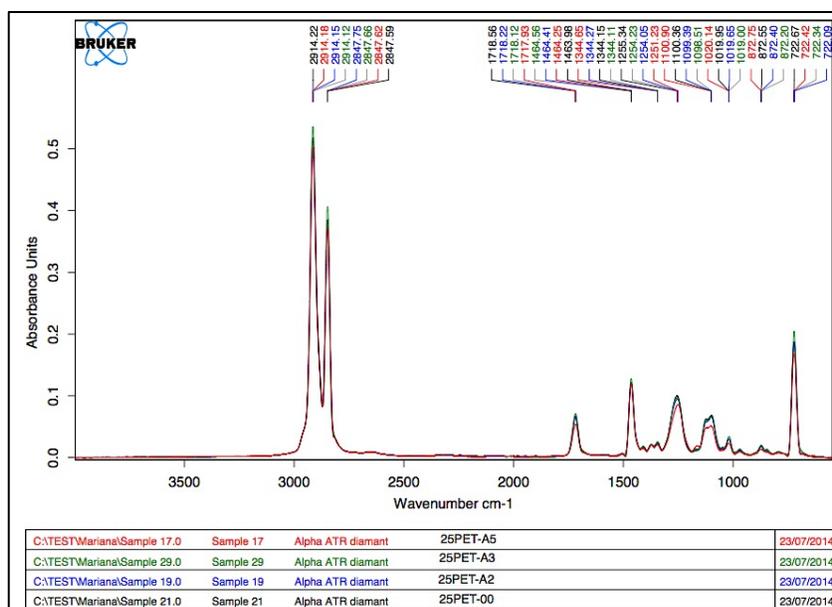
Por otro lado, se realizó el mismo análisis para muestras de LDPE con y sin compatibilizante (Figura 5.3). Se pudo observar el cambio en algunas señales en el espectro infrarrojo, ya que para el caso de la muestras de LDPE con 3% de IPN, la señal a  $1245\text{ cm}^{-1}$  se deformó lo que es un indicio de la fuerte interacción de los enlaces C-C-O (Holt et al. 2010) con la matriz polimérica.



**Figura 5.3.** Espectro IR del LDPE con y sin compatibilizante en el intervalo de  $2000$  a  $550\text{ cm}^{-1}$ .

También se observa que la señal a  $1021\text{ cm}^{-1}$  en la muestra de LDPE con 3% de compatibilizante, se realza, lo cual se ha reportado por la interacción de enlaces carbono-carbono (Krimm, Liang, and Sutherland 1956).

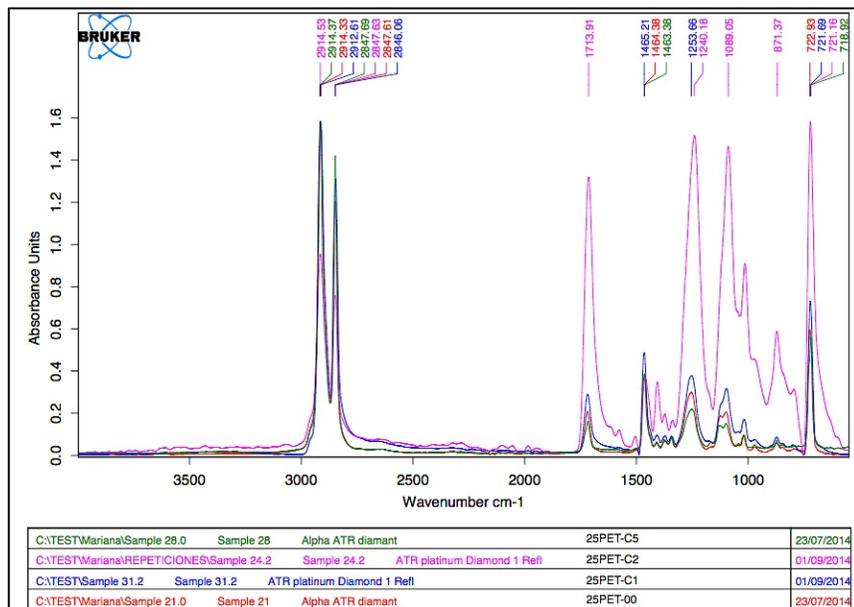
En el caso de las mezclas 25% PET y 75% LDPE compatibilizadas con la IPN (sin NCC), se puede observar en la Figura 5.4 que las mezclas no presentan cambios importantes en las bandas infrarrojas con el incremento de la concentración del compatibilizante. Solo se observaron ligeros desplazamientos en la banda a  $1245\text{ cm}^{-1}$  relacionada con enlaces C-O hacia longitudes de onda mas altas debido a los puentes de hidrógeno entre el PET y el PAA (Iturbe 2004).



**Figura 5.4.** FTIR de las mezclas PET/LDPE (25/75) con diferentes concentraciones de IPN tipo A (sin NCC).

También se observó que la banda del C=O correspondiente a los grupos carboxilos del PET (a los  $1720\text{ cm}^{-1}$ ), así como la banda de los enlaces C-O, presentan una ligera disminución en la intensidad de absorbancia de las bandas conforme aumenta la concentración de compatibilizante, lo que se atribuye a un incremento en el número de interacciones del compatibilizante con la mezcla polimérica.

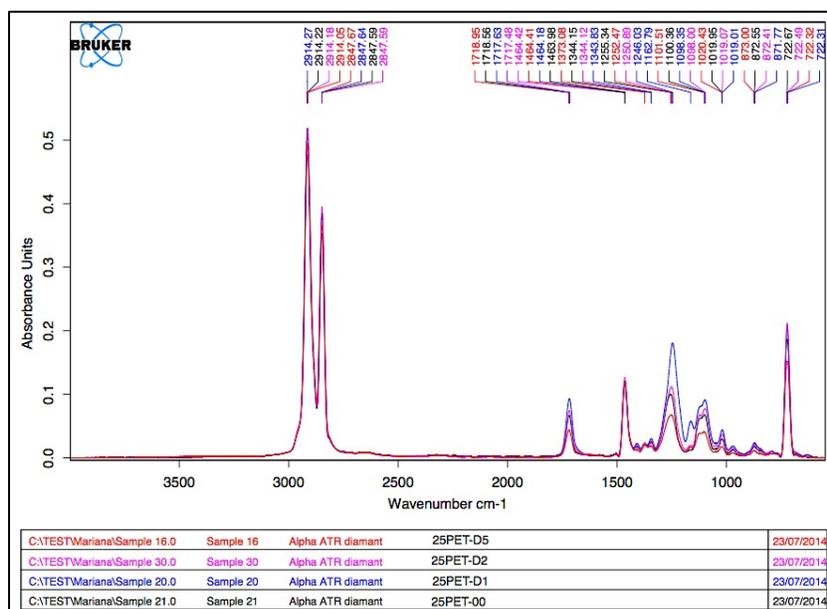
Por otro lado, en la Figura 5.5, los espectros de las mezclas 25/75(PET/LDPE) con adición de la IPN tipo C (10% en peso de NCC) exhiben ligeros desplazamientos en las bandas conforme se incrementó el contenido de compatibilizante con la nanofibra.



**Figura 5.5.** FTIR de las mezclas PET/LDPE (25/75) con IPN tipo C (10% en peso de NCC) a 0, 1, 2 y 5% wt.

Las bandas que mostraron ligeros desplazamientos fueron:  $1718\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo C=O,  $1160\text{ cm}^{-1}$  relacionado a enlaces C-O y  $1245\text{ cm}^{-1}$  asociado a enlaces C-C-O. La mezcla que presentó mayor reducción en la intensidad de las señales fue la que contenía mayor concentraciones de compatibilizante, es decir, la muestra 25PET-C5. Estos desplazamientos en dichas bandas pueden ser resultado de la transesterificación entre PET y el PAA de la IPN. Aunque también es posible que parte de la NCC interactúe con el PAA y por tanto reduzca su interacción con el PET.

Finalmente, en el caso de las mezclas con IPN tipo D (20% en peso de NCC), éstas mostraron una disminución en la intensidad de las bandas  $1718\text{ cm}^{-1}$  y  $1245\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a enlaces C=O y C-C-O, respectivamente (Figura 5.6). Esto se puede atribuir a la reducción de las interacciones de PAA debido a la mayor cantidad de NCC dentro de la IPN.



**Figura 5.6.** Espectro infrarrojo de las mezclas PET/LDPE (25/75) con diferente concentración de IPN tipo D (con 20% en peso NCC)

De acuerdo con Kalfoglou (Kalfoglou et al. 1995), los estudios de FTIR para este tipo de mezclas de polímeros compatibilizadas, no es posible apreciar de manera clara las interacciones entre los componentes. Esto es debido a que la banda de absorción de los grupos carbonilo del PET coincide con los números de onda de las bandas de absorción de la IPN.

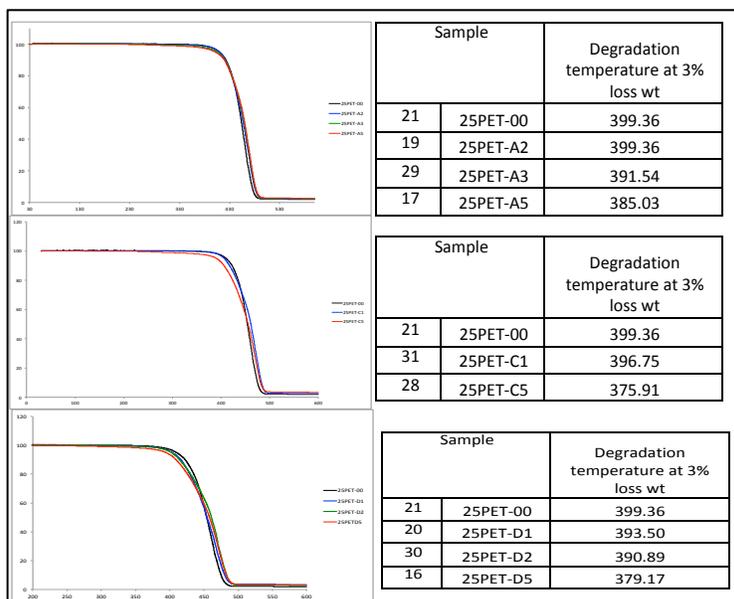
Para el caso de las mezclas 50/50 y 75/25 (PET/LDPE) se observó un comportamiento muy similar en las bandas de acuerdo a lo previamente descrito, los espectros se muestran en el anexo A y B.

### 5.3.1.2. Resultados análisis termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de las mezclas se analizó mediante TGA (Figuras 5.7, 5.8 y 5.9). Primeramente, en la Figura 5.7 se muestran los termogramas de las mezclas PET/LDPE en proporción 25/75 con la IPN, o compatibilizante tipo A (0 % en peso NCC), tipo C (10 % en peso NCC) y tipo D (20 % en peso NCC) con diferentes concentraciones. A partir de los termogramas y las tablas asociadas a ellas se puede observar que las muestras comienzan su descomposición térmica entre los 370 y 390 °C.

De manera general se observa claramente la disminución de la resistencia térmica de las mezclas conforme aumenta la concentración del compatibilizante. Esto se debe al mayor contenido de NCC, ya que, de acuerdo a la naturaleza de este componente, éste comienza a degradarse aproximadamente a los 250 °C, por lo cual se reduce, hasta 20 °C, la temperatura de inicio de degradación (pérdida del 3% de peso) en algunas muestras.

Este comportamiento es debido a la introducción del compatibilizante en la matriz de LDPE, el cual puede incrementar la cantidad de carbonos terciarios en las cadenas y por lo tanto la degradación del material comienza a menores temperaturas debido a la presencia de la NCC.

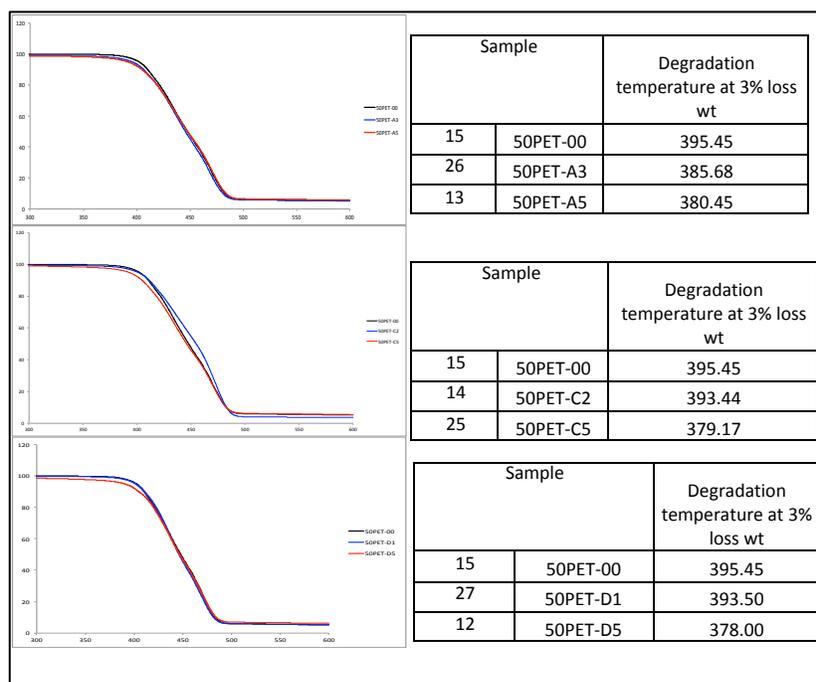


**Figura 5.7.** Análisis termogravimétrico de las mezclas (25/75) con y sin IPN con NCC con diferentes concentraciones.

Para el caso de las muestras con IPN tipo D con 20% en peso de NCC, se observa que a medida que se incrementó la concentración de IPN se redujo la temperatura de degradación, hasta 5 % (399.36 vs 379.17 °C). Lo cual, como se mencionó previamente, se atribuye a mayor cantidad de material degradable a menor temperatura como es la nanocelulosa.

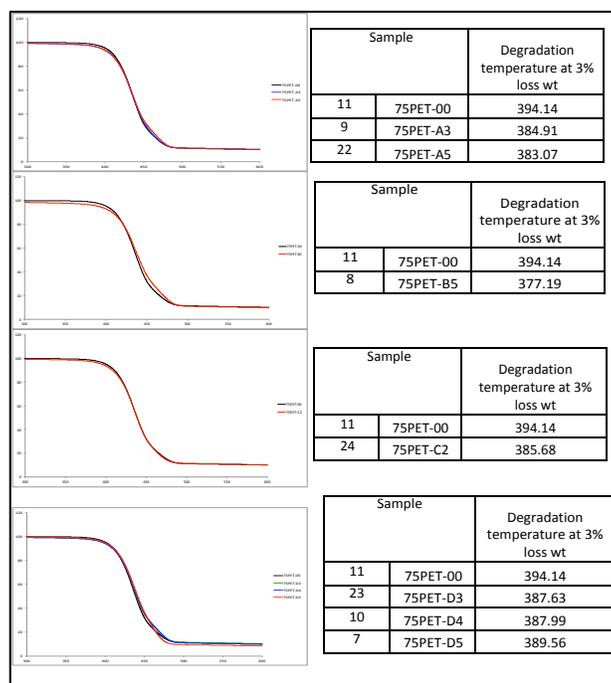
Por otro lado, en la Figura 5.8 se muestran los termogramas y las temperaturas de degradación las mezclas PET/LDPE en relación 50/50 con diferentes concentraciones de IPN y NCC. En las gráficas de la Figura 5.8 podemos observar una disminución de hasta aproximadamente 17 °C para las mezclas con

compatibilizante tipo D. La reducción en la temperatura de degradación de todas las muestras es debida al incremento de la concentración de NCC en el compatibilizante, ya que ocurre al desdoblamiento de la estructura de la celulosa y rompimiento de sus cadenas generando CO y CO<sub>2</sub>, formando residuos carbonosos (Kasama 2007).



**Figura 5.8.** Curvas termogravimétricas de las mezclas PET/LDPE (50/50), con y sin IPN, con NCC a diferentes concentraciones.

Finalmente, en la Figura 5.9 se observa el mismo comportamiento térmico observado para las mezclas (PET/LDPE) 75/25 con IPN tipo A (0 % NCC), tipo C (10 % NCC) y tipo D (20 % NCC) a distintas concentraciones.



**Figura 5.9.** TGA de las mezclas PET/LDPE (75/25) con y son IPN con NCC a diferentes concentraciones.

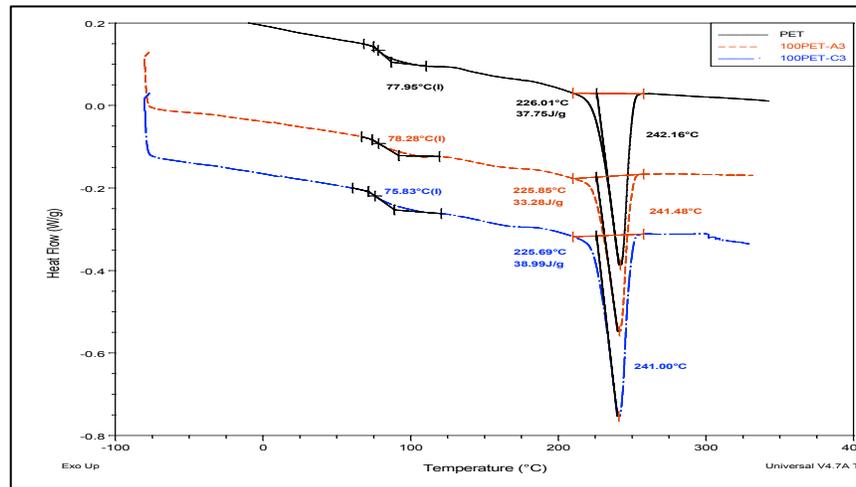
### 5.3.1.3. Análisis de las Transiciones Térmicas por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El porcentaje de cristalinidad se evaluó a partir del análisis hecho por calorimetría diferencial de barrido. Asimismo, se analizó el análisis del comportamiento térmico, es decir, evaluar si hubo efecto de la presencia de la IPN, con o y sin NCC, sobre las transiciones térmicas de la matriz polimérica. El porcentaje de cristalinidad, ( $\chi_c$ ) para el PET y el LDPE fue calculado de acuerdo a la ecuación 5.1 que se muestra a continuación:

$$\chi_c(\text{wt}\%) = 100 \times \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \quad (5.1)$$

donde la entalpía estándar de fundido  $\Delta H_m^0$  para el PET cristalino es de 119.8 J/g y para el PEBD es 293.0 J/g (Kasama 2007).

En la Figura 5.10 se compara el comportamiento térmico del PET puro, el PET con 3% de IPN tipo A (0% en peso de NCC) y PET con 3% de compatibilizante tipo C (10% en peso NCC).

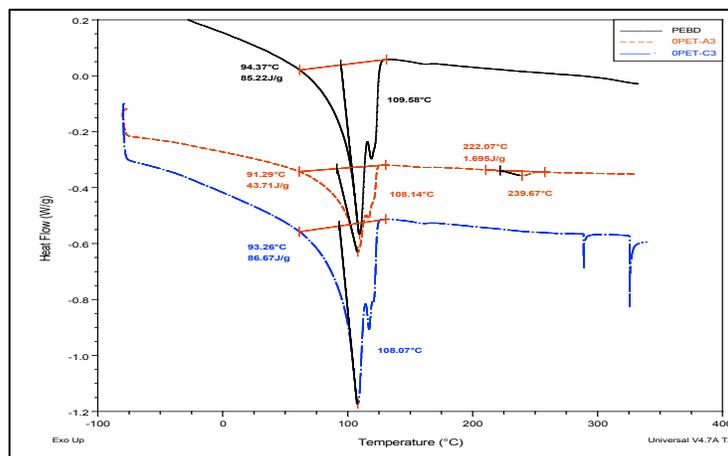


**Figura 5.10.** Análisis calorimétrico del PET con y sin IPN.

En esta Figura podemos observar que la presencia del compatibilizante al 3% sin NCC en la matriz de PET reduce su entalpia de fundido debido a la reducción de la regularidad del acomodo de las cadenas poliméricas disminuyendo por tanto la cristalinidad del PET (Pracella et al. 2002).

Inversamente, cuando a la matriz se le adiciona 3 % de compatibilizante con 10% en peso de NCC, se observa que la  $\Delta H_m$  de la matriz se incrementó. Este aumento en la entalpia está directamente relacionado con la cristalinidad del material, lo cual representa un cambio en la regularidad estructural de la matriz debido a la presencia de la NCC, la cual estaría actuando como agente nucleante. Si bien la presencia de la NCC modificó el calor de fusión de la matriz polimérica, la temperatura de fundido no se afectó por dicho aditivo, como se puede apreciar de la Figura 5.10, 242 °C sin aditivo vs 241 °C con aditivo.

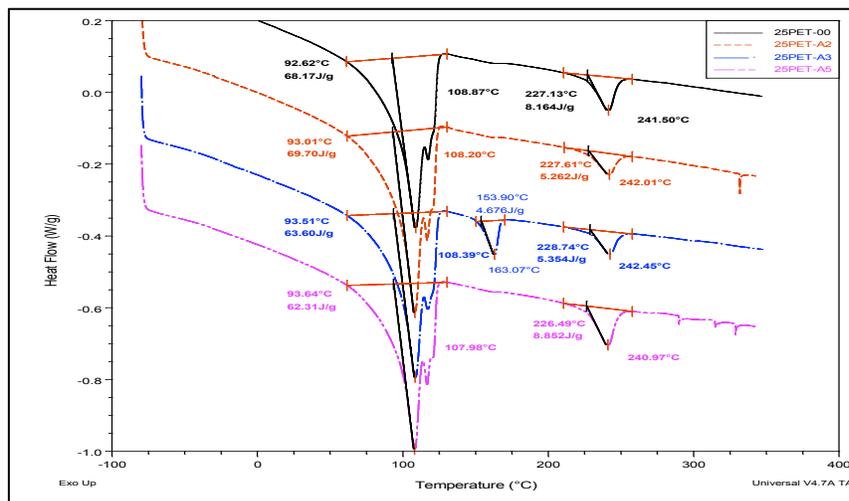
Para el LDPE su temperatura de fundido fue de 109.58 °C (Figura 5.11). La temperatura de fundido de las mezclas de LDPE con IPN (0PET-A3 y 0PET-C3) fueron muy cercanas a la  $T_m$  del LDPE puro.



**Figura 5.11.** Análisis calorimétrico del LDPE con y sin IPN.

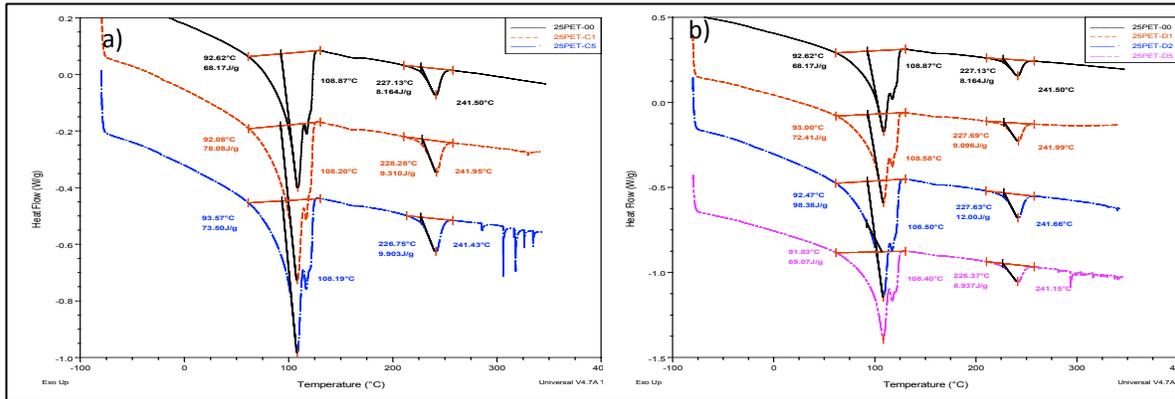
Lo que también se puede apreciar en la Figura 5.11, es el hecho de que la relación de las 2 transiciones de fusión, asociadas a diferentes poblaciones de cristales del LDPE, se modifican ligeramente con la presencia de la IPN, dependiendo de si contiene o no a la NCC.

En las mezclas de PET/LDPE (25/75) el comportamiento térmico se muestra en la Figura 5.12. La cristalinidad del LDPE presentó un incremento con la adición de 2% en peso del compatibilizante. Sin embargo, cuando se adiciona mayor cantidad de IPN (3 y 5 % en peso) se presenta reducción en la cristalinidad de la matriz de LDPE.



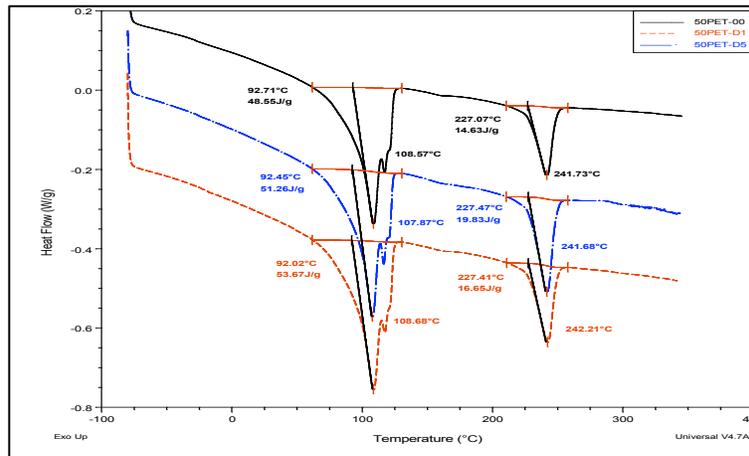
**Figura 5.12.** Termograma de las mezclas con 25 % PET y 75 % LDPE con 0, 2, 3 y 5% en peso de compatibilizante tipo A.

Un comportamiento similar se observa para la fase de PET, donde el  $\Delta H_m$  disminuye debido al incremento en la concentración de la IPN, esto se debe a la compatibilización con la fase de LDPE y que además presenta interacciones químicas entre sus grupos funcionales con la cadena de PET, y por tanto la regularidad de las estructuras resultantes se reduce (Figura 5.13).



**Figura 5.13.** Termograma DSC de las mezclas 25 % PET y 75 % de LDPE, a) con 0, 1 y 5% de compatibilizante tipo C y b) con 0, 1, 2 y 5% de IPN tipo D.

El comportamiento térmico de las mezclas 50/50 y 75/25 es similar a las mezclas descritas previamente, en términos de los calores de fusión (Figura 5.14).



**Figura 5.14.** Termograma de las mezclas con 50 % PET y 50 % PEBD, a) con 0, 1 y 5% en peso de IPN tipo D.

En la Figura 5.14, para la mezcla 50PET-D1 y 50PET-D5, la cristalinidad del PEBD y del PET incrementa debido a la presencia de compatibilizante, el cual puede estar actuando como agente nucleante, facilitando y promoviendo la regularidad de estos materiales (Chiu and Hsiao 2005). También se puede deber una disminución de la tensión interfacial entre LDPE y PET con la adición de IPN+NCC. Lo anterior se asocia a la interacción entre los nanocristales y las partículas de PET que aumentan su viscosidad, lo cual, retarda la movilidad de las partículas de PET y obstaculizan la coalescencia de los dominios de PET.

Sin embargo, se observa que cuando se incrementó la concentración del compatibilizante a 5%, se presentó un decremento en el porcentaje de cristalinidad de la matriz de LDPE (véase Tabla 5.3). Este comportamiento se debe a que la cantidad de compatibilizante que está interactuando en la interface de la mezcla, reduce la regularidad de los cristales de LDPE.

**Tabla 5.3.** Resumen de comportamiento térmico de las mezclas PET/LDPE.

N. EXP	IDENTIFICACIÓN	COMPOSICIÓN (PET/LDPE)	% IPN O COMPATIBILIZANTE	TIPO DE IPN	PET			LDPE		
					$\Delta H_m$ (J/g)	$T_m$ (°C)	porcentaje de cristalinidad ( $\chi_c$ %)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_m$ (°C)	porcentaje de cristalinidad ( $\chi_c$ %)
1	PET-00	100/0	0	-	37.75	241.16	31.51	-	-	-
2	LDPE-00	0/100	0	-	-	-	-	85.22	109.58	29.09
3	PET-A3	100/0	3	A	33.38	241.48	27.86	-	-	-
4	PET-C3	100/0	3	C	38.99	241.00	32.55	-	-	-
5	LDPE-A3	0/100	3	A	-	-	-	43.71	108.14	14.92
6	LDPE-C3	0/100	3	C	-	-	-	86.67	108.07	29.58
7	75PET-D5	75/25	5	D	27.73	242.02	23.15	22.59	107.90	7.71
8	75PET-B5	75/25	5	B	29.31	241.15	24.47	23.10	107.80	7.88
9	75PET-A3	75/25	3	A	22.34	241.77	18.65	21.70	107.53	7.41
10	75PET-D4	75/25	4	D	25.76	241.63	21.50	23.52	107.79	8.03
11	75PET-00	75/25	0	-	25.14	242.01	20.98	25.75	108.30	8.79
12	50PET-D5	50/50	5	D	14.69	241.78	12.26	51.00	107.87	17.41
13	50PET-A5	50/50	5	A	17.23	241.34	14.38	47.87	107.94	16.34
14	50PET-C2	50/50	2	C	16.48	241.41	13.76	52.97	107.80	18.08
15	50PET-00	50/50	0	-	14.50	242.03	12.10	48.59	108.57	16.58
16	25PET-D5	25/75	5	D	8.94	241.16	7.46	69.07	108.40	23.57
17	25PET-A5	25/75	5	A	8.85	240.97	7.39	62.31	107.98	21.27
18	25PET-C4	25/75	4	C	8.15	241.56	6.80	65.64	108.53	22.40
19	25PET-A2	25/75	2	A	5.26	242.01	4.39	69.70	108.20	23.79
20	25PET-D1	25/75	1	D	9.09	241.99	7.59	72.41	108.58	24.71

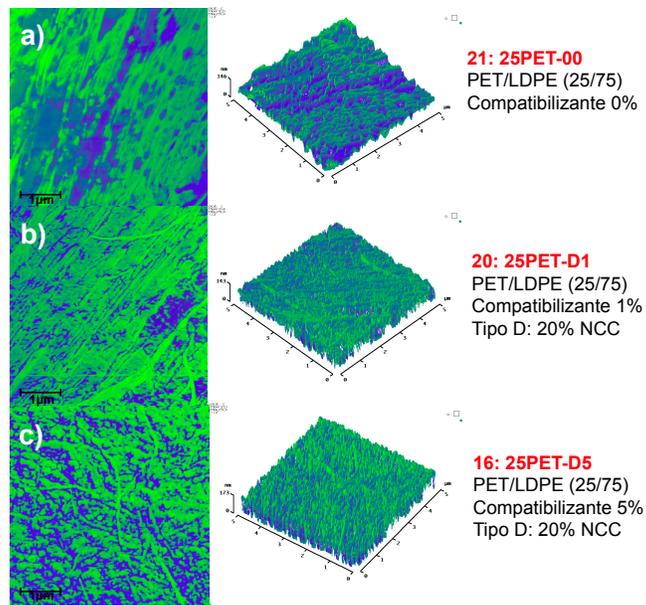
21	25PET-00	25/75	0	-	8.16	241.50	6.81	68.71	108.87	23.45
22	75PET-A5	75/25	5	A	22.50	241.61	18.78	22.64	107.59	7.73
23	75PET-D3	75/25	3	D	28.06	240.08	23.42	16.88	107.68	5.76
24	75PET-C2	75/25	2	C	22.91	242.15	19.12	19.44	108.44	6.63
25	50PET-C5	50/50	5	C	14.84	241.50	12.39	52.48	108.00	17.91
26	50PET-A3	50/50	3	A	17.66	241.73	14.74	50.27	107.87	17.16
27	50PET-D1	50/50	1	D	16.65	242.21	13.90	53.67	108.68	18.32
28	25PET-C5	25/75	5	C	9.91	241.43	8.27	73.50	108.19	25.09
29	25PET-A3	25/75	3	A	5.35	242.45	4.47	63.60	108.39	21.71
30	25PET-D2	25/75	2	D	12.00	241.66	10.02	98.38	108.50	33.58
31	25PET-C1	25/75	1	C	9.31	241.95	7.77	78.08	108.20	26.65

### 3.3.1.4. Resultados Propiedades Morfológicas

#### Microscopia de fuerza atómica

Para el análisis de la superficie de las mezclas poliméricas PET/LDPE se utilizó el equipo de AFM operado en modo de contacto intermitente (IC por sus siglas en inglés) también conocido como modo de "tapping", lo cual se ha utilizado ampliamente en el análisis topográfico y la determinación de fases de mezclas poliméricas (Bar et al. 1997; Alexeev, Loos, and Koetse 2006; Surface-Induced Structure Formation of Polymer Blends on Patterned Substrates : Article : Nature n.d.).

En esta sección solo se muestran las mezclas con relación 25/75 y con el compatibilizante tipo D (20% NCC), las cuales presentan con mayor claridad la interacción interfacial entre los componentes. La imagen topográfica de alta resolución de películas delgadas de dicha muestra se presenta en la Figura 5.15. Los dominios mostrados tienen un área superficial de  $5 \mu\text{m}^2$  con espesor de capa entre los 143 y 173 nm. Se puede apreciar una considerable diferencia entre las mezclas con 0, 1 y 5 % del compatibilizante. La mezcla sin compatibilizante (a)-25PET-00 presenta una superficie heterogénea y un claro y bien definido contraste entre las regiones químicamente diferentes, ya que se pueden apreciar los dos polímeros componentes de la mezcla. La sección verde corresponde a la matriz de LDPE, mientras que la parte azul pertenece a la fase dispersa que es el PET.

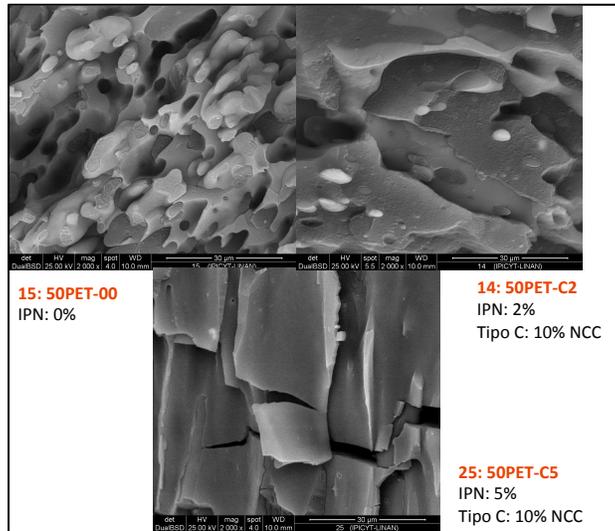


**Figura 5.15.** Análisis AFM de las mezclas de 25% PET y 75% LDPE con diferente concentración de compatibilizante tipo D.

Para las mezclas 25PET-D1 y 25PET-D5 con 1 y 5 % de compatibilizante en los incisos b) y c) de la Figura 15, respectivamente, se puede observar un cambio estructural y una mejor interrelación entre las fases. Por lo que para este tipo de mezclas el incremento en el contenido de IPN mejora la homogeneidad de las mezclas debido a que el compatibilizante se dispersó de manera adecuada entre las dos fases y por tanto mejorando las interacciones entre los componentes de la mezcla.

### **Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Continuando con el análisis morfológico, mediante en empleo de microscopía electrónica de barrido se observaron las superficies de fractura de las muestras poliméricas. En esta sección se presenta el análisis morfológico de las mezclas de PET/LDPE en relación 50/50 y las respectiva microfotografías se muestran en la Figura 5.16. El estudio se enfocó en este tipo de mezclas ya que debido a que los componentes se encuentran en igual proporción, la tensión interfacial es mayor que en las otras proporciones, y por lo tanto es mas evidente la incompatibilidad de las mezclas. Debido a ello el cambio morfológico por la inserción del compatibilizante es mas visible para estas muestras (Fasce et al. 2005). Podemos observar un marcado cambio en la muestra 14 (50PET-C2), en el cual con sólo 2 % de compatibilizante tipo C (con 10% de NCC), presenta mayor homogeneidad y dispersión entre ambas fases.



**Figura 5.16.** Micrografía de las mezclas PET/LDPE (50/50) con diferentes concentraciones de compatibilizante.

Por otro lado, la muestra 25 (50PET-C5) muestra una estructura homogénea pero como de pliegues paralelos, en donde la fractura se trasmite con facilidad de forma transversal del material. Asociado con las pruebas mecánicas, a pesar de mostrar homogeneidad en la superficie, la adición de 5% de IPN tipo C, no mejora su resistencia a la deformación debido a la fácil propagación de la fractura.

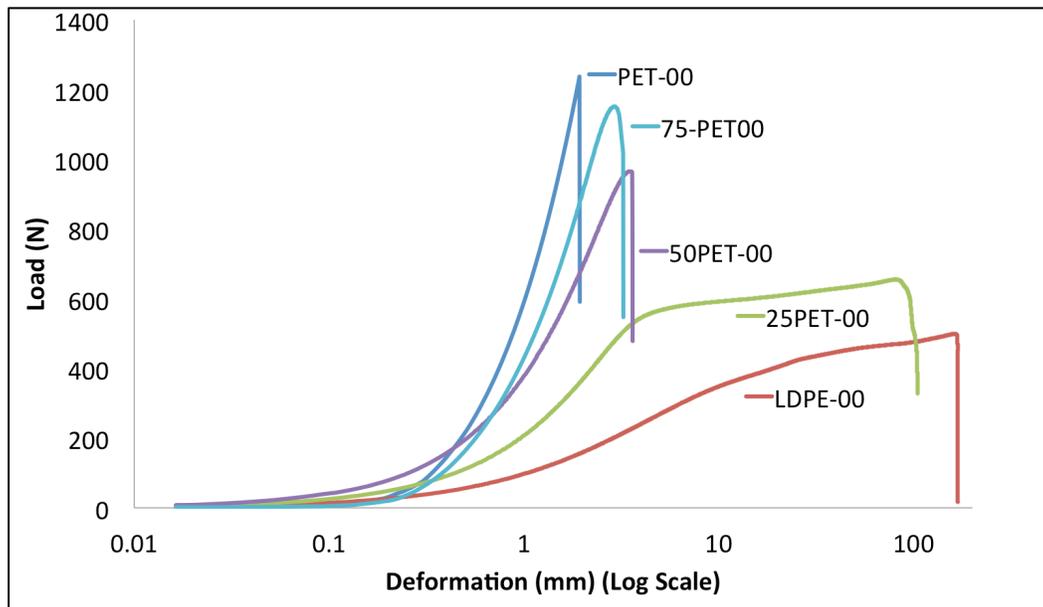
Sin embargo, aun se observa efecto de coalescencia lo cual puede ser producto del exceso de compatibilizante, y por ello se parecían estas pequeñas regiones coalescentes que podrían deberse a la aglomeración de dicho aditivo.

### **5.3.1.5. Análisis pruebas mecánicas**

#### **Propiedades mecánicas (Tensión-elongación)**

Dentro de las características mas importantes a considerar en el área de materiales se encuentran las propiedades mecánicas, ya que con ellas se puede determinar su posible aplicación dependiendo de su desempeño mecánico. Debido a la dureza y rigidez del PET reciclado, éste es muy frágil, lo cual se acentúa con su reprocesamiento al momento de su reciclado. La adición de un polímero suave como el polietileno de baja densidad (LDPE), lo vuelve mas flexible y le brinda mayor resistencia a los impactos, lo cual es una característica altamente apreciada en un material, y que también se ha visto mejorada con la adición de fibras y otros materiales de relleno.

A continuación se muestran las respuestas obtenidas de la prueba de tensión elongación de las diferentes mezclas sin compatibilizante. Con ello nos podemos dar una idea de cómo va cambiando la resistencia a la tensión de los materiales dependiendo de la concentración de los componentes PET/LDPE.

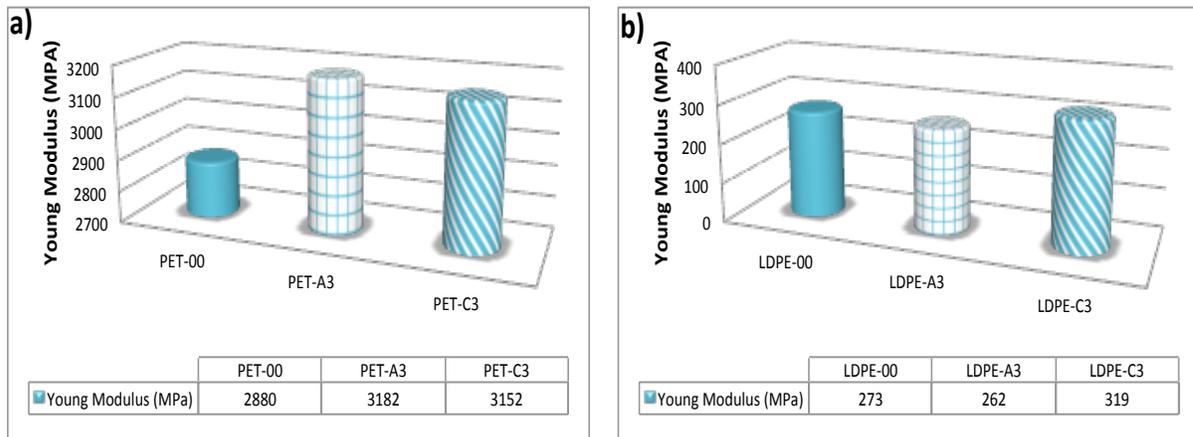


**Figura 5.17.** Respuesta tensión-elongación de las mezclas sin compatibilizante.

En la Figura 5.17 se aprecia claramente que el PET presenta mayor resistencia a la tensión, ya que como se mencionó anteriormente es un polímero rígido, al contrario del LDPE que presenta menor resistencia a la carga aplicada, pero se elonga enormemente disipando esfuerzos a través de calor mientras sus cadenas se van reacomodando. Así mientras se va incrementando la concentración de PET en la matriz LDPE, el material va perdiendo flexibilidad pero ganando esfuerzo a la tracción.

El primer parámetro evaluado es el módulo de Young el cual se traduce como una medida del esfuerzo de estiramiento máximo que resiste el material justo antes de comenzar a deformarse de forma permanente, es decir, que ha dejado de ser un material elástico.

Para tener una idea general del efecto del compatibilizante con cada uno de los componentes principales de la mezcla PET y LDPE, se muestra a continuación la respuesta de estas mezclas en términos del módulo de Young (Figura 5.19).

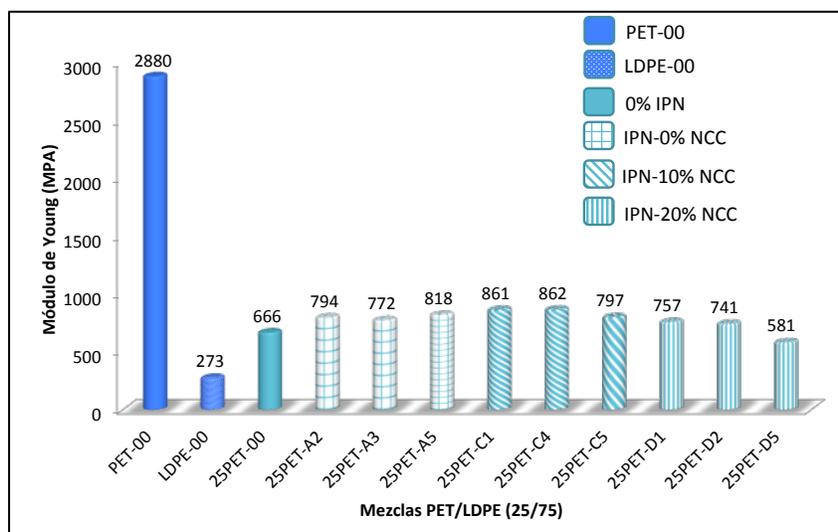


**Figura 5.18.** Respuesta tensión-elongación de: a) PET con y sin compatibilizante al 3% (IPN tipo A y C), b) LDPE con y sin compatibilizante al 3% (IPN tipo A y C), .

En la Figura 5.18-a, se observa un claro efecto de la adición de 3% de compatibilizante a la matriz de PET. El uso de compatibilizante con y sin nanocelulosa no presentó gran diferencia entre ellas. Se sabe que el PET reciclado es sumamente frágil y difícil de procesar, ya que si se extruye a bajas temperaturas puede cristalizar rápidamente y bloquear la extrusora, y si se extruye a muy altas temperatura se vuelve muy viscoso y de difícil manipulación. Para el caso del PET con la adición de los dos tipos de IPN, el material mejora la respuesta al reprocesado ya que se tuvo un efecto plastificante aunado a una muy buena interacción entre los componentes debido a los grupos funcionales afines entre sí, reduciendo su fragilidad pero a su vez mejorando su tenacidad y su respuesta a la deformación y a la ruptura.

Para el caso del LDPE, se presenta un cambio sustantivo cuando se le adicionó 3% de IPN que a su vez contienen 10% de nanocristales de celulosa, para este caso los nanocristales se pudieron dispersar en el material y actuaron como reforzante, incrementando en un 16% su modulo de Young.

Para el caso de mezclas compatibilizadas, las mezclas de baja concentración de PET (25% en peso de la mezcla) en fase continua de LDPE, el cual es un material suave y flexible, la adición de PET provee al material de mayor resistencia a la deformación, es decir, lo hace más rígido. La Figura 5.19 se muestra el módulo de Young de estas mezclas con IPN tipo A, B, C y D.



**Figura 5.19.** Módulo de Young de las mezclas 25% PET y 75% LDPE con compatibilizante tipo A (0% NCC), tipo B (5% NCC), tipo C (10% NCC) y tipo D (20% NCC).

Los resultados obtenidos de las mezclas con matriz de LDPE (75% en peso de la mezcla), muestran que la mayoría de las mezclas compatibilizadas presentan valores del módulo de Young mayores con respecto a la mezcla sin compatibilizante, a excepción de la última mezcla con mayor contenido de IPN y NCC, ya que la concentración de ambos pudo haber sobresaturado la interface promoviendo la coalescencia. Evidentemente está ocurriendo una modificación en la interacción de los componentes con la presencia de la IPN con y sin NCC.

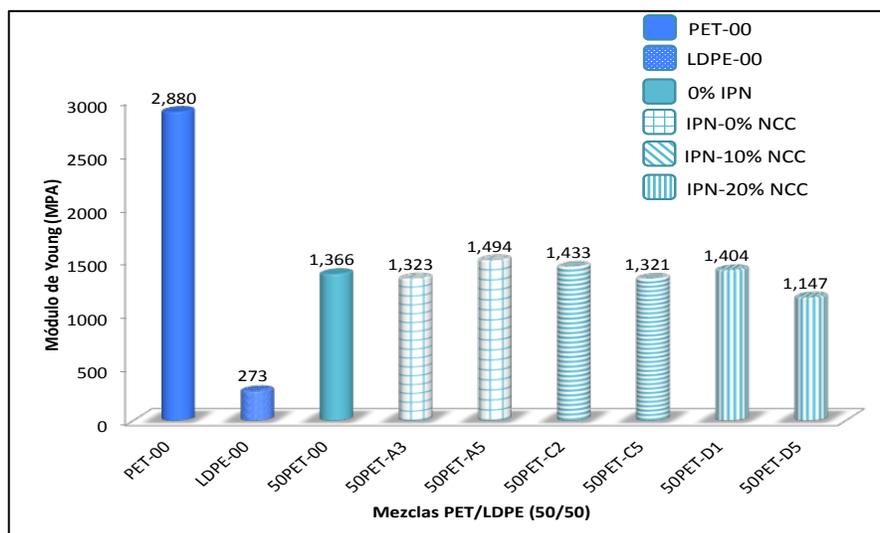
Para las mezclas con IPN tipo A (sin nanocelulosa), se observó que con mayor cantidad de compatibilizante, el módulo tiende a incrementar. Esto es por que el contenido de SEPS en la IPN corresponde solo al 10% en peso del compatibilizante, y por lo tanto se requiere mayor cantidad para que interactúe en mayor proporción con la fase continua (LDPE) a la cual es afín. No obstante, el resto de la IPN que corresponde al poli(ácido acrílico) tiene bastante interacción con el PET y por ello el módulo de Young se incrementó, ya que se favorece la adecuada interacción con el componente rígido de la mezcla (PET).

En el caso de la mezclas con compatibilizante tipo C (10 % NCC), la mezclas 25PET-C1 tuvo el mayor módulo de Young con solo 1% de IPN (873 MPa), este comportamiento está relacionado con el incremento en la cristalinidad del material mostrado en las pruebas de calorimetría de barrido. El valor del módulo Young obtenido para esta muestra es significativamente superior a la obtenida por

Aradoaei y colaboradores (Aradoaei et al. 2010) para muestras de PET/LDPE en proporciones (2/75) mas 5% de lignina esterificada usada como compatibilizante y reforzante, el cual obtuvo 552.60 MPa.

La reducción del módulo al incrementar a 5% el contenido del compatibilizante que contiene la nanofibra, se puede deber a que la interacción entre los grupos hidroxilo superficiales de la NCC y los grupos carboxílicos del PAA del compatibilizante, lo cual, reduce los grupos disponibles para interactuar con el PET. Así mismo, debido a la reducción en el tiempo de procesamiento de extrusión de las mezclas, puesto la baja resistencia térmica de la nanofibras, impidió un adecuado mezclado y afectando el comportamiento mecánico de las mezclas compatibilizadas. Aunado a lo anterior, cabe la posibilidad de que con dicha concentración se tenga aglomeración del compatibilizante.

En la Figura 5.20 se presentan los resultados obtenidos del Módulo de Young para las mezclas de PET/LDPE de 50/50 con los compatibilizantes que contienen diferentes contenidos de NCC en ellos.

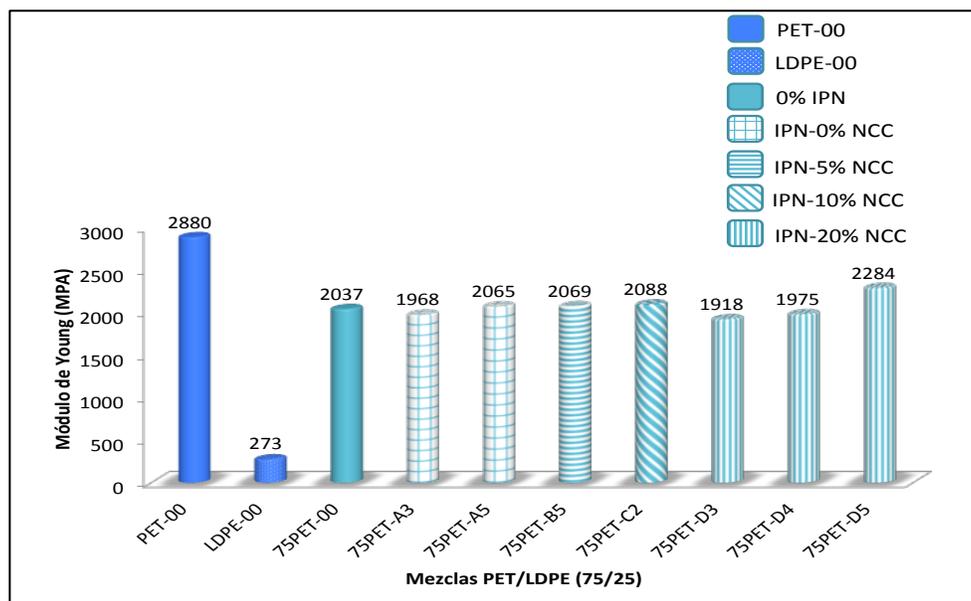


**Figura 5.20.** Módulo de Young de las mezclas PET/LDPE (50/50) con diferentes concentraciones de compatibilizante tipo A, C y D.

En la Figura 5.20 se puede observar que algunas mezclas compatibilizadas exhiben mayores módulos de Young que la mezcla sin compatibilizante. Como se mencionó en la sección de análisis morfológico por SEM, este tipo de mezclas son las que presentan mayor tensión interfacial por lo que es más complicada su

compatibilidad. En este caso se corrobora la información presentada en el análisis SEM donde la mezcla 50PET-C2 (con 2% de IPN tipo C), presenta un incremento del módulo de Young en 5% con respecto a la mezcla sin compatibilizante, y que morfológicamente se observó mas homogénea, sin embargo al incrementar la concentración de compatibilizante a 5%, mezcla 50PET-C5, ésta presenta menor módulo de Young donde posiblemente no hubo una adecuada dispersión como consecuencia de la cantidad de IPN y por lo tanto los aglomerados de IPN se convierten en puntos de fractura.

En la Figura 5.21 se presentan los resultados obtenidos del Módulo de Young para las mezclas de PET/LDPE de 75/25 con los compatibilizantes que contienen diferentes contenidos de NCC en ellos.



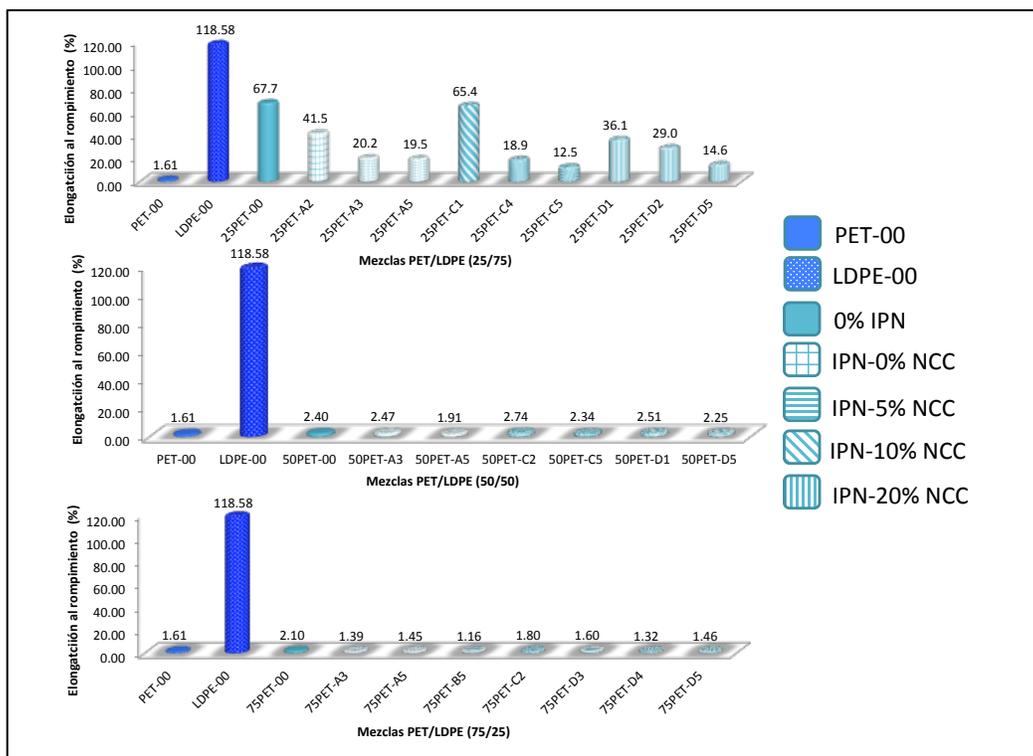
**Figura 5.21.** Módulo de Young de las mezclas de 75% PET y 25% LDPE con diferente concentración de compatibilizante tipo A, B, C y D.

Para las mezclas con matriz continua de PET, se observa que la IPN actúa, en algunos casos, como plastificante, facilitando el movimiento de las cadenas poliméricas, como resultado de la buena interacción con el PET. Aunque el contenido de la IPN es insuficiente para mejorar la interacción con la matriz de LDPE y por tanto el módulo de Young disminuye. La mezcla 75PET-D5 presentó el modulo más alto (2284 MPa), es decir que es la muestra que tiene mejor interacción entre los componentes de la mezcla y la IPN con 20% de NCC, y se logró una mejor dispersión a través de toda la matriz de PET.

En el caso de las mezclas con el compatibilizante tipo A (0% NCC), el valor mayor de módulo de Young lo obtuvo la mezcla 25PET-A5 (5% en peso de IPN tipo A) con 2065 MPa. Es decir, se requiere de cierta cantidad de compatibilizante para que exista una adecuada interacción con ambos polímeros.

En general, al incrementar el contenido de NCC en la IPN se incrementó el módulo de Young, a excepción de las muestras con 20% de NCC con una concentración del aditivo en la mezcla del 3 y 4 %, en donde muy probablemente se tiene mayoritariamente un efecto plastificante.

En la Figura 5.22 se presentan los resultados obtenidos de la elongación a la ruptura para las mezclas de PET/LDPE con las diferentes relaciones entre ellas con los compatibilizantes que contienen diferentes contenidos de NCC en ellos.



**Figura 5.22.** Elongación al rompimiento de las mezclas de PET/LDPE con diferente concentración de compatibilizante.

De manera general se observa en la Figura 5.23, que en general las mezclas compatibilizadas exhiben reducción de la elongación al rompimiento con respecto a las mezclas sin compatibilizante. Lo anterior es lógico, ya que si se está

promoviendo el reforzamiento de las mezclas, éstas presentarán mayor rigidez y por lo tanto menor capacidad de elongarse.

En general las mezclas compatibilizadas con la IPN tipo C (10% NCC), han mostrado un adecuado comportamiento térmico-mecánico y morfológico, ya que estas muestras exhiben adecuada elongación elasticidad y altos módulos de Young. Cabe recordar que se busca el reforzamiento del material, es decir que tenga alta tenacidad.

## **5.4. CONCLUSIONES**

Para todas las mezclas PET/LDPE en las tres diferentes proporciones, el análisis termogravimétrico mostró una disminución de la resistencia térmica de las mezclas conforme se aumentó la cantidad de nanocristales de celulosa (NCC) en la IPN. Esto se debe a la baja resistencia térmica de los NCC.

En el caso de la pruebas de calorimetría, se observó un marcado incremento en la cristalinidad de las mezclas con 1 y 3% de IPN con 5 y 10% de NCC. Lo anterior concuerda con las pruebas mecánicas ya que lo mayores módulos de Young registrados fueron para las mezclas con las proporciones antes descritas. Lo anterior como consecuencia de la adecuada interacción entre los componentes.

En las pruebas de AFM y SEM se comprobó que se puede obtener una mezcla con estructura mas uniforme y homogénea con la adición de NCC a través de la IPN, con el cual se comprueba que se está compatibilizando y reforzando al mismo tiempo la mezcla polimérica.

Las propiedades mecánicas de las mezclas producidas se ven claramente afectadas por la adición de NCC en el IPN. Se puede prever una mejora adicional a mayores concentraciones de NCC, dado que se logra una dispersión homogénea del IPN/NCC.

Las mezclas con adecuado balance de rigidez y capacidad de elongación, es decir, una alta tenacidad, son aquellas que contienen al compatibilizante tipo C, es decir con 10% de NCC. Lo anterior aplica para las mezclas cuyas relaciones entre el PET y el LDPE son de 25/75 y 50/50.

# Capítulo 6. Modelado y optimización de la generación de mezclas.

## 6.1. INTRODUCCIÓN

En el presente capítulo se explican los pasos realizados para el modelado y optimización del sistema de mezclas poliméricas desde el punto de vista de las propiedades mecánicas de éstas. El objetivo principal es representar el comportamiento de las mezclas para su mayor comprensión y manipulación de los componentes y con ello obtener determinado material deseado.

Una de las metodologías que se utilizan en la investigación para obtener resultados precisos sin necesidad de gran número de experimentos, es a través de la realización de un diseño experimental (DoE). Mediante el uso de esta herramienta estadística es posible identificar los mejores materiales, cantidad y condiciones, con el menor número de experimentos para obtener resultados prácticos y significativos que ayuden a la resolución del problema de investigación de una manera más rápida, a menor costo.

Para el desarrollo de una serie de experimentos se destacan dos tipos de variables que son: las respuestas y los factores. Las respuestas son las que nos dan información sobre el sistema que se está trabajando, mientras que los factores son los elementos que utilizamos para la manipulación de las respuestas (Triefenbach, 2008).

Una metodología utilizada para realizar DoE es conocido como D-óptimo, el cual es un diseño que se genera a través de un algoritmo de computadora, que a diferencia de los diseños factoriales (completos o fraccionales), las matrices del diseño D-óptimo no son ortogonales y los efectos están correlacionados entre sí.

Los diseños D-óptimo parten de determinado criterio elegido como óptimo y del modelo que se ajustará. El criterio óptimo utilizado en la generación de diseños D-óptimo es uno de maximizar  $|X'X|$  (que es el determinante de la matriz), el determinante de la matriz de información  $X'$

Este criterio óptimo considera minimizar la varianza generalizada de las estimaciones de parámetros para un modelo preespecificado. Como resultado, lo óptimo u 'optimalidad' de un diseño D-óptimo dado depende del modelo. Es decir, el investigador debe especificar un modelo para el diseño antes de que un ordenador pueda generar las combinaciones de tratamiento específicas. Dado el número total de ciclos de tratamiento para un experimento y un modelo

especificado, el algoritmo de computadora elige el conjunto óptimo de ejecuciones de diseño de un conjunto candidato de posibles series de tratamiento de diseño. Este conjunto candidato de ciclos de tratamiento usualmente consiste en todas las combinaciones posibles de diversos niveles de factor que se desea usar en el experimento.

En otras palabras, el conjunto candidato es una colección de combinaciones de tratamiento a partir de las cuales el algoritmo D-óptimo elige las combinaciones de tratamiento a incluir en el diseño. El algoritmo de ordenador utiliza generalmente un proceso de paso y de intercambio para seleccionar el conjunto de ciclos de tratamiento.

## **6.2. METODOLOGÍA**

### **6.2.1. D-óptimo**

Para la obtención de un diseño experimental válido y representativo del sistema, así como la determinación de los parámetros que permitan obtener los resultados deseados se utilizó el método conocido como D-óptimo. Dicho método puede establecer el menor número de experimentos mediante la selección de la adecuada combinación de factores que permita obtener la mayor información. El principal objetivo de esta metodología es la obtención de parámetros con la menor incertidumbre posible. Esta metodología se ha implementado ampliamente en un sin número de problemas de investigación con la finalidad de identificar los principales factores y los cambios en la respuestas mediante la variación de cada uno de los factores.

Para el caso de este proyecto de investigación, para entender el comportamiento de las mezclas de PET/LDPE en diferentes proporciones y con distintos contenidos de compatibilizante (que a su vez contiene diferente cantidad de NCC), se seleccionaron los siguientes factores reportados en la Tabla 6.1.

**Tabla 6.1.** Factores y niveles para el desarrollo del DOE mediante D-óptimo.

	FACTOR	NIVELES	TIPOS DE NIVELES				
F1	Relación PET/LDPE	3	75/25	50/50		25/75	
F2	% IPN o compatibilizante	5	1	2	3	4	5
F3	Tipo IPN	4	A (0% NCC)	B (5% NCC)	C (10% NCC)	D (20% NCC)	

En este trabajo se hicieron diferentes tipos de compatibilizantes o redes interpenetradas poliméricas (IPNs por sus siglas en inglés), los cuales se diferencian por la cantidad de nanocristales (NCC) que contienen, ya que uno de los principales objetivos es introducir la mayor cantidad de NCC en el compatibilizante para el reforzamiento de las mezclas poliméricas de PET con LDPE, ambos reciclados. Por lo que encontrando la adecuada combinación en la cantidad y tipo de compatibilizante, se obtendrá un material con mejores propiedades mecánicas y térmicas.

Como se puede observar de la Tabla 6.1 para el DOE de tipo D-óptimo se establecieron 3 factores F1, F2 y F3 (dos cuantitativos y uno cualitativo) para la realización de las mezclas. Estos tres factores se codificaron como valores entre -1 y 1, con un valor central de 0. Es decir, los niveles de cada uno de los valores se normalizaron. Para las variables cualitativas se pueden normalizar con el empleo de la siguiente ecuación (“Aplicación del diseño D-óptimo en el modelado de la adsorción de COVs-Cl sobre zeolitas naturales chilenas modificadas,” n.d.):

$$X = \frac{x - [x_{max} + x_{min}] / 2}{[x_{max} + x_{min}] / 2} \quad (6.1)$$

donde  $x$  es la variable natural,  $X$  es la variable normalizada,  $x_{max}$  y  $x_{min}$  son los valores máximos y mínimos de la variable natural, por lo que los valores normalizados quedan como se muestra en la Tabla 6.2.

**Tabla 6.2.** Niveles codificados y valores reales de las variables cualitativas y cuantitativas.

Factor 1		%PET			
Valor real	0.25	0.5	0.75		
Valor escalado	-1.00	0.00	1.00		
Factor 2		%IPN			
Valor real	1	2	3	4	5
Valor escalado	-1.00	-0.50	0.00	0.50	1.00
Factor 3		%NCC			
Valor Real	A	B	C	D	
Valor escalado	-1	-0.5	0.00	1	

Una vez que tenemos los valores normalizados, mediante el uso del programa MATLAB, el diseño D-óptimo es generado por un algoritmo de búsqueda iterativo cuyo objetivo es minimizar la covarianza de las estimaciones de parámetros para un modelo específico (“D-Optimal Designs - MATLAB & Simulink - MathWorks France,” n.d.). Básicamente MATLAB utiliza algoritmos iterativos (cordexch y rowexch), donde aleatoriamente cambian incrementalmente una matriz de diseño inicial X para aumentar la matriz de información  $D=|X^T X|$ . Estos se ejecutan varias veces de manera automática donde las repeticiones se comparan hasta que se obtiene el mejor resultado para su diseño final.

El primer paso que realiza el programa es generar una matriz que contenga todos los experimentos posibles donde cada fila representa un experimento y cada columna un factor. Esta matriz tiene N filas, para este caso  $N=60$ , que se obtiene multiplicando el número de niveles de cada factor:  $3 \times 5 \times 4 = 60$ . Por lo tanto, para esta investigación con tres factores, F1, F2 y F3, la matriz inicial ( $\xi_{60}$ ) tiene tres columnas y 60 filas.

Utilizamos el conjunto Matricial  $\xi_{60}$  y el modelo de la ecuación 6.1 basado en un modelo cuadrático para nuestro sistema con  $n = 10$  corridas de diseño tenemos:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 F_1 + \beta_2 F_2 + \beta_3 F_3 + \beta_{11} F_1^2 + \beta_{22} F_2^2 + \beta_{33} F_3^2 + \beta_{12} F_1 F_2 + \beta_{13} F_1 F_3 + \beta_{23} F_2 F_3 + \epsilon$$

(6.2)

Donde  $Y$  es la respuesta,  $\beta_0$  es un coeficiente constante,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  y  $\beta_3$  son coeficientes lineales,  $\beta_{11}$ ,  $\beta_{22}$  y  $\beta_{33}$  son coeficientes cuadráticos y  $\beta_{12}$ ,  $\beta_{13}$  y  $\beta_{23}$  son coeficientes de segundo orden de las variables independientes  $F_1$ ,  $F_2$  y  $F_3$ , y finalmente  $\epsilon$  es un error aleatorio. La matriz inicial quedaría representada como se muestra a continuación:

$$X = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 2 & 1 & 1 & 0.5 & 1 & 1 & 1 & -0.25 & 1 & 0.5 & 0.5 \\ 3 & 1 & 1 & 1 & -0.5 & 1 & 1 & 0.25 & 1 & -0.5 & -0.5 \\ \vdots & \vdots \\ 60 & 1 & -1 & -0.6 & 0 & 1 & 0.36 & 0 & 0.6 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Donde la primera columna corresponde al número de experimento de cada fila. La siguiente columna representa el término constante  $\beta_0$ , por lo que sólo contiene números uno. Las columnas tres, cuatro y cinco, son los valores del modelo para los factores,  $F_1$ ,  $F_2$  y  $F_3$ ; tomados de la matriz inicial. Las siguientes seis columnas de  $X$  representan las interacciones entre los tres factores.

Con esta información obtenemos nuestra matriz también establecida como  $(X'X)$ , la cual es un producto de la multiplicación de la matriz traspuesta  $X'$  con la matriz original  $X$ . Como se mencionó anteriormente, una vez que el algoritmo del modelo D-óptimo en Matlab tiene la información necesaria, se ejecutará las veces necesarias para maximizar la matriz información  $(X'X)$ . Con lo anterior, se obtuvo el diseño experimental (presentado en el Anexo C).

Después de varias iteraciones, el programa selecciona 15 combinaciones de parámetros que ha detectado que son representativos del sistema, y posteriormente se seleccionan 10 experimentos más que serán parte de la validación del objeto estudiado. Finalmente el DOE queda como se muestra a continuación en la Tabla 6.3.

**Tabla 6.3.** *Diseño experimental final codificado y con valores a utilizar.*

DOE				DOE			
No de Experimento	F1 (PET/LDPE)	F2 (%IPN)	F3 (Tipo de IPN)	No de Experimento	F1 (PET/LDPE)	F2 (%IPN)	F3 (Tipo de IPN)
1	1	1	1.00	1	75	5	D
3	1	1	-0.50	3	75	5	B
12	1	0.2	-1.00	12	75	3	A
17	1	-0.6	1.00	17	75	4	D
21	1	-1	-1.00	21	75	0	A
22	0	1	1.00	22	50	5	D
25	0	1	-1.00	25	50	5	A
35	0	-0.2	0.00	35	50	2	C
42	0	-1	-1.00	42	50	0	A
43	-1	1	1.00	43	25	5	D
46	-1	1	-1.00	46	25	5	A
48	-1	0.6	0.00	48	25	4	C
58	-1	-0.2	-1.00	58	25	2	A
59	-1	-0.6	1.00	59	25	1	D
63	-1.00	-1.00	-1.00	63	25	0	A
4	1	1	-1	4	75	5	A
9	1	0.2	1	9	75	3	D
14	1	-0.2	0	14	75	2	C
23	0	1	0	23	50	5	C
33	0	0.2	-1	33	50	3	A
38	0	-0.6	1	38	50	1	D
44	-1	1	0	44	25	5	C
54	-1	0.2	-1	54	25	3	A
55	-1	-0.2	1	55	25	2	D
60	-1	-0.6	0	60	25	1	C

De todas las combinaciones posibles, se seleccionan de manera aleatoria los arreglos de variables que nos pueden proporcionar mayor información del sistema.

Para este caso en específico fueron 25 los experimentos obtenidos por el programa, en lugar de 60 experimentos para el caso de un factorial completo.

Estos 25 experimentos corresponden a las mezclas poliméricas que posteriormente fueron extruidas y caracterizadas. De la caracterización físico-química seleccionamos los resultados obtenidos de las pruebas mecánicas de tensión-elongación para el modelo. Esto debido a que en el área de aplicación para materiales, es de gran importancia su desempeño mecánico, puesto que justamente es una de las principales características que se ven mermadas en el proceso de reciclado. Para este proyecto el siguiente paso fue el modelado con el uso de redes neuronales artificiales.

## **6.2.2 Redes Neuronales Artificiales**

### **6.2.2.1. Introducción**

Como se vio en el capítulo de marco teórico de la presente tesis, la redes neuronales artificiales o ANNs (por sus siglas en inglés), es una herramienta computacional que imita el funcionamiento del cerebro humano para la resolución de problemas complejos, mediante la interacción de diferentes centros de análisis que interactúan entre sí, el sistema en conjunto aprende tomando en cuenta muestras representativas del problema, con la ventaja de que si un centro de análisis o procesador falla, esto no afecta el desempeño de los demás. Recientemente muchos investigadores han adoptado el uso de redes para predecir el comportamiento y desempeño de los materiales. Ejemplos de ello esta el trabajo de Seibi (Seibi y Al-Alawi, 1997) quienes utilizaron de manera exitosa el método de redes neuronales artificiales para predecir la resistencia a la fractura de aleaciones de aluminio sometidas a cargas axiales y biaxiales. Otro ejemplo de su aplicación es el estudio de la evaluación de la resistencia a la fractura de una estructura mecánica compleja realizada por el grupo de investigación de Partheepan (Partheepan et al., 2008). De las principales ventajas que ofrece el modelamiento por el método de redes neuronales es la reducción de costos y posibilidad de realizar estimaciones válidas, sin requerir gastos de material y tiempo de experimentación en la toma de una decisión determinada.

Comparando las redes con otros tipos de modelos matemáticos, este método tiene la capacidad de formular relaciones entre los parámetros del proceso sin necesidad de detallar a profundidad el proceso interno o de fórmulas matemáticas complejas que describan el mismo. Además, cabe resaltar su versatilidad para acoplarse a entornos cambiantes.

### 6.2.2.2. Construcción de la ANNs

Para el desarrollo de modelado por ANNs se utilizó el software MATLAB versión R2016a-academic use. Este programa contiene los algoritmos, comandos y funciones necesarias para crear, entrenar y construir redes neuronales adaptables a los requerimientos del sistema y del diseñador. El código del programa se puede apreciar en el Anexo D. La estructura principal de la ANN está formada por tres niveles: capas de entrada, capas ocultas y capas de salida. El número de capas por nivel se pueden establecer en el momento de la construcción de la red. De manera general el 70% de los datos de la información que tenemos del sistema son utilizados para el entrenamiento de la red neuronal, mientras que el 30% restante se utiliza para la parte de prueba, verificación y validación del modelo. Para corroborar la funcionalidad de la ANN, se determinaron los valores del error cuadrático medio y el valor del coeficiente de correlación ( $R^2$ ).

### 6.2.2.3. Construcción del modelo con la red neuronal artificial.

Como se puede apreciar en la Figura 6.1, para la elaboración del modelo del comportamiento mecánico de las mezclas de polímeros, primeramente se plantea la estructura general del sistema, el cual se dividió en 3 secciones: factores principales, procesamiento y mediciones. De acuerdo al DoE realizado se obtuvieron 31 experimentos (mezclas poliméricas) en total, donde 25 se establecieron por el método de D-óptimo descrito previamente y 6 se eligieron como blancos de comparación.

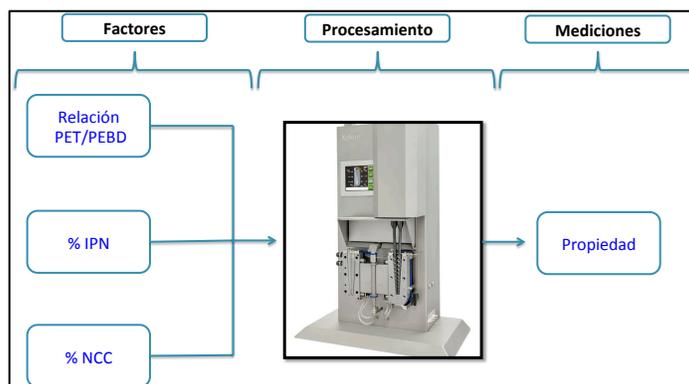
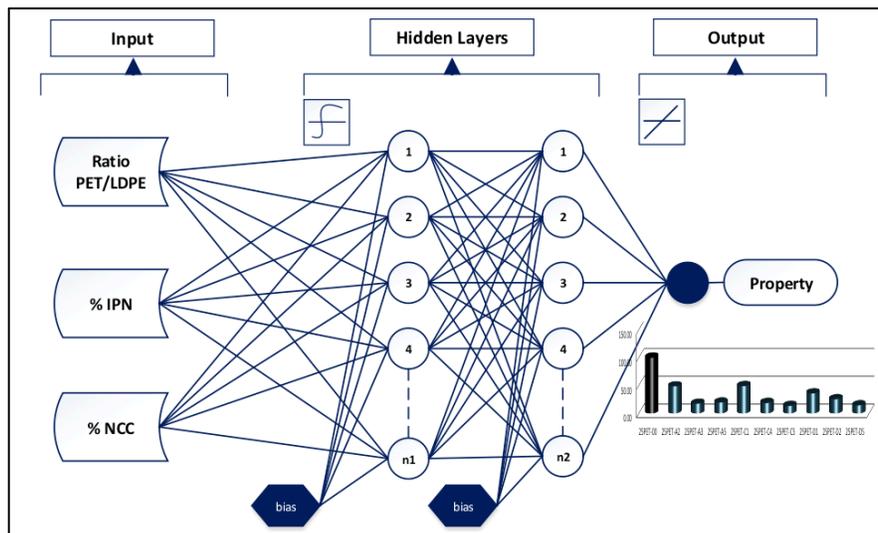


Figura 6.1. Esquema general del sistema estudiado.

A cada uno de los experimentos se le realizaron entre 3 y 5 repeticiones, las cuales fueron caracterizadas mecánicamente. Mediante la prueba de tensión-deformación, las propiedades mecánicas obtenidas fueron las siguientes: El módulo de Young, esfuerzo al rompimiento y elongación al rompimiento.

El total de datos obtenidos por propiedad fueron 110, de los cuales 84 fueron utilizados para la parte de entrenamiento del modelo de la red neuronal, 13 para la parte de validación y 13 para la parte de prueba. En total se realizaron 3 modelos, correspondiente a cada una de las propiedades medidas como se representa a continuación.



**Figura 6.2.** Esquema general del sistema estudiado.

La red neuronal utilizada fue del tipo Retropropagación (o backpropagation), constituida por tres capas. La constitución del número de neuronas por cada capa (In: Hid: Out), que corresponden a capa de entrada (Input), capas ocultas (Hidden Layers) y capa de salida (Output), fueron determinadas con base en el valor de  $R^2$  resultante de cada configuración.

Para poder obtener una red adecuada para el sistema que estamos estudiando, se realizaron diferentes configuraciones de red. Se analizó cómo se comporta o cómo se altera la respuesta con la presencia de una o dos capas ocultas, y a su vez, cómo afecta el número de neuronas en cada capa en el rendimiento de la ANN. Para este caso, en la Figura 6.3 podemos observar la variación del error cuadrático medio (MSE) con respecto al incremento del número de neuronas en la capa de evaluación.

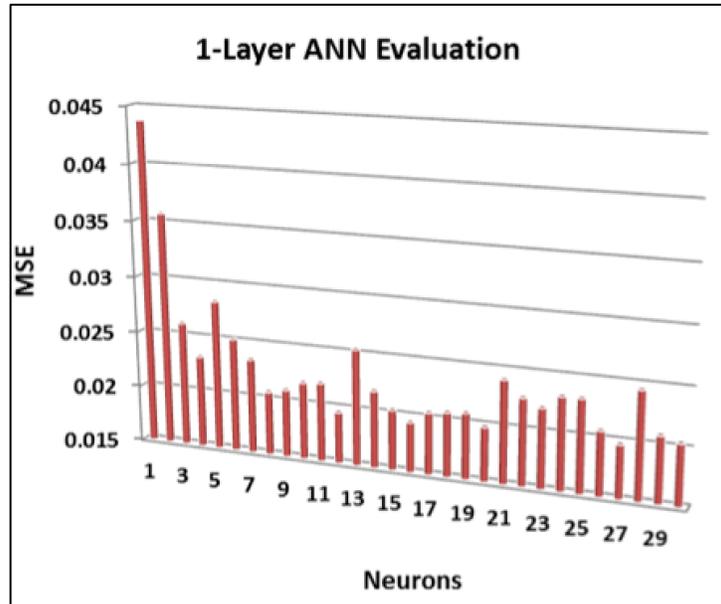


Figura 6.3. MSE de acuerdo al numero de neuronas por capa.

La figura 6.3 nos muestra que la presencia de una sola neurona en la capa de evaluación no es suficiente para obtener una respuesta satisfactoria del modelo debido al error obtenido relativamente grande. Se puede apreciar que conforme incrementamos el número de neuronas, es evidente la reducción del error, sin embargo, gran cantidad de neuronas tampoco garantiza la disminución del error, si no que dependerá de las características propias del sistema.

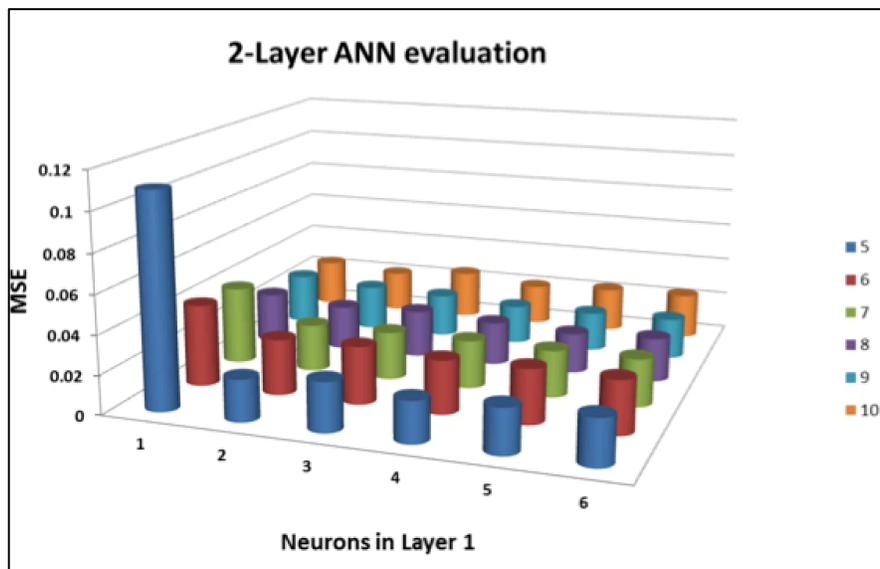


Figura 6.4. MSE considerando dos capas de neuronas ocultas.

Por otro lado, en la Figura 6.4 se presenta la respuesta del error en el sistema con la presencia de dos capas ocultas con diferente número de neuronas por capa. De la misma manera que con una sola capa, el incremento en cantidad de neuronas, no garantiza la reducción del error, por lo que para encontrar en mejor rendimiento se debe ir variando el número de neuronas por capa en cada iteración del programa.

### **6.2.3. Optimización con algoritmos evolutivos.**

Actualmente el uso de metodologías basada en sistemas biológicos se ha tomado más en cuenta debido a la gran capacidad de aprendizaje, adaptación y evolución de estos sistemas para enfrentar los diversos problemas que se enfrentan día a día. Por ello, la metodología que utilizamos para encontrar las mejores soluciones a nuestro problema de investigación fue el del algoritmo evolutivo (EA por sus siglas en inglés). Como su nombre lo indica este algoritmo permite mejorar de manera continua una característica o criterio en los individuos de una población. Para este caso nuestros individuos fueron los datos obtenidos de los análisis mecánicos (Genetic and Evolutionary Computation Conference et al., 2009).

Algunas de las aplicaciones del algoritmo genético evolutivo son por ejemplo en estudios de cambio climático que con el objetivo de diseñar paisajes de bioenergía a escala de la cuenca estudiada, tomando en cuenta modelos hidrológicos, evaluación de suelos y aguas y características del paisaje (Herman et al., 2016). En el área de polímeros, este tipo de metodología se ha aplicado en problemas mono y multi-objetivo para la búsqueda de las mejores condiciones para obtener el polímero deseado (Bhaskar et al., 2000; Camargo et al., 2011; Fernandes et al., 2016).

Básicamente el algoritmo clasifica los datos presentados del mejor al peor, de acuerdo al criterio o característica que se esté evaluando. Los mejores datos pasan al siguiente ciclo y se combinan entre ellos para crear una nueva generación de datos “evolucionados” que serán evaluados con la finalidad de lograr una convergencia en los valores óptimos para el sistema deseado (Coelho and Bouillard, 2005).

Para la presente investigación, se utilizaron los modelos de redes neuronales artificiales junto con el enfoque del algoritmo evolutivo para definir las condiciones óptimas de síntesis de mezclas poliméricas compatibilizadas (PET/PEBD) que nos proveerán de la obtención de un material final con las mejores características mecánicas para su aplicación.

Este estudio de optimización se realizó en dos etapas. Primeramente, se utilizó el modelo del proceso extrusión de mezclas poliméricas, en términos del algoritmo evolutivo, para definir la cantidad NCC que maximizan el valor del módulo de Young. Esta cantidad optimizada de NCC se introdujo posteriormente como la nueva función objetivo. La optimización que se llevó a cabo fue del tipo mono-objetivo que conduce a un valor óptimo deseado de la respuesta que como ya se mencionó, fue el módulo de Young.

## 6.3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 6.3.1. D-óptimo y redes neuronales artificiales.

Para el modelado del sistema de mezclas poliméricas PET/LDPE se utilizó una ANN de retropropagación de tres capas, para las tres propiedades mecánicas estudiadas. Los datos experimentales del diseño D-óptimo se dividieron en subgrupos de entrenamiento, validación y prueba (70%, 15% y 15%, respectivamente). Las configuraciones de red (In: Hid: Out) de acuerdo a las propiedad estudiada que se obtuvieron con base en el valor de  $R^2$ , las cuales se muestran a continuación en la Tabla 6.4.

**Tabla 6.4.** Estructura de las ANNs y respuestas obtenidas.

Modelo/Propiedad	Estructura de la ANN	MSE <sup>1</sup>	Det. Coef., R
1 – Esfuerzo al rompimiento	2-layer [1:12:14:1]	0.0094	0.962
2–Elongación al rompimiento	1-layer [1:18:1]	0.011	0.956
3–Modulo de Young	2-layer [1:22:15:1]	0.004	0.991

<sup>1</sup> Mean Square Error,  $MSE = \frac{1}{n} \sum_{k=0}^n (y_{kmod} - y_{kexp})^2$

Los datos presentados en la tabla muestran la correlación de los datos experimentales y predichos por ANN. El coeficiente de correlación para el método de la propiedad 1 que es el esfuerzo al rompimiento fue de 0.962, para el método 2 de la elongación al rompimiento fue de 0.956 y para el método 3 del módulo de Young fue 0.991. Entre mas cercano sea el valor del coeficiente de correlación lineal a 1, mayor es el grado de asociación entre los resultados obtenidos y los

resultados esperados. Por lo tanto, de acuerdo a los valores observados, se puede decir que el desempeño por parte de la ANN con los datos experimentales.

Para los modelos de las propiedades 1 y 3 se utilizaron 2 capas ocultas de neuronas que redujeron el valor del error en contraste con utilizar solo una capa.

Por otro lado, enfocándonos en la propiedad de el módulo de Young, su incremento es uno de los objetivos establecidos en este proyecto doctoral debido que refleja directamente el efecto de reforzamiento generado por la adición del compatibilizante con la nanocelulosa, además de que nos ayuda a visualizar su posible desempeño en determinada aplicación. Evidentemente el conocimiento de esta propiedad por sí sola no nos generará una visión general de su desempeño, sin embargo, en esta parte se explicará solo en referencia al módulo de Young.

Para comprender y tener una visión más clara y general de lo que se realizó, en la Figura 6.5 se muestran los datos experimentales obtenidos del análisis mecánico de las mezclas compatibilizadas PET/LDPE, los cuales fueron los utilizados para generar el modelo 3 de ANN.

En dicha Figura se muestran los datos separados en 3 partes, que corresponde a la relación PET/LDPE. Las barras amarillas son mezclas 25/75, las barras azules son 50/50 y las barras rojas corresponden a la relación 75/25. Las barras negras pertenecen a las mezclas sin compatibilizante. Se puede observar que a mayor contenido de PET, mayor es valor del módulo de Young. Esto debido a la rigidez propia del PET.

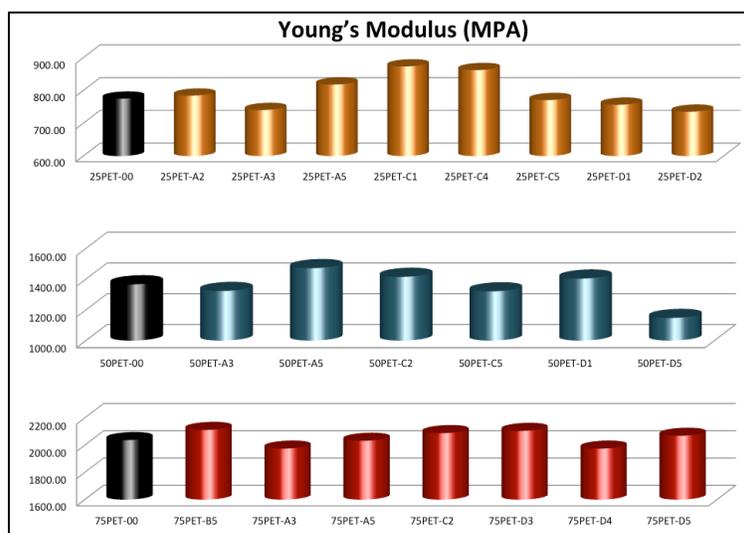


Figura 6.5. Módulo de Young de las mezclas PET/LDPE poliméricas compatibilizadas.

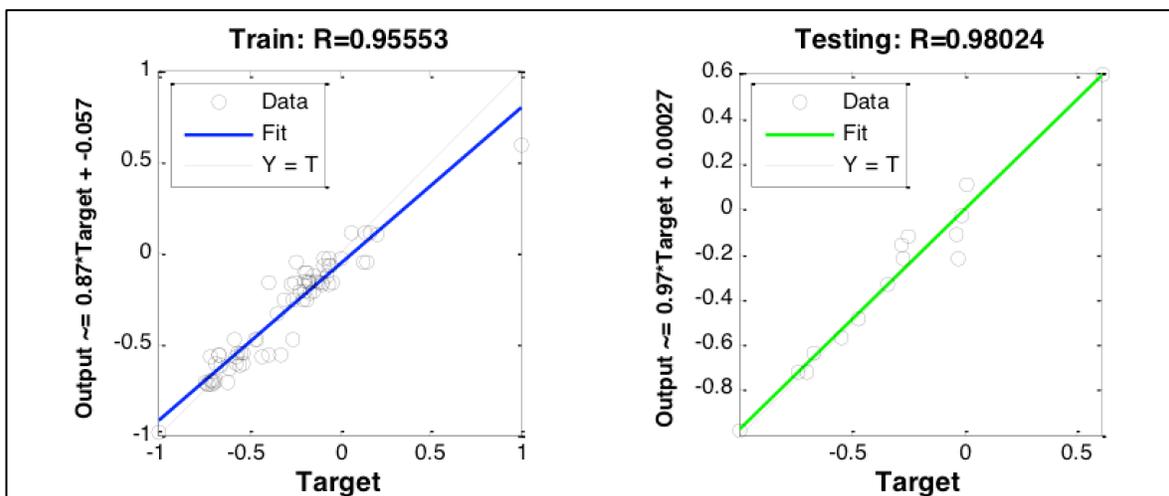
También se puede observar que para las mezclas PET/LDPE (25/75), el módulo de Young más alto es para la muestra 25PET-C1 (1% IPN tipo C) con 873.4 MPa que es 11% mejor que la misma mezcla sin compatibilizante (25PET-00). En este caso, y considerando los resultados anteriores, podemos ver que con la adición de 1% de IPN que contiene 10% de NCC en esta mezcla, puede mejorar significativamente el comportamiento mecánico del material en términos de esta propiedad.

En las mezclas 75/25, se observa sólo un ligero incremento del módulo de Young. La mezcla con mejor desempeño fue la de 75PET-D5 con 5% de IPN tipo D (20% NCC) con 2128 MPa, que resultó 100 MPa mayor que la mezcla sin compatibilizante. Posiblemente la cantidad de compatibilizante fue insuficiente para lograr una adecuada compatibilización y alcanzar un mayor reforzamiento debido al gran porcentaje de PET. Comparando los mejores resultados obtenidos de módulo de Young con otras investigaciones (Tabla 6.5) podemos observar que si se logra un efecto de reforzamiento y con un valor mayor que lo reportado en la bibliografía.

**Tabla 6.5. Comparativa bibliográfica.**

Publicación	Referencia	Tipo de mezclas	Valor Modulo de Young (MPa)
A mechanical analysis on recycled PET/HDPE composites. Polymer Degradation and Stability, 80(2), 373-382.	(Ávila and Duarte, 2003)	PET/HDPE 80/20	1495
		PET/HDPE 70/30	1307
		PET/HDPE 60/40	1177
Sin compatibilizante, solo un tratamiento de homogeneización previo a la extrusión			
Microfibrillar reinforced composites from PET/LDPE blends: Morphology and mechanical properties. Journal of Macromolecular Science, Part B, 43(4), 775-789.	(Fakirov et al., 2004)	PET/LDPE 50/50 Fueron utilizadas microfibras de PET como material reforzante de la matriz PET	≈1200
On the compatibilization of PET/HDPE blends through a new class of copolyesters. Polymer, 41(13), 4817-4824.	(Dimitrova et al., 2000)	PET/HDPE 80/20 Con 5 % de compatibilizante. Se probaron tres tipos llamados TVA, TIVA y TIVOH que son copoliésteres modificados PET/LDPE 75/20	1540 con TIVA
<i>Este proyecto</i>	2016	<i>Con 5% de compatibilizante que a su vez contiene 20% de Nanocristales de celulosa</i>	2129

Con los datos anteriores, para el modelo 3 de ANN con la configuración [1:22:15:1], se obtuvieron los siguientes valores de coeficiente de correlación (R) para la parte de entrenamiento y validación mostrados en la Figura 6.6., a continuación



**Figura 6.6.** Evaluación del desempeño de la ANN en la parte de entrenamiento y validación.

En la Figura 6.6 podemos observar que el modelo de ANN presenta concordancia entre los valores analizados y los resultados esperados con un coeficiente de correlación (R) arriba del 0.95 tanto para la parte de entrenamiento como en la parte de la validación de los resultados. Esta parte se realizó para cada uno de los modelos y en los cuales que obtuvieron buena correlación, por lo que será factible su aplicación para la parte de optimización.

Una vez que se tiene un modelo válido, el siguiente paso es la optimización del sistema, el cual nos permitirá encontrar las mejores variables para obtener el material con las características deseadas. Esta parte se realizó con el uso de algoritmos evolutivos que consisten básicamente en que el algoritmo clasifica los datos presentados del mejor al peor, de acuerdo al criterio o característica que se esté evaluando. Los mejores datos pasan al siguiente ciclo y se combinan entre ellos para crear una nueva generación de datos “evolucionados” que serán evaluados con la finalidad de lograr una convergencia en los valores óptimos para el sistema deseado (Coelho and Bouillard, 2005).

Una de las aplicaciones del material final que se tiene considerado, es el la parte de señalética en el campo de la construcción, específicamente en la fabricación de conos de señalamiento. Estos objetos generalmente están fabricados con polietileno de alta densidad (HDPE), el cual presenta un módulo de Young de 1400 MPa. Las características y propiedades del HDPE pueden ser alcanzadas y superadas con las mezclas compatibilizadas de PET/LDPE. Esta parte también podrá demostrarse mas claramente en la optimización multi-objetivo del sistema donde se podrán elegir las mejores condiciones para obtener un material con las propiedades especificadas.

### **6.3.1. Optimización con algoritmos evolutivos.**

Como se describió anteriormente, los algoritmos genéticos evolutivos son una herramienta muy poderosa. Esta metodología se encuentra sustentada en el comportamiento de la naturaleza en relación al desarrollo evolutivo de las especies. Su objetivo se centra en la búsqueda de la mejor solución a un problema específico mediante los procesos de selección, cruce y mutación, que generalmente se presenta en la evolución. En términos más precisos, los algoritmos genéticos trabajan sobre una población de individuos o datos propios del sistema estudiados, donde cada uno de estos individuos representa una solución al problema.

La optimización del sistema de mezclas poliméricas por algoritmos genéticos se llevó a cabo de la siguiente manera. Teniendo nuestra población inicial (N) de individuos, cada individuo representa una mezcla PET/LDPE específica, donde la diferencia entre los individuos varía de acuerdo al contenido de componentes de la mezcla (PET, LDPE, IPN y NCC). Esta combinación específica de concentración de cada componente, en términos genéticos se conoce como fenotipo. El fenotipo de un individuo está dado por un vector real  $x$  donde  $x \in X$ . Por lo tanto cada componente de  $x$  correspondería a un gen, en términos del algoritmo genético. Al número de genes por vector lo vamos a definir por la letra  $L$ , que va a depender directamente de las características de nuestra función a optimizar ( $L = \dim(x)$ ,  $x \in X$ ). La velocidad de mutación ( $M$ ) elegida fue 0.01, que de acuerdo a lo reportado en la bibliografía, es el valor cercano al que se conoce en la naturaleza (Bicking et al., 1994). Este factor  $M$  es que permite la variabilidad y previene la pérdida de material genético debido a que en él ocurren procesos de selección y recombinación. Aproximadamente  $M \times N$  mutaciones ocurren por generación. Otro factor importante es la generación patrimonio ( $G$ ), la cual está determinada por la relación de la población que pertenece sin cambio en cada generación.

Finalmente, se debe establecer una estrategia de selección, que forma parte de las reglas evolutivas en el paso de las generaciones en una población. Para este caso se utilizó la estrategia elitista que consiste en que siempre se seleccionará la mejor individuo, y por lo tanto con ello se garantiza que al final se obtendrá la mejor solución.

En base a lo anterior, y mediante un programa desarrollado en MATLAB por el Dr. Dimitrios Meimaroglou de la Université de Lorraine, se toman los resultados obtenidos de los modelos de redes neuronales para cada propiedad mecánica analizada, y a partir del comportamiento de los materiales aprendido por la red neuronal, el programa de optimización genera un nuevo número de individuos (imitación de nuevas mezclas) para que compitan de manera evolutiva mediante la maximización de las propiedades para obtener al final el mejor individuo.

Dentro del objetivos del material reciclado que se quiere lograr, es que tenga propiedades muy similares al polipropileno (PP) o al polietileno de alta densidad (HDPE) en su estado virgen, esto debido a que una de las aplicaciones a la cual se quiere aplicar el material, es en el área de construcción en la parte de señalética. Ejemplos de ello es en la fabricación de conos y bloques de señalamiento que se hacen de estos materiales. En la siguiente Tabla 6.6 se muestran las tres propiedades mecánicas evaluadas para los principales polímeros termoplásticos.

*Tabla 6.6. Tabla de propiedades mecánicas.*

Polymer	Stress at break (MPa)	Elongation at break (%)	Young's Modulus (E, en MPa)
Low-density polyethylene	10-30	600-800	200
High-density polyethylene	8-30	9-20	1400
Poly (tetraflouroethylene)	25	200	500
Polypropylene	33	400	1500-2000
Poly (ethylene terephthalate)	54	275	2000-2500
Polystyrene	65	75	3000-3500
Nylon	80	200	3000-7000

El programa se corre y después de varias iteraciones arroja un individuo el cual le parece el óptimo. Este individuo tiene características de inicio determinadas, y a partir de ellas muestra las propiedades mecánicas que tendría de acuerdo a estas características. El programa se corrió mas de 100 veces para ver cuál individuo final es el que más veces se repite. Los resultados obtenidos de la optimización en la Tabla 6.7.

Tabla 6.7. Individuos generados de la optimización.

Individuos optimizados	%PET	% IPN	%NCC	Stress at break (MPa)	Elongation at break, %	Young's Modulus (MPa)
1	0.1	0.5	5.1	31.8	103.0	843.8
2	3.6	1.0	4.5	30.8	113.8	947.3
3	7.1	0.5	4.5	31.5	107.8	973.0
4	9.6	1.0	4.6	30.3	118.5	1099.4
5	12.2	2.0	5.5	30.1	116.1	1204.4
6	19.5	2.0	5.2	30.3	115.3	1259.0
7	<b>67.1</b>	<b>1.0</b>	<b>11.4</b>	<b>46.6</b>	<b>28.4</b>	<b>3783.7</b>
8	89.3	1.2	19.3	28.5	9.1	3665.4
9	94.8	4.0	13.0	20.1	28.8	3161.8
10	95.1	3.7	13.3	20.0	14.5	3318.4

Se seleccionaron los 10 individuos más representativos de todas la corridas realizadas. Debido a que se quiere maximizar la respuesta de las propiedades, el programa se orilla para mejorar la elongación al rompimiento, esto implica la reducción en el contenido de PET, pero el modulo de Young también se verá afectado. Por otro lado si el programa se enfoca en obtener el mayor valor de módulo de Young, entonces aumentará el contenido se PET, lo cual tendrá una afectación directa en la elongación. El individuo que se seleccionó como el mejor, fue el individuo o mezcla 7. A continuación se compara con las propiedades a lograr en la Tabla 6.8.

Tabla 6.8. Comparativa de materiales vírgenes con individuo óptimo seleccionado.

Polímero o mezcla de polímeros	Stress at break (MPa)	Elongation at break (%)	Young's Modulus (E, en MPa)
HDPE	8-30	9-20	1400
PP	33	400	1500-2000
<b>Individuo 7</b>	<b>46.6</b>	<b>28.4</b>	<b>3783.7</b>

El la Tabla se puede apreciar que el individuo 7 supera en todas las propiedades mecánicas presentadas al HDPE y el PP sólo destaca en elongación al rompimiento. Con esto podemos concluir que se puede obtener un material reciclado con muy buenas características mecánicas, similares o incluso mejores a las de los materiales de origen o otras materiales vírgenes.

## **6.4. CONCLUSIONES**

Es posible la implementación de un modelado fenomenológico para simular el efecto de las condiciones de transformación sobre las propiedades mecánicas estudiadas.

El modelo de redes neuronales fue exitosamente utilizado para el estudio de optimización. El entendimiento del comportamiento de las propiedades de los materiales a través de estas herramientas computacionales permitirá la generación de materiales óptimos, lo cual permitirá el ahorro de tiempo y materiales en el área de investigación y desarrollo de productos.

## 7. CONCLUSIONES GENERALES

La NCC resultó ser un aditivo reforzante adecuado para la mezcla polimérica de PET/LDPE.

La modificación superficial de la NCC mejora su interacción con el agente de recubrimiento (PEG). Esto se consiguió eficientemente mediante la oxidación con TEMPO.

La degradación térmica de la NCC, debido a su procesamiento por extrusión, se evita mediante su recubrimiento con PEG de peso molecular de 10,000 g/mol.

Es posible generar un aditivo con capacidad compatibilizante y reforzante, a través de la adición de NCC en la red interpenetrada (IPN).

Es posible adecuar el comportamiento mecánico de la mezcla de PET/LDPE con la cantidad y tipo de IPN/NCC.

La adhesión interfacial depende de la interacción efectiva entre los componentes de la mezcla (PET y LDPE), la cual se consigue mediante la adición del IPN/NCC cuya estructura química es afín a ambas matrices poliméricas.

Es posible modelar el comportamiento de la mezcla de PET y LDPE en presencia de la IPN/NCC mediante el uso de las redes neuronales artificiales (ANN), que requiere de un número reducido (menor a lo requerido por metodologías convencionales como diseños factoriales) de datos experimentales.

La optimización multicriterio fue viable a partir de los datos generados por la ANN.

## 8. PERSPECTIVAS

A partir de los resultados obtenidos en la presente tesis doctoral, se plantean las siguientes perspectivas:

Obtener la mezcla que se considera como óptima, realizar su evaluación mecánica y comparar los resultados que se obtengan experimentalmente con los obtenidos por el programa.

Evaluar la viabilidad de adicionar directamente la NCC a la mezcla polimérica, a través de la caracterización de las muestras así obtenidas.

Evaluar el uso de la IPN/NCC como compatibilizante para otros polímeros tales como el poli(acetato de vinilo), poli (cloruro de vinilo), poliamidas y poli (alcohol vinílico).

## 9. Bibliografía

### Capítulo 1 y 2

- Landry, V. A. (2011). Nanocrystalline cellulose: morphological, physical, and mechanical properties. *Forest products journal* , 61 (2), 104.
- catalysis-ed. (n.d.). Infra-red Spectra for Ldpe and hdpe. Retrieved 16 de Septiembre de 2016 from [http://www.catalysis-ed.org.uk/polyethene/poly\\_3\\_popup.htm](http://www.catalysis-ed.org.uk/polyethene/poly_3_popup.htm)
- Chen, K. H. (2007). Tacticity as a factor contributing to the thermal stability of polystyrene. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 208 (23), 2525-2532.
- Center, T. L. (2016). Natural vs Synthetic Polymers. (T. L. Outreach., Producer) From Carnegie Mellon University: <http://www.cmu.edu/gelfand/k12-teachers/polymers/natural-synthetic-polymers/>
- Lewin, M. M.-M. (2005). Surface free energies of polymeric materials, additives and minerals. *Polymers for advanced technologies* , 16 (6), 429-441.
- Lewin, M. (2003). Some comments on the modes of action of nanocomposites in the flame retardancy of polymers. *Fire and Materials* , 27 (1), 1-7.
- Chiu, H. T. (2005). Impact-modified poly (ethylene terephthalate)/polyethylene-octene elastomer blends. *Journal of Polymer Research* , 12 (5), 355-359.
- Ljungberg, N. B. (2005). New nanocomposite materials reinforced with cellulose whiskers in atactic polypropylene: effect of surface and dispersion characteristics. *Biomacromolecules* , 6 (5), 2732-2739.
- Coleman, M. M. (1995). Specific interactions and the miscibility of polymer blends. CRC Press.
- Action, P. (2006). RECYCLING PLASTICS STARTING A BUSINESS. From [http://www.worldwidehelpers.org/wwwweb/uploads/files/KnO-100399\\_Recycling%20plastics.pdf](http://www.worldwidehelpers.org/wwwweb/uploads/files/KnO-100399_Recycling%20plastics.pdf)
- Aglietto M, C. M. (2004). Postconsumer polyethylene terephthalate (PET)/polyolefin blends through reactive processing. *J Mater Cycles Waste Manag* , 6, 13–19.
- Amigó, V. S. (2009). Aprovechamiento de residuos de fibras naturales como elementos de refuerzo de materiales poliméricos. Universidad Politécnica de Valencia .
- APME. (2004). Good practices guide on waste plastics recycling a guide by and for local and regional authorities. Retrieved 1 de September de 2016 from Association of plastics: <http://www.pvc.org/upload/documents/ACRRReport.pdf>
- Ashby, M. &. (1989). *Engineering materials 1: an introduction to their properties and applications*. Pergamon Press, Oxford .
- Atalla, R. &. (1984). Native Cellulose: A Composite of Two Distinct Crystalline Forms. *Science* , 223 (4633), 283-285.
- Bach, C. D. (2009). Characterization of poly (ethylene terephthalate) used in commercial bottled water. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* , 5 (1), 012005.
- Bancomext. (October de 2014). <http://revistas.bancomext.gob.mx/>. Retrieved 20 de May de 2016 from La industria del plástico en México y el mundo: [http://revistas.bancomext.gob.mx/rce/magazines/761/3/la\\_industria\\_del\\_plastico.pdf](http://revistas.bancomext.gob.mx/rce/magazines/761/3/la_industria_del_plastico.pdf)
- Betancourt, G. F. (Febrero de 2014). Estudio del uso de Polietileno Tereftalato (PET) como material de refuerzo de estructuras térreas conformadas por suelo fino. CD. México, México: Univesidad Nacional Autónoma de México.
- Billmeyer, F. W. (1975). *Ciencia de los polímeros*. Reverté.

- Brandrup, J. I. (1989). *Polymer handbook* (Vol. 7). New York: Wiley.
- de Menezes, A. J. (2009). Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites. *Polymer* , 50 (19), 4552-4563.
- Dean, J. A. (1990). *Lange's handbook of chemistry* (Vol. 5). Material and manufacturing process.
- Demirel, B. Y. (2011). Crystallization behavior of PET materials. *Journal of Journal of Bau Fen Bil. Enst. Dergisi Cilt* , 13, 26-35.
- Deschamps, A. A. (2004). In vivo and in vitro degradation of poly (ether ester) block copolymers based on poly (ethylene glycol) and poly (butylene terephthalate). *Biomaterials* , 25 (2), 247-258.
- Eichhorn, S. D. (2010). Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *Journal of Materials Science* , 45 (1), 1-33.
- Favier, V. C. (1995). Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. *Macromolecules* , 28 (18), 6365-6367.
- Follain, N. M. (2010). Coupling onto surface carboxylated cellulose nanocrystals. *Polymer* , 51 (23), 5332-5344.
- freedoniagroup. (2013). *World Polyethylene - Demand and Sales Forecasts, Market Share, Market Size, Market Leaders* . Retrieved 15 de September de 2016 from World Polyethylene: <http://www.freedoniagroup.com/World-Polyethylene.html>
- Fried, J. R. (2004). *Polymer Science and Technology* (3<sup>a</sup> edition ed.). Prentice Hall.
- Fung, K. L. (2006). Effect of blending sequence on the mechanical properties of ternary blends prepared from recycled poly (ethylene terephthalate). *Journal of materials science* , 41 (18), 6123-6125.
- Gulmine, J. V. (2002). Polyethylene characterization by FTIR. *Polymer Testing* , 21 (5), 557-563.
- Habibi, Y. L. (2010). Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical reviews* , 110 (6), 3479-3500.
- Habibi, Y. C. (2006). TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers. *Cellulose* , 13 (6), 679-687.
- Habibi, Y. &. (2008). Highly filled bionanocomposites from functionalized polysaccharide nanocrystals. *Biomacromolecules* , 9 (7), 1974-1980.
- Helfand, E. &. (1972). Theory of the interface between immiscible polymers. II. *The Journal of Chemical Physics* , 56 (7), 3592-3601.
- Hildebrand, J. H. (1950). Solutions of nonelectrolytes. *Annual Review of Physical Chemistry* , 1 (1), 75-92.
- Huq, T. S. (2012). Nanocrystalline cellulose (NCC) reinforced alginate based biodegradable nanocomposite film. *Carbohydrate polymers* , 90 (4), 1757-1763.
- IUPAC. (2008). *Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature: IUPAC Recommendations*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, Commission on Macromolecular Nomenclature, & Jones, R. G.
- Iwamoto, S. K. (2009). Elastic Modulus of Single Cellulose Microfibrils from Tunicate Measured by Atomic Force Microscopy. *Biomacromolecules* , 10 (9), 2571.
- Iwamoto, S. N. (2005). Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* , 89, 461-466.
- Izaurieta, F. &. (2000). Retrieved 15 de May de 2016 from *Redes neuronales artificiales*: <http://nuyoo.utm.mx/~jjf/rna/Ch-csaavedra.pdf>
- Johnson, R. K. (2010). TEMPO-oxidized nanocelluloses: Surface modification and use as additives in cellulosic nanocomposites. *Doctoral dissertation* .
- Klemm, D. K. (2011). Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie International Edition* , 50 (24), 5438-5466.

- Kasama J., S. C. (2006). Compatibilization of recycled high density polyethylene (HDPE)/polyethylene terephthalate (PET) blends. *Suranaree Journal Science & Technology* , 14 (1), 1-8.
- Krimm, S. C. (1956). Infrared spectra of high polymers. II. Polyethylene. *The Journal of Chemical Physics* , 25 (3), 549-562.
- Mahdavi, H. &. (2008). Characterization and microstructure study of low-density polyethylene by Fourier transform infrared spectroscopy and temperature rising elution fractionation. *Journal of applied polymer science* , 109 (6), 3492-3501.
- Mancera, K. M. (12 de Septiembre de 2012). Síntesis de un compatibilizante para poliéster y poliolefinas, con base en redes interpenetradas poliméricas. Master of Science . San Luis Potosí, SLP, México: Instituto Potosino de investigación Científica y Tecnológico, A. C.
- Mangalam, A. P. (2009). Cellulose/DNA hybrid nanomaterials. *Biomacromolecules* , 10 (3), 497-504.
- Massebeuf, S. F. (1999). Multicriteria optimization and decision engineering of an extrusion process aided by a diploid genetic algorithm. In *Evolutionary Computation, 1999. CEC 99.* , 1.
- Menard, K. P. (2004). *Dynamic mechanical analysis*. John Wiley & Sons, Inc..
- Milner, S. T. (2011). Polymer crystal–melt interfaces and nucleation in polyethylene. *Soft Matter* , 7 (6), 2909-2917.
- Moctezuma, E. M. (2008). La Teoría de Flory–Huggins en la Ingeniería de Soluciones y Mezclas de Polímeros. *ContactoS* , 68, 54–62.
- Mohan, T. P. (2012). Combined effect of isophthalic acid and polyethylene glycol in polyethylene terephthalate polymer on thermal, mechanical, and gas transport properties. *Journal of Applied Polymer Science* , 126 (2), 536-543.
- Montanari, S. R. (2005). Topochemistry of carboxylated cellulose nanocrystals resulting from TEMPO-mediated oxidation. *Macromolecules* , 38 (5), 1665-1671.
- Moon, R. J. (2011). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews* , 40 (7), 3941-3994.
- Morillas, A. V. (2014). El reciclaje de los plásticos. (A. V. Morillas, Ed.) From *bibliotecadelplastico*: [http://www.bibliotecadelplastico.com.mx/Medio\\_Ambiente/Reciclaje/0047\\_El\\_Reciclaje\\_de\\_los\\_Plasticos.pdf](http://www.bibliotecadelplastico.com.mx/Medio_Ambiente/Reciclaje/0047_El_Reciclaje_de_los_Plasticos.pdf)
- Nobelprize. (2016). The official web site of the Nobel Prize. Retrieved 5 de July de 2016 from Nobelprize.org: [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1953/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1953/)
- Olszewska, A. M. (2013). Interfacial forces in nanocellulose based composite materials. (D. DISSERTATIONS, Ed.) Espoo, Finland : Aalto University publication series .
- Okita, Y. S. (2010). Entire surface oxidation of various cellulose microfibrils by TEMPO-mediated oxidation. *Biomacromolecules* , 11 (6), 1696-1700.
- Oromiehie, A. &. (1998). Characterization of polyethylene terephthalate and functionalized polypropylene blends by different methods. *Iranian Polymer Journal* , 8, 193-204.
- O'Sullivan, A. (1997). Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose* , 4 (3), 173-207.
- Plástico, C. E. (2012). Presente Futuro de la Industria del Plástico en México. Retrieved 3 de June de 2016 from <http://www.ptq.pemex.gob.mx/productosyservicios/eventosdescargas/Documents/Foro%20PEMEX%20Petroqu%C3%ADmica/2012/03%20Mercado%20pl%C3%A1sticos%202012.pdf>
- PlasticsEurope, T. A. (2015). PlasticsEurope. (European trade associations) Retrieved 20 de May de 2016 from An analysis of European latest plastics production, demand and waste data: [http://www.plasticseurope.org/documents/document/20151216062602-plastics\\_the\\_facts\\_2015\\_final\\_30pages\\_14122015.pdf](http://www.plasticseurope.org/documents/document/20151216062602-plastics_the_facts_2015_final_30pages_14122015.pdf)

- Park, S. H. (1998). Compatibilizing effect of isocyanate functional group on polyethylene terephthalate/low density polyethylene blends. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics* , 36 (3), 447-453.
- Paul, D. R. (1984). A binary interaction model for miscibility of copolymers in blends. *Polymer* , 25 (4), 487-494.
- Pawlak, A. M. (2002). Recycling of postconsumer poly (ethylene terephthalate) and high density polyethylene by compatibilized blending. *Journal of applied polymer science* , 86 (6), 1473-1485.
- Peng, B. L. (2011). Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: a nanotechnology perspective. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* , 89 (5), 1191-1206.
- Pereda, M. K. (2014). Extrusion of polysaccharide nanocrystal reinforced polymer nanocomposites through compatibilization with poly (ethylene oxide). *ACS applied materials & interfaces* , 6 (12), 9365-9375.
- Pracella, M. R. (2002). Compatibilization and properties of poly (ethylene terephthalate)/polyethylene blends based on recycled materials. *Macromolecular Chemistry and Physics* , 203 (10-11), 1473-1485.
- Qin, Z. Y. (2011). Preparation of ultrasonic-assisted high carboxylate content cellulose nanocrystals by TEMPO oxidation. *BioResources* , 6 (2), 1136-1146.
- Rebouillat, S. &. (2013). State of the art manufacturing and engineering of nanocellulose: a review of available data and industrial applications. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology* , 4 (2), 165.
- ROMANY, M. S. (2009). Cellulose nanocrystals for drug delivery. In *ACS symposium series* , 1017, 81-91.
- Rudin, A. &. (2012). *The Elements of Polymer Science & Engineering (Vol. 52)*. Academic Press.
- Schexnaydre, R. J. (2008). Solid state blending of poly (ethylene terephthalate) with polystyrene: Extent of compatibilization and its dependence on blend composition. *Polymer Engineering & Science* , 48 (4), 649-655.
- Sekurada, I. N. (1962). *Journal of Polymer Science. Experimental determination of the elastic modulus of crystalline regions in oriented polymers* , 57, 651-660.
- SEMARNAT. (2012). *Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT)*. Retrieved 29 de May de 2016 from *Residuos sólidos urbanos y de manejo especial*: <http://www.semarnat.gob.mx/temas/residuos-solidos-urbanos>
- Serrano, A. J. (2010). Serrano, A. J., SORIA, E., & Martín, J. D. . Retrieved 15 de May de 2016 from *REDES NEURONALES ARTIFICIALES*: [http://ocw.uv.es/ingenieria-y-arquitectura/1-2/1-3/libro\\_ocw\\_libro\\_de\\_redes.pdf](http://ocw.uv.es/ingenieria-y-arquitectura/1-2/1-3/libro_ocw_libro_de_redes.pdf)
- Sethi, B. (2016). Recycling of Polymers in the Presence of Nanocatalysts: A Green Approach towards Sustainable Environment. *Environment* , 7 (21), 23.
- Seymour, R., & Carraher, C. (1995). *Introducción a la química de los polímeros*. (Reverté, Ed.)
- Song, G. Z. (2013). Facile fabrication of tough hydrogels physically cross-linked by strong cooperative hydrogen bonding. *Macromolecules* , 46 (18), 7423-7435.
- Sperling, L. H. (2005). *Introduction to physical polymer science (4<sup>a</sup> edition ed.)*. John Wiley & Sons.
- Stadler, W. (2013). *Multicriteria Optimization in Engineering and in the Sciences*. Springer Science & Business Media , 37.
- Tahiri, C. &. (2000). TEMPO-oxidation of cellulose: Synthesis and characterisation of polyglucuronans. *Cellulose* , 7 (2), 177-188.
- Thibault, J. T. (2003). Multicriteria optimization of a high yield pulping process with rough sets. *Chemical engineering science* , 58 (1), 203-213.

- Torres, N. R. (2001). Chemical modification of virgin and recycled poly (ethylene terephthalate) by adding of chain extenders during processing. *Journal of Applied Polymer Science* , 79 (10), 1816-1824.
- Tyson, W. R. (1977). Surface free energies of solid metals: Estimation from liquid surface tension measurements. *Surface Science* , 62 (1), 267-276.
- Utracki, L. A. (2002). *Polymer blends handbook* (Vol. 1). Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
- Vafaeyan, S. &. (2009). Selection of pareto-optimal solutions for process optimization using rough set method: A new approach. *Computers & Chemical Engineering* , 33 (11), 1814-1825.
- Vijayakumar, S. &. (2012). Infrared spectral analysis of waste pet samples. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy* , 4, 58-65.
- Wang, J. S. (1995). Controlled/" living" radical polymerization. Halogen atom transfer radical polymerization promoted by a Cu (I)/Cu (II) redox process. *Macromolecules* , 28 (23), 7901-7910.
- Wang, Y., Wei, X., Li, J., Wang, Q., Wang, F., & Kong, L. (2013). Homogeneous isolation of nanocellulose from cotton cellulose by high pressure homogenization , 1 (05), 49.
- WorldBank. (2012). *What a Waste: A Global Review of Solid Waste Management*. Retrieved 29 de May de 2016 from Urban Development Series Knowledge Papers: <http://web.worldbank.org/WBSITE/EXTERNAL/TOPICS/EXTURBANDEVELOPMENT/0,,contentMDK:23172887~pagePK:210058~piPK:210062~theSitePK:337178,00.html>
- Xu, Y. W. (2008). Natural fiber reinforced poly (vinyl chloride) composites: Effect of fiber type and impact modifier. *Journal of Polymers and the Environment* , 16 (4), 250-257.
- Yang, G. &. (1996). Regenerated cellulose microporous membranes by mixing cellulose cuoxam with a water soluble polymer. *Journal of membrane science* , 114 (2), 149-155.
- Yang, J. H. (2012). Studies on the properties and formation mechanism of flexible nanocomposite hydrogels from cellulose nanocrystals and poly (acrylic acid). *Journal of Materials Chemistry* , 22 (42), 22467-22480.
- Yi, J. X. (2008). Chiral-nematic self-ordering of rodlike cellulose nanocrystals grafted with poly (styrene) in both thermotropic and lyotropic states. *Polymer* , 49 (20), 4406-4412.
- Zaman, M. X. (2012). Synthesis and characterization of cationically modified nanocrystalline cellulose. *Carbohydrate polymers* , 89 (1), 163-170.
- Zhang, Q. F. (2012). High refractive index inorganic–organic interpenetrating polymer network (IPN) hydrogel nanocomposite toward artificial cornea implants. *ACS Macro Letters* , 1 (7), 876-881.
- Zhang, X. H. (2010). Structure and properties of polysaccharide nanocrystal-doped supramolecular hydrogels based on cyclodextrin inclusion. *Polymer* , 51 (19), 4398-4407.
- Zhang, Y. G. (2009). Influence of chain extension on the compatiilization and properties of recycled poly (ethylene terephthalate)/linear low density polyethylene blends. *Polymer Degradation and Stability* , 94 (7), 1135-1141.
- Zhang, Y. Z. (2011). Effects of different types of polyethylene on the morphology and properties of recycled poly (ethylene terephthalate)/polyethylene compatibilized blends. *Polymers for Advanced Technologies* , 22 (12), 1851-1858.

## Capítulo 3

Agarwal, U.P., Reiner, R.S., Ralph, S.A., 2010. Cellulose I crystallinity determination using FT-Raman spectroscopy: univariate and multivariate methods. *Cellulose* 17, 721–733. doi:10.1007/s10570-010-9420-z

Alexeev, A., Loos, J., Koetse, M.M., 2006. Nanoscale electrical characterization of semiconducting polymer blends by conductive atomic force microscopy (C-AFM). *Ultramicroscopy* 106, 191–199. doi:10.1016/j.ultramic.2005.07.003

Antonio Serrano, E.S., 2010. *Redes Neuronales Artificiales*. Univ. Valencia.

Aplicación del diseño D-Optimal en la modelación de la adsorción de COVs-Cl sobre zeolitas naturales chilenas modificadas [WWW Document], n.d. URL [http://www.ingeniare.cl/index.php?option=com\\_ingeniare&view=va&aid=522&vid=90&lang=es](http://www.ingeniare.cl/index.php?option=com_ingeniare&view=va&aid=522&vid=90&lang=es) (accessed 11.1.16).

Aradoaei, S., Darie, R., Constantinescu, G., Olariu, M., Ciobanu, R., 2010. Modified lignin effectiveness as compatibilizer for PET/LDPE blends containing secondary materials. *J. Non-Cryst. Solids* 356, 768–771. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2009.11.046

Autino, J.C., Romanelli, G.P., Ruiz, D.M., 2013. *Introducción a la Química Orgánica*.

Ávila, A.F., Duarte, M.V., 2003. A mechanical analysis on recycled PET/HDPE composites. *Polym. Degrad. Stab.* 80, 373–382. doi:10.1016/S0141-3910(03)00025-9

Bar, G., Thomann, Y., Brandsch, R., Cantow, H.-J., Whangbo, M.-H., 1997. Factors affecting the height and phase images in tapping mode atomic force microscopy. Study of phase-separated polymer blends of poly (ethene-co-styrene) and poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide). *Langmuir* 13, 3807–3812.

Ben Azouz, K., Ramires, E.C., Van den Fonteyne, W., El Kissi, N., Dufresne, A., 2012. Simple Method for the Melt Extrusion of a Cellulose Nanocrystal Reinforced Hydrophobic Polymer. *ACS Macro Lett.* 1, 236–240. doi:10.1021/mz2001737

Bhaskar, V., Gupta, S.K., Ray, A.K., 2000. Multiobjective optimization of an industrial wiped-film pet reactor. *AIChE J.* 46, 1046–1058.

Bicking, F., Fonteix, C., Corriou, J.-P., Marc, I., 1994. Global optimization by artificial life: a new technique using genetic population evolution. *Rev. Fr. Autom. Inform. Rech. Opérationnelle Rech. Opérationnelle* 28, 23–36.

Bolio-López, G.I., Valadez-González, A., Veleza, L., Andreeva, A., 2011. Whiskers de

celulosa a partir de residuos agroindustriales de banano: Obtención y caracterización. *Rev. Mex. Ing. Quím.* 10, 291–299.

Cai, Z., Kim, J., 2010. Bacterial cellulose/poly(ethylene glycol) composite: characterization and first evaluation of biocompatibility. *Cellulose* 17, 83–91. doi:10.1007/s10570-009-9362-5

Camargo, M., Morel, L., Fonteix, C., Hoppe, S., Hu, G.-H., Renaud, J., 2011. Development of new concepts for the control of polymerization processes: Multiobjective optimization and decision engineering. II. Application of a Choquet integral to an emulsion copolymerization process. *J. Appl. Polym. Sci.* 120, 3421–3434. doi:10.1002/app.33348

Cao, X., Dong, H., Li, C.M., 2007. New Nanocomposite Materials Reinforced with Flax Cellulose Nanocrystals in Waterborne Polyurethane. *Biomacromolecules* 8, 899–904. doi:10.1021/bm0610368

Chen, Y., Liu, C., Chang, P.R., Cao, X., Anderson, D.P., 2009. Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: Effect of hydrolysis time. *Carbohydr. Polym.* 76, 607–615. doi:10.1016/j.carbpol.2008.11.030

Cheng, D., Wen, Y., Wang, L., An, X., Zhu, X., Ni, Y., 2015. Adsorption of polyethylene glycol (PEG) onto cellulose nano-crystals to improve its dispersity. *Carbohydr. Polym.* 123, 157–163. doi:10.1016/j.carbpol.2015.01.035

Chiu, H.-T., Hsiao, Y.-K., 2005. Impact-Modified Poly(ethylene terephthalate)/Polyethylene-Octene Elastomer Blends. *J. Polym. Res.* 12, 355–359. doi:10.1007/s10965-004-8045-z

Coelho, R.F., Bouillard, P., 2005. A multicriteria evolutionary algorithm for mechanical design optimization with expert rules. *Int. J. Numer. Methods Eng.* 62, 516–536. doi:10.1002/nme.1198

Coltelli, M.-B., Giani, M., Lochiatto, F., Aglietto, M., Savi, S., Ciardelli, F., 2004. Postconsumer polyethylene terephthalate (PET)/polyolefin blends through reactive processing. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 6, 13–19. doi:10.1007/s10163-003-0100-z

Correa, R., 2006. Redes Neuronales Artificiales en Ingeniería y Física Nuclear. Caracterización de espectros PIXE. Univ. Granada Esp.

da Silva Perez, D., Montanari, S., Vignon, M.R., 2003. TEMPO-Mediated Oxidation of Cellulose III. *Biomacromolecules* 4, 1417–1425. doi:10.1021/bm034144s

Dean, J.A., Lange, N.A., 1999. Lange's handbook of chemistry, 15th ed. ed. McGraw-Hill,

New York.

Deepa, B., Abraham, E., Cherian, B.M., Bismarck, A., Blaker, J.J., Pothan, L.A., Leao, A.L., de, S., Kottaisamy, M., 2011. Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion. *Bioresour. Technol.* 102, 1988–1997. doi:10.1016/j.biortech.2010.09.030

Deschamps, A.A., van Apeldoorn, A.A., Hayen, H., de Bruijn, J.D., Karst, U., Grijpma, D.W., Feijen, J., 2004. In vivo and in vitro degradation of poly(ether ester) block copolymers based on poly(ethylene glycol) and poly(butylene terephthalate). *Biomaterials* 25, 247–258. doi:10.1016/S0142-9612(03)00495-2

Dhibar, A.K., Kim, J.K., Khatua, B.B., 2011. Cocontinuous phase morphology of asymmetric compositions of polypropylene/high-density polyethylene blend by the addition of clay. *J. Appl. Polym. Sci.* 119, 3080–3092. doi:10.1002/app.33057

Dimitrova, T.L., La Mantia, F.P., Pilati, F., Toselli, M., Valenza, A., Visco, A., 2000. On the compatibilization of PET/HDPE blends through a new class of copolyesters. *Polymer* 41, 4817–4824.

Dong, X.M., Revol, J.-F., Gray, D.G., 1998. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose* 5, 19–32.

D-Optimal Designs - MATLAB & Simulink - MathWorks France [WWW Document], n.d. URL <https://fr.mathworks.com/help/stats/d-optimal-designs.html?requestedDomain=www.mathworks.com> (accessed 11.2.16).

Eichhorn, S.J., Dufresne, A., Aranguren, M., Marcovich, N.E., Capadona, J.R., Rowan, S.J., Weder, C., Thielemans, W., Roman, M., Renneckar, S., Gindl, W., Veigel, S., Keckes, J., Yano, H., Abe, K., Nogi, M., Nakagaito, A.N., Mangalam, A., Simonsen, J., Benight, A.S., Bismarck, A., Berglund, L.A., Peijs, T., 2010. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *J. Mater. Sci.* 45, 1–33. doi:10.1007/s10853-009-3874-0

Elazzouzi-Hafraoui, S., Nishiyama, Y., Putaux, J.-L., Heux, L., Dubreuil, F., Rochas, C., 2008. The Shape and Size Distribution of Crystalline Nanoparticles Prepared by Acid Hydrolysis of Native Cellulose. *Biomacromolecules* 9, 57–65. doi:10.1021/bm700769p

Fakirov, S., Kamo, H., Evstatiev, M., Friedrich, K., 2004. Microfibrillar Reinforced Composites from PET/LDPE Blends: Morphology and Mechanical Properties. *J. Macromol. Sci. Part B* 43, 775–789. doi:10.1081/MB-120030024

Fasce, L., Seltzer, R., Frontini, P., Pita, V.J.R., Pacheco, E. b. a. v., Dias, M. l., 2005.

Mechanical and fracture characterization of 50:50 HDPE/PET blends presenting different phase morphologies. *Polym. Eng. Sci.* 45, 354–363. doi:10.1002/pen.20282

Fernandes, C., Pontes, A.J., Viana, J.C., Gaspar-Cunha, A., 2016. Modeling and Optimization of the Injection-Molding Process: A Review. *Adv. Polym. Technol.* n/a-n/a. doi:10.1002/adv.21683

Follain, N., Marais, M.-F., Montanari, S., Vignon, M.R., 2010. Coupling onto surface carboxylated cellulose nanocrystals. *Polymer* 51, 5332–5344. doi:10.1016/j.polymer.2010.09.001

Genetic and Evolutionary Computation Conference, Keijzer, M., Association for Computing Machinery (Eds.), 2009. GECCO 2009: Genetic and Evolutionary Computation Conference, Wednesday-Sunday, July 8-12, 2009, Montreal, Canada. Association for Computing Machinery, New York, NY.

Goh, A.T.C., 1995. Back-propagation neural networks for modeling complex systems. *Artif. Intell. Eng.* 9, 143–151. doi:10.1016/0954-1810(94)00011-S

Guang Yang, Lina Zhang, 1996. Regenerated cellulose microporous membranes by mixing cellulose cuoxam with a water soluble polymer. *J. Membr. Sci.* 114, 149–155. doi:10.1016/0376-7388(95)00314-2

Habibi, Y., Chanzy, H., Vignon, M.R., 2006. TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers. *Cellulose* 13, 679–687. doi:10.1007/s10570-006-9075-y

Habibi, Y., Dufresne, A., 2008. Highly Filled Bionanocomposites from Functionalized Polysaccharide Nanocrystals. *Biomacromolecules* 9, 1974–1980. doi:10.1021/bm8001717

Habibi, Y., Lucia, L.A., Rojas, O.J., 2010. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. *Chem. Rev.* 110, 3479–3500. doi:10.1021/cr900339w

Herman, M.R., Nejadhashemi, A.P., Daneshvar, F., Abouali, M., Ross, D.M., Woznicki, S.A., Zhang, Z., 2016. Optimization of bioenergy crop selection and placement based on a stream health indicator using an evolutionary algorithm. *J. Environ. Manage.* 181, 413–424. doi:10.1016/j.jenvman.2016.07.005

Holt, B.L., Stoyanov, S.D., Pelan, E., Paunov, V.N., 2010. Novel anisotropic materials from functionalised colloidal cellulose and cellulose derivatives. *J. Mater. Chem.* 20, 10058. doi:10.1039/c0jm01022g

Iturbe, L.C.C., 2004. Aplicaciones de la FTIR al estudio de las interacciones polímero-polímero. *Rev. Iberoam. Polímeros* 5, 1.

- Jha, A., Bhowmick, A.K., 1997. Thermoplastic elastomeric blends of poly (ethylene terephthalate) and acrylate rubber: 1. Influence of interaction on thermal, dynamic mechanical and tensile properties. *Polymer* 38, 4337–4344.
- Johnson, R.K., 2010. TEMPO-oxidized nanocelluloses: Surface modification and use as additives in cellulosic nanocomposites.
- Kalfoglou, N.K., Skafidas, D.S., Kallitsis, J.K., Lambert, J.-C., Van der Stappen, L., 1995. Comparison of compatibilizer effectiveness for PET/HDPE blends. *Polymer* 36, 4453–4462.
- Kargarzadeh, H., Ahmad, I., Abdullah, I., Dufresne, A., Zainudin, S.Y., Sheltami, R.M., 2012. Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers. *Cellulose* 19, 855–866. doi:10.1007/s10570-012-9684-6
- Kargarzadeh, H., M. Sheltami, R., Ahmad, I., Abdullah, I., Dufresne, A., 2015. Cellulose nanocrystal: A promising toughening agent for unsaturated polyester nanocomposite. *Polymer* 56, 346–357. doi:10.1016/j.polymer.2014.11.054
- Kasama, J., 2007. Compatibilization of recycled high density polyethylene (HDPE)/polyethylene terephthalate (PET) blends.
- Krimm, S., Liang, C.Y., Sutherland, G., 1956. Infrared spectra of high polymers. II. Polyethylene. *J. Chem. Phys.* 25, 549–562.
- Landry, V., Alemdar, A., Blanchet, P., 2011. Nanocrystalline cellulose: morphological, physical, and mechanical properties. *For. Prod. J.* 61, 104.
- Larkin, P.J., 2011. Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation. Elsevier, Amsterdam.
- Lee, S.-G., Lee, J.H., Choi, K.-Y., Rhee, J.M., 1998. Glass transition behavior of polypropylene/polystyrene/styrene-ethylene-propylene block copolymer blends. *Polym. Bull.* 40, 765–771.
- Liang, X.-H., Guo, Y.-Q., Gu, L.-Z., Ding, E.-Y., 1995. Crystalline-amorphous phase transition of poly (ethylene glycol)/cellulose blend. *Macromolecules* 28, 6551–6555.
- Ljungberg, N., Bonini, C., Bortolussi, F., Boisson, C., Heux, L., Cavallé, 2005. New Nanocomposite Materials Reinforced with Cellulose Whiskers in Atactic Polypropylene: Effect of Surface and Dispersion Characteristics. *Biomacromolecules* 6, 2732–2739. doi:10.1021/bm050222v

- Mancera-García, K.M., Waldo-Mendoza, M.A., Escobar-Barrios, V.A., 2016. Synthesis and evaluation of compatibilizer based on interpenetrating polymer networks (IPN) for PET/LDPE blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 133, n/a-n/a. doi:10.1002/app.43704
- Mangalam, A.P., Simonsen, J., Benight, A.S., 2009. Cellulose/DNA Hybrid Nanomaterials. *Biomacromolecules* 10, 497–504. doi:10.1021/bm800925x
- Mohan, T.P., George, A.P., Kanny, K., 2012. Combined effect of isophthalic acid and polyethylene glycol in polyethylene terephthalate polymer on thermal, mechanical, and gas transport properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 126, 536–543. doi:10.1002/app.36818
- Montanari, S., Roumani, M., Heux, L., Vignon, M.R., 2005. Topochemistry of Carboxylated Cellulose Nanocrystals Resulting from TEMPO-Mediated Oxidation. *Macromolecules* 38, 1665–1671. doi:10.1021/ma048396c
- Moon, R.J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., Youngblood, J., 2011. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.* 40, 3941. doi:10.1039/c0cs00108b
- Morán, J.I., Alvarez, V.A., Cyras, V.P., Vázquez, A., 2008. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose* 15, 149–159. doi:10.1007/s10570-007-9145-9
- Ng, H.-M., Sin, L.T., Tee, T.-T., Bee, S.-T., Hui, D., Low, C.-Y., Rahmat, A.R., 2015. Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers. *Compos. Part B Eng.* 75, 176–200. doi:10.1016/j.compositesb.2015.01.008
- Nishi, S., Kotaka, T., 1985. Complex-forming poly(oxyethylene):poly(acrylic acid) interpenetrating polymer networks. 1. Preparation, structure, and viscoelastic properties. *Macromolecules* 18, 1519–1525. doi:10.1021/ma00150a001
- O'sullivan, A.C., 1997. Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose* 4, 173–207. doi:10.1023/A:1018431705579
- Partheepan, G., Sehgal, D.K., Pandey, R.K., 2008. Fracture toughness evaluation using miniature specimen test and neural network. *Comput. Mater. Sci.* 44, 523–530.
- Peng, B.L., Dhar, N., Liu, H.L., Tam, K.C., 2011. Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: A nanotechnology perspective. *Can. J. Chem. Eng.* 89, 1191–1206. doi:10.1002/cjce.20554
- Peng, Y., Gardner, D.J., Han, Y., Kiziltas, A., Cai, Z., Tshabalala, M.A., 2013. Influence of

drying method on the material properties of nanocellulose I: thermostability and crystallinity. *Cellulose* 20, 2379–2392. doi:10.1007/s10570-013-0019-z

Pereda, M., Kissi, N.E., Dufresne, A., 2014. Extrusion of Polysaccharide Nanocrystal Reinforced Polymer Nanocomposites through Compatibilization with Poly(ethylene oxide). *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 9365–9375. doi:10.1021/am501755p

Pracella, M., Rolla, L., Chionna, D., Galeski, A., 2002. Compatibilization and properties of poly(ethylene terephthalate)/polyethylene blends based on recycled materials. *Macromol. Chem. Phys.* 203, 1473–1485.

Quesada, F.J.G., Graciani, M.A.F., Bonal, M.T.L., Díaz-Mata, M.A., 1994. Aprendizaje con redes neuronales artificiales. *Ens. Rev. Fac. Educ. Albacete* 169–180.

Rojas de Gáscue, B., Ramírez, M., Prin, J.L., Torres, C., Bejarano, L., Villarroel, H., Rojas, L., Murillo, M., Katime, I., 2010. Hidrogeles de acrilamida/ácido acrílico y de acrilamida/poli(ácido acrílico): Estudio de su capacidad de remediación en efluentes industriales. *Rev. Latinoam. Metal. Mater.* 30, 28–39.

Schenzel, K., Fischer, S., Brendler, E., 2005. New Method for Determining the Degree of Cellulose I Crystallinity by Means of FT Raman Spectroscopy. *Cellulose* 12, 223–231. doi:10.1007/s10570-004-3885-6

Schexnaydre, R.J., Mitchell, B.S., 2008. Solid-state blending of poly(ethylene terephthalate) with polystyrene: Extent of compatibilization and its dependence on blend composition. *Polym. Eng. Sci.* 48, 649–655. doi:10.1002/pen.20991

Seibi, A., Al-Alawi, S.M., 1997. Prediction of fracture toughness using artificial neural networks (ANNs). *Eng. Fract. Mech.* 56, 311–319.

Serge Rebouillat, Fernand Pla, 2013. State of the Art Manufacturing and Engineering of Nanocellulose: A Review of Available Data and Industrial Applications. *J. Biomater. Nanobiotechnology* 165.

Shameli, K., Ahmad, M.B., Jazayeri, S.D., Shabanzadeh, P., Sangpour, P., Jahangirian, H., Gharayebi, Y., 2012. Investigation of antibacterial properties silver nanoparticles prepared via green method. *Chem Cent J* 6, 73.

Solomons, T.G., Fryhle, C.B., 1999. *Química orgânica*. Limusa.

Steudel, R., 1997. *Infrared and Raman Spectroscopy. Methods and Applications*. Edited by Bernhard Schrader, VCH, Weinheim 1995, XVIII, 787 pp., hardcover, DM 298.00, ISBN 3-527-26446-9. *Adv. Mater.* 9, 275–276. doi:10.1002/adma.19970090324

Subramanian, P.M., 2000. Plastics recycling and waste management in the US. *Resour. Conserv. Recycl.* 28, 253–263.

Surface-induced structure formation of polymer blends on patterned substrates :  
Article : *Nature* [WWW Document], n.d. URL <https://www-nature-com.bases-doc.univ-lorraine.fr/nature/journal/v391/n6670/full/391877a0.html> (accessed 6.26.17).

Tahiri, C., Vignon, M.R., 2000. TEMPO-oxidation of cellulose: Synthesis and characterisation of polyglucuronans. *Cellulose* 7, 177–188.

Tanco, F., 2003. Introducción a las redes neuronales artificiales. Grupo Intel. *Artif.*

Triefenbach, F., 2008. Design of experiments: the D-optimal approach and its implementation as a computer algorithm. *Bachelors Thesis Inf. Commun. Technol.*

Utracki, L.A. (Ed.), 2002a. *Polymer blends handbook*. Vol. 1: [...]. Kluwer, Dordrecht.

Utracki, L.A., 2002b. *Polymer blends handbook* [Texte imprimé]. Dordrecht : Boston (Mass.) : Kluwer Academic Publishers. cop. 2002.

Wang, Y., Wei, X., Li, J., Wang, Q., Wang, F., Kong, L., 2013. Homogeneous Isolation of Nanocellulose from Cotton Cellulose by High Pressure Homogenization. *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* 1, 49–52. doi:10.4236/msce.2013.15010

Wu, J., Lin, H., Meredith, J.C., 2016. Poly(ethylene oxide) bionanocomposites reinforced with chitin nanofiber networks. *Polymer* 84, 267–274. doi:10.1016/j.polymer.2016.01.017

Xu, X., Liu, F., Jiang, L., Zhu, J.Y., Haagenson, D., Wiesenborn, D.P., 2013. Cellulose Nanocrystals vs. Cellulose Nanofibrils: A Comparative Study on Their Microstructures and Effects as Polymer Reinforcing Agents. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, 2999–3009. doi:10.1021/am302624t

Xu, X., Wang, H., Jiang, L., Wang, X., Payne, S.A., Zhu, J.Y., Li, R., 2014. Comparison between Cellulose Nanocrystal and Cellulose Nanofibril Reinforced Poly(ethylene oxide) Nanofibers and Their Novel Shish-Kebab-Like Crystalline Structures. *Macromolecules* 47, 3409–3416. doi:10.1021/ma402627j

Yabin, L., Jintian, H., 2014. Performance of Salix Cellulose in the Process of Micro/Nano. *J. Appl. Sci.* 14, 592.

Yang, G., Zhang, L., Feng, H., 1999. Role of polyethylene glycol in formation and structure of regenerated cellulose microporous membrane. *J. Membr. Sci.* 161, 31–40.

Yang, J., Han, C.-R., Duan, J.-F., Ma, M.-G., Zhang, X.-M., Xu, F., Sun, R.-C., Xie, X.-M., 2012. Studies on the properties and formation mechanism of flexible nanocomposite hydrogels from cellulose nanocrystals and poly(acrylic acid). *J. Mater. Chem.* 22, 22467. doi:10.1039/c2jm35498e

Yi, J., Xu, Q., Zhang, X., Zhang, H., 2008. Chiral-nematic self-ordering of rodlike cellulose nanocrystals grafted with poly(styrene) in both thermotropic and lyotropic states. *Polymer* 49, 4406–4412. doi:10.1016/j.polymer.2008.08.008

## Capítulo 4

Agarwal, U.P., Reiner, R.S., Ralph, S.A., 2010. Cellulose I crystallinity determination using FT-Raman spectroscopy: univariate and multivariate methods. *Cellulose* 17, 721–733. doi:10.1007/s10570-010-9420-z

Alexeev, A., Loos, J., Koetse, M.M., 2006. Nanoscale electrical characterization of semiconducting polymer blends by conductive atomic force microscopy (C-AFM). *Ultramicroscopy* 106, 191–199. doi:10.1016/j.ultramic.2005.07.003

Antonio Serrano, E.S., 2010. *Redes Neuronales Artificiales*. Univ. Valencia.

Aplicación del diseño D-Optimal en la modelación de la adsorción de COVs-Cl sobre zeolitas naturales chilenas modificadas [WWW Document], n.d. URL [http://www.ingeniare.cl/index.php?option=com\\_ingeniare&view=va&aid=522&vid=90&lang=es](http://www.ingeniare.cl/index.php?option=com_ingeniare&view=va&aid=522&vid=90&lang=es) (accessed 11.1.16).

Aradoaei, S., Darie, R., Constantinescu, G., Olariu, M., Ciobanu, R., 2010. Modified lignin effectiveness as compatibilizer for PET/LDPE blends containing secondary materials. *J. Non-Cryst. Solids* 356, 768–771. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2009.11.046

Autino, J.C., Romanelli, G.P., Ruiz, D.M., 2013. *Introducción a la Química Orgánica*.

Ávila, A.F., Duarte, M.V., 2003. A mechanical analysis on recycled PET/HDPE composites. *Polym. Degrad. Stab.* 80, 373–382. doi:10.1016/S0141-3910(03)00025-9

Bar, G., Thomann, Y., Brandsch, R., Cantow, H.-J., Whangbo, M.-H., 1997. Factors affecting the height and phase images in tapping mode atomic force microscopy. Study of phase-separated polymer blends of poly (ethene-co-styrene) and poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide). *Langmuir* 13, 3807–3812.

Ben Azouz, K., Ramires, E.C., Van den Fonteyne, W., El Kissi, N., Dufresne, A., 2012.

Simple Method for the Melt Extrusion of a Cellulose Nanocrystal Reinforced Hydrophobic Polymer. *ACS Macro Lett.* 1, 236–240. doi:10.1021/mz2001737

Bhaskar, V., Gupta, S.K., Ray, A.K., 2000. Multiobjective optimization of an industrial wiped-film pet reactor. *AIChE J.* 46, 1046–1058.

Bicking, F., Fonteix, C., Corriou, J.-P., Marc, I., 1994. Global optimization by artificial life: a new technique using genetic population evolution. *Rev. Fr. Autom. Inform. Rech. Opérationnelle Rech. Opérationnelle* 28, 23–36.

Bolio-López, G.I., Valadez-González, A., Veleva, L., Andreeva, A., 2011. Whiskers de celulosa a partir de residuos agroindustriales de banano: Obtención y caracterización. *Rev. Mex. Ing. Quím.* 10, 291–299.

Cai, Z., Kim, J., 2010. Bacterial cellulose/poly(ethylene glycol) composite: characterization and first evaluation of biocompatibility. *Cellulose* 17, 83–91. doi:10.1007/s10570-009-9362-5

Camargo, M., Morel, L., Fonteix, C., Hoppe, S., Hu, G.-H., Renaud, J., 2011. Development of new concepts for the control of polymerization processes: Multiobjective optimization and decision engineering. II. Application of a Choquet integral to an emulsion copolymerization process. *J. Appl. Polym. Sci.* 120, 3421–3434. doi:10.1002/app.33348

Cao, X., Dong, H., Li, C.M., 2007. New Nanocomposite Materials Reinforced with Flax Cellulose Nanocrystals in Waterborne Polyurethane. *Biomacromolecules* 8, 899–904. doi:10.1021/bm0610368

Chen, Y., Liu, C., Chang, P.R., Cao, X., Anderson, D.P., 2009. Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: Effect of hydrolysis time. *Carbohydr. Polym.* 76, 607–615. doi:10.1016/j.carbpol.2008.11.030

Cheng, D., Wen, Y., Wang, L., An, X., Zhu, X., Ni, Y., 2015. Adsorption of polyethylene glycol (PEG) onto cellulose nano-crystals to improve its dispersity. *Carbohydr. Polym.* 123, 157–163. doi:10.1016/j.carbpol.2015.01.035

Chiu, H.-T., Hsiao, Y.-K., 2005. Impact-Modified Poly(ethylene terephthalate)/Polyethylene-Octene Elastomer Blends. *J. Polym. Res.* 12, 355–359. doi:10.1007/s10965-004-8045-z

Coelho, R.F., Bouillard, P., 2005. A multicriteria evolutionary algorithm for mechanical design optimization with expert rules. *Int. J. Numer. Methods Eng.* 62, 516–536. doi:10.1002/nme.1198

- Coltelli, M.-B., Giani, M., Lochiatto, F., Aglietto, M., Savi, S., Ciardelli, F., 2004. Postconsumer polyethylene terephthalate (PET)/polyolefin blends through reactive processing. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 6, 13–19. doi:10.1007/s10163-003-0100-z
- Correa, R., 2006. *Redes Neuronales Artificiales en Ingeniería y Física Nuclear. Caracterización de espectros PIXE.* Univ. Granada Esp.
- da Silva Perez, D., Montanari, S., Vignon, M.R., 2003. TEMPO-Mediated Oxidation of Cellulose III. *Biomacromolecules* 4, 1417–1425. doi:10.1021/bm034144s
- Dean, J.A., Lange, N.A., 1999. *Lange's handbook of chemistry*, 15th ed. ed. McGraw-Hill, New York.
- Deepa, B., Abraham, E., Cherian, B.M., Bismarck, A., Blaker, J.J., Pothan, L.A., Leao, A.L., de, S., Kottaisamy, M., 2011. Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion. *Bioresour. Technol.* 102, 1988–1997. doi:10.1016/j.biortech.2010.09.030
- Deschamps, A.A., van Apeldoorn, A.A., Hayen, H., de Bruijn, J.D., Karst, U., Grijpma, D.W., Feijen, J., 2004. In vivo and in vitro degradation of poly(ether ester) block copolymers based on poly(ethylene glycol) and poly(butylene terephthalate). *Biomaterials* 25, 247–258. doi:10.1016/S0142-9612(03)00495-2
- Dhibar, A.K., Kim, J.K., Khatua, B.B., 2011. Cocontinuous phase morphology of asymmetric compositions of polypropylene/high-density polyethylene blend by the addition of clay. *J. Appl. Polym. Sci.* 119, 3080–3092. doi:10.1002/app.33057
- Dimitrova, T.L., La Mantia, F.P., Pilati, F., Toselli, M., Valenza, A., Visco, A., 2000. On the compatibilization of PET/HDPE blends through a new class of copolyesters. *Polymer* 41, 4817–4824.
- Dong, X.M., Revol, J.-F., Gray, D.G., 1998. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose* 5, 19–32.
- D-Optimal Designs - MATLAB & Simulink - MathWorks France [WWW Document], n.d. URL <https://fr.mathworks.com/help/stats/d-optimal-designs.html?requestedDomain=www.mathworks.com> (accessed 11.2.16).
- Eichhorn, S.J., Dufresne, A., Aranguren, M., Marcovich, N.E., Capadona, J.R., Rowan, S.J., Weder, C., Thielemans, W., Roman, M., Renneckar, S., Gindl, W., Veigel, S., Keckes, J., Yano, H., Abe, K., Nogi, M., Nakagaito, A.N., Mangalam, A., Simonsen, J., Benight, A.S., Bismarck, A., Berglund, L.A., Peijs, T., 2010. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *J. Mater. Sci.* 45, 1–33. doi:10.1007/s10853-009-3874-0

Elazzouzi-Hafraoui, S., Nishiyama, Y., Putaux, J.-L., Heux, L., Dubreuil, F., Rochas, C., 2008. The Shape and Size Distribution of Crystalline Nanoparticles Prepared by Acid Hydrolysis of Native Cellulose. *Biomacromolecules* 9, 57–65. doi:10.1021/bm700769p

Fakirov, S., Kamo, H., Evstatiev, M., Friedrich, K., 2004. Microfibrillar Reinforced Composites from PET/LDPE Blends: Morphology and Mechanical Properties. *J. Macromol. Sci. Part B* 43, 775–789. doi:10.1081/MB-120030024

Fasce, L., Seltzer, R., Frontini, P., Pita, V.J.R., Pacheco, E. b. a. v., Dias, M. l., 2005. Mechanical and fracture characterization of 50:50 HDPE/PET blends presenting different phase morphologies. *Polym. Eng. Sci.* 45, 354–363. doi:10.1002/pen.20282

Fernandes, C., Pontes, A.J., Viana, J.C., Gaspar-Cunha, A., 2016. Modeling and Optimization of the Injection-Molding Process: A Review. *Adv. Polym. Technol.* n/a-n/a. doi:10.1002/adv.21683

Follain, N., Marais, M.-F., Montanari, S., Vignon, M.R., 2010. Coupling onto surface carboxylated cellulose nanocrystals. *Polymer* 51, 5332–5344. doi:10.1016/j.polymer.2010.09.001

Genetic and Evolutionary Computation Conference, Keijzer, M., Association for Computing Machinery (Eds.), 2009. GECCO 2009: Genetic and Evolutionary Computation Conference, Wednesday-Sunday, July 8-12, 2009, Montreal, Canada. Association for Computing Machinery, New York, NY.

Goh, A.T.C., 1995. Back-propagation neural networks for modeling complex systems. *Artif. Intell. Eng.* 9, 143–151. doi:10.1016/0954-1810(94)00011-S

Guang Yang, Lina Zhang, 1996. Regenerated cellulose microporous membranes by mixing cellulose cuoxam with a water soluble polymer. *J. Membr. Sci.* 114, 149–155. doi:10.1016/0376-7388(95)00314-2

Habibi, Y., Chanzy, H., Vignon, M.R., 2006. TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers. *Cellulose* 13, 679–687. doi:10.1007/s10570-006-9075-y

Habibi, Y., Dufresne, A., 2008. Highly Filled Bionanocomposites from Functionalized Polysaccharide Nanocrystals. *Biomacromolecules* 9, 1974–1980. doi:10.1021/bm8001717

Habibi, Y., Lucia, L.A., Rojas, O.J., 2010. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. *Chem. Rev.* 110, 3479–3500. doi:10.1021/cr900339w

Herman, M.R., Nejadhashemi, A.P., Daneshvar, F., Abouali, M., Ross, D.M., Woznicki,

- S.A., Zhang, Z., 2016. Optimization of bioenergy crop selection and placement based on a stream health indicator using an evolutionary algorithm. *J. Environ. Manage.* 181, 413–424. doi:10.1016/j.jenvman.2016.07.005
- Holt, B.L., Stoyanov, S.D., Pelan, E., Paunov, V.N., 2010. Novel anisotropic materials from functionalised colloidal cellulose and cellulose derivatives. *J. Mater. Chem.* 20, 10058. doi:10.1039/c0jm01022g
- Iturbe, L.C.C., 2004. Aplicaciones de la FTIR al estudio de las interacciones polímero-polímero. *Rev. Iberoam. Polímeros* 5, 1.
- Jha, A., Bhowmick, A.K., 1997. Thermoplastic elastomeric blends of poly (ethylene terephthalate) and acrylate rubber: 1. Influence of interaction on thermal, dynamic mechanical and tensile properties. *Polymer* 38, 4337–4344.
- Johnson, R.K., 2010. TEMPO-oxidized nanocelluloses: Surface modification and use as additives in cellulosic nanocomposites.
- Kalfoglou, N.K., Skafidas, D.S., Kallitsis, J.K., Lambert, J.-C., Van der Stappen, L., 1995. Comparison of compatibilizer effectiveness for PET/HDPE blends. *Polymer* 36, 4453–4462.
- Kargarzadeh, H., Ahmad, I., Abdullah, I., Dufresne, A., Zainudin, S.Y., Sheltami, R.M., 2012. Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers. *Cellulose* 19, 855–866. doi:10.1007/s10570-012-9684-6
- Kargarzadeh, H., M. Sheltami, R., Ahmad, I., Abdullah, I., Dufresne, A., 2015. Cellulose nanocrystal: A promising toughening agent for unsaturated polyester nanocomposite. *Polymer* 56, 346–357. doi:10.1016/j.polymer.2014.11.054
- Kasama, J., 2007. Compatibilization of recycled high density polyethylene (HDPE)/polyethylene terephthalate (PET) blends.
- Krimm, S., Liang, C.Y., Sutherland, G., 1956. Infrared spectra of high polymers. II. Polyethylene. *J. Chem. Phys.* 25, 549–562.
- Landry, V., Alemdar, A., Blanchet, P., 2011. Nanocrystalline cellulose: morphological, physical, and mechanical properties. *For. Prod. J.* 61, 104.
- Larkin, P.J., 2011. *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation.* Elsevier, Amsterdam.
- Lee, S.-G., Lee, J.H., Choi, K.-Y., Rhee, J.M., 1998. Glass transition behavior of

polypropylene/polystyrene/styrene-ethylene-propylene block copolymer blends. *Polym. Bull.* 40, 765–771.

Liang, X.-H., Guo, Y.-Q., Gu, L.-Z., Ding, E.-Y., 1995. Crystalline-amorphous phase transition of poly (ethylene glycol)/cellulose blend. *Macromolecules* 28, 6551–6555.

Ljungberg, N., Bonini, C., Bortolussi, F., Boisson, C., Heux, L., Cavallé, 2005. New Nanocomposite Materials Reinforced with Cellulose Whiskers in Atactic Polypropylene: Effect of Surface and Dispersion Characteristics. *Biomacromolecules* 6, 2732–2739. doi:10.1021/bm050222v

Mancera-García, K.M., Waldo-Mendoza, M.A., Escobar-Barríos, V.A., 2016. Synthesis and evaluation of compatibilizer based on interpenetrating polymer networks (IPN) for PET/LDPE blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 133, n/a-n/a. doi:10.1002/app.43704

Mangalam, A.P., Simonsen, J., Benight, A.S., 2009. Cellulose/DNA Hybrid Nanomaterials. *Biomacromolecules* 10, 497–504. doi:10.1021/bm800925x

Mohan, T.P., George, A.P., Kanny, K., 2012. Combined effect of isophthalic acid and polyethylene glycol in polyethylene terephthalate polymer on thermal, mechanical, and gas transport properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 126, 536–543. doi:10.1002/app.36818

Montanari, S., Roumani, M., Heux, L., Vignon, M.R., 2005. Topochemistry of Carboxylated Cellulose Nanocrystals Resulting from TEMPO-Mediated Oxidation. *Macromolecules* 38, 1665–1671. doi:10.1021/ma048396c

Moon, R.J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., Youngblood, J., 2011. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.* 40, 3941. doi:10.1039/c0cs00108b

Morán, J.I., Alvarez, V.A., Cyras, V.P., Vázquez, A., 2008. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose* 15, 149–159. doi:10.1007/s10570-007-9145-9

Ng, H.-M., Sin, L.T., Tee, T.-T., Bee, S.-T., Hui, D., Low, C.-Y., Rahmat, A.R., 2015. Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers. *Compos. Part B Eng.* 75, 176–200. doi:10.1016/j.compositesb.2015.01.008

Nishi, S., Kotaka, T., 1985. Complex-forming poly(oxyethylene):poly(acrylic acid) interpenetrating polymer networks. 1. Preparation, structure, and viscoelastic properties. *Macromolecules* 18, 1519–1525. doi:10.1021/ma00150a001

- O'sullivan, A.C., 1997. Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose* 4, 173–207. doi:10.1023/A:1018431705579
- Partheepan, G., Sehgal, D.K., Pandey, R.K., 2008. Fracture toughness evaluation using miniature specimen test and neural network. *Comput. Mater. Sci.* 44, 523–530.
- Peng, B.L., Dhar, N., Liu, H.L., Tam, K.C., 2011. Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: A nanotechnology perspective. *Can. J. Chem. Eng.* 89, 1191–1206. doi:10.1002/cjce.20554
- Peng, Y., Gardner, D.J., Han, Y., Kiziltas, A., Cai, Z., Tshabalala, M.A., 2013. Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: thermostability and crystallinity. *Cellulose* 20, 2379–2392. doi:10.1007/s10570-013-0019-z
- Pereda, M., Kissi, N.E., Dufresne, A., 2014. Extrusion of Polysaccharide Nanocrystal Reinforced Polymer Nanocomposites through Compatibilization with Poly(ethylene oxide). *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 9365–9375. doi:10.1021/am501755p
- Pracella, M., Rolla, L., Chionna, D., Galeski, A., 2002. Compatibilization and properties of poly(ethylene terephthalate)/polyethylene blends based on recycled materials. *Macromol. Chem. Phys.* 203, 1473–1485.
- Quesada, F.J.G., Graciani, M.A.F., Bonal, M.T.L., Díaz-Mata, M.A., 1994. Aprendizaje con redes neuronales artificiales. *Ens. Rev. Fac. Educ. Albacete* 169–180.
- Rojas de Gáscue, B., Ramírez, M., Prin, J.L., Torres, C., Bejarano, L., Villarroel, H., Rojas, L., Murillo, M., Katime, I., 2010. Hidrogeles de acrilamida/ácido acrílico y de acrilamida/poli(ácido acrílico): Estudio de su capacidad de remediación en efluentes industriales. *Rev. Latinoam. Metal. Mater.* 30, 28–39.
- Schenzel, K., Fischer, S., Brendler, E., 2005. New Method for Determining the Degree of Cellulose I Crystallinity by Means of FT Raman Spectroscopy. *Cellulose* 12, 223–231. doi:10.1007/s10570-004-3885-6
- Schexnaydre, R.J., Mitchell, B.S., 2008. Solid-state blending of poly(ethylene terephthalate) with polystyrene: Extent of compatibilization and its dependence on blend composition. *Polym. Eng. Sci.* 48, 649–655. doi:10.1002/pen.20991
- Seibi, A., Al-Alawi, S.M., 1997. Prediction of fracture toughness using artificial neural networks (ANNs). *Eng. Fract. Mech.* 56, 311–319.
- Serge Rebouillat, Fernand Pla, 2013. State of the Art Manufacturing and Engineering of Nanocellulose: A Review of Available Data and Industrial Applications. *J. Biomater. Nanobiotechnology* 165.

Shameli, K., Ahmad, M.B., Jazayeri, S.D., Shabanzadeh, P., Sangpour, P., Jahangirian, H., Gharayebi, Y., 2012. Investigation of antibacterial properties silver nanoparticles prepared via green method. *Chem Cent J* 6, 73.

Solomons, T.G., Fryhle, C.B., 1999. *Química orgânica*. Limusa.

Studel, R., 1997. *Infrared and Raman Spectroscopy. Methods and Applications*. Edited by Bernhard Schrader, VCH, Weinheim 1995, XVIII, 787 pp., hardcover, DM 298.00, ISBN 3-527-26446-9. *Adv. Mater.* 9, 275–276. doi:10.1002/adma.19970090324

Subramanian, P.M., 2000. Plastics recycling and waste management in the US. *Resour. Conserv. Recycl.* 28, 253–263.

Surface-induced structure formation of polymer blends on patterned substrates :  
Article : *Nature* [WWW Document], n.d. URL <https://www-nature-com.bases-doc.univ-lorraine.fr/nature/journal/v391/n6670/full/391877a0.html> (accessed 6.26.17).

Tahiri, C., Vignon, M.R., 2000. TEMPO-oxidation of cellulose: Synthesis and characterisation of polyglucuronans. *Cellulose* 7, 177–188.

Tanco, F., 2003. *Introducción a las redes neuronales artificiales*. Grupo Intel. Artif.

Triefenbach, F., 2008. *Design of experiments: the D-optimal approach and its implementation as a computer algorithm*. Bachelors Thesis Inf. Commun. Technol.

Utracki, L.A. (Ed.), 2002a. *Polymer blends handbook*. Vol. 1: [...]. Kluwer, Dordrecht.

Utracki, L.A., 2002b. *Polymer blends handbook* [Texte imprimé]. Dordrecht : Boston (Mass.) : Kluwer Academic Publishers. cop. 2002.

Wang, Y., Wei, X., Li, J., Wang, Q., Wang, F., Kong, L., 2013. Homogeneous Isolation of Nanocellulose from Cotton Cellulose by High Pressure Homogenization. *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* 1, 49–52. doi:10.4236/msce.2013.15010

Wu, J., Lin, H., Meredith, J.C., 2016. Poly(ethylene oxide) bionanocomposites reinforced with chitin nanofiber networks. *Polymer* 84, 267–274. doi:10.1016/j.polymer.2016.01.017

Xu, X., Liu, F., Jiang, L., Zhu, J.Y., Haagenson, D., Wiesenborn, D.P., 2013. Cellulose Nanocrystals vs. Cellulose Nanofibrils: A Comparative Study on Their Microstructures and Effects as Polymer Reinforcing Agents. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, 2999–3009. doi:10.1021/am302624t

Xu, X., Wang, H., Jiang, L., Wang, X., Payne, S.A., Zhu, J.Y., Li, R., 2014. Comparison

between Cellulose Nanocrystal and Cellulose Nanofibril Reinforced Poly(ethylene oxide) Nanofibers and Their Novel Shish-Kebab-Like Crystalline Structures. *Macromolecules* 47, 3409–3416. doi:10.1021/ma402627j

Yabin, L., Jintian, H., 2014. Performance of Salix Cellulose in the Process of Micro/Nano. *J. Appl. Sci.* 14, 592.

Yang, G., Zhang, L., Feng, H., 1999. Role of polyethylene glycol in formation and structure of regenerated cellulose microporous membrane. *J. Membr. Sci.* 161, 31–40.

Yang, J., Han, C.-R., Duan, J.-F., Ma, M.-G., Zhang, X.-M., Xu, F., Sun, R.-C., Xie, X.-M., 2012. Studies on the properties and formation mechanism of flexible nanocomposite hydrogels from cellulose nanocrystals and poly(acrylic acid). *J. Mater. Chem.* 22, 22467. doi:10.1039/c2jm35498e

Yi, J., Xu, Q., Zhang, X., Zhang, H., 2008. Chiral-nematic self-ordering of rodlike cellulose nanocrystals grafted with poly(styrene) in both thermotropic and lyotropic states. *Polymer* 49, 4406–4412. doi:10.1016/j.polymer.2008.08.008

## Capítulo 5

Agarwal, U.P., Reiner, R.S., Ralph, S.A., 2010. Cellulose I crystallinity determination using FT-Raman spectroscopy: univariate and multivariate methods. *Cellulose* 17, 721–733. doi:10.1007/s10570-010-9420-z

Alexeev, A., Loos, J., Koetse, M.M., 2006. Nanoscale electrical characterization of semiconducting polymer blends by conductive atomic force microscopy (C-AFM). *Ultramicroscopy* 106, 191–199. doi:10.1016/j.ultramic.2005.07.003

Antonio Serrano, E.S., 2010. *Redes Neuronales Artificiales*. Univ. Valencia.

Aplicación del diseño D-Optimal en la modelación de la adsorción de COVs-Cl sobre zeolitas naturales chilenas modificadas [WWW Document], n.d. URL [http://www.ingeniare.cl/index.php?option=com\\_ingeniare&view=va&aid=522&vid=90&lang=es](http://www.ingeniare.cl/index.php?option=com_ingeniare&view=va&aid=522&vid=90&lang=es) (accessed 11.1.16).

Aradoaei, S., Darie, R., Constantinescu, G., Olariu, M., Ciobanu, R., 2010. Modified lignin effectiveness as compatibilizer for PET/LDPE blends containing secondary materials. *J. Non-Cryst. Solids* 356, 768–771. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2009.11.046

Autino, J.C., Romanelli, G.P., Ruiz, D.M., 2013. *Introducción a la Química Orgánica*.

Ávila, A.F., Duarte, M.V., 2003. A mechanical analysis on recycled PET/HDPE composites. *Polym. Degrad. Stab.* 80, 373–382. doi:10.1016/S0141-3910(03)00025-9

Bar, G., Thomann, Y., Brandsch, R., Cantow, H.-J., Whangbo, M.-H., 1997. Factors affecting the height and phase images in tapping mode atomic force microscopy. Study of phase-separated

polymer blends of poly (ethene-co-styrene) and poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide). *Langmuir* 13, 3807–3812.

Ben Azouz, K., Ramires, E.C., Van den Fonteyne, W., El Kissi, N., Dufresne, A., 2012. Simple Method for the Melt Extrusion of a Cellulose Nanocrystal Reinforced Hydrophobic Polymer. *ACS Macro Lett.* 1, 236–240. doi:10.1021/mz2001737

Bhaskar, V., Gupta, S.K., Ray, A.K., 2000. Multiobjective optimization of an industrial wiped-film pet reactor. *AIChE J.* 46, 1046–1058.

Bicking, F., Fonteix, C., Corriou, J.-P., Marc, I., 1994. Global optimization by artificial life: a new technique using genetic population evolution. *Rev. Fr. Autom. Inform. Rech. Opérationnelle Rech. Opérationnelle* 28, 23–36.

Bolio-López, G.I., Valadez-González, A., Veleza, L., Andreeva, A., 2011. Whiskers de celulosa a partir de residuos agroindustriales de banano: Obtención y caracterización. *Rev. Mex. Ing. Quím.* 10, 291–299.

Cai, Z., Kim, J., 2010. Bacterial cellulose/poly(ethylene glycol) composite: characterization and first evaluation of biocompatibility. *Cellulose* 17, 83–91. doi:10.1007/s10570-009-9362-5

Camargo, M., Morel, L., Fonteix, C., Hoppe, S., Hu, G.-H., Renaud, J., 2011. Development of new concepts for the control of polymerization processes: Multiobjective optimization and decision engineering. II. Application of a Choquet integral to an emulsion copolymerization process. *J. Appl. Polym. Sci.* 120, 3421–3434. doi:10.1002/app.33348

Cao, X., Dong, H., Li, C.M., 2007. New Nanocomposite Materials Reinforced with Flax Cellulose Nanocrystals in Waterborne Polyurethane. *Biomacromolecules* 8, 899–904. doi:10.1021/bm0610368

Chen, Y., Liu, C., Chang, P.R., Cao, X., Anderson, D.P., 2009. Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: Effect of hydrolysis time. *Carbohydr. Polym.* 76, 607–615. doi:10.1016/j.carbpol.2008.11.030

Cheng, D., Wen, Y., Wang, L., An, X., Zhu, X., Ni, Y., 2015. Adsorption of polyethylene glycol (PEG) onto cellulose nano-crystals to improve its dispersity. *Carbohydr. Polym.* 123, 157–163. doi:10.1016/j.carbpol.2015.01.035

Chiu, H.-T., Hsiao, Y.-K., 2005. Impact-Modified Poly(ethylene terephthalate)/Polyethylene-Octene Elastomer Blends. *J. Polym. Res.* 12, 355–359. doi:10.1007/s10965-004-8045-z

Coelho, R.F., Bouillard, P., 2005. A multicriteria evolutionary algorithm for mechanical design optimization with expert rules. *Int. J. Numer. Methods Eng.* 62, 516–536. doi:10.1002/nme.1198

Coltelli, M.-B., Giani, M., Lochiatto, F., Aglietto, M., Savi, S., Ciardelli, F., 2004. Postconsumer polyethylene terephthalate (PET)/polyolefin blends through reactive processing. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 6, 13–19. doi:10.1007/s10163-003-0100-z

Correa, R., 2006. Redes Neuronales Artificiales en Ingeniería y Física Nuclear. Caracterización de espectros PIXE. Univ. Granada Esp.

da Silva Perez, D., Montanari, S., Vignon, M.R., 2003. TEMPO-Mediated Oxidation of Cellulose III.

Biomacromolecules 4, 1417–1425. doi:10.1021/bm034144s

Dean, J.A., Lange, N.A., 1999. Lange's handbook of chemistry, 15th ed. ed. McGraw-Hill, New York.

Deepa, B., Abraham, E., Cherian, B.M., Bismarck, A., Blaker, J.J., Pothan, L.A., Leao, A.L., de, S., Kottaisamy, M., 2011. Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion. *Bioresour. Technol.* 102, 1988–1997. doi:10.1016/j.biortech.2010.09.030

Deschamps, A.A., van Apeldoorn, A.A., Hayen, H., de Bruijn, J.D., Karst, U., Grijpma, D.W., Feijen, J., 2004. In vivo and in vitro degradation of poly(ether ester) block copolymers based on poly(ethylene glycol) and poly(butylene terephthalate). *Biomaterials* 25, 247–258. doi:10.1016/S0142-9612(03)00495-2

Dhibar, A.K., Kim, J.K., Khatua, B.B., 2011. Cocontinuous phase morphology of asymmetric compositions of polypropylene/high-density polyethylene blend by the addition of clay. *J. Appl. Polym. Sci.* 119, 3080–3092. doi:10.1002/app.33057

Dimitrova, T.L., La Mantia, F.P., Pilati, F., Toselli, M., Valenza, A., Visco, A., 2000. On the compatibilization of PET/HDPE blends through a new class of copolyesters. *Polymer* 41, 4817–4824.

Dong, X.M., Revol, J.-F., Gray, D.G., 1998. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose* 5, 19–32.

D-Optimal Designs - MATLAB & Simulink - MathWorks France [WWW Document], n.d. URL <https://fr.mathworks.com/help/stats/d-optimal-designs.html?requestedDomain=www.mathworks.com> (accessed 11.2.16).

Eichhorn, S.J., Dufresne, A., Aranguren, M., Marcovich, N.E., Capadona, J.R., Rowan, S.J., Weder, C., Thielemans, W., Roman, M., Renneckar, S., Gindl, W., Veigel, S., Keckes, J., Yano, H., Abe, K., Nogi, M., Nakagaito, A.N., Mangalam, A., Simonsen, J., Benight, A.S., Bismarck, A., Berglund, L.A., Peijs, T., 2010. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *J. Mater. Sci.* 45, 1–33. doi:10.1007/s10853-009-3874-0

Elazzouzi-Hafraoui, S., Nishiyama, Y., Putaux, J.-L., Heux, L., Dubreuil, F., Rochas, C., 2008. The Shape and Size Distribution of Crystalline Nanoparticles Prepared by Acid Hydrolysis of Native Cellulose. *Biomacromolecules* 9, 57–65. doi:10.1021/bm700769p

Fakirov, S., Kamo, H., Evstatiev, M., Friedrich, K., 2004. Microfibrillar Reinforced Composites from PET/LDPE Blends: Morphology and Mechanical Properties. *J. Macromol. Sci. Part B* 43, 775–789. doi:10.1081/MB-120030024

Fasce, L., Seltzer, R., Frontini, P., Pita, V.J.R., Pacheco, E. b. a. v., Dias, M. I., 2005. Mechanical and fracture characterization of 50:50 HDPE/PET blends presenting different phase morphologies. *Polym. Eng. Sci.* 45, 354–363. doi:10.1002/pen.20282

Fernandes, C., Pontes, A.J., Viana, J.C., Gaspar-Cunha, A., 2016. Modeling and Optimization of the Injection-Molding Process: A Review. *Adv. Polym. Technol.* n/a-n/a. doi:10.1002/adv.21683

Follain, N., Marais, M.-F., Montanari, S., Vignon, M.R., 2010. Coupling onto surface carboxylated

cellulose nanocrystals. *Polymer* 51, 5332–5344. doi:10.1016/j.polymer.2010.09.001

Genetic and Evolutionary Computation Conference, Keijzer, M., Association for Computing Machinery (Eds.), 2009. GECCO 2009: Genetic and Evolutionary Computation Conference, Wednesday-Sunday, July 8-12, 2009, Montreal, Canada. Association for Computing Machinery, New York, NY.

Goh, A.T.C., 1995. Back-propagation neural networks for modeling complex systems. *Artif. Intell. Eng.* 9, 143–151. doi:10.1016/0954-1810(94)00011-S

Guang Yang, Lina Zhang, 1996. Regenerated cellulose microporous membranes by mixing cellulose cuoxam with a water soluble polymer. *J. Membr. Sci.* 114, 149–155. doi:10.1016/0376-7388(95)00314-2

Habibi, Y., Chanzy, H., Vignon, M.R., 2006. TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers. *Cellulose* 13, 679–687. doi:10.1007/s10570-006-9075-y

Habibi, Y., Dufresne, A., 2008. Highly Filled Bionanocomposites from Functionalized Polysaccharide Nanocrystals. *Biomacromolecules* 9, 1974–1980. doi:10.1021/bm8001717

Habibi, Y., Lucia, L.A., Rojas, O.J., 2010. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. *Chem. Rev.* 110, 3479–3500. doi:10.1021/cr900339w

Herman, M.R., Nejadhashemi, A.P., Daneshvar, F., Abouali, M., Ross, D.M., Woznicki, S.A., Zhang, Z., 2016. Optimization of bioenergy crop selection and placement based on a stream health indicator using an evolutionary algorithm. *J. Environ. Manage.* 181, 413–424. doi:10.1016/j.jenvman.2016.07.005

Holt, B.L., Stoyanov, S.D., Pelan, E., Paunov, V.N., 2010. Novel anisotropic materials from functionalised colloidal cellulose and cellulose derivatives. *J. Mater. Chem.* 20, 10058. doi:10.1039/c0jm01022g

Iturbe, L.C.C., 2004. Aplicaciones de la FTIR al estudio de las interacciones polímero-polímero. *Rev. Iberoam. Polímeros* 5, 1.

Jha, A., Bhowmick, A.K., 1997. Thermoplastic elastomeric blends of poly (ethylene terephthalate) and acrylate rubber: 1. Influence of interaction on thermal, dynamic mechanical and tensile properties. *Polymer* 38, 4337–4344.

Johnson, R.K., 2010. TEMPO-oxidized nanocelluloses: Surface modification and use as additives in cellulosic nanocomposites.

Kalfoglou, N.K., Skafidas, D.S., Kallitsis, J.K., Lambert, J.-C., Van der Stappen, L., 1995. Comparison of compatibilizer effectiveness for PET/HDPE blends. *Polymer* 36, 4453–4462.

Kargarzadeh, H., Ahmad, I., Abdullah, I., Dufresne, A., Zainudin, S.Y., Sheltami, R.M., 2012. Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers. *Cellulose* 19, 855–866. doi:10.1007/s10570-012-9684-6

Kargarzadeh, H., M. Sheltami, R., Ahmad, I., Abdullah, I., Dufresne, A., 2015. Cellulose nanocrystal: A promising toughening agent for unsaturated polyester nanocomposite. *Polymer* 56,

346–357. doi:10.1016/j.polymer.2014.11.054

Kasama, J., 2007. Compatibilization of recycled high density polyethylene (HDPE)/polyethylene terephthalate (PET) blends.

Krimm, S., Liang, C.Y., Sutherland, G., 1956. Infrared spectra of high polymers. II. Polyethylene. *J. Chem. Phys.* 25, 549–562.

Landry, V., Alemdar, A., Blanchet, P., 2011. Nanocrystalline cellulose: morphological, physical, and mechanical properties. *For. Prod. J.* 61, 104.

Larkin, P.J., 2011. *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. Elsevier, Amsterdam.

Lee, S.-G., Lee, J.H., Choi, K.-Y., Rhee, J.M., 1998. Glass transition behavior of polypropylene/polystyrene/styrene-ethylene-propylene block copolymer blends. *Polym. Bull.* 40, 765–771.

Liang, X.-H., Guo, Y.-Q., Gu, L.-Z., Ding, E.-Y., 1995. Crystalline-amorphous phase transition of poly (ethylene glycol)/cellulose blend. *Macromolecules* 28, 6551–6555.

Ljungberg, N., Bonini, C., Bortolussi, F., Boisson, C., Heux, L., Cavallé, 2005. New Nanocomposite Materials Reinforced with Cellulose Whiskers in Atactic Polypropylene: Effect of Surface and Dispersion Characteristics. *Biomacromolecules* 6, 2732–2739. doi:10.1021/bm050222v

Mancera-García, K.M., Waldo-Mendoza, M.A., Escobar-Barrios, V.A., 2016. Synthesis and evaluation of compatibilizer based on interpenetrating polymer networks (IPN) for PET/LDPE blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 133, n/a-n/a. doi:10.1002/app.43704

Mangalam, A.P., Simonsen, J., Benight, A.S., 2009. Cellulose/DNA Hybrid Nanomaterials. *Biomacromolecules* 10, 497–504. doi:10.1021/bm800925x

Mohan, T.P., George, A.P., Kanny, K., 2012. Combined effect of isophthalic acid and polyethylene glycol in polyethylene terephthalate polymer on thermal, mechanical, and gas transport properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 126, 536–543. doi:10.1002/app.36818

Montanari, S., Roumani, M., Heux, L., Vignon, M.R., 2005. Topochemistry of Carboxylated Cellulose Nanocrystals Resulting from TEMPO-Mediated Oxidation. *Macromolecules* 38, 1665–1671. doi:10.1021/ma048396c

Moon, R.J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., Youngblood, J., 2011. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.* 40, 3941. doi:10.1039/c0cs00108b

Morán, J.I., Alvarez, V.A., Cyras, V.P., Vázquez, A., 2008. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose* 15, 149–159. doi:10.1007/s10570-007-9145-9

Ng, H.-M., Sin, L.T., Tee, T.-T., Bee, S.-T., Hui, D., Low, C.-Y., Rahmat, A.R., 2015. Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers. *Compos. Part B Eng.* 75, 176–200. doi:10.1016/j.compositesb.2015.01.008

Nishi, S., Kotaka, T., 1985. Complex-forming poly(oxyethylene):poly(acrylic acid) interpenetrating

polymer networks. 1. Preparation, structure, and viscoelastic properties. *Macromolecules* 18, 1519–1525. doi:10.1021/ma00150a001

O'sullivan, A.C., 1997. Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose* 4, 173–207. doi:10.1023/A:1018431705579

Partheepan, G., Sehgal, D.K., Pandey, R.K., 2008. Fracture toughness evaluation using miniature specimen test and neural network. *Comput. Mater. Sci.* 44, 523–530.

Peng, B.L., Dhar, N., Liu, H.L., Tam, K.C., 2011. Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: A nanotechnology perspective. *Can. J. Chem. Eng.* 89, 1191–1206. doi:10.1002/cjce.20554

Peng, Y., Gardner, D.J., Han, Y., Kiziltas, A., Cai, Z., Tshabalala, M.A., 2013. Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: thermostability and crystallinity. *Cellulose* 20, 2379–2392. doi:10.1007/s10570-013-0019-z

Pereda, M., Kissi, N.E., Dufresne, A., 2014. Extrusion of Polysaccharide Nanocrystal Reinforced Polymer Nanocomposites through Compatibilization with Poly(ethylene oxide). *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 9365–9375. doi:10.1021/am501755p

Pracella, M., Rolla, L., Chionna, D., Galeski, A., 2002. Compatibilization and properties of poly(ethylene terephthalate)/polyethylene blends based on recycled materials. *Macromol. Chem. Phys.* 203, 1473–1485.

Quesada, F.J.G., Graciani, M.A.F., Bonal, M.T.L., Díaz-Mata, M.A., 1994. Aprendizaje con redes neuronales artificiales. *Ens. Rev. Fac. Educ. Albacete* 169–180.

Rojas de Gáscue, B., Ramírez, M., Prin, J.L., Torres, C., Bejarano, L., Villarroel, H., Rojas, L., Murillo, M., Katime, I., 2010. Hidrogeles de acrilamida/ácido acrílico y de acrilamida/poli(ácido acrílico): Estudio de su capacidad de remediación en efluentes industriales. *Rev. Latinoam. Metal. Mater.* 30, 28–39.

Schenzel, K., Fischer, S., Brendler, E., 2005. New Method for Determining the Degree of Cellulose I Crystallinity by Means of FT Raman Spectroscopy. *Cellulose* 12, 223–231. doi:10.1007/s10570-004-3885-6

Schexnaydre, R.J., Mitchell, B.S., 2008. Solid-state blending of poly(ethylene terephthalate) with polystyrene: Extent of compatibilization and its dependence on blend composition. *Polym. Eng. Sci.* 48, 649–655. doi:10.1002/pen.20991

Seibi, A., Al-Alawi, S.M., 1997. Prediction of fracture toughness using artificial neural networks (ANNs). *Eng. Fract. Mech.* 56, 311–319.

Serge Rebouillat, Fernand Pla, 2013. State of the Art Manufacturing and Engineering of Nanocellulose: A Review of Available Data and Industrial Applications. *J. Biomater. Nanobiotechnology* 165.

Shameli, K., Ahmad, M.B., Jazayeri, S.D., Shabanzadeh, P., Sangpour, P., Jahangirian, H., Gharayebi, Y., 2012. Investigation of antibacterial properties silver nanoparticles prepared via green method. *Chem Cent J* 6, 73.

- Solomons, T.G., Fryhle, C.B., 1999. *Química orgánica*. Limusa.
- Stedel, R., 1997. *Infrared and Raman Spectroscopy. Methods and Applications*. Edited by Bernhard Schrader, VCH, Weinheim 1995, XVIII, 787 pp., hardcover, DM 298.00, ISBN 3-527-26446-9. *Adv. Mater.* 9, 275–276. doi:10.1002/adma.19970090324
- Subramanian, P.M., 2000. Plastics recycling and waste management in the US. *Resour. Conserv. Recycl.* 28, 253–263.
- Surface-induced structure formation of polymer blends on patterned substrates : Article : Nature [WWW Document], n.d. URL <https://www-nature-com.bases-doc.univ-lorraine.fr/nature/journal/v391/n6670/full/391877a0.html> (accessed 6.26.17).
- Tahiri, C., Vignon, M.R., 2000. TEMPO-oxidation of cellulose: Synthesis and characterisation of polyglucuronans. *Cellulose* 7, 177–188.
- Tanco, F., 2003. *Introducción a las redes neuronales artificiales*. Grupo Intel. Artif.
- Triefenbach, F., 2008. *Design of experiments: the D-optimal approach and its implementation as a computer algorithm*. Bachelors Thesis Inf. Commun. Technol.
- Utracki, L.A. (Ed.), 2002a. *Polymer blends handbook*. Vol. 1: [...]. Kluwer, Dordrecht.
- Utracki, L.A., 2002b. *Polymer blends handbook* [Texte imprimé]. Dordrecht : Boston (Mass.) : Kluwer Academic Publishers. cop. 2002.
- Wang, Y., Wei, X., Li, J., Wang, Q., Wang, F., Kong, L., 2013. Homogeneous Isolation of Nanocellulose from Cotton Cellulose by High Pressure Homogenization. *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* 1, 49–52. doi:10.4236/msce.2013.15010
- Wu, J., Lin, H., Meredith, J.C., 2016. Poly(ethylene oxide) bionanocomposites reinforced with chitin nanofiber networks. *Polymer* 84, 267–274. doi:10.1016/j.polymer.2016.01.017
- Xu, X., Liu, F., Jiang, L., Zhu, J.Y., Haagenson, D., Wiesenborn, D.P., 2013. Cellulose Nanocrystals vs. Cellulose Nanofibrils: A Comparative Study on Their Microstructures and Effects as Polymer Reinforcing Agents. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, 2999–3009. doi:10.1021/am302624t
- Xu, X., Wang, H., Jiang, L., Wang, X., Payne, S.A., Zhu, J.Y., Li, R., 2014. Comparison between Cellulose Nanocrystal and Cellulose Nanofibril Reinforced Poly(ethylene oxide) Nanofibers and Their Novel Shish-Kebab-Like Crystalline Structures. *Macromolecules* 47, 3409–3416. doi:10.1021/ma402627j
- Yabin, L., Jintian, H., 2014. Performance of Salix Cellulose in the Process of Micro/Nano. *J. Appl. Sci.* 14, 592.
- Yang, G., Zhang, L., Feng, H., 1999. Role of polyethylene glycol in formation and structure of regenerated cellulose microporous membrane. *J. Membr. Sci.* 161, 31–40.
- Yang, J., Han, C.-R., Duan, J.-F., Ma, M.-G., Zhang, X.-M., Xu, F., Sun, R.-C., Xie, X.-M., 2012. Studies on the properties and formation mechanism of flexible nanocomposite hydrogels from cellulose nanocrystals and poly(acrylic acid). *J. Mater. Chem.* 22, 22467. doi:10.1039/c2jm35498e
- Yi, J., Xu, Q., Zhang, X., Zhang, H., 2008. Chiral-nematic self-ordering of rodlike cellulose

nanocrystals grafted with poly(styrene) in both thermotropic and lyotropic states. *Polymer* 49, 4406–4412. doi:10.1016/j.polymer.2008.08.008

## Capítulo 6

Agarwal, U.P., Reiner, R.S., Ralph, S.A., 2010. Cellulose I crystallinity determination using FT-Raman spectroscopy: univariate and multivariate methods. *Cellulose* 17, 721–733. doi:10.1007/s10570-010-9420-z

Alexeev, A., Loos, J., Koetse, M.M., 2006. Nanoscale electrical characterization of semiconducting polymer blends by conductive atomic force microscopy (C-AFM). *Ultramicroscopy* 106, 191–199. doi:10.1016/j.ultramic.2005.07.003

Antonio Serrano, E.S., 2010. *Redes Neuronales Artificiales*. Univ. Valencia.

Aplicación del diseño D-Optimal en la modelación de la adsorción de COVs-Cl sobre zeolitas naturales chilenas modificadas [WWW Document], n.d. URL [http://www.ingeniare.cl/index.php?option=com\\_ingeniare&view=va&aid=522&vid=90&lang=es](http://www.ingeniare.cl/index.php?option=com_ingeniare&view=va&aid=522&vid=90&lang=es) (accessed 11.1.16).

Aradoaei, S., Darie, R., Constantinescu, G., Olariu, M., Ciobanu, R., 2010. Modified lignin effectiveness as compatibilizer for PET/LDPE blends containing secondary materials. *J. Non-Cryst. Solids* 356, 768–771. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2009.11.046

Autino, J.C., Romanelli, G.P., Ruiz, D.M., 2013. *Introducción a la Química Orgánica*.

Ávila, A.F., Duarte, M.V., 2003. A mechanical analysis on recycled PET/HDPE composites. *Polym. Degrad. Stab.* 80, 373–382. doi:10.1016/S0141-3910(03)00025-9

Bar, G., Thomann, Y., Brandsch, R., Cantow, H.-J., Whangbo, M.-H., 1997. Factors affecting the height and phase images in tapping mode atomic force microscopy. Study of phase-separated polymer blends of poly (ethene-co-styrene) and poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide). *Langmuir* 13, 3807–3812.

Ben Azouz, K., Ramires, E.C., Van den Fonteyne, W., El Kissi, N., Dufresne, A., 2012. Simple Method for the Melt Extrusion of a Cellulose Nanocrystal Reinforced Hydrophobic Polymer. *ACS Macro Lett.* 1, 236–240. doi:10.1021/mz2001737

Bhaskar, V., Gupta, S.K., Ray, A.K., 2000. Multiobjective optimization of an industrial wiped-film pet reactor. *AIChE J.* 46, 1046–1058.

Bicking, F., Fonteix, C., Corriou, J.-P., Marc, I., 1994. Global optimization by artificial life: a new technique using genetic population evolution. *Rev. Fr. Autom. Inform. Rech. Opérationnelle Rech. Opérationnelle* 28, 23–36.

Bolio-López, G.I., Valadez-González, A., Veleza, L., Andreeva, A., 2011. Whiskers de celulosa a partir de residuos agroindustriales de banano: Obtención y caracterización. *Rev. Mex. Ing. Quím.* 10, 291–299.

- Cai, Z., Kim, J., 2010. Bacterial cellulose/poly(ethylene glycol) composite: characterization and first evaluation of biocompatibility. *Cellulose* 17, 83–91. doi:10.1007/s10570-009-9362-5
- Camargo, M., Morel, L., Fonteix, C., Hoppe, S., Hu, G.-H., Renaud, J., 2011. Development of new concepts for the control of polymerization processes: Multiobjective optimization and decision engineering. II. Application of a Choquet integral to an emulsion copolymerization process. *J. Appl. Polym. Sci.* 120, 3421–3434. doi:10.1002/app.33348
- Cao, X., Dong, H., Li, C.M., 2007. New Nanocomposite Materials Reinforced with Flax Cellulose Nanocrystals in Waterborne Polyurethane. *Biomacromolecules* 8, 899–904. doi:10.1021/bm0610368
- Chen, Y., Liu, C., Chang, P.R., Cao, X., Anderson, D.P., 2009. Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: Effect of hydrolysis time. *Carbohydr. Polym.* 76, 607–615. doi:10.1016/j.carbpol.2008.11.030
- Cheng, D., Wen, Y., Wang, L., An, X., Zhu, X., Ni, Y., 2015. Adsorption of polyethylene glycol (PEG) onto cellulose nano-crystals to improve its dispersity. *Carbohydr. Polym.* 123, 157–163. doi:10.1016/j.carbpol.2015.01.035
- Chiu, H.-T., Hsiao, Y.-K., 2005. Impact-Modified Poly(ethylene terephthalate)/Polyethylene-Octene Elastomer Blends. *J. Polym. Res.* 12, 355–359. doi:10.1007/s10965-004-8045-z
- Coelho, R.F., Bouillard, P., 2005. A multicriteria evolutionary algorithm for mechanical design optimization with expert rules. *Int. J. Numer. Methods Eng.* 62, 516–536. doi:10.1002/nme.1198
- Coltelli, M.-B., Giani, M., Lochiatto, F., Aglietto, M., Savi, S., Ciardelli, F., 2004. Postconsumer polyethylene terephthalate (PET)/polyolefin blends through reactive processing. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 6, 13–19. doi:10.1007/s10163-003-0100-z
- Correa, R., 2006. *Redes Neuronales Artificiales en Ingeniería y Física Nuclear. Caracterización de espectros PIXE.* Univ. Granada Esp.
- da Silva Perez, D., Montanari, S., Vignon, M.R., 2003. TEMPO-Mediated Oxidation of Cellulose III. *Biomacromolecules* 4, 1417–1425. doi:10.1021/bm034144s
- Dean, J.A., Lange, N.A., 1999. *Lange's handbook of chemistry*, 15th ed. ed. McGraw-Hill, New York.
- Deepa, B., Abraham, E., Cherian, B.M., Bismarck, A., Blaker, J.J., Pothan, L.A., Leao, A.L., de, S., Kottaisamy, M., 2011. Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion. *Bioresour. Technol.* 102, 1988–1997. doi:10.1016/j.biortech.2010.09.030
- Deschamps, A.A., van Apeldoorn, A.A., Hayen, H., de Bruijn, J.D., Karst, U., Grijpma, D.W., Feijen, J., 2004. In vivo and in vitro degradation of poly(ether ester) block copolymers based on poly(ethylene glycol) and poly(butylene terephthalate). *Biomaterials* 25, 247–258. doi:10.1016/S0142-9612(03)00495-2
- Dhibar, A.K., Kim, J.K., Khatua, B.B., 2011. Cocontinuous phase morphology of asymmetric compositions of polypropylene/high-density polyethylene blend by the addition of clay. *J. Appl. Polym. Sci.* 119, 3080–3092. doi:10.1002/app.33057

Dimitrova, T.L., La Mantia, F.P., Pilati, F., Toselli, M., Valenza, A., Visco, A., 2000. On the compatibilization of PET/HDPE blends through a new class of copolyesters. *Polymer* 41, 4817–4824.

Dong, X.M., Revol, J.-F., Gray, D.G., 1998. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose* 5, 19–32.

D-Optimal Designs - MATLAB & Simulink - MathWorks France [WWW Document], n.d. URL <https://fr.mathworks.com/help/stats/d-optimal-designs.html?requestedDomain=www.mathworks.com> (accessed 11.2.16).

Eichhorn, S.J., Dufresne, A., Aranguren, M., Marcovich, N.E., Capadona, J.R., Rowan, S.J., Weder, C., Thielemans, W., Roman, M., Renneckar, S., Gindl, W., Veigel, S., Keckes, J., Yano, H., Abe, K., Nogi, M., Nakagaito, A.N., Mangalam, A., Simonsen, J., Benight, A.S., Bismarck, A., Berglund, L.A., Peijs, T., 2010. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *J. Mater. Sci.* 45, 1–33. doi:10.1007/s10853-009-3874-0

Elazzouzi-Hafraoui, S., Nishiyama, Y., Putaux, J.-L., Heux, L., Dubreuil, F., Rochas, C., 2008. The Shape and Size Distribution of Crystalline Nanoparticles Prepared by Acid Hydrolysis of Native Cellulose. *Biomacromolecules* 9, 57–65. doi:10.1021/bm700769p

Fakirov, S., Kamo, H., Evtatiev, M., Friedrich, K., 2004. Microfibrillar Reinforced Composites from PET/LDPE Blends: Morphology and Mechanical Properties. *J. Macromol. Sci. Part B* 43, 775–789. doi:10.1081/MB-120030024

Fasce, L., Seltzer, R., Frontini, P., Pita, V.J.R., Pacheco, E. b. a. v., Dias, M. I., 2005. Mechanical and fracture characterization of 50:50 HDPE/PET blends presenting different phase morphologies. *Polym. Eng. Sci.* 45, 354–363. doi:10.1002/pen.20282

Fernandes, C., Pontes, A.J., Viana, J.C., Gaspar-Cunha, A., 2016. Modeling and Optimization of the Injection-Molding Process: A Review. *Adv. Polym. Technol.* n/a-n/a. doi:10.1002/adv.21683

Follain, N., Marais, M.-F., Montanari, S., Vignon, M.R., 2010. Coupling onto surface carboxylated cellulose nanocrystals. *Polymer* 51, 5332–5344. doi:10.1016/j.polymer.2010.09.001

Genetic and Evolutionary Computation Conference, Keijzer, M., Association for Computing Machinery (Eds.), 2009. GECCO 2009: Genetic and Evolutionary Computation Conference, Wednesday-Sunday, July 8-12, 2009, Montreal, Canada. Association for Computing Machinery, New York, NY.

Goh, A.T.C., 1995. Back-propagation neural networks for modeling complex systems. *Artif. Intell. Eng.* 9, 143–151. doi:10.1016/0954-1810(94)00011-S

Guang Yang, Lina Zhang, 1996. Regenerated cellulose microporous membranes by mixing cellulose cuoxam with a water soluble polymer. *J. Membr. Sci.* 114, 149–155. doi:10.1016/0376-7388(95)00314-2

Habibi, Y., Chanzy, H., Vignon, M.R., 2006. TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers. *Cellulose* 13, 679–687. doi:10.1007/s10570-006-9075-y

Habibi, Y., Dufresne, A., 2008. Highly Filled Bionanocomposites from Functionalized Polysaccharide Nanocrystals. *Biomacromolecules* 9, 1974–1980. doi:10.1021/bm8001717

- Habibi, Y., Lucia, L.A., Rojas, O.J., 2010. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. *Chem. Rev.* 110, 3479–3500. doi:10.1021/cr900339w
- Herman, M.R., Nejadhashemi, A.P., Daneshvar, F., Abouali, M., Ross, D.M., Woznicki, S.A., Zhang, Z., 2016. Optimization of bioenergy crop selection and placement based on a stream health indicator using an evolutionary algorithm. *J. Environ. Manage.* 181, 413–424. doi:10.1016/j.jenvman.2016.07.005
- Holt, B.L., Stoyanov, S.D., Pelan, E., Paunov, V.N., 2010. Novel anisotropic materials from functionalised colloidal cellulose and cellulose derivatives. *J. Mater. Chem.* 20, 10058. doi:10.1039/c0jm01022g
- Iturbe, L.C.C., 2004. Aplicaciones de la FTIR al estudio de las interacciones polímero-polímero. *Rev. Iberoam. Polímeros* 5, 1.
- Jha, A., Bhowmick, A.K., 1997. Thermoplastic elastomeric blends of poly (ethylene terephthalate) and acrylate rubber: 1. Influence of interaction on thermal, dynamic mechanical and tensile properties. *Polymer* 38, 4337–4344.
- Johnson, R.K., 2010. TEMPO-oxidized nanocelluloses: Surface modification and use as additives in cellulosic nanocomposites.
- Kalfoglou, N.K., Skafidas, D.S., Kallitsis, J.K., Lambert, J.-C., Van der Stappen, L., 1995. Comparison of compatibilizer effectiveness for PET/HDPE blends. *Polymer* 36, 4453–4462.
- Kargarzadeh, H., Ahmad, I., Abdullah, I., Dufresne, A., Zainudin, S.Y., Sheltami, R.M., 2012. Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers. *Cellulose* 19, 855–866. doi:10.1007/s10570-012-9684-6
- Kargarzadeh, H., M. Sheltami, R., Ahmad, I., Abdullah, I., Dufresne, A., 2015. Cellulose nanocrystal: A promising toughening agent for unsaturated polyester nanocomposite. *Polymer* 56, 346–357. doi:10.1016/j.polymer.2014.11.054
- Kasama, J., 2007. Compatibilization of recycled high density polyethylene (HDPE)/polyethylene terephthalate (PET) blends.
- Krimm, S., Liang, C.Y., Sutherland, G., 1956. Infrared spectra of high polymers. II. Polyethylene. *J. Chem. Phys.* 25, 549–562.
- Landry, V., Alemdar, A., Blanchet, P., 2011. Nanocrystalline cellulose: morphological, physical, and mechanical properties. *For. Prod. J.* 61, 104.
- Larkin, P.J., 2011. Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation. Elsevier, Amsterdam.
- Lee, S.-G., Lee, J.H., Choi, K.-Y., Rhee, J.M., 1998. Glass transition behavior of polypropylene/polystyrene/styrene-ethylene-propylene block copolymer blends. *Polym. Bull.* 40, 765–771.
- Liang, X.-H., Guo, Y.-Q., Gu, L.-Z., Ding, E.-Y., 1995. Crystalline-amorphous phase transition of poly (ethylene glycol)/cellulose blend. *Macromolecules* 28, 6551–6555.

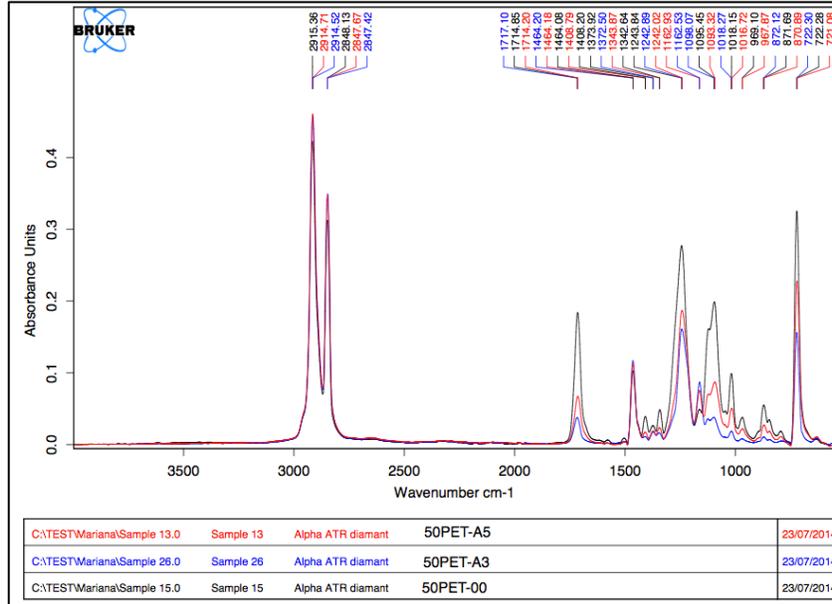
- Ljungberg, N., Bonini, C., Bortolussi, F., Boisson, C., Heux, L., Cavallé, 2005. New Nanocomposite Materials Reinforced with Cellulose Whiskers in Atactic Polypropylene: Effect of Surface and Dispersion Characteristics. *Biomacromolecules* 6, 2732–2739. doi:10.1021/bm050222v
- Mancera-García, K.M., Waldo-Mendoza, M.A., Escobar-Barrios, V.A., 2016. Synthesis and evaluation of compatibilizer based on interpenetrating polymer networks (IPN) for PET/LDPE blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 133, n/a-n/a. doi:10.1002/app.43704
- Mangalam, A.P., Simonsen, J., Benight, A.S., 2009. Cellulose/DNA Hybrid Nanomaterials. *Biomacromolecules* 10, 497–504. doi:10.1021/bm800925x
- Mohan, T.P., George, A.P., Kanny, K., 2012. Combined effect of isophthalic acid and polyethylene glycol in polyethylene terephthalate polymer on thermal, mechanical, and gas transport properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 126, 536–543. doi:10.1002/app.36818
- Montanari, S., Roumani, M., Heux, L., Vignon, M.R., 2005. Topochemistry of Carboxylated Cellulose Nanocrystals Resulting from TEMPO-Mediated Oxidation. *Macromolecules* 38, 1665–1671. doi:10.1021/ma048396c
- Moon, R.J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., Youngblood, J., 2011. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.* 40, 3941. doi:10.1039/c0cs00108b
- Morán, J.I., Alvarez, V.A., Cyras, V.P., Vázquez, A., 2008. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose* 15, 149–159. doi:10.1007/s10570-007-9145-9
- Ng, H.-M., Sin, L.T., Tee, T.-T., Bee, S.-T., Hui, D., Low, C.-Y., Rahmat, A.R., 2015. Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers. *Compos. Part B Eng.* 75, 176–200. doi:10.1016/j.compositesb.2015.01.008
- Nishi, S., Kotaka, T., 1985. Complex-forming poly(oxyethylene):poly(acrylic acid) interpenetrating polymer networks. 1. Preparation, structure, and viscoelastic properties. *Macromolecules* 18, 1519–1525. doi:10.1021/ma00150a001
- O'sullivan, A.C., 1997. Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose* 4, 173–207. doi:10.1023/A:1018431705579
- Partheepan, G., Sehgal, D.K., Pandey, R.K., 2008. Fracture toughness evaluation using miniature specimen test and neural network. *Comput. Mater. Sci.* 44, 523–530.
- Peng, B.L., Dhar, N., Liu, H.L., Tam, K.C., 2011. Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: A nanotechnology perspective. *Can. J. Chem. Eng.* 89, 1191–1206. doi:10.1002/cjce.20554
- Peng, Y., Gardner, D.J., Han, Y., Kiziltas, A., Cai, Z., Tshabalala, M.A., 2013. Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: thermostability and crystallinity. *Cellulose* 20, 2379–2392. doi:10.1007/s10570-013-0019-z
- Pereda, M., Kissi, N.E., Dufresne, A., 2014. Extrusion of Polysaccharide Nanocrystal Reinforced Polymer Nanocomposites through Compatibilization with Poly(ethylene oxide). *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 9365–9375. doi:10.1021/am501755p

- Pracella, M., Rolla, L., Chionna, D., Galeski, A., 2002. Compatibilization and properties of poly(ethylene terephthalate)/polyethylene blends based on recycled materials. *Macromol. Chem. Phys.* 203, 1473–1485.
- Quesada, F.J.G., Graciani, M.A.F., Bonal, M.T.L., Díaz-Mata, M.A., 1994. Aprendizaje con redes neuronales artificiales. *Ens. Rev. Fac. Educ. Albacete* 169–180.
- Rojas de Gáscue, B., Ramírez, M., Prin, J.L., Torres, C., Bejarano, L., Villarroel, H., Rojas, L., Murillo, M., Katime, I., 2010. Hidrogeles de acrilamida/ácido acrílico y de acrilamida/poli(ácido acrílico): Estudio de su capacidad de remediación en efluentes industriales. *Rev. Latinoam. Metal. Mater.* 30, 28–39.
- Schenzel, K., Fischer, S., Brendler, E., 2005. New Method for Determining the Degree of Cellulose I Crystallinity by Means of FT Raman Spectroscopy. *Cellulose* 12, 223–231. doi:10.1007/s10570-004-3885-6
- Schexnaydre, R.J., Mitchell, B.S., 2008. Solid-state blending of poly(ethylene terephthalate) with polystyrene: Extent of compatibilization and its dependence on blend composition. *Polym. Eng. Sci.* 48, 649–655. doi:10.1002/pen.20991
- Seibi, A., Al-Alawi, S.M., 1997. Prediction of fracture toughness using artificial neural networks (ANNs). *Eng. Fract. Mech.* 56, 311–319.
- Serge Rebouillat, Fernand Pla, 2013. State of the Art Manufacturing and Engineering of Nanocellulose: A Review of Available Data and Industrial Applications. *J. Biomater. Nanobiotechnology* 165.
- Shameli, K., Ahmad, M.B., Jazayeri, S.D., Shabanzadeh, P., Sangpour, P., Jahangirian, H., Gharayebi, Y., 2012. Investigation of antibacterial properties silver nanoparticles prepared via green method. *Chem Cent J* 6, 73.
- Solomons, T.G., Fryhle, C.B., 1999. *Química orgánica*. Limusa.
- Studel, R., 1997. *Infrared and Raman Spectroscopy. Methods and Applications*. Edited by Bernhard Schrader, VCH, Weinheim 1995, XVIII, 787 pp., hardcover, DM 298.00, ISBN 3-527-26446-9. *Adv. Mater.* 9, 275–276. doi:10.1002/adma.19970090324
- Subramanian, P.M., 2000. Plastics recycling and waste management in the US. *Resour. Conserv. Recycl.* 28, 253–263.
- Surface-induced structure formation of polymer blends on patterned substrates : Article : Nature [WWW Document], n.d. URL <https://www-nature-com.bases-doc.univ-lorraine.fr/nature/journal/v391/n6670/full/391877a0.html> (accessed 6.26.17).
- Tahiri, C., Vignon, M.R., 2000. TEMPO-oxidation of cellulose: Synthesis and characterisation of polyglucuronans. *Cellulose* 7, 177–188.
- Tanco, F., 2003. *Introducción a las redes neuronales artificiales*. Grupo Intel. Artif.
- Triefenbach, F., 2008. Design of experiments: the D-optimal approach and its implementation as a computer algorithm. *Bachelors Thesis Inf. Commun. Technol.*

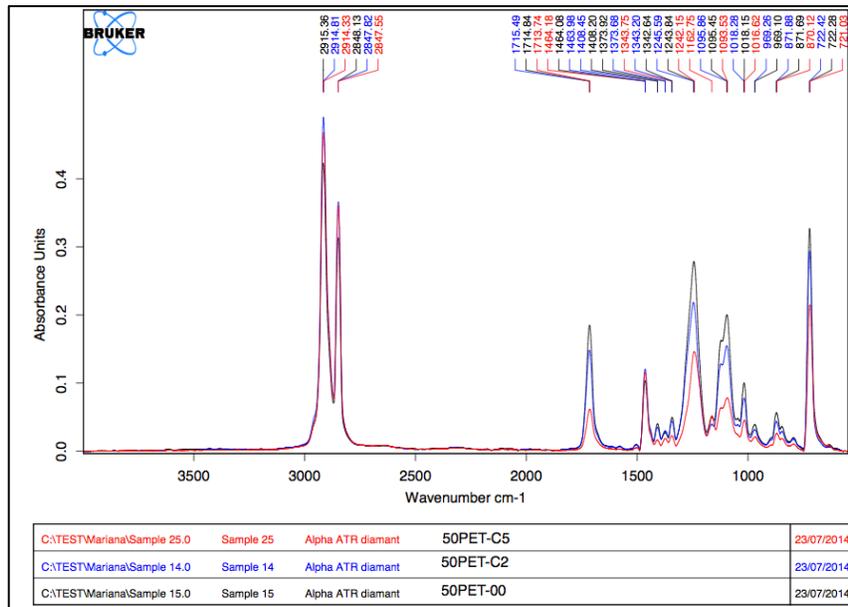
- Utracki, L.A. (Ed.), 2002a. Polymer blends handbook. Vol. 1: [...]. Kluwer, Dordrecht.
- Utracki, L.A., 2002b. Polymer blends handbook [Texte imprimé]. Dordrecht : Boston (Mass.) : Kluwer Academic Publishers. cop. 2002.
- Wang, Y., Wei, X., Li, J., Wang, Q., Wang, F., Kong, L., 2013. Homogeneous Isolation of Nanocellulose from Cotton Cellulose by High Pressure Homogenization. *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* 1, 49–52. doi:10.4236/msce.2013.15010
- Wu, J., Lin, H., Meredith, J.C., 2016. Poly(ethylene oxide) bionanocomposites reinforced with chitin nanofiber networks. *Polymer* 84, 267–274. doi:10.1016/j.polymer.2016.01.017
- Xu, X., Liu, F., Jiang, L., Zhu, J.Y., Haagenson, D., Wiesenborn, D.P., 2013. Cellulose Nanocrystals vs. Cellulose Nanofibrils: A Comparative Study on Their Microstructures and Effects as Polymer Reinforcing Agents. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, 2999–3009. doi:10.1021/am302624t
- Xu, X., Wang, H., Jiang, L., Wang, X., Payne, S.A., Zhu, J.Y., Li, R., 2014. Comparison between Cellulose Nanocrystal and Cellulose Nanofibril Reinforced Poly(ethylene oxide) Nanofibers and Their Novel Shish-Kebab-Like Crystalline Structures. *Macromolecules* 47, 3409–3416. doi:10.1021/ma402627j
- Yabin, L., Jintian, H., 2014. Performance of Salix Cellulose in the Process of Micro/Nano. *J. Appl. Sci.* 14, 592.
- Yang, G., Zhang, L., Feng, H., 1999. Role of polyethylene glycol in formation and structure of regenerated cellulose microporous membrane. *J. Membr. Sci.* 161, 31–40.
- Yang, J., Han, C.-R., Duan, J.-F., Ma, M.-G., Zhang, X.-M., Xu, F., Sun, R.-C., Xie, X.-M., 2012. Studies on the properties and formation mechanism of flexible nanocomposite hydrogels from cellulose nanocrystals and poly(acrylic acid). *J. Mater. Chem.* 22, 22467. doi:10.1039/c2jm35498e
- Yi, J., Xu, Q., Zhang, X., Zhang, H., 2008. Chiral-nematic self-ordering of rodlike cellulose nanocrystals grafted with poly(styrene) in both thermotropic and lyotropic states. *Polymer* 49, 4406–4412. doi:10.1016/j.polymer.2008.08.008

# 10. Anexos

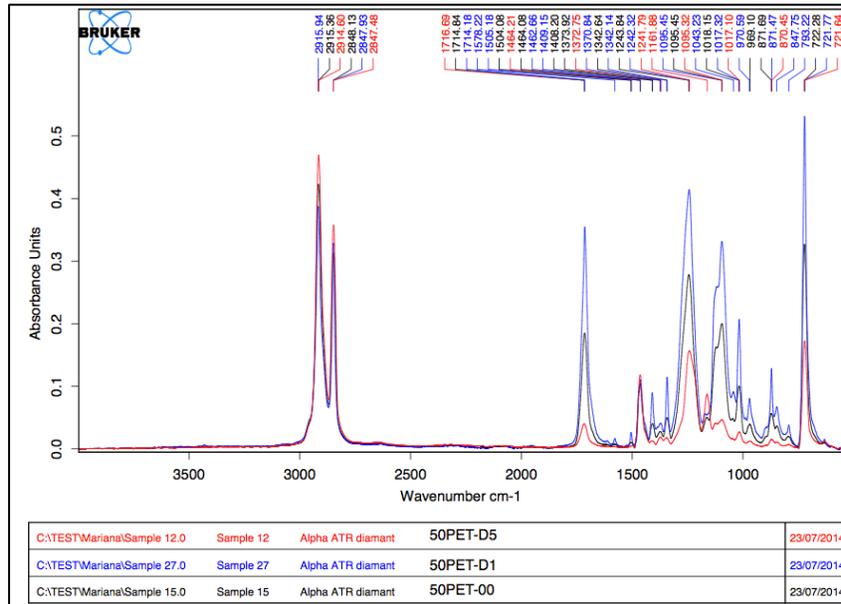
## A. Espectros infrarrojos para mezclas 50/50 (PET/LDPE).



**Figura 10.1.** FTIR de las mezclas PET/LDPE (50/50) con diferente concentración de IPN tipo A (sin NCC).

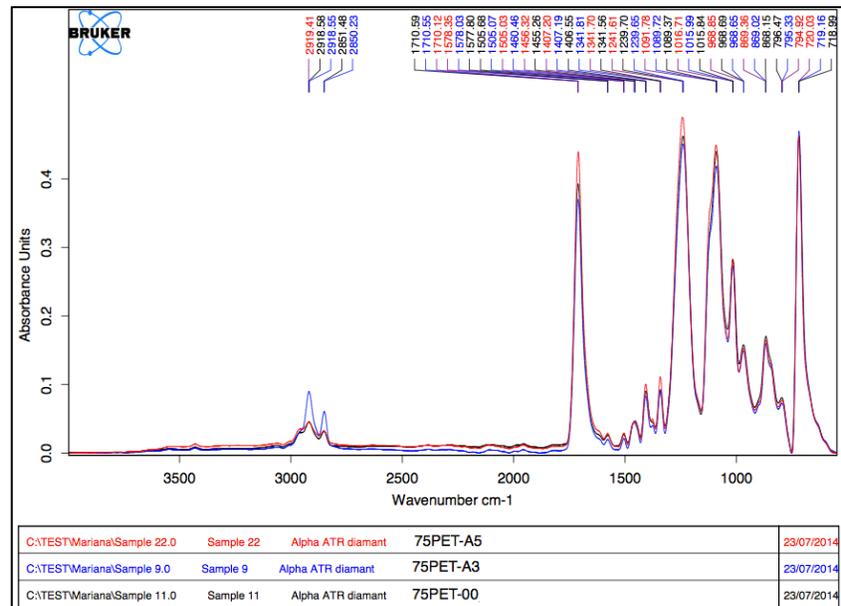


**Figura 10.2.** FTIR de las mezclas PET/LDPE (50/50) con diferente concentración de IPN tipo C (con 10% NCC).



**Figura 10.3.** FTIR de las mezclas PET/LDPE (50/50) con diferente concentración de IPN tipo D (con 20% NCC).

## B. Espectros infrarrojos para mezclas 75/25 (PET/LDPE).



**Figure 10.4.** FTIR de las mezclas PET/LDPE (75/25) con diferente concentración de IPN tipo A (sinNCC).

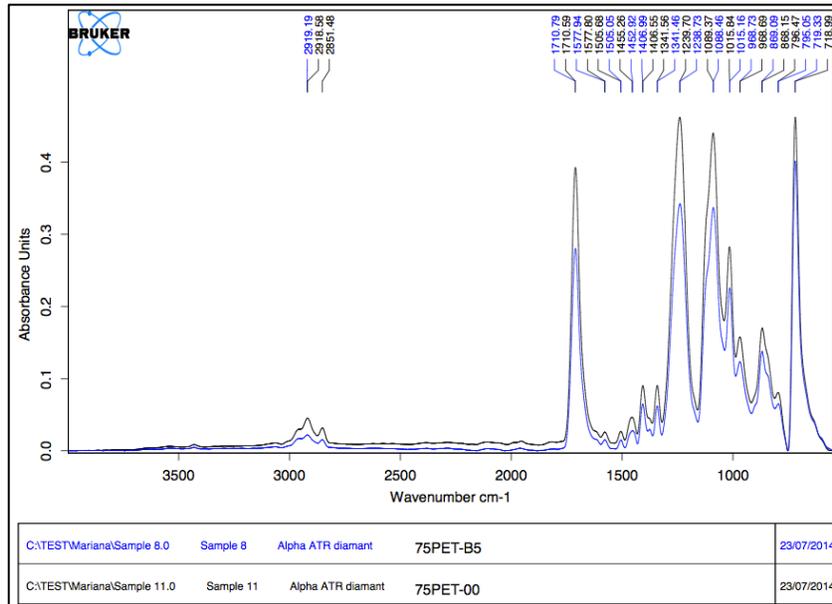


Figure 10.5. Espectro IR de las mezclas PET/LDPE (75/25) con diferentes concentraciones de IPN tipo B (con 5% NCC).

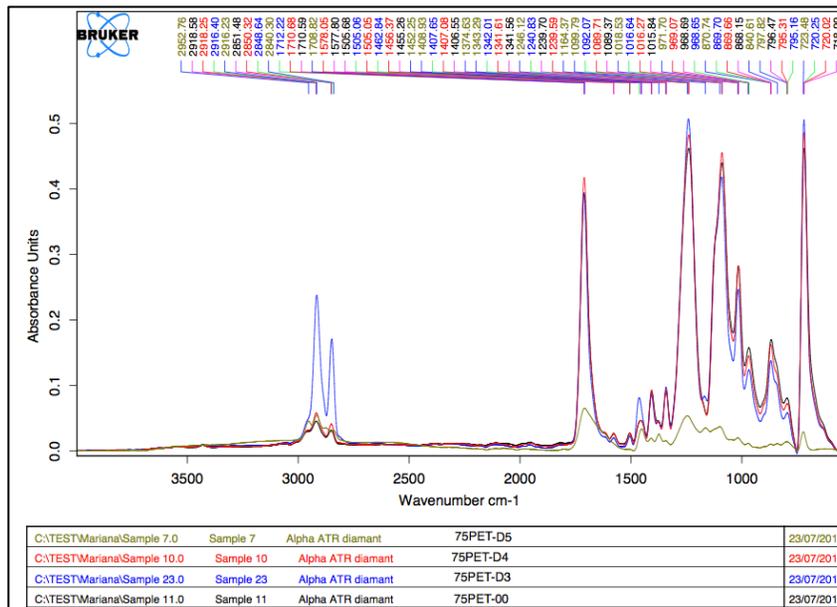
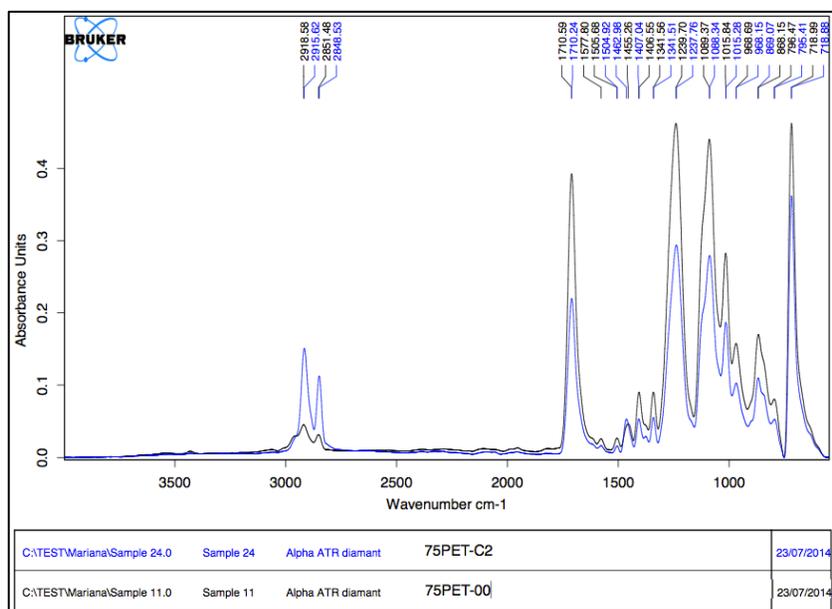


Figura 10.6. Espectro IR de las mezclas PET/LDPE (75/25) con diferentes concentraciones de IPN tipo D (con 20% NCC).



**Figure 10.7.** Espectro IR de las mezclas PET/LDPE (75/25) con diferentes concentraciones de IPN tipo D (con 20% NCC).

### C. DoE de las mezclas PET/LDPE.

D-optimal

**Tabla 10.1.** Obtención del DOE por método DETMAX de MATLAB.

Parameter Identification - Matlab (15)										
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
3	1	1	1	-0.5	1	1	0.25	1	-0.5	-0.5
12	1	1	0.2	-1	1	0.04	1	0.2	-1	-0.2
17	1	1	-0.6	1	1	0.36	1	-0.6	1	-0.6
21	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1
22	1	0	1	1	0	1	1	0	0	1
25	1	0	1	-1	0	1	1	0	0	-1
35	1	0	-0.2	0	0	0.04	0	0	0	0
42	1	0	-1	-1	0	1	1	0	0	1
43	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	1
46	1	-1	1	-1	1	1	1	-1	1	-1
48	1	-1	0.6	0	1	0.36	0	-0.6	0	0
58	1	-1	-0.2	-1	1	0.04	1	0.2	1	0.2

<b>59</b>	1	-1	-0.6	1	1	0.36	1	0.6	-1	-0.6
<b>63</b>	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1

**Model Validation (10)**

<b>4</b>	1	1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1
<b>9</b>	1	1	0.2	1	1	0.04	1	0.2	1	0.2
<b>14</b>	1	1	-0.2	0	1	0.04	0	-0.2	0	0
<b>23</b>	1	0	1	0	0	1	0	0	0	0
<b>33</b>	1	0	0.2	-1	0	0.04	1	0	0	-0.2
<b>38</b>	1	0	-0.6	1	0	0.36	1	0	0	-0.6
<b>44</b>	1	-1	1	0	1	1	0	-1	0	0
<b>54</b>	1	-1	0.2	-1	1	0.04	1	-0.2	1	-0.2
<b>55</b>	1	-1	-0.2	1	1	0.04	1	0.2	-1	-0.2
<b>60</b>	1	-1	-0.6	0	1	0.36	0	0.6	0	0

**Overall Model Validation + Identif. By Matlab (21)**

<b>1</b>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<b>3</b>	1	1	1	-0.5	1	1	0.25	1	-0.5	-0.5
<b>4</b>	1	1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1
<b>9</b>	1	1	0.2	1	1	0.04	1	0.2	1	0.2
<b>12</b>	1	1	0.2	-1	1	0.04	1	0.2	-1	-0.2
<b>14</b>	1	1	-0.2	0	1	0.04	0	-0.2	0	0
<b>17</b>	1	1	-0.6	1	1	0.36	1	-0.6	1	-0.6
<b>21</b>	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1
<b>22</b>	1	0	1	1	0	1	1	0	0	1
<b>23</b>	1	0	1	0	0	1	0	0	0	0
<b>25</b>	1	0	1	-1	0	1	1	0	0	-1
<b>33</b>	1	0	0.2	-1	0	0.04	1	0	0	-0.2
<b>35</b>	1	0	-0.2	0	0	0.04	0	0	0	0
<b>38</b>	1	0	-0.6	1	0	0.36	1	0	0	-0.6
<b>42</b>	1	0	-1	-1	0	1	1	0	0	1
<b>43</b>	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	1
<b>44</b>	1	-1	1	0	1	1	0	-1	0	0
<b>46</b>	1	-1	1	-1	1	1	1	-1	1	-1
<b>54</b>	1	-1	0.2	-1	1	0.04	1	-0.2	1	-0.2
<b>55</b>	1	-1	-0.2	1	1	0.04	1	0.2	-1	-0.2
<b>59</b>	1	-1	-0.6	1	1	0.36	1	0.6	-1	-0.6
<b>60</b>	1	-1	-0.6	0	1	0.36	0	0.6	0	0
<b>63</b>	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1

## D. Programa de modelado por Redes Neuronales Artificiales del sistemas de mezclas PET/LDPE

```
function Karen_ANNModel
% ANN model for the the LDPE - PET blending using TPE compatibilizer &
NCC
% global model revision
% Revision - D. Meimaroglou February 2017
clc
clear all
close all

%% Initialization Part
ANN_type = 3; % select type of output(1:Stress;
2:Elognation; 3:Young)
if (ANN_type==1)
    name='Stress_ANN';
elseif (ANN_type==2)
    name='Elognation_ANN';
elseif (ANN_type==3)
    name='Young_ANN';
end

% read the corresponding raw data
[p,t]=data(ANN_type);
ne = length(t); % number of experiments
nf = 3; % number of factors

% Normalization of the input and output between -1 and 1
[pn,PSi] = mapminmax(p);
[tn,PSo] = mapminmax(t);

%% Neural Network setup
% create the ANN
disp 'setting up ANN'
myANN=feedforwardnet([22 15]);

% train the ANN in a loop
myANN.trainParam.max_fail = 100;
myANN.divideFcn = 'dividerand';
% myANN.divideParam.trainRatio = 0.5;
% myANN.divideParam.valRatio = 0.25;
% myANN.divideParam.testRatio = 0.25;

% myANN.trainFcn = 'trainscg';
% myANN.trainFcn = 'trainbr';

exit = 0;
while ~exit
    [myANN,tr,yn,E] = train(myANN,pn,tn);

    % Network evaluation
```

```

% MSE index on all data
MSE = mse(myANN,tn,yn)

% extract the outputs that belong to the training, validation and
test subsets
trOut = yn(tr.trainInd);
vOut = yn(tr.valInd);
tsOut = yn(tr.testInd);

% extract the targets that belong to the training, validation and
test subsets
trTarg = tn(tr.trainInd);
vTarg = tn(tr.valInd);
tsTarg = tn(tr.testInd);

% Plot the regression
plotregression(trTarg,trOut,'Train',vTarg,vOut,'Validation',...
tsTarg,tsOut,'Testing',yn,tn,'Overall')

% Print the evaluation indexes
% average of targets
Mean=mean(tn);
% total sum of squares
SSt=sum((tn-Mean).^2);
% regression sum of squares
SSrg=sum((yn-Mean).^2);
% residual sum of squares
SSrs=sum((tn-yn).^2);

% Coefficient of determination
R2 = 1 - SSrs/SSt;
R = sqrt(R2);

% exit test
ok = 0;
while ok==0
    str = {'Continue training','STOP and save the ANN','Exit without
saving','save and continue'};
    prompt = {'Select what to do next:'};
    [sell,ok] =
listdlg('PromptString',prompt,'SelectionMode','single',...
        'ListString',str,'ListSize',[300 100]);
    end
    if (sell==2 | sell==3)
        exit=1;
    end
    if (sell==4)
        save (name);
    end
    clc
end
close all
ntraintool('close')

%% Save the created ANN
if (sell==2)
    save (name);
end

```

```

function [p,t]=data(ANN_type)
% function for the raw data

% Input: %PET, %IPN, %NCC (in IPN)
% Output: Stress @ break, Elongation @ break, Young's Mod.

% input
p = [100 0 0; 100 0 0; 100 0 0; 0 0 0; 0 0 0; 100 3
0; 100 3 0;
100 3 10; 100 3 10; 100 3 10; 0 3 0; 0 3 0; 0 3
10; 0 3 10;
75 5 20; 75 5 20; 75 5 20; 75 5 20; 75 5 5; 75 5 5; 75 5
5; 75 3 0;
75 3 0; 75 3 0; 75 4 20; 75 4 20; 75 4 20; 75 4 20; 75 0
0; 75 0 0;
75 0 0; 50 5 20; 50 5 20; 50 5 20; 50 5 20; 50 5 0; 50 5
0; 50 5 0;
50 2 10; 50 2 10; 50 2 10; 50 2 10; 50 0 0; 50 0
0; 50 0 0;
25 5 20; 25 5 20; 25 5 20; 25 5 20; 25 5 0; 25 5 0; 25 5
0; 25 4 10;
25 4 10; 25 4 10; 25 4 10; 25 2 0; 25 2 0; 25 2
0; 25 1 20;
25 1 20; 25 1 20; 25 1 20; 25 0 0; 25 0 0; 25 0
0; 75 5 0;
75 5 0; 75 5 0; 75 5 0; 75 3 20; 75 3 20; 75 2
10; 75 2 10;
75 2 10; 75 2 10; 50 5 10; 50 5 10; 50 5 10; 50 5
10; 50 3 0;
50 3 0; 50 3 0; 50 3 0; 50 1 20; 50 1 20; 50 1
20; 50 1 20;
25 5 10; 25 5 10; 25 5 10; 25 3 0; 25 3 0; 25 2
20; 25 2 20;
25 1 10; 25 1 10; 25 1 10];

t = [47.53 1.91 2882.96; 38.26 1.64 2932.54; 30.91 1.28 2825.46; 12.94
112.16 260.66;
12.62 125.00 286.25; 28.78 0.95 3379.09; 24.22 1.03 2985.32;
17.72 0.70 3484.50;
13.16 0.99 3054.87; 10.19 0.98 2917.28; 11.25 34.61 281.23;
11.12 30.40 242.60;
12.87 67.36 322.18; 12.05 98.64 314.89; 22.90 1.75 2015.93;
19.79 1.51 2222.82;
17.40 1.12 2611.75; 19.29 1.28 1853.97; 18.77 0.88 2384.54;
20.57 1.32 1967.67;
14.67 1.36 2085.38; 21.26 1.52 1877.73; 20.44 1.29 1939.66;
17.95 1.04 1982.70;
20.14 1.78 1807.13; 20.38 1.13 2133.88; 25.38 2.15 1989.94;
27.16 2.06 2055.65;
27.81 2.08 2065.48; 15.99 2.24 1133.33; 16.18 2.72 1060.39;
15.82 1.79 1248.74;
19.91 2.13 1428.41; 21.00 1.73 1567.50; 19.39 1.87 1486.44;
19.66 2.68 1434.42;
19.41 2.11 1410.20; 20.40 3.26 1388.85; 23.16 2.92 1498.46;
22.52 3.27 1410.50;
22.61 3.51 1337.74; 21.87 3.48 1350.61; 0.40 16.39 583.02;
0.37 13.63 555.25;

```

```

    1.33    13.85    604.09; 6.85 22.07 728.48; 6.51 18.02 838.48; 7.43
18.56 887.58;
    7.81    12.73    928.06; 7.36 24.19 859.80; 6.98 20.80 837.70; 6.98
17.88 823.79;
    7.74    33.01    811.33; 11.22 55.20 736.82; 10.49    36.31 834.29;
10.89 45.22 688.50;
    7.52    26.16    756.43; 10.91 35.45 773.85; 8.38    37.50 807.79;
8.19 69.74 809.06;
    9.57    101.94   782.85; 16.21 128.99 733.60; 24.08    1.48 2158.90;
23.11 1.52 1959.71;
    21.93    1.38    1952.65; 23.59 1.44 2190.41; 20.00    1.29 1854.17;
23.21 1.91 1981.64;
    13.79    1.69    2065.48; 27.35 1.55 2220.40; 27.02    2.03 2023.35;
18.23 1.93 2043.67;
    19.67    2.33    1330.50; 16.77 1.98 1336.97; 19.12    3.21 1192.05;
17.90 1.84 1423.41;
    17.52    2.32    1178.00; 22.51 2.31 1452.57; 19.30    2.69 1318.51;
21.52 2.58 1343.05;
    20.48    2.24    1361.88; 17.99 2.45 1464.92; 22.20    2.92 1360.95;
23.44 2.44 1427.34;
    10.32    6.89    788.41; 11.12 7.29 814.73; 7.07 23.28 789.21; 7.41
19.08 784.21;
    9.36    21.27    760.01; 7.30 27.09 750.82; 7.40 30.83 730.64; 8.14
37.03 862.59;
    14.76    88.06    881.78; 8.17 71.09 837.33];

```

```

% matrix transpositions

```

```

p = p';
t = t(:,ANN_type)';

```

## E. Programa de optimización multicriterio del sistemas de mezclas PET/LDPE

```

function Karen_EAMC
% Evolutionary algorithm optimization of one or more NN model(s)
% MultiCriteria version for 3 criteria
clc
clear all
close all

%% Input
% Load the saved networks and data
load 'Stress_ANN'
ANN1 = myANN;
PSo1 = PSo;

load 'Elongation_ANN'
ANN2 = myANN;
PSo2 = PSo;

load 'Young_ANN'
ANN3 = myANN;
PSo3 = PSo;

```

```

ind_dim = size(pn,1);           % dimension of individuals -
number of control variables or factors
ind_num = 1000;               % dimension of population -
number of individuals
sur_num = int32(ind_num*0.7); % number of survivals per
generation
mut_num = int32(ind_num*0.1); % number of mutations per
generation

pop_dim = ind_dim + 3 + 1;    % 1st dimension of the population
- rows

max_gen = 200;                % max number of generations
e = 500e0;                    % convergence criterion 1 -
difference worst - best

maxmin = 1;                   % to solve a minimization (= -1)
or maximization (=1) problem

%% EA Initialization
% set bounds
disp ' '
disp 'starting EA'

% Initialization
up = 1;
lb = -1;
ind = lb + (up-lb)*rand(ind_dim,ind_num);

%% creation of the initial population
pop(1:ind_dim,1:ind_num) = ind;

% calculation of the objective function
obj_f = [ANN1(ind); ANN2(ind); ANN3(ind)];
pop(ind_dim+1:ind_dim+3,:) = obj_f;

%% Main loop
ngen = 0;
conv = 0;
clear obj_f doms

while (conv == 0);

    % calculation of the dominations
    [doms,accept] = dominate(pop,ind_dim,ind_num,1);
    pop(pop_dim,:) = doms;

    %% sorting of the population
    [d1,d2]=sort(pop(pop_dim,:));
    pop = pop(:,d2);

    % print progress
    max_cr = pop(pop_dim,ind_num);
    min_cr = pop(pop_dim,1);
    sur_cr = pop(pop_dim,sur_num);

```

```

data(ngen+1,1) = ngen;
data(ngen+1,2) = max_cr;
data(ngen+1,3) = min_cr;
data(ngen+1,4) = sur_cr;

% transpose the data to the correct (initial) range - reverse-
normalization
inpi(1:ind_dim,1:ind_num) =
mapminmax('reverse',pop(1:ind_dim,1:ind_num),PSi);
outi(1,:) = mapminmax('reverse',pop(ind_dim+1,:),PSo1);
outi(2,:) = mapminmax('reverse',pop(ind_dim+2,:),PSo2);
outi(3,:) = mapminmax('reverse',pop(ind_dim+3,:),PSo3);
outi(4,:) = pop(pop_dim,:);

% keep current solution
pop_store(ngen+1,1:ind_dim,1:ind_num) = inpi(1:ind_dim,1:ind_num);
pop_store(ngen+1,ind_dim+1:pop_dim,1:ind_num) = outi;

clc
% file open
fid = fopen('output_EA_NN.dat','w');

% keep the best individual
sol_keep(1:ind_dim,ngen+1) = inpi(:,1);
sol_keep(ind_dim+1:pop_dim,ngen+1) = outi(:,1);
for j = 1:ngen+1;
    disp(' ')
    disp(['generation number : ', num2str(data(j,1))])
    disp(['criterion of best individual : ', num2str(data(j,3))])
    disp(['criterion of worst individual : ', num2str(data(j,2))])
    disp(['criterion of surv individual : ', num2str(data(j,4))])
    disp(' ')
    abs(pop(pop_dim,int32(ind_num*0.1))-pop(pop_dim,1))

    % print current solution
    fprintf(fid,['Gen. : ', num2str(j-1), '\n']);
    for z = 1:pop_dim;
        fprintf(fid,'%6.4E \n',sol_keep(z,j));
    end
    fprintf(fid,'\n');
end
%file close
fclose(fid);

%% Check convergence
if abs(max_cr-min_cr)<=e
    disp('desired convergence (1) achieved - simulation pause')
    disp('after retrieving the results, press any key to finish')
    conv = 1;
elseif pop(pop_dim,int32(ind_num*0.7))<=1
    disp('desired convergence (1) achieved - simulation pause')
    disp('after retrieving the results, press any key to finish')
    conv = 1;
% elseif (abs(min_cr)<=e2)
%     disp('desired convergence (2) achieved - simulation pause')
%     disp('after retrieving the results, press any key to finish')
%     conv = 1;
end

```

```

if (ngen==max_gen)
    disp ('desired convergence failed - max generations reached')
    conv = 1;
end

if (conv==1)
    % print the excel output
    % exc_out(pop_store,ngen,50,'EA_NN_result.xls')
    temp_res(1:pop_dim,1:10) = pop_store(end,:,1:10);
    save EA_results.dat temp_res -ascii;
    break
end

ngen = ngen + 1;

%% creation of the mutated children
pop(:,sur_num+1:end) = 0;
mut_ind = lb + (up-lb)*rand(ind_dim,mu_num);
pop2 = mut_ind;

% calculation of the objective function
obj_f = [ANN1(mut_ind); ANN2(mut_ind); ANN3(mut_ind)];
pop2(ind_dim+1:ind_dim+3,:) = obj_f;

% survival check
sur_mutn = 0;
ps = sur_num+1;
for im = 1:mu_num
    pop(1:pop_dim-1,ps) = pop2(1:pop_dim-1,im);
    % calculation of the dominations
    [doms,accept] = dominate(pop(:,1:ps),ind_dim,ps,2);
    if accept
        pop(pop_dim,ps)=doms(1,ps);
        ps = ps + 1;
        sur_mutn = sur_mutn + 1;
    end
end

clear obj_f pop2

%% creation of the regular children
chldn = ind_num-sur_num-sur_mutn; % children 2 b
created

% parents selection
par1 = randi(sur_num,ind_dim,chldn);
par2 = randi(sur_num,ind_dim,chldn);

% crossover - parabolic function  $A = a*B^2 + b*B + C$ ,  $A \in \{-0.2, 1.2\}$ ;
 $B \in \{0, 1\}$ 
beta = rand(ind_dim,chldn);
alpha = 1. - (rand(ind_dim,chldn)-1).^2;

for j=1:ind_dim
    if (pop(pop_dim,par1(j,:))<pop(pop_dim,par2(j,:))) % for
maximization problem (par1 should be the best one)

```

```

        chl_ind(j,:) = alpha(j,:).*pop(j,par2(j,:)) + (1-
alpha(j,:)).*pop(j,par1(j,:));
    else
        chl_ind(j,:) = alpha(j,:).*pop(j,par1(j,:)) + (1-
alpha(j,:)).*pop(j,par2(j,:));
    end
end
pop3 = chl_ind;

% calculation of the objective function
obj_f = [ANN1(chl_ind); ANN2(chl_ind); ANN3(chl_ind)];
pop3(ind_dim+1:ind_dim+3,:) = obj_f;
pop3(pop_dim,:) = 0;

% population concatenation
pop = [pop(:,1:sur_num+sur_mutn) pop3];

clear obj_f pop2 pop3 mut_ind chl_ind doms
end
return
function [doms,accept] = dominate(pop,ind_dim,ind_num,type)
% function for the calculation of the dominations (maximization case)
% type : dominations check for the whole population (=1) or for the
children (=2)

accept = 0;
j = ind_dim;
doms(1,1:ind_num) = 0;
if (type==1)
    for i = 1:ind_num;
        A = (pop(j+1,i)>=pop(j+1,:));
        B = (pop(j+2,i)>=pop(j+2,:));
        C = (pop(j+3,i)>=pop(j+3,:));

        % find the individuals that are dominated by i
        Z = find((A.*B).*C==1);
        sz = size(Z,2);
        for k = 1:sz;
            if (k~=i)
                doms(1,Z(k)) = doms(1,Z(k)) + 1;
            end
        end
    end
elseif (type==2)
    % check only the dominations of the child
    A = (pop(j+1,ind_num)>=pop(j+1,:));
    B = (pop(j+2,ind_num)>=pop(j+2,:));
    C = (pop(j+3,ind_num)>=pop(j+3,:));

    % check if any survivor is dominated by the child
    if (sum((A.*B).*C==1)>0)
        accept = 1;
        % calculate its domination index
        doms(1,ind_num) = sum(A+B+C==0) - 1;        % -1 to exclude itself
    end
end
return

```