

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA AGRARIA “ANTONIO NARRO”**



**DIVISIÓN EN CIENCIA ANIMAL**

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS**

**Síntesis, caracterización y optimización de las propiedades mecánicas de un biomaterial activo de tercera generación para el envasado alimentario**

**POR**

**ANA MARÍA ÁNGEL SÁNCHEZ**

**TESIS**

Presentada como requisito parcial para poder obtener el título profesional de:

**INGENIERO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS**

Buenavista, Saltillo, Coahuila, México  
**Septiembre 2019**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA AGRARIA "ANTONIO NARRO"**

**DIVISIÓN EN CIENCIA ANIMAL  
DEPARTAMENTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS**

**Síntesis, caracterización y optimización de las propiedades  
mecánicas de un biomaterial activo de tercera generación para el  
envasado alimentario.**

**TESIS**

Presentada por


**ANA MARÍA ÁNGEL SÁNCHEZ**

Que se somete a consideración del H. Jurado Examinador como Requisito Parcial  
Presentada como requisito parcial para poder obtener el título profesional de:

**INGENIERO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS**

**APROBADA**

  
Dra. María Hernández González  
**Presidente**

  
Dra. Ana Margarita Rodríguez  
Hernández  
**Co Asesor**

  
MC. Haydee Yajaira López De la Peña  
**Vocal**

  
MP. Francisco Hernández Centeno  
**Vocal**

  
Dr. José Dueñez Alanís  
**Coordinador de la División de Ciencia Animal**

Buenavista, Saltillo, Coahuila, México  
**Septiembre 2019**



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA AGRARIA “ANTONIO NARRO”**

**DIVISIÓN EN CIENCIA ANIMAL**

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS**

**Síntesis, caracterización y optimización de las propiedades  
mecánicas de un biomaterial activo de tercera generación para el  
envasado alimentario**

**TESIS**

Presentada por

**ANA MARÍA ÁNGEL SÁNCHEZ**

Que se somete a consideración del H. Jurado Examinador como Requisito Parcial  
Presentada como requisito parcial para poder obtener el título profesional de:

**INGENIERO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS**

Fue dirigida por el siguiente comité:

---

Dra. María Hernández González  
**Asesor**

---

Dra. Ana Margarita Rodríguez  
Hernández  
**Co Asesor**

---

MC. Haydee Yajaira López De la Peña  
**Co Asesor**

---

MP. Francisco Hernández Centeno  
**Co Asesor**

## **AGRADECIMIENTOS**

A **Dios** por concluir esta etapa de preparación profesional.

A la **Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro** por formarme profesionalmente.

A la **Dra. María Hernández González** por el apoyo, conocimientos, habilidades y paciencia brindados durante todo el proceso de la presente.

A la **Dra. Ana Margarita Rodríguez Hernández** por su importante colaboración y disponibilidad.

A la **M.C. Haydee Yajaira López de la Peña** por contribuir con sus conocimientos.

A la **Secretaría de Educación Superior** por la beca proporcionada durante la presente investigación.

A **CIQA (Centro de Investigación en Química Aplicada)** y a sus respectivos laboratorios.

A el departamento de **Biociencias y Agrotecnología (CIQA)**, por sus instalaciones y equipos de trabajo.

Se agradece el apoyo brindado del “Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos” a través del proyecto CONACYT No. 299124

Así como al **Ing. Jesús Alfonso Mercado Silva** y al **Dr. Salvador Fernández Tavizón**.

Así como a todo el personal del CIQA que me apoyaron durante la presente investigación con sus habilidades y conocimientos: **Ig. Rodrigo Cedillo García, Tec. Juan Francisco Zendejo Rodriguez, Blanca Huerta Martínez, Guadalupe Méndez Padilla, Julieta Sánchez Salazar, MC. José Ángel Sánchez Molina y Josue de Jesus Campos Oyervidez.**

## DEDICATORIAS

A mis padres:

**Reina Sánchez e Hipólito Ángel** por darme la vida, la oportunidad de tener una educación y por las importantes herramientas enseñadas en casa que son los valores.

A mi madre por enseñarme el amor para realizar las cosas y concluir las. También por enseñarme el respeto y responsabilidad con y hacia los demás.

A mi padre por enseñarme a ser perseverante, humilde, sincera y honesta.

A mis hermanas y hermanos, por ser mis mejores maestros de crecimiento;

**Norma, Domitila, Hipólito, Jesús, Lourdes, Angelica, Álvaro y Marco Antonio.**

A **Jorge Orduña** por todo el amor, el apoyo incondicional, por darme paz y seguridad para la vida.

Al pequeño **Omar Alejandro** por su inocencia y alegría aportada a mi vida.

## ÍNDICE GENERAL

<b>AGRADECIMIENTOS</b>	4
<b>DEDICATORIAS</b>	5
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	8
<b>ÍNDICE ABREVIATURAS</b>	10
<b>I. INTRODUCCIÓN</b>	12
<b>II. JUSTIFICACIÓN</b>	14
<b>III. HIPÓTESIS</b>	16
<b>IV. OBJETIVOS</b>	16
<b>4.1 Objetivo general</b>	16
<b>4.2 Objetivos específicos</b>	16
<b>V. MARCO DE REFERENCIA</b>	17
5.1 Características de la lechuguilla	17
5.1.2 Propiedades físicas como material	18
5.1.3 Selección de fibras	18
5.1.4 Aprovechamiento de la planta	18
5.1.5 Extracción de fibra	19
5.1.6 Tallado manual para el desfibrado manual	19
5.1.7 Establecimiento y aprovechamiento de lechuguilla	19
5.1.8 Desfibrado mecánico de hojas de lechuguilla	20
5.2 Principales constituyentes químicos de la lechuguilla	20
5.2.1 Celulosa	21
5.2.2 Hemicelulosa	22
5.2.3 Lignina	22
5.3 Almidón	23
5.4 Polisuccinimida	24
5.5 Materias primas de los bioplásticos	25
5.5.1 Método químico-mecánico combinación	29
5.6 Pruebas Mecánicas	30
5.7.1.1.1 Xplore	32
6.1 Obtención de la Microcelulosa	35
6.1.1 Equipos, Materiales y Reactivos	35
6.1.2 Obtención de la Materia Prima	35
6.1.3 Obtención de Microcelulosa por tratamientos combinados	35
6.2 Obtención de las materias primas para la elaboración del biomaterial compuesto	38
6.2.1 Aceite esencial de orégano.	38

6.2.2 Polisuccinimida (PSI)	38
6.3 Establecimiento de las condiciones para la extrusión y el moldeo	39
6.3.2 Etapa 2. Establecimiento de las condiciones para el mezclado por extrusión	40
6.3.3 Etapa 3. Establecimiento de las proporciones de los materiales base	41
<b>6.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES OBTENIDOS</b>	<b>43</b>
6.4.1 Caracterización Química	43
6.4.2 Caracterización física	46
6.4.2.1 Densidad del material extruido	46
6.4.3 Pruebas térmicas	47
<b>VII. RESULTADOS Y DISCUSIONES</b>	<b>49</b>
7.2 Propiedades físicas de material extruido	66
7.4.1 Análisis mecánico dinámico (DMA) para las probetas.	71
7.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) para microcelulosa.	73
7.6 Análisis termogravimétrico (TGA)	74
<b>VIII. CONCLUSIONES</b>	<b>77</b>
<b>IX. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>79</b>
<b>X. APÉNDICES</b>	<b>82</b>
10.1 Estudio estadístico de pruebas mecánicas	82
10.1.1 Tensión	82
10.1.2 Elongación	83
10.1.3 Flexión	84
10.1.4 Dureza	85

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Agave Lechuguilla Torr.	14
Figura 2. Micro compounder IM 15	30
Figura 3. Moldeadora de microinyección	31
Figura 4. Accesorios de equipo Xplore. a) Molde de probeta rectangular, b) Molde de probeta tipo hueso de prueba de tracción, c) Piston para material y d) Pantalla de la moldeadora.	31
Figura 5. Secado de las fibras.	34
Figura 6. Reducción del tamaño con tijeras b) Fibras cortadas.	34
Figura 7. Hidrólisis de celulosa	35
Figura 8. Vasos de precipitado	35
Figura 9. Fibras en vaso de precipitado.	35

Figura 10. a) Parrilla con solución de NaOH y fibras,	36
Figura 11. Vaso de precipitado con potenciómetro	36
Figura 12. Fibras en recipientes de vidrio dentro de horno de secado.	37
Figura 13. a) Molino, b) tamiz con material, c) Pesado de muestra en balanza analítica, d) microcelulosa tamizada	37
Figura 14. Equipo Fisher-Johns.	39
Figura 15. a) Monitor, b) Xplore	39
Figura 16. Materiales pesados	39
Figura 17. a) Pistón descargando el material. b) Molde con probeta ya inyectada	40
Figura 18. Limpiando el Micro compounder Xplore	40
Figura 19. Equipo is50 ATR (NICOLET).	43
Figura 20. Equipo equipo SIEMENS DR-X D-5000.	44
Figura 21. a) Muestras preparadas, b) Muestras sobre soporte del equipo, c) Equipo TOPCON WET SM-510, d) Observando muestras en monitor.	45
Figura 22. Pesado de probeta.	46
Figura 23. Ftir de los 5 tratamientos de microcelulosa.	51
Figura 24. Bandas representativas en la Psi.	53
Figura 25. Infrarrojos de mezclas	55
Figura 26. Difractogramas de los tratamiento de microcelulosa.	56
Figura 27. Drx de Polisuccinimida.	58
Figura 28. Difractogramas de probetas.	59
Figura 29. Micrografías de la microcelulosa de Lechuguilla.	59
Figura 30. Probeta micrografías de superficie	61
Figura 31. Micrografías de fractura probeta M2	61
Figura 32. Probeta M4 micrografías de fractura	62
Figura 33. Probeta M6 micrografías de fractura	68
Figura 34. Medias de tensión	70
Figura 35. Medias de elongación	72
Figura 36. Esfuerzo a la flexión	73
Figura 37. Medias Dureza Shore	75
Figura 38. Módulos de almacenamiento (Mpa) vs Temperatura (°C)	75
Figura 39. Módulos de pérdida (Mpa) vs Temperatura (°C)	76
Figura 40. Gráfica Tan Delta	76
Figura 41. Gráfica dsc T4	78
Figura 42. Gráfica dsc material extruido	78
Figura 43. Gráfica TGA T4	78
Figura 44. Gráfica TGA material extruido	78

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades químicas de las fibras de lechuguilla	20
Tabla 2. Principales métodos de extracción de celulosa	26
Tabla 3. Equipos, materiales y reactivos utilizados durante el experimento.	36



Tabla 4. Punto de fusión de los materiales	41
Tabla 5. Condiciones de operación probadas en el micro-compounder	43
Tabla 6. Proporción de los agentes presentes en el composito PSI-MC	44
Tabla 7. Proporción de los agentes presentes en el composito PSI-MC y almidón.	44
Tabla 8. Formulaciones de PSI- Almidón y almidón	44
Tabla 9. Formulaciones ajustadas	44
Tabla 10. Modificaciones porcentuales	45
Tabla 11. Mezclas finales y elegidas para caracterización	45
Tabla 12. Formulaciones porcentuales para probetas	45
Tabla 13. Propiedades Físicas.	49
Tabla 14. Tratamientos	52
Tabla 15. Rendimientos	52
Tabla 16. Proporciones de materiales y condiciones de extrusión para la obtención de probetas a 125 °C.	52
Tabla 17. Bandas encontradas en Ftir de cada tratamiento.	55
Tabla 18. Bandas de infrarrojos de probetas	58
Tabla 19. Clasificación de celulosas obtenidas	60
Tabla 20. Representación de los elementos encontrados en la microcelulosa.	66
Tabla 21. elementos químicos de probeta M2.	67
Tabla 22. correspondiente al análisis químico de probeta M4.	68
Tabla 23. correspondiente a análisis químico de probeta M6.	69
Tabla 24. Propiedades físicas de probeta	69
Tabla 25. Medias de tensión	71
Tabla 26. Medias de Elongación	73
Tabla 27. Medias de prueba Flexión	75
Tabla 28. Medias de Dureza Shore	77
Tabla 29. DMA para probetas	77
Tabla 30. Endotermas presentes	78
Tabla 31. Pérdidas en la curva TGA	79
Tabla 32. Endotermas de tratamientos DTG	80

### ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1. Ecuación de Segal	46
Ecuación 2. Ecuación de Scherrer	47

## ÍNDICE ABREVIATURAS

AEO: Aceite Esencial de Orégano.	JMP: Java Memory Profiler
AMP: Amperaje	KG: Unidad Kilogramo
ASTM: American Society for Testing of Materials	K: Potasio
CIQA: Centro de Investigación en Química Aplicada	KN: Kilo Newton
CONAFOR: Comisión Nacional Forestal	MC: Microcelulosa
CM: Centímetros	MG: Miligramos
CIRENA: Centro de Investigación en Recursos Naturales.	MM: Milímetros
C: carbono	MPA: Mega Pascales
Ca: Calcio	ML: Mililitros
ClO: Clorito	µM: Micras
CO: Aglomerado Comercial	NaClO: Hipoclorito de sodio
°C: Grados Celsius	NaOH: Hidróxido de Sodio
DRX: Difracción de Rayos X	NM: Nanómetros
DSC: Calorimetría diferencial de barrido	O: oxígeno
DMA: Análisis mecánico dinámico	O <sub>3</sub> : Ozono
DTG: Derivativa Termogravimétrico	Pa: Pascales
EDS: Espectroscopía de Dispersión de Rayos X	Pa.s: Pascales por segundo
FTIR: Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier	PHA: Polihidroxialcanoatos
FWHM: Full Width at Half Maximum ó en español la anchura a media altura que presenta un determinado pico de emisión.	PSI: (Psi) Polisuccinimida
G: Gramos	PP: Polipropileno
GU: Guasca	PE: Pasto elefante
HZ: Hertz	PSI: Libra por Pulgada Cuadrada
HR: Humedad Relativa	PH: Potencial de Hidrógeno
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : Ácido Sulfúrico	RPM: Revoluciones por minuto
HCL: Ácido Clorhídrico	SEM: Scanning Electron Microscopy ó en español Microscopía Electrónica de Barrido
	TGA: Análisis termogravimétrico
	TP: Triperro
	UAAAN: Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro
	V: Voltio

## RESUMEN

Los biopolímeros son materiales sustentables y amigables con el medio ambiente. Ha crecido el estudio en nuevas fuentes que ofrezcan propiedades óptimas para sustituir materiales sintéticos.

La celulosa es una fuente renovable y se puede encontrar en abundancia en la naturaleza en casi todas las especies vegetales. Gracias a su constitución estructural atrae la atención como una gran oportunidad en biomateriales.

Existen diversos métodos de extracción de celulosa, algunos de ellos capaces de modificar su composición química y otros menos fuertes. Por ello se necesita tener un conocimiento previo sobre lo que se busca o características de cada especie estudiada, en este caso la fibra de lechuguilla.

Existen polímeros capaces de entrecruzarse con otros polímeros y ceden sus propiedades físicas y químicas para dar paso a un nuevo polímero, por medio de enlaces químicos entre ellos los de van der Waals y puentes de nitrógeno. Esto ocurrió en la presente investigación con la PSI (polisuccinimida) en la etapa de mezclado de los agentes para producción de probetas.

La PSI es un polímero con capacidad de fundición adaptable y amigable con otros, en la presente investigación se caracterizaron sus propiedades físicas, químicas y morfológicas en un compuesto formado entre polisuccinimida, microcelulosa y almidón los cuales fueron base y se agregaron agentes fluidizantes para el proceso de extrusión siendo el AEO (aceite esencial de orégano) y glicerol.

El DSC, DRX y TGA demostraron la obtención de celulosa de Lechuguilla, su porcentaje de cristalinidad y su descomposición característica.

El DMA permitió observar las diferencias entre cada mezcla y el FTIR de probetas demostró el entrecruzado de los materiales bases. El análisis estadístico, de las pruebas mecánicas revelaron, capacidades diferentes entre las probetas formuladas y analizadas. La elongación fue determinante para diferenciar entre las mezclas. Logrando el objetivo de sintetizar un reforzante a partir de fibra de lechuguilla, incorporándolo para el entrecruzamiento con los demás agentes y caracterizando el compuesto polimérico para su posible aplicación alimentaria.

## I. INTRODUCCIÓN

El área de los biomateriales actualmente se encuentra en tendencia, ya que se requiere materiales biobasados por agentes reforzados a partir de productos naturales, sostenibles, biodegradables y aprovechando las fibras ecológicas (Wang *et al*; 2019).

Existe la demanda actual de materiales que se desintegran e incorporen en el suelo sin cambiar propiedades.

Los compósitos son formados por una matriz polimérica y un material reforzante. Estos refuerzos son materiales en los cuales un tipo de fibra es sintetizada a partir de un material y es incorporada a dicha matriz. En la presente investigación se evaluó un compósito a diferentes formulaciones.

Hay una gran cantidad de especies silvestres que requieren de poca nutrición en agua y suelo para su crecimiento. Se han realizado estudios sobre especies vegetales como el sisal, cambur, bagazo de caña de azúcar, residuos de madera, agaves de menor tamaño etc. Esto para estudiar su caracterización de las propiedades morfológicas, físicas, mecánicas y químicas. Algunos autores han llevado sus trabajos de investigación a la incorporación de estos materiales como refuerzo en matrices poliméricas y otros solo han caracterizado las especies de manera individual.

La fibra de agave de lechuguilla es una especie no maderable y explotada en zonas áridas y semiáridas en el norte de México. Se obtiene la fibra por un proceso de desfibrado de tipo manual o mecánico. La especie naturalmente contiene un tipo de pegamento que es eliminado con soluciones ácidas. Las fibras cuentan con una pared de diminutos cristales con defensa natural de la especie. Estos cristales son de oxalato de calcio.

Existen diferentes metodologías para la obtención de microcelulosa entre ellos químicos, biológicos y mecánicos.

Se llevaron a cabo una serie de tratamientos para la obtención de microcelulosa de lechuguilla como lo reportan varios autores. La hidrólisis semi ácida o ligera permite la disgregación de impurezas ajenas a la especie tratada así como eliminar las paredes celulares de la fibra permitiendo quitar zonas amorfas y dar paso a la cristalinidad. La hidrólisis alcalina con NaOH promueve la afinidad de zonas amorfas. La utilización de sosa por tiempo prolongado y temperatura constante lleva a la obtención de material más homogéneo. La cloración se utiliza para eliminar colores amarillentos que incorporan oxidaciones en el material final (Bolio *et al*; 2011).

Se ha dado un auge para la incorporación de celulosa de diferentes especies naturales a matrices de origen sintético, sin embargo se requiere mejorar dichas propiedades así como análisis más profundos para que interactúen las moléculas de celulosa con la matriz polimérica.

El objetivo base del presente trabajo, fue la obtención de un reforzante micrométrico para incorporarlo en una matriz polimérica con PSI, glicerol y AEO. Por ello se

realizó una ardua investigación en las propiedades de la fibra de lechuguilla y sus aplicaciones.

Existen diferentes pruebas, métodos y equipos para caracterizar los polímeros. Entre las pruebas de mayor utilización se encuentran analíticas como la microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X, también pruebas térmicas en las cuales se encuentran la calorimetría térmica, análisis mecánico dinámico y termogravimetría. Y pruebas mecánicas que ofrecen el estudio de las propiedades de tensión, flexión, dureza y elongación de los materiales.

Las micrografías de fractura SEM, comprobaron la compactación del biomaterial, se observó el mezclado de fundición y se visualizaron micro fibrillas revestidas en fractura de las probetas.

La incorporación de agentes secos y agentes fluidizantes crean una especie de fricción que permite la entrada de energía entre las moléculas de los diferentes componentes y esto conlleva a su punto de mayor temperatura a los materiales para dar entrada a la formación de enlaces nuevos por el efecto de mezclado, temperatura y proceso continuo. La extrusión permitió este resultado entre los agentes utilizados.

## II. JUSTIFICACIÓN

La concientización sobre la gran cantidad de desechos que no se degradan en el medio ambiente muestra un objetivo diferente en las industrias que es la sustitución de materiales sintéticos. A lo largo de la historia se han analizado algunas especies naturales con el fin de reemplazar los materiales producto de petróleo. Una de las principales desventajas de un biomaterial contra un material sintético es la deficiencia mecánica. Sin embargo, cada día crece la atención de incorporar los materiales sustentables y vegetales como biomateriales con propiedades similares a los sintéticos. Hay un gran campo de estudio en diferentes especies naturales las cuales no son explotadas ni aprovechadas debidamente ya que se desconocen sus propiedades. Por ello es importante girar el interés hacia estas especies que pudieran tener mejores propiedades. Ayudando a tener conocimiento de ellas y sus posibles aplicaciones en la industria.

La industria alimentaria es dependiente de la ciencia de los materiales para adecuar mejores empaques a los alimentos. Se están sintetizando biomateriales, dirigidos a los alimentos dando seguridad en su aplicación, biocompatible y biodegradable en el medio ambiente.

El biomaterial de tipo compósito fue analizado bajo las Normas oficiales ATSM (American Society for Testing and Materials), las cuales son muy importantes para respaldar las propiedades del material y su calidad físico- mecánica.

El compósito desarrollado es un biopolímero completo y con propiedades mecánicas competentes contra polímeros plásticos.

Los materiales surgientes tienen que ofrecer seguridad, ya que es el principio básico que cualquier material u objeto destinado a entrar en contacto directa o indirectamente con alimentos ha de ser lo suficientemente inerte para evitar que se transfieran sustancias a los alimentos en cantidades lo suficientemente grandes para poner en peligro la salud humana, o para ocasionar problemas de salud en personas como lo marca el Diario Oficial de la Unión Europea. De igual manera la FAO hace énfasis en la inocuidad alimentaria en la cual están incluidos los empaques alimentarios por su contacto directo con ellos. Por ello es estrictamente importante darle un proceso y seguimiento cuando se producen los materiales, así como cuando se incorporan sustancias liberables para ayudar a proteger al alimento o en su caso a evitar peligros microbianos.

La polisuccinimida por su parte se ha incorporado en tratamiento de liberación de fármacos y probada su eficiencia de liberación con aditivo (AEO) para dar paso a un polímero inerte.

De igual manera un material destinado a la industria alimentaria no debe presentar riesgo químico, por ello es tan importante la caracterización química, ya que permite un grado significativo de confianza para utilizarlo; teniendo la certeza que es un material inerte y por tanto seguro. Se pretende desarrollar un biomaterial así como

caracterizarlo ya que se cree puede ser un compósito con propiedades importantes, dada su naturaleza y su composición.

La descomposición física después de su utilidad, no dará problemas de contaminación por su pronta desintegración natural sin agravar la situación del planeta.

Se debe considerar aportar resultados lo más transparente posible; es decir declarar las propiedades reales de cada material sintetizado evitando las especulaciones ya que ayudará a futuros trabajos. Lo cual se realizó en la presente investigación aclarando cada prueba realizada al compósito formado así como sus respectivas formulaciones para ampliar el panorama de las propiedades de entrecruzamiento de polisuccinimida, microcelulosa, almidón, glicerol y AEO.

Cada uno de los agentes agregados en el compósito incorporó una característica propia dando paso a un biopolímero completo, compacto y con propiedades mecánicas propias.

### **III. HIPÓTESIS**

El compósito entrecruzado de polisuccinimida, microcelulosa, almidón, aceite esencial de orégano y glicerol ofrecerá propiedades físicas, mecánicas y térmicas adecuadas para un biomaterial alimentario.

### **IV. OBJETIVOS**

#### **4.1 Objetivo general**

Sintetizar y caracterizar un biomaterial basado en el entrecruzamiento de polisuccinimida y microcelulosa para optimizar sus propiedades mecánicas dirigido a ser usado como envase alimentario activo.

#### **4.2 Objetivos específicos**

1. Obtener microcelulosa a partir de las fibras de lechuguilla.
2. Establecer las condiciones para el entrecruzamiento de la polisuccinimida y de la microcelulosa.
3. Generar diferentes formulaciones de material variando las relaciones polisuccinimida-microcelulosa.
4. Caracterizar físico-química y mecánicamente los productos generados.
5. Analizar los datos generados y realizar ajustes.
6. Funcionalizar con extractos de aceite esencial del orégano, caracterizar fisicoquímicamente y evaluar el material que resulte más adecuado.



## V. MARCO DE REFERENCIA

### 5.1 Características de la lechuguilla

La lechuguilla (*Agave lechuguilla* Torr.) es una especie abundante, posee un mayor número de individuos en poblaciones naturales, en comparación con aproximadamente otras 140 especies silvestres del género *Agave* en el desierto Chihuahuense (Gentry; et al, 1982). Es una planta nativa de las zonas áridas y semiáridas del sur de Estados Unidos y México, cuya área de distribución abarca los estados de Coahuila, Chihuahua, Nuevo León, Durango, San Luis Potosí, Tamaulipas y Zacatecas, algunas poblaciones naturales se han localizado en los estados de Hidalgo, Oaxaca y Estado de México (Marroquín *et al.*, 1981).

La fibra de lechuguilla con fines comerciales se obtiene del cogollo, formado por las hojas más tiernas de la planta, que se encuentran agrupadas al centro de ésta, y del cual proviene la fibra de mayor calidad y valor comercial, ya que poseen una menor lignificación en comparación con las hojas laterales (Lozano, 1988; Marroquín *et al.*, 1981; Sheldon, 1980 y Zarate *et al.*, 1991).

Las características propias de la fibra en poblaciones naturales, no es siempre homogénea; éstas pueden variar de una región a otra, tanto en color como en longitud (Mauersberger, 1950) incluso entre un sitio y otro en una misma región. Además del color y la longitud, las características físico-mecánicas de la fibra no son del todo uniformes en las poblaciones silvestres; dentro de ellas existen también pequeñas áreas en donde las plantas presentan buenas características de la fibra, en cambio, en otros sitios se pueden encontrar plantas que se caracterizan por presentar fibra muy delgada, quebradiza y de bajo peso, lo que ocasiona que la persona que colecta, se vea en la necesidad de trasladarse a lugares aún más alejados para su aprovechamiento, aunque disponga de poblaciones naturales cercanas. Al igual que muchas de las especies vegetales de las zonas áridas y semiáridas de México, la lechuguilla ha experimentado una explotación excesiva y de manera irracional que ha provocado que sus poblaciones hayan disminuido, a tal grado que, cada vez es más difícil obtener sus productos y que además, se han deteriorado los ecosistemas que habitan. Se han realizado acciones para lograr un mejor aprovechamiento que involucran desde metodologías para la evaluación y manejo bajo condiciones naturales, hasta su domesticación a través de técnicas para el establecimiento y manejo agronómico de plantaciones comerciales. Una buena alternativa para recuperar los ecosistemas donde ella habita e incrementar la producción de fibra, es el establecimiento de plantaciones de tipo comercial.



**Figura 1.** *Agave Lechuguilla Torr.* Fotografía de Enrique Vera (2007).

### **5.1.2 Propiedades físicas como material**

Se caracteriza por ser fuerte, de alta resistencia y durabilidad, es altamente tolerante a solventes químicos, al calor, ácidos diluidos y concentrados, a productos abrasivos, alcoholes, destilados de petróleo así como también al agua, a altas temperaturas (en una exposición continua de hasta 150 °C), tiene una alta retención de líquidos, debido a que absorbe 65% más de agua que las fibras sintéticas, posee una única aspereza de su superficie, debido a los cristales de oxalato de calcio incrustados en la misma; por lo tanto, por sus características no existe en la actualidad un sustituto sintético y, dada su versatilidad de uso y bajo costo, se puede emplear, tanto en el hogar, como en la industria y el comercio. [https://www.conafor.gob.mx/biblioteca/Establecimiento\\_y\\_aprovechamiento\\_de\\_la\\_lechuguilla\\_Agave%20lechuguilla\\_Torr.pdf](https://www.conafor.gob.mx/biblioteca/Establecimiento_y_aprovechamiento_de_la_lechuguilla_Agave%20lechuguilla_Torr.pdf)

El principal uso de la fibra es la fabricación de cepillos industriales, también se utiliza como materia prima para la elaboración de diversos utensilios domésticos como cordelería, estropajos, cepillos, brochas para maquillaje, entre otros, que son elaborados, tanto en empresas nacionales, como a nivel internacional (Long et al.,2004).

### **5.1.3 Selección de fibras**

Para fines de exportación, que es el rubro más lucrativo, la fibra lechuguilla se selecciona con base en criterios asociados primordialmente con su color, longitud, suavidad y diámetro. También se considera la resistencia, elasticidad, textura y capacidad de absorción de humedad (Belmares, 1979 y Sheldon, 1980). Por lo anterior, es importante antes de realizar una plantación comercial de lechuguilla, seleccionar adecuadamente las procedencias o ecotipos a plantar, con base en las características de fibra anteriormente mencionadas, y a las necesidades que requieren las empresas comercializadoras de la misma, para de esta forma, evitar fracasos posteriores.

### **5.1.4 Aprovechamiento de la planta**

Los cogollos se depositan en un “huacal”, utensilio que consiste en un recipiente elaborado de varas de mimbre, gobernadora u otro material vegetativo presente en el área, de manera que formen una armazón y los espacios entre éstos son tejidos como red, formando una bolsa de almacenamiento con capacidad de más de 20 kg

de cogollo. En un solo día, un productor puede reunir cuatro “huacales” grandes repletas de cogollos de 40 a 50 kg cada una.

Para el transporte de los cogollos, los productores emplean asnos o mulas y carretas (en contadas ocasiones utilizan camionetas) para llevar la materia prima a los centros de acopio donde se realiza el tallado a máquina o en tallanderías rústicas que los talladores improvisan para hacer el aprovechamiento del cogollo de lechuguilla. (Comisión Nacional Forestal [CONAFOR], 2012)

### **5.1.5 Extracción de fibra**

Existen dos métodos para la extracción de la fibra de lechuguilla: tallado a mano y tallado a máquina. Actualmente, en el estado de Coahuila, con el empleo de máquinas desfibradoras se ha hecho más eficiente la obtención de fibra. El desfibrado mecánico ha desplazado en forma considerable al tallado manual, ya que demanda un menor esfuerzo físico en el desfibrado, aumenta la producción y por consiguiente se obtienen mayores ingresos económicos en un menor tiempo. Sin embargo, en otras regiones del país, como en el municipio de Jaumave, Tamaulipas, el tallado manual tradicional todavía es el método más común de extracción de fibra (Castillo *et al.*, 2005).

### **5.1.6 Tallado manual para el desfibrado manual**

El productor selecciona un sitio donde iniciará la construcción de una media sombra para protegerse de la insolación directa y de las altas temperaturas que imperan en estas áreas. La construcción rústica de la media sombra se realiza con varas y ramas de algún arbusto (principalmente mimbre y gobernadora, presentes en estos ecosistemas); posteriormente se inicia la instalación de la “tallandería”, que consiste básicamente en el uso de utensilios tradicionales como el tallador (cuchillo sin filo), banco y “bolillos”.

### **5.1.7 Establecimiento y aprovechamiento de lechuguilla**

Una vez construida la media sombra, el tallador se articula a un tronco o estaca suficientemente grueso y firmemente clavado al suelo, y con la ayuda de un trozo de madera llamado banco se inicia el desfibrado de las hojas.

. Una vez terminada la tallandería rústica, se toma el cogollo y se procede a separar las hojas de mayor dimensión y de fibra adecuada (hojas tallables) y se desechan aquellas más tiernas y de menor tamaño localizadas al centro del cogollo. Regularmente, de un cogollo se obtiene de 6 a 8 hojas tallables. La maniobra del tallado consiste en separar la fibra de la parte carnosa o parénquima de la hoja. Para el tallado o desfibrado de las hojas se utiliza el tallador, un utensilio puntiagudo y sin filo. El proceso consiste en hacer presión sobre las hojas y tallar contra el trozo de madera (banco), así se separa el tejido o “guishe” de la fibra, lo que se conoce comúnmente como “despunte”. Cuando la operación se ha hecho en unas ocho pencas, se juntan las fibras y se enredan en un cilindro que se conoce como “bolillo”, para proceder a tallar una por una todas las partes troncales del cogollo, es decir,

la base de la hoja; este último proceso se conoce como “destronque”. Finalmente, la fibra se extiende en capas delgadas y se deja secar al sol por un periodo de 2 a 3 horas. Con este método de extracción, un productor obtiene aproximadamente 6 kg de fibra en una jornada de 8 horas). Tallado mecánico La extracción mecánica de la fibra de lechuguilla se inició en la década de los setenta, con las primeras máquinas “ripiadoras”, cuyo diseño consistía en un tambor macizo de madera con clavos, que funcionaba con energía eléctrica (Mayorga et al., 2004). Las máquinas desfibradoras eléctricas que se utilizan en la actualidad, difieren muy poco de los primeros prototipos (Mayorga et al., 2004). El cilindro de madera recientemente ha sido sustituido por un tambor metálico, con clavos de una pulgada incrustados. Estas máquinas son financiadas con programas gubernamentales o en ocasiones arrendadas por empresas comercializadoras de la fibra. Para lograr el desfibrado de las hojas, los cogollos se introducen por un hueco de una caja, donde se encuentra girando el rodillo. En este proceso los clavos van separando los tejidos de la fibra. Los cogollos se meten en la máquina en un sentido y en otro, primero las puntas y luego la base del cogollo. En ciertos casos hay pérdida en el producto final, debido a el proceso de desfibrado, la fibra se mezcla con el “guishe”.

### **5.1.8 Desfibrado mecánico de hojas de lechuguilla**

El tallado mecánico o con máquina tiene ventajas y desventajas para la comercialización de la fibra. Un aspecto negativo es la menor calidad de la fibra, tanto por el maltrato mecánico que sufre por los clavos, como por una mayor cantidad de residuos orgánicos que quedan adheridos a ella. Además, la fibra se mancha durante el proceso de desfibrado y no seca en forma uniforme. Al reducir la calidad, se disminuye también el precio de venta. Sin embargo, con el desfibrado a máquina, el productor puede tallar mayor cantidad de fibra, con menor esfuerzo por jornada, lo que repercutirá (en función del volumen) en mayores ingresos económicos. Con este método de tallado, el productor puede obtener, dependiendo del material colectado, hasta 100 kg de fibra en ocho horas de trabajo, contra sólo 6 kg que resultan con tallado manual.

### **5.2 Principales constituyentes químicos de la lechuguilla**

Los componentes constituyentes de la fibra de lechuguilla se dividen en estructurales y no estructurales como la sacarosa, nitrato/nitritos, proteína, ceniza, clorofila y compuestos grasos propios de la planta son el porcentaje de extractivos (Sluiter et al., 2012). En la Tabla 1 se muestra los componentes estructurales, que son contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina total (base seca) es 17.72%, 17.15 y 7.32%, respectivamente.

**Tabla 1.** *Propiedades químicas de las fibras de lechuguilla*

Componente Químico	Composición (% base seca).
Celulosa	17.72 ± 0.68
Hemicelulosa	17.15 ± 0.91
Lignina soluble	3.64 ± 0.34
Lignina insoluble	3.68 ± 0.21
Cenizas	12.45 ± 0.88
Extractivos	45.34 ± 1.2

*Carmona J. E, Morales T. K, (2017).*

A partir del conocimiento sobre la composición química de la fibra de lechuguilla, se puede dar un estimado del rendimiento final cuando se realiza un procedimiento en la especie.

## 5.2.1 Celulosa

Término que deriva del latín *cellula*, que significa “celda pequeña”. Se encuentra ampliamente distribuida en la naturaleza, ya que representa el componente principal de la pared de todas las células vegetales. Su estructura es lineal como en la amilosa, pero los enlaces que unen a las moléculas de glucosa son  $\beta$ -1,4-glucosídicos. Además las cadenas de celulosa se disponen de forma paralela uniéndose por medio de enlaces por puentes de hidrógeno. El algodón es un claro ejemplo de celulosa casi 100% pura, mientras que la madera contiene de 45 a 50% de este polímero, y otro tanto de lignina así como hemicelulosa que aumenta su dureza. La celulosa tiene una gran cantidad de aplicaciones de importancia comercial. Así, se tiene que numerosos derivados de este polímero se preparan por reacciones de los grupos hidroxilo (-OH) libres que hay a lo largo de la cadena polimérica de la celulosa. Algunos de estos derivados son el rayón, la seda artificial, el papel, los barnices, las lacas, algunas resinas sintéticas, tintas para imprenta, explosivos y muchos otros productos.

### 5.2.1.1 Cristalinidad de la celulosa

Las cadenas lineales de celulosa se asocian en subunidades de aproximadamente 3x4nm, que a su vez se unen por enlaces de hidrógeno intermoleculares formando microfibrillas con un espesor aproximado a los 25 nm. Estas microfibrillas se agrupan en haces mayores denominados fibrillas que representan las unidades básicas de las fibras de celulosa en la pared celular. Las fibrillas contienen secuencias alternadas de zonas con estructura cristalina y zonas amorfas. Los núcleos cristalinos denominados cristalitas, presentan una elevada resistencia química a las reacciones de hidrólisis por lo que éstas se desarrollan con diferente velocidad según sea la zona donde se produzca el ataque. Se conocen en la actualidad diferentes estructuras cristalinas adoptadas por la celulosa en función de los tratamientos que ha experimentado a lo largo de su aislamiento y purificación, así como en su proceso de derivación. Para caracterizar cuantitativamente la proporción de zonas cristalinas en una celulosa se utiliza el índice de cristalinidad, (Segal, *et al.*, 1959; Sarko, 1978).

### 5.2.2 Hemicelulosa

Se engloban dentro de esta denominación el resto de los polisacáridos que se encuentran en los lignocelulósicos además de la celulosa. Las hemicelulosas, a diferencia de la celulosa están compuestas de diferentes azúcares formando cadenas más cortas y con ramificaciones. Los azúcares que forman las poliosas se pueden dividir en diferentes grupos, como las pentosas (xilosa, arabinosa), hexosas (glucosa, manosa, galactosa), ácidos hexurónicos (ácidos glucorónico, metilglucorónico y galacturónico) y deoxihexosas (ramnosa y fucosa). La cadena principal de una poliosa puede consistir en una sola unidad (homopolímero) como por ejemplo los xilanos o en dos o más unidades (heteropolímero) como por ejemplo los glucomanos. El contenido de hemicelulosas, tanto por cantidad como por variedad difiere mucho en función de las distintas especies, ya sea si se trata de madera como de otros lignocelulósicos. En el caso de madera se puede apreciar una mayor cantidad de manosa y galactosa en las coníferas, mientras que la xilosa y los grupos acetil son más abundantes en las frondosas (Fengel y Wegener, 1984; Wenzl, 1970).

### 5.2.3 Lignina

Lignina Después de la celulosa es el polímero más abundante en el mundo vegetal y su función es asegurar protección contra la humedad y los agentes atmosféricos además de actuar como elemento aglomerante de las fibras. Es un componente característico de las plantas superiores (gimnospermas y angiospermas), aparecen típicamente en los tejidos vasculares, especializados en el transporte de líquido y en dar resistencia mecánica (Fengel y Wegener, 1984). Químicamente la lignina es un polímero tridimensional amorfo constituido a partir de unidades fenilpropano que se unen entre sí por enlaces tipo alquil-aril-éter o fundamentos de 18 carbono-carbono (Fiechter, 1983; García, et al., 1984). La estructura y composición, así como su contenido relativo en el lignocelulósico, dependen de las diferentes especies. Así las coníferas presentan generalmente un contenido más elevado en lignina que las frondosas. Además, las ligninas provenientes de los dos tipos de material presentan también algunas diferencias estructurales. El peso molecular de la lignina es más difícil de determinar que el de la celulosa debido principalmente a las fuertes modificaciones que experimenta su estructura en los tratamientos de separación, a su baja solubilidad y a la tendencia a formar agregados en la mayoría de los disolventes (Fengel y Wegener, 1984; Hon y Shiraishi, 1991; Tarchevsky y Marchenko, 1991) Desde el punto de vista de la morfología de la pared celular, la lignina es una sustancia amorfa de estructura muy variable localizada en la lámina mediana y en la pared secundaria. La asociación entre la lignina y los polisacáridos es la que determina la rigidez y la resistencia estructural del material. Durante el desarrollo de las células se incorpora como el último componente de la pared celular, interpenetrando las fibrillas y en consecuencia reforzando la pared celular. Sin embargo, la lignina no se encuentra únicamente depositada sobre las fibras celulósicas sino que también existen enlaces covalentes entre la lignina y los

carbohidratos como es el caso de la galactosa, la arabinosa o el ácido 4-O-metilglucorónico (Fengel y Wegener, 1984; Glasser, 1990).

Las fibras de las que se ha venido hablando anteriormente, se conocen como carbohidratos no asimilables, ya que el humano, no puede metabolizarlas, para obtener energía a partir de su ingesta. Por otro lado, están los carbohidratos asimilables que a contrario de las fibras son la principal fuente energética del ser humano, entre ellos están los azúcares simples como la glucosa, la fructosa y la galactosa y los complejos de entre los cuales se destaca el almidón (Dharaiya, 2011).

### **5.3 Almidón**

El almidón no es realmente un polisacárido, sino la mezcla de dos, la amilosa y la amilopectina. Ambos están formados por unidades de glucosa, en el caso de la amilosa unidas entre ellas por enlaces  $\alpha$  1-4 lo que da lugar a una cadena lineal. En el caso de la amilopectina, aparecen ramificaciones debidas a enlaces  $\alpha$  1-6.

La amilosa es una cadena teóricamente lineal, pero en la práctica existen algunas sustituciones iguales a las de la amilopectina, una cada varios centenares de moléculas, que no modifican sus propiedades. El peso molecular de las cadenas de amilosa es del orden de un millón.

En la amilopectina se encuentran dos tipos de enlace entre las unidades de glucosa, los  $\alpha$  1-4 como en la amilosa, y los  $\alpha$  1-6 que dan lugar a las ramificaciones. Las cadenas de almidón se asocian mediante puentes de hidrógeno, formando una hélice doble.

En general, los almidones contienen entre el 20% y el 30% de amilosa, aunque existen excepciones. En el caso de la patata, la presencia de grupos fosfato crea repulsiones entre cargas negativas, lo que facilita la separación de las cadenas y su interacción con el agua.

Las propiedades tecnológicas del almidón dependen mucho origen, y de la relación amilosa/amilopectina, tanto cuando forma parte de un material complejo (harina) como cuando se utiliza purificado, lo cual es muy frecuente.

Así, el almidón del maíz céreo produce geles claros y cohesivos, mientras que el almidón de arroz forma geles opacos. El almidón de patata (conocido genéricamente como "fécula") y el de mandioca (tapioca) se hidratan muy fácilmente, dando dispersiones muy viscosas, pero en cambio no producen geles resistentes.

Los almidones son polímeros con un alto potencial para producir películas flexibles y son de bajo costo, biodegradable y altamente disponible a partir de fuentes

renovables. Sin embargo, el principal desafío es sustituir paquetes convencionales mientras se mantiene la misma eficacia, calidad y vida útil.

Entre los polímeros utilizados, el almidón reviste el mayor interés por ser abundante en la naturaleza, ser biodegradable, renovable y de bajo costo. Por sus limitaciones, permanentemente se llevan a cabo investigaciones que evalúan la mezcla del almidón con diversos componentes en el desarrollo de nuevas películas biodegradables.

Respecto al almidón, los almidones nativos y modificados han recibido gran atención para la formulación de películas biodegradables debido a su naturaleza completamente biodegradable, característica comestible y bajo costo (Versino et al., 2016), no obstante, las películas elaboradas solamente con almidón poseen poca resistencia al agua, propiedades mecánicas pobres y actividad antimicrobiana reducida (Arifin et al., 2016). Las películas de almidón generalmente se adicionan con plastificantes, cuya finalidad es evitar la fragilidad y mejorar su flexibilidad, de esta manera el plastificante juega un papel importante en la estructura y propiedades de la película polimérica formada (Müller et al., 2008; Arrieta y Palencia, 2016).

En conclusión, el almidón es un polímero con alto potencial para síntesis de materiales biodegradables. Sin embargo, su uso tiene limitaciones debido a su baja resistencia a la humedad, baja procesabilidad e incompatibilidad con algunos polímeros hidrofóbicos. Por consiguiente, se han investigado estrategias para superar estas limitaciones incluyendo la modificación de la estructura del almidón, mezclas con otros polímeros biodegradables, uso de compatibilizantes para mejorar la adhesión interfacial entre el almidón y el polímero y la adición de fibras o arcillas reforzantes. Es importante subrayar que los biopolímeros pueden ser obtenidos a bajo costo con excelentes propiedades mecánicas.

Un polímero que ha atraído fuertemente la atención, en fechas recientes, para lograr los fines antes mencionados es la polisuccinimida.

#### **5.4 Polisuccinimida**

Es un nuevo tipo de biopolímero biodegradable, inocuo, amigable ambientalmente, reconocido como material verde y ampliamente aplicado en las áreas agrícolas, medicas, petroleras y de tratamiento de agua. El poliácido aspártico es un poliaminoácido que consiste en unidades de aminoácidos unidos mediante enlace amida. Es un polímero lineal y flexible que contiene grupos carboxílicos hidrofílicos, lo cual le confiere el carácter hidrosoluble.

Este polímero con grupos carboxílicos cargados negativamente le permite actuar como agente quelante con diferentes iones metálicos y también le permite interactuar por gelación ionotrópica con polímeros cargados positivamente como quitosano. Las unidades que conforman al poliácido aspártico pueden variar en el tipo de enlace y o en la configuración D y L.

Por otro lado, el poliácido aspártico es un polímero muy versátil y ofrece muchas posibilidades de derivatización. El ácido L-aspártico es un aminoácido no esencial



se puede producir por síntesis química o biológica. Entre los numerosos polímeros derivados se encuentran: el complejo interpolimérico quitosano-poliácido aspártico, las poliaspartamidas, las micelas poliméricas (poliácido aspártico-bloquepolietilenglicol, poliácido aspártico-bloque-polioxazolin, hidrogeles de poliácido aspártico y reticulaciones solubles de poliácido aspártico. (Matsubara et al., 1996).

La polisuccinimida permite hacer el entrecruzamiento con otros biomateriales con los cuales es altamente compatible gracias a su origen biológico. Por ello al evaluar posibles entrecruzantes se reconoció al agave de Lechuguilla por sus propiedades de dureza, alta resistencia mecánica, durabilidad, su alta resistencia con químicos fuertes y temperaturas altas, como mejor elección para su manipulación al igual por sus antecedentes de incorporación en material de construcción. (Juárez et al., 2004)

### **5.5 Materias primas de los bioplásticos**

En la actualidad las diferentes industrias buscan dar un nuevo giro en los materiales a base de petróleo. Por ello se incorporan aditivos y polímeros de origen vegetal a las cadenas de formación de dichos materiales, con la finalidad de dar paso a materiales con rápida descomposición después de su utilización. Este tipo de empaques reciben la denominación de biodegradables, al ser amigables con el medio ambiente, al presentar una ventaja comparativa con respecto a los polímeros sintéticos usados en el empaque de alimentos dada su biodegradabilidad, debido a que se obtienen de recursos naturales renovables, y que generalmente son mezclados con plastificantes para mejorar las propiedades mecánicas, de barrera y de transmisión de luz.

Los aditivos, mayormente empleados para este fin son el almidón, el ácido poliláctico, el ácido polihidroxibutirato o el alcohol polivinílico. Entre las materias primas de origen biológico, que suelen incorporarse, se suelen considerar tres familias:

1. Polímeros extraídos directamente de la biomasa: polisacáridos tales como el quitosano; almidón, son generalmente hechos de trigo, maíz, arroz, papas, cebada y sorgo; carragenina y celulosa (comúnmente de la madera; proteínas, tales como gluten, soja y zeína, y diversos lípidos.

La biodegradación de los productos amiláceos recicla CO<sub>2</sub> atmosférico atrapado por las plantas productoras de almidón. Todos los almidones contienen amilasa y amilopectina, en proporciones que varían con la fuente de almidón. Esta variación proporciona un mecanismo natural regulador de las propiedades de los materiales de almidón. Los bioplásticos basados en almidón pueden ser producidos por combinación con polímeros sintéticos. Mediante la variación del componente para la combinación sintética y su miscibilidad con el almidón. La morfología y las propiedades, pueden ser reguladas fácil y eficientemente (Dharaiya, 2011).

2. Una segunda familia hace uso de monómeros derivados de la biomasa pero utilizando para su síntesis rutas químicas clásicas para obtener los polímeros biodegradables y/o renovables, incluyendo termoplásticos y termoestables, tales como los obtenidos derivados de los aceites vegetales, como el de soja, palma, etc.

3. La tercera familia hace uso de polímeros producidos por microorganismos naturales o modificados genéticamente tales como polihidroxialcanoatos (PHA) y polipéptidos.

Dentro del grupo de la familia uno, es importante, establecer un método que sea adecuado para la extracción del componente de interés la Tabla 3 muestra los principales métodos para la extracción de la celulosa.

**Tabla 2.** Principales métodos de extracción de celulosa

<u>Grupos</u>	<u>Métodos</u>	<u>Ventajas</u>	<u>Desventajas</u>
<b>Químico:</b> La incorporación de soluciones químicas en diferentes proporciones así como también combinadas.	<b>Hidrólisis Alcalina</b> El principal reactivo utilizado es el NaOH (Hidróxido de sodio). También se trabaja con soluciones alcalinas de NaClO (Hipoclorito de Sodio), NH <sub>3</sub> (amoníaco) , CaO (Óxido de calcio) y Ca(OH) <sub>2</sub> (Hidróxido de calcio). <b>Hidrólisis Ácida</b> los ácidos más fuertes son H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ácido sulfúrico) y HCl (ácido clorhídrico). <b>Ozonólisis:</b> La ozonólisis es la adicción de la molécula de ozono completa (O <sub>3</sub> ) al compuesto.	A bajas concentraciones de reactivo da buenos resultados en la disgregación de componentes. Eliminación de lignina casi al 100 %. Se da la solvatación de la hemicelulosa.  Es eficiente en la disolución de la hemicelulosa.  Reduce la lignina en los diferentes materiales lignocelulósicos. Elimina principalmente a la lignina.	Se tiene que dar tiempos largos para mantener la reacción sin dañar el material. A partir de 2 a más. Moléculas más pequeñas y de fácil disolución se eliminan con el tratamiento alcali.  No resulta efectivo para la eliminación de la lignina. Los ácidos son tóxicos, corrosivos y peligrosos.  Este proceso es eficiente con la degradación de la lignina pero difiere con la hemicelulosa. Es caro

---

	<p><b>Órgano-solv:</b> Se utilizan mezclas de solventes. Los principales disolventes son metanol, etanol, tolueno, acetona, etilenglicol y trietilenglicol. Los principales catalizadores ácidos son HCL, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y entre los ácidos orgánicos ácido oxálico y ácido acetilsalicílico.</p>	<p>Se utiliza principalmente para fragmentar la madera en sus principales componentes es decir celulosa, lignina y hemicelulosa se despolimerizan durante el proceso de digestión. Para materiales duros y difíciles de disgregar.</p>	<p>Se tiene que realizan en extractor <i>Soxhlet</i>, biorreactor especializado. El proceso es largo. Se tiene que pasar por la hidrólisis enzimática.</p>
<p><b>Biológico:</b> Se utilizan microorganismos como agentes productores de celulosa, principalmente enzimas.</p>	<p><b>Fermentación bacterial:</b> La celulosa bacteriana es un polímero obtenido por fermentación con microorganismos de los géneros <i>Acetobacter</i>, <i>Rhizobium</i>, <i>Agrobacterium</i> y <i>Sarcina</i>, de las cuales la especie más eficiente es la <i>Acetobacter Xylinum</i>.</p>	<p>La celulosa obtenida presenta la misma estructura química de la celulosa de origen vegetal, pero difiere en su conformación y propiedades fisicoquímicas, lo que lo hace atractivo para diversas aplicaciones y áreas gracias a su biocompatibilidad.</p>	<p>Sin embargo, el principal problema es la producción a gran escala limitada por los bajos rendimientos.</p>

---

	<p><b>Hidrólisis enzimática:</b> Se ha utilizado para la producción de nanopartículas de celulosa. Las celulasas son las enzimas más utilizadas.</p>	<p>Este procedimiento tiene como resultado nanofibras cristalinas enlazadas con la fase amorfa. Bajo consumo de energía.</p>	<p>la hidrólisis enzimática tiene un impacto en la accesibilidad de la enzima y la digestibilidad en la celulosa; el tamaño y la forma en las fibrillas así como el área de superficie disponible se altera continuamente por la acción de las enzimas. se tiene que combinar con procedimientos mecánicos para incrementar la accesibilidad de las fibras.</p>
<p><b>Mecánico</b> Implica la utilización de equipos que disminuyen el tamaño de las diferentes fuentes de materia prima.</p>	<p><b>Molienda:</b> Es una operación unitaria que utiliza un molino, el cual ocupa mucha energía. Los molinos más utilizados son de compresión, impacto, rotación de cizalla y cortado.</p>	<p>Reduce el volumen del material y se obtienen partículas pequeñas. Para materiales muy duros. El grado de desintegración es mayor al de trituración.</p>	<p>Es necesario combinar con otro método para eliminar los componentes no requeridos. Se tiene que pasar o moler varias veces para obtener una molienda de calidad.</p>
	<p><b>Criomolienda (cryocrushing):</b> Es el proceso de molienda con nitrógeno líquido rompe la pared celular de celulosa.</p>	<p>Permite segregar las fibrillas de menor tamaño.</p>	<p>Es caro por el nitrógeno.</p>

<p><b>Microondas:</b> El utilizar microondas es otra manera de desintegrar la fibras de celulosa hasta escala nanométrica.</p>	<p>Las microondas tienen efectos únicos como un calentamiento homogéneo rápido, poco tiempo de reacción y bajo consumo de energía. Reduce la toxicidad de los residuos. Disminuye el tiempo de reacción. Disminuye la cantidad de residuos agroindustriales con alto contenido de celulosa.</p>	<p>La disminución de tamaño es irregular. Los porcentajes en rendimiento final son bajos.</p>
--	---	---

### 5.5.1 Método químico-mecánico combinación

El método utilizado en la presente investigación se realizó de manera combinada para obtener mejores resultados con base en la literatura antes revisada.

Se realiza una hidrólisis ácida inicial para eliminar impurezas e ir induciendo el rompimiento celular. Este tratamiento es corto por el tiempo y suave por la concentración de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Se sigue de una cloración alcalina con NaClO, para aprovechar el breve rompimiento celular en las fibras y tomando en cuenta que hay disolución de componentes como extractos, grasas, colorantes naturales etc. El NaClO al combinarse con la lignina forma los compuestos clorados que se disuelven en disoluciones de sosa. Es decir, el ClO actúa oxidando las moléculas de lignina y rompiendo sus cadenas.

La solución de NaOH se hace para disolver más gradualmente la lignina y hemicelulosa presente aún en la celulosa. Para limpiar las celulosas de menor tamaño.

Lignina y hemicelulosa son carbohidratos más cortos principalmente pentosas.

La diferencia principal entre la hemicelulosa y la celulosa es el tamaño de la molécula. Existen dos tipos de hemicelulosas la hemicelulosa estructural: Xilosas y ácido glucurónico y hemicelulosa no estructural: Arabinosa y ácido galacturónico.

La hemicelulosa es intermediaria entre la celulosa y la lignina. Facilitando la incrustación de las microfibrillas, que consiste en varias unidades de hexosas y pentosas que no forman fibras. La hemicelulosa presenta principalmente regiones amorfas. Son atacadas rápidamente por ácido inorgánico diluido y a temperatura moderada.

Las hemicelulosas son solubles en álcalis, recubren las células vegetales, recubriendo la superficie de las fibras de celulosa.

Por lo tanto la solución con NaOH disuelve la lignina y las fibras blanqueadas. Proporciona productos más blancos con menores cantidades de impurezas y resistencia mejorada al amarilleo es decir oxidación de fenil-propano que tiene como base elemental la lignina. Fenil-propano tiene naturaleza aromática con alto peso molecular en la lignina.

La extracción de la celulosa tiene como objetivo principal el ser empleada en diferentes ámbitos, debido a sus propiedades específicas, entre los que se pueden mencionar los aditivos funcionales, los recubrimientos y superficies funcionales, los compósitos y materiales de construcción, el refuerzo de materiales porosos y estructuras fibrosas de red, cobrando gran interés en su producción a partir de su incorporación en nanocompositos a base de poli(estirenocobutilacrilato) (poli(S-co-BUA) (Savadekar, *et al*; 2012) (Miao, *et al*; 2013).

La inclusión de los mismos debe ser monitoreada a partir de observar una mejora en su desempeño mecánico, para lo cual se han establecido procedimientos y normas.

## **5.6 Pruebas Mecánicas**

Se definen como la relación entre fuerzas (o esfuerzos) actuando en un material y la resistencia del material a la deformación y fractura. Diversos tipos de pruebas, que utilizan una fuerza aplicada, se emplean para medir las características de los materiales, tales como módulo de elástico, fuerza de producción, deformación elástica, resistencia de la fatiga y dureza.

Las características mecánicas dependen de la microestructura del material (tamaño de grano, distribución de la fase, etc), tipo de la estructura cristalina (es decir, la distribución de la fase), tipo de la estructura cristalina (es decir, la distribución de átomos), y composición química (contenido de diferentes elementos). A continuación, se describen algunas de importancia en el ámbito de los empaques alimentarios.

### **5.6.1 Tensión:**

Se define como la relación de la máxima carga soportada durante la prueba de tensión entre el área de la sección transversal original. Si se sigue el comportamiento que tiene la probeta durante la prueba, se observará que al llegar a la carga de cedencia la probeta sufre una reducción de área en su sección transversal ocasionando lo que se llama cuello de botella y la carga que la probeta resiste comienza a decrecer hasta llegar a la ruptura.

### **5.6.2 Dureza:**

Se define como dureza a la resistencia de un material a ser deformado plásticamente, de igual forma se puede decir que la resistencia de un material a ser

penetrado. La dureza de un material depende de diferentes factores físicos, existen distintos métodos para calcularla así como parámetros. Los valores obtenidos son siempre dependientes del método y las condiciones en las que se ensaya por lo que para que un valor de dureza sea útil y permita su comparación debe estar acompañado de la indicación del método utilizado y las condiciones del ensayo.

Los métodos aplicables se dividen en estáticos y dinámicos.

Ensayos estáticos en lo que la carga se aplica en forma estática o cuasi-estática. En este caso un indentador se presiona contra la superficie de ensayo con una carga que se aplica en forma relativamente lenta. En general la medida de dureza en este tipo de ensayo resulta del cociente de la carga aplicada y el área de la huella que deja el indentador en la superficie, como es el caso de los métodos Brinell, Vickers y Knoop, o bien es una medida de la profundidad de la indentación como en el ensayo Rockwell.

Ensayos dinámicos en los que la carga se aplica en forma de impacto. En general el indentador es lanzado sobre la superficie a ensayar con energía conocida y el valor de dureza se obtiene a partir de la energía de rebote del penetrador luego de impactar en la muestra, como sucede en el método de Shore y en el de Leeb, ambos conocidos como métodos de dureza por rebote.

### **5.6.3 Flexión:**

Es la capacidad de un material de soportar fuerzas aplicadas perpendicularmente a su eje longitudinal. El objetivo del ensayo de flexión es determinar las propiedades mecánicas de los materiales relacionadas con los esfuerzos y flechas (deformaciones) en los puntos máximo y de rotura, y de módulo elástico en flexión teniendo en cuenta la separación entre apoyos calculada a partir del espesor de la probeta.

### **5.6.4 Elongación:**

Elongación o extensión es el máximo esfuerzo en la relación de la carga sobre el área de la sección transversal inicial y se expresa comúnmente en Pa (pascales). La extensión o aumento en longitud se expresa en porcentaje de largo inicial. La resistencia a la tracción y la deformación a la rotura, respectivamente indican el máximo esfuerzo que el material puede soportar. Los datos experimentales se expresan en curvas típicas que muestran los valores reales. La elongación es un tipo de deformación. La deformación es simplemente el cambio en la forma que experimenta cualquier cosa bajo tensión. Cuando hablamos de tensión, la muestra se deforma por estiramiento, volviéndose más larga y llamamos a esto elongación. El desempeño mecánico de un material radica, en las características de sus materiales base, como ya se ha mencionado, pero además en la manera en que fue formado. Existen diversas metodologías para el formado de los materiales una de ellas es la extrusión y el moldeado por compresión (Castañeda et al.,2010).

## **5.7 Tecnologías para el moldeado de materiales:Extrusión**

La palabra extrusión proviene del latín “*extrudere*” que significa forzar un material a través de un orificio. La extrusión consiste en hacer pasar bajo la acción de la presión un material termoplástico a través de un orificio con forma más o menos compleja (hilera), de manera tal, y continua, que el material adquiera una sección transversal igual a la del orificio. El proceso puede constar de varias etapas, durante el mismo el material se funde dentro de una cámara de mezclado y posteriormente puede ser inyectado y moldeado en moldes diferentes.

### **5.7.1 Tipos de extruido**

Los principales métodos de extrusión incluyen la formación en frío, el tratamiento térmico y el método de extrusión en caliente (moldeo).

#### **5.7.1.1 Método extrusión en caliente (Moldeo).**

La extrusión es un proceso continuo, en el cual los productos acabados se obtienen forzando material fundido a través de una herramienta de conformación (hilera, cabezal de extrusión, orificio). El material utilizado en el proceso de extrusión se caracteriza por un alto nivel de viscosidad, y los productos se obtienen con una sección transversal de la forma deseada, como por ejemplo el plástico. La extrusión, en otras palabras, puede ser considerada como un complejo proceso físico-químico que tiene lugar bajo la influencia de fuerzas mecánicas, alta temperatura y humedad. Las materias primas procesadas se calientan por calor, que se libera durante el proceso de superar la fricción interna y la deformación del material, y también debido al calentamiento externo.

Los parámetros variables del proceso de extrusión son la composición y la humedad del material que se está procesando, así como la presión, temperatura, intensidad y duración de la exposición a las materias primas.

El método de extrusión, así como el moldeo por inyección de plásticos, pertenece a uno de los métodos más populares de fabricación de productos de plástico. El proceso de extrusión se puede aplicar a casi todos los tipos principales de polímeros: termoplásticos, elastómeros, termoendurecibles. La extrusión se aplica en el procesamiento de los materiales poliméricos utilizados para la producción de tubos extruidos, películas, membranas para cables, sistemas ópticos de elementos de compuestos de caucho y plásticos, etc. Además, esta tecnología es ampliamente utilizada para la producción de materiales de aislamiento térmico. Los principales tipos de equipos para el procesamiento de materiales poliméricos a través del método de extrusión incluyen extrusoras de un solo husillo, doble husillo, pistón y disco.

##### **5.7.1.1.1 Xplore**

El equipo lleva a cabo el proceso en dos etapas que son el mezclado y el moldeo. La etapa uno es el mezclado en el micro compounder, para esta fase se el equipo está dotado de motor, carcasa, cilindro y tornillos, todos de tecnología Vari-Bach. Monitoreo continuo del torque del tornillo. Modo continuo en fusión y extrusión en los materiales. En la Figura 2 se muestra la imagen del micro compounder.





**Figura 2.** Micro compounder IM 15

Se pueden hacer pruebas con un volumen de 2 ml hasta 15 ml de material. Resultado de alta calidad por la eficiencia del mezclado. Proporciona resultados fiables, reproducibles y repetibles.

Tiene tres zonas de calentamiento separadas que permite el control de la temperatura en el proceso. El pistón o barril de descarga es resistente a la abrasión de los productos químicos y cierra herméticamente los fluidos, lo cual permite usar materiales en estado líquido.

Los tiempos de mezclado pueden ser diferentes según lo requiera el material. La limpieza es breve de ejecutar ya que los componentes del Xplore son de fácil manejo. Se puede experimentar con el tiempo de proceso, los parámetros de mezcla y dispersión para diferentes formulaciones y pruebas. Cuenta con un cilindro hermético colocado en posición vertical con dos tornillos cónicos desmontables.

Se puede procesar fluidos de baja viscosidad hasta 10 Pa.s

Vari-Bach le permite elegir volúmenes de mezclas de 3, 7 o 15 ml.

La etapa dos es la Microinyección y el moldeado, la figura 3 presenta la imagen de la moldeadora de microinyección Xplore, la cual se adapta perfectamente al compuesto (Micro Compounder) de doble tornillo.



**Figura 3.** Moldeadora de microinyección

También se pueden moldear formulaciones que no requieran mezcla. Se pueden evaluar materiales y formulaciones nuevas y/o costosas de manera confiable, reproducible y rápidamente con cantidades pequeñas de material de prueba.

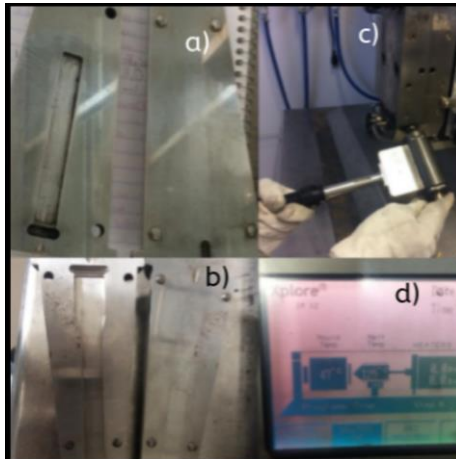
El núcleo de la microinyección consiste en un alojamiento de molde de temperatura controlada para un molde de forma cónica, con una unidad de boquilla de inyección extraíble y calentada. El molde divisible, de forma cónica se encaja en la carcasa de tal manera que se evita apertura durante la inyección.

El material compuesto se inyecta en el molde de temperatura controlada con un émbolo accionado por aire comprimido. La presión y el tiempo de mantenimiento son controlables para evitar la contracción de la muestra. Luego se retira el molde

de la máquina y se abre a mano. La unidad de extracción es fácilmente extraíble y puede llenarse rápidamente ya sea con material compuesto directamente desde el micro-compuesto o manualmente con polvo o gránulos.

Dependiendo del volumen del molde, se puede realizar uno o dos ciclos de inyección con un lote del micro-mezclador Xplore. Por la rapidez del proceso y la facilidad para obtener las probetas se puede inyectar varias veces la mezcla.

Cuenta con diferentes probetas para las pruebas mecánicas en los materiales. En la figura 4 se pueden apreciar los accesorios del equipo Xplore.



**Figura 4.** Accesorios de equipo Xplore. a) Molde de probeta rectangular, b) Molde de probeta tipo hueso de prueba de tracción, c) Pistón para material y d) Pantalla de la moldeadora.

Estas máquinas de moldeo por inyección a escala de laboratorio combinan una excelente carcasa de molde con control de temperatura para un molde de forma cónica con una unidad de boquilla de inyección con calefacción controlada que se puede quitar fácilmente para el llenado.

Temperatura máxima de funcionamiento de 430 °C.

Temperatura máxima del molde de 300 °C.

Fuertes fuerzas de inyección de (18 kN), que permite el moldeo de formas muy delgadas y largas.

Las marcas claras de ml en el pistón facilitan la determinación de la cantidad de material que queda en la unidad de transferencia.

La moldeadora de microinyección Xplore requiere de un compresor de aire para tener la presión que requiere el inyector que es de 16 Bares o 232 PSI (libra por pulgada cuadrada). <http://www.xplore-together.com/products/micro-compounders>

## VI MATERIALES y MÉTODOS

La presente investigación se llevó a cabo en el laboratorio de inocuidad y empaques del Departamento de Ciencia y Tecnología de Alimentos de la Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro y en el Departamento de Biociencias y Agrotecnología Del Centro de Investigación en Química Aplicada, ambas instituciones de la ciudad de Saltillo, Coahuila. Así como en del Departamento de Física y Matemáticas del Instituto de Ingeniería y Tecnología de la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez.

## 6.1 Obtención de la Microcelulosa

### 6.1.1 Equipos, Materiales y Reactivos

En la Tabla 3 se reunieron los equipos, materiales y reactivos que se utilizaron en la presente investigación.

**Tabla 3.** *Equipos, materiales y reactivos utilizados durante el experimento.*

Equipos	materiales	Reactivos
<ul style="list-style-type: none"> <li>Balanza analítica (Biobase)</li> <li>Molino de alta potencia marca El crisol.</li> <li>Horno de secado</li> <li>Bomba al vacío</li> <li>Equipo medir pH</li> <li>Fisher (equipo para conocer el punto de fusión de los materiales).</li> <li>Xplore</li> <li>Equipo Fisher-Johns</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Embudos de vidrio</li> <li>Espátulas</li> <li>Matraz Erlen Meyer</li> <li>Agitadores magnéticos</li> <li>Vasos de precipitado diferentes tamaños</li> <li>Papel filtro</li> <li>Papel PH</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Ácido sulfúrico) al 98% (J. T: Baker)</li> <li>NaOH (Hidróxido de sodio) Jalmek.</li> <li>NaClO (Hipoclorito de sodio) Analytyca</li> <li>Agua destilada</li> <li>Agua desionizada</li> </ul>

### 6.1.2 Obtención de la Materia Prima

Las fibras de Agave de Lechuguilla fueron proporcionadas por Dr Héctor Darío González López del departamento de Forestal de la Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro. Los cogollos del maguey de *Lechuguilla Torrey* se recolectaron de diferentes zonas de Coahuila. Las fibras se encontraban limpias y separadas por manojos.

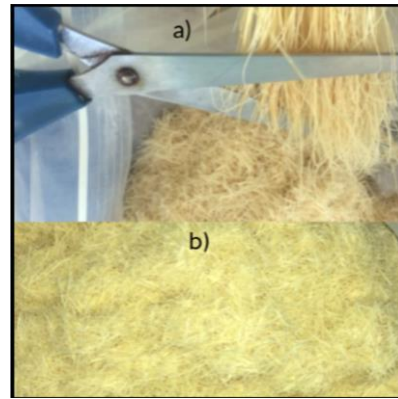
### 6.1.3 Obtención de Microcelulosa por tratamientos combinados

Los manojos de fibras estaban limpias y parcialmente secas, para la obtención de la microcelulosa primeramente se acondicionaron poniendo las fibras a secar por 6 horas a 60 °C para eliminar la humedad residual, posteriormente se redujo el

tamaño de partícula mediante cortado con tijeras. Finalmente, la muestra es pesada, con la finalidad de conocer el rendimiento final. Las figuras 5 y 6 ilustran ambos procesos respectivamente.



**Figura 5.** Secado de las fibras.



**Figura 6.** Reducción del tamaño con tijeras b) Fibras cortadas.

Una vez que las fibras han sido acondicionadas se ponen en contacto con una solución al 0.4% de ácido sulfúrico al 98%, adicionando 20 ml de esta solución por cada gramo de fibra a procesar. Con ello se obtiene una hidrólisis ligeramente ácida para eliminar las impurezas en las fibras de lechuguilla. Se mantienen en agitación constante durante una hora temperatura 20-23°C. Posteriormente se realizan lavados con agua destilada a través de un embudo de vidrio con papel filtro. Las figuras 7 y 8 ilustran estos procesos.



**Figura 7.** Hidrólisis de fibras sobre parrilla de agitación.



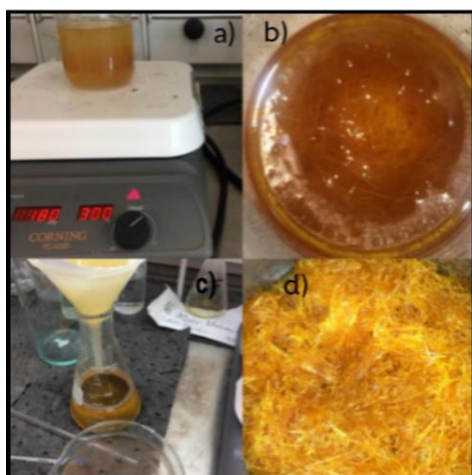
**Figura 8.** Vasos de precipitado

Posteriormente se lleva a cabo un proceso de cloración empleando NaClO al 3.5 %, la muestra se deja en contacto en una proporción de 1 g. de fibras por 20 ml de la solución de NaClO, durante por una hora a una temperatura de 30°C. Finalmente se realiza un nuevo lavado con agua destilada hasta alcanzar la neutralidad. La figura 9 muestra este proceso.



**Figura 9.** Fibras en vaso de precipitado.

A continuación, se lleva a cabo una extracción alcalina con NaOH al 5%. Se coloca una proporción de 20 ml de solución por gr, se mantiene en agitación constante por 2 horas, a temperatura de 60-70°C seguido por un proceso de lavado. (4 Lavados con agua destilada). Una vez concluida esta extracción se procede al blanqueo mediante tratamiento con NaClO al 0.5%, para 10 gramos de fibras se agregó 1 ml de NaClO en 200 ml de agua desionizada. Se agitó magnéticamente por 1 hora, para finalmente someter a lavado hasta alcanzar un pH neutro. Las figuras 10 y 11 ilustran cada proceso respectivamente.



**Figura 10.** a) Parrilla con solución de NaOH y fibras, b) Vista del licor de NaOH, c) filtrado de fibras, d) fibras después de lavados.

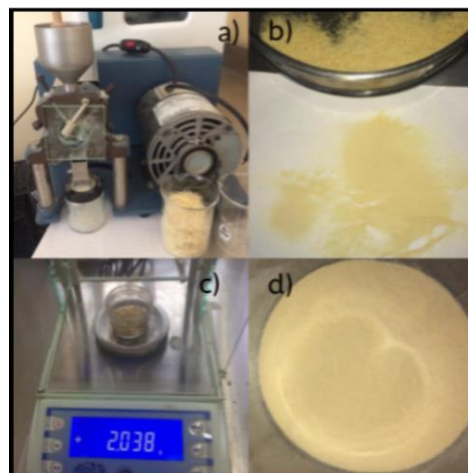


**Figura 11.** Vaso de precipitado con potenciómetro

Las dos etapas finales consisten en el secado y la molienda de los productos obtenidos. Las fibras se disgregan en un recipiente de vidrio y se lleva a una estufa de secado a  $70 \pm 2^\circ\text{C}$  durante 16 horas para eliminar la humedad. Figura 12. La molienda se realizó en un molino de aspas “El Crisol”, para finalmente tamizar a través de una criba de malla número 150 con abertura de 140 micrones (0.012446 cm). Figura 13



**Figura 12.** Fibras en recipientes de vidrio dentro de horno de secado.



**Figura 13.** a) Molino, b) tamiz con material, c) Pesado de muestra en balanza analítica, d) microcelulosa tamizada

## 6.2 Obtención de las materias primas para la elaboración del biomaterial compuesto

### 6.2.1 Aceite esencial de orégano.

Obtenido mediante arrastre por vapores, caracterizado y fraccionado mediante columna de fraccionamiento y caracterizado como muestra alta timol mediante cromatografía gases-masas. Proporcionada por el CIRENA (Centro de Investigación en Recursos Naturales, Salaíces, Jiménez Chihuahua).

### 6.2.2 Polisuccinimida (PSI)

Sintetizada y caracterizada mediante FTIR, en el laboratorio de inocuidad y empaques de la UAAAN, de acuerdo con los lineamientos de la “química verde” mediante policondensación térmica de acuerdo a la metodología de Neri (Bennett, 2005).

Se emplearon además los siguientes reactivos: Almidón de papa grado reactivo Analytyca, glicerol grado farmacéutico. Estos últimos fueron incorporados sin tratamiento previo o posterior a la mezcla que a continuación se describe, para la elaboración de las probetas del biomaterial compuesto.

Después de la síntesis del material necesario para hacer las probetas se llevó a cabo el mezclado y moldeado de estas para las diferentes pruebas.



### 6.3 Establecimiento de las condiciones para la extrusión y el moldeado

El establecimiento de las condiciones para la obtención de las probetas se llevó a cabo en tres etapas:

Etapa 1.- Identificación de los puntos de fusión de los materiales base, cuyo objetivo es conocer dicho parámetro para en función a ello establecer los rangos de temperatura a probar en la extrusión sin riesgo de degradar los componentes y que a su vez pueda realizarse su entrecruzamiento.

Etapa 2.- Establecimiento de las condiciones para el mezclado por extrusión, cuyo objetivo es conocer las condiciones de temperatura, tiempo de residencia y velocidad de husillo, para lograr la interacción de los materiales.

Etapa 3.- Establecimiento de las proporciones de los materiales base, cuyo objetivo es probar las diferentes proporciones de los componentes constitutivos del compósito para obtener un material con las características mecánicas adecuadas.

#### 6.3.1 Etapa 1. Establecimiento del Punto de Fusión de los materiales base

El punto de fusión es la temperatura a la cual el material cambia de estado sólido a líquido, dicha propiedad se determinó, para los materiales base, polisuccinimida y microcelulosa, mediante el uso del equipo Fisher-Jhons, el cual se muestra en la figura 14, en el cual se coloca una pequeña muestra del material en portamuestras de aluminio el cual es calentado progresivamente, hasta observar un cambio en la consistencia del producto y registrar la temperatura a la cual ocurrió dicho cambio, mediante un termómetro de mercurio ajustado a la base del porta muestras.

**Tabla 4.** *Punto de fusión de los materiales*

Material	Punto de Fusión
Polisuccinimida	132 ° C
Microcelulosa	150 ° C



**Figura 14.** Equipo Fisher-Jhons.

Esta prueba se hizo para tener una temperatura aproximada en el equipo Xplore y poder trabajar en un rango conocido sin quemar el material.

Durante la prueba se pudo observar que la PSI mostró un ligero cambio de color anaranjado suave, a rojizo, esto a los 132°C y la microcelulosa soportó hasta 150°C sin cambiar de color pero justo en esta temperatura se tornó ligeramente color café, teniendo en cuenta que su color característico es tenuemente amarillo.

### 6.3.2 Etapa 2. Establecimiento de las condiciones para el mezclado por extrusión

El proceso de entrecruzamiento de los materiales base se llevó a cabo mediante el mezclado por extrusión en un extruder micro compounder Xplore IM 15, Serial 15-14-20, 204-245 V 50-60 Hz (CIQA); 3100 watts, 14 Amp.(Figura 15)

Por lo cual se requirió establecer las condiciones de temperatura, velocidad de husillo, y tiempo de residencia adecuado para la integración de los materiales base; la tabla 4, muestra los parámetros probados.



**Figura 15.** a) Monitor, b) Xplore



**Figura 16.** Materiales pesados

Se pesan los materiales en las proporciones en las que se va a mezclar. La masa se hizo previamente mezclando polvos MC, PSI y almidón, aparte los líquidos es decir AEO y Glicerol (Figura 16). Cuando se obtuvo una mezcla homogénea en separado de estas mezclas se continuó uniendo todos los componentes en un solo vaso de precipitado y continuamente se paso el material a la tolva para iniciar el mezclado en el equipo Xplore.



**Figura 17.** a) Pistón descargando el material. b) Molde con probeta ya inyectada



**Figura 18.** Limpiando el Micro compounder Xplore

La descarga del material en el pistón se observa en la figura 17, así como el material ya inyectado en el molde e identificada como b). La figura 18 muestra la limpieza así como los tornillos conicos de mezclado.



**Tabla 5.** *Condiciones de operación probadas en el micro-compounder*

<b>Parámetro</b>	<b>Unidades</b>	<b>Condición probada</b>
Temperatura	° C	120, 125, 130
Velocidad de husillo	r.p.m.	60
Tiempo de residencia	min	3 - 6

### 6.3.3 Etapa 3. Establecimiento de las proporciones de los materiales base

Los materiales base se añadieron en diferentes proporciones con la finalidad de establecer la relación que presente a simple vista las condiciones mecánicas más adecuadas, para posteriormente producirlos y evaluarlos objetivamente, mediante análisis químicos, térmicos y mecánicos. La fase de obtención de dichas proporciones pasó por diferentes etapas dada la complejidad para establecer la formulación. La tabla 6 presenta las relaciones probadas, utilizando como materiales base solo a la PSI y la MC.

**Tabla 6.** *Proporción de los agentes presentes en el compuesto PSI-MC*

<b>%</b>	<b>Mezclas formuladas</b>								
	<b>M1</b>	<b>M2</b>	<b>M3</b>	<b>M4</b>	<b>M5</b>	<b>M6</b>	<b>M7</b>	<b>M8</b>	<b>M9</b>
<b>PSI</b>	38.46	34.48	38.46	27.77	29.41	24.71	33.33	27.27	25.64
<b>MC</b>	38.46	34.48	38.46	27.77	29.41	24.71	33.33	27.27	25.64
<b>Glicerol</b>	23.07	31.03	23.07	27.77	40.19	33.77	22.22	38.18	41.02
<b>AEO</b>	0	0	0	16.66	0.98	16.45	11.11	7.2	7.69

De la observación de los productos obtenidos de las mezclas anteriores, se aprecia interacción entre los materiales base, sin embargo, no fue posible la transferencia de los mismos a la moldeadora debido a la baja fluidez del compuesto, por lo cual se opta por incorporar un agente fluidizante que comparta las características de ser un agente amigable con el medio ambiente y que a su vez sea abundante en la naturaleza como lo es el almidón. La tabla 7 presenta dichas proporciones.

**Tabla 7.** *Proporción de los agentes presentes en el compuesto PSI-MC y almidón.*

<b>%</b>	<b>Mezclas</b>		
<b>Componentes</b>	<b>M10</b>	<b>M11</b>	<b>M12</b>
<b>PSI</b>	15.38	18.60	17.64
<b>MC</b>	17.95	20.93	20.59
<b>Almidón</b>	17.95	23.26	14.70
<b>Glicerol</b>	41.03	32.55	41.17
<b>AEO</b>	7.69	4.65	5.88

De la apreciación física de las probetas obtenidas, se puede citar que el objetivo del desmoldado y fluidización, propuestos en la etapa previa de esta formulación se lograron, sin embargo, el producto se apreciaba con una flexibilidad equiparable a la de una liga de plástico, lo cual no es apropiado para los fines prácticos de esta investigación, por lo que se decidió probar nuevas relaciones cercanos a los límites de la muestra 4. La tabla 8 muestra dichas proporciones.

**Tabla 8. Formulaciones de PSI- Almidón y almidón**

<u>%</u>	<u>Mezclas</u>				
<b>Materiales</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>PSI</b>	15.38	18.92	18.80	18.43	19.09
<b>MC</b>	17.95	23.65	23.04	23.04	23.80
<b>Almidón</b>	17.95	23.65	23.04	23.04	23.80
<b>AEO</b>	7.69	0.66	1.32	3.23	0
<b>Glicerol</b>	41.03	33.11	32.89	32.25	33.33

En la tabla 9 se presenta las formulaciones ajustadas a partir de la mezcla 4 de la tabla 8.

**Tabla 9. Formulaciones ajustadas**

<u>%</u>	<u>Mezclas</u>		
<b>Materiales</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>psi</b>	22.03	22.22	22.22
<b>MC</b>	22.03	22.22	22.22
<b>Almidón</b>	22.03	22.22	22.22
<b>AEO</b>	3.08	3.11	3.55
<b>Glicerol</b>	30.84	30.22	31.11

De las proporciones estudiadas anteriormente se decidió elegir a las muestras M2, M4 y M6, para realizar las posteriores caracterizaciones físico-químicas y mecánicas, de acuerdo a las apreciaciones que a primera impresión resultan adecuadas a la finalidad propuesta.

Las formulaciones de la Tabla 10 presentan modificaciones porcentuales en proporciones para elegir solo las mejor observadas y presentadas en la tabla 11.

**Tabla 10. Modificaciones porcentuales**

<u>%</u>	<u>Mezclas</u>					
<b>Materiales</b>	<b>M1</b>	<b>M2</b>	<b>M3</b>	<b>M4</b>	<b>M5</b>	<b>M6</b>
<b>PSI</b>	22.22	22.22	22.22	22.03	22.22	22.22
<b>MC</b>	22.22	22.22	22.22	22.03	22.22	22.22
<b>Almidón</b>	22.22	22.22	22.22	22.03	22.22	22.22
<b>AEO</b>	3.32	3.11	2.80	3.44	2.40	2.22
<b>Glicerol</b>	29.95	30.22	30.40	30.48	30.93	31.11

**Tabla 11. Mezclas finales y elegidas para caracterización**

<u>%</u>	<u>Mezclas</u>		
<b>Materiales</b>	<b>M2</b>	<b>M4</b>	<b>M6</b>
<b>PSI</b>	22.22	22.03	22.22
<b>MC</b>	22.22	22.03	22.22

<b>Almidón</b>	22.22	22.03	22.22
<b>AEO</b>	3.11	3.44	2.22
<b>Glicerol</b>	30.22	30.48	31.11

Se ajustaron las cantidades de material para tener mejor aprovechamiento de cada uno de los componentes y así mejorar las propiedades físicas de la probeta. Se muestran las formulaciones porcentuales para la producción de probetas en la Tabla 12.

**Tabla 12.** *Formulaciones porcentuales para probetas*

<u>%</u>	<u>Mezclas de materiales</u>					
	<b>Mezclas</b>	<b>PSI</b>	<b>MC</b>	<b>Almidón</b>	<b>AEO</b>	<b>Glicerol</b>
<b>M2</b>	22.22%	22.22%	22.22%	3.11 %	30.22%	100%
<b>M4</b>	22.03%	22.03%	22.03%	3.44%	30.48 %	100%
<b>M6</b>	22.22%	22.22%	22.22%	31.11%	2.22 %	100 %

### 6.3.4 Moldeado

Las condiciones de moldeado se llevaron a cabo en el micro-compounder de moldeado Xplore.

Después del mezclado de material en el extrusor Xplore, se descargó la mezcla en el pistón.

Se ajustaron las temperaturas en el monitor del equipo, para después de la etapa de mezclado se inyectará y moldeará el material.

La temperatura de la aguja de presión a 125°C al igual que la del pistón. La temperatura del molde a 50°C.

Se introduce el pistón con el material en el interior dentro del micro-compounder de moldeado y se cierra la puerta de seguridad enseguida se corre el proceso, el cual dura 16 segundos.

Al terminar el proceso se abre la puerta de seguridad y seguido se saca el molde el consta de dos piezas y con la probeta formada por el material inyectado (figura 21, imagen b). Se saca la probeta con ayuda del acetato que se pone al principio entre las dos piezas del molde.

## 6.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES OBTENIDOS

Se trabajaron las diferentes muestras en el Laboratorio Central de Instrumentación Analítica (CIQA).

### 6.4.1 Caracterización Química

#### 6.4.1.1 Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (Ftir)

Se realizó la prueba de la composición química tanto de los materiales base como de las probetas obtenidas del mezclado y posterior moldeado por inyección

mediante Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier con un equipo is50 ATR (NICOLET), presentado en figura 19.



**Figura 19.** Equipo is50 ATR (NICOLET).

Esta técnica proporciona un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas.

#### **6.4.1.2 Difracción de rayos X (Drx)**

El análisis se llevó a cabo en el equipo SIEMENS DR-X D-5000 presentado en figura 20; con voltaje trabajado 35 Kv y el amperaje en 25 mA en corriente, con un rango de análisis  $2\theta$  (dentro de  $2$  a  $110^\circ$ )( $0.06^\circ/s$ ) en un tiempo de paso 3 segundos.



**Figura 20.** Equipo equipo SIEMENS DR-X D-5000.

Los análisis se realizan para conocer los difractogramas mismos que darán indicativo del índice de cristalinidad y tamaño de cristalita de las muestras.

##### **6.4.1.2.1 Ecuación de Segal para índice de cristalinidad**

La importancia del grado de cristalinidad de celulosa es necesaria para una comprensión del comportamiento de los materiales celulósicos han suscitado un considerable interés. Por ello se desarrolló la ecuación 1, es un método cuantitativo rápido y confiable para la determinación del índice cristalino.

$$\%ic = \left( \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \times 100 \right)$$

**Ecuación 1.** Ecuación de Segal (Segal et al; 1957)

Donde:

%ic: es porcentaje de índice de cristalinidad.

$I_{200}$ : es el pico o reflexión o intensidad máxima en material cristalino.

$I_{am}$ : es la intensidad mínima en la región de material amorfo.

Ambas intensidades en unidades arbitrarias.

#### 6.4.1.2.2 Ecuación de Scherrer para estimar el tamaño del cristal

El tamaño de un cristal está definido como el tamaño del dominio coherente donde se lleva a cabo la difracción de rayos-X, es decir, el volumen de material en donde es posible aplicar rigurosamente la operación de simetría de traslación en el sólido cristalino. Cada dominio tiene diferente orientación. El tamaño de cristal generalmente se determina empleando la ecuación de Debye-Scherrer, en el cual se debe tener en cuenta que el ensanchamiento del pico de difracción es originado por el tamaño del cristal de la muestra y por la óptica del instrumento de rayos-X. Es posible conocer el tamaño de cristal por medio de la ecuación de Debye-Scherrer por los siguientes parámetros.

El ancho a la altura media de un pico de difracción es una combinación del ensanchamiento originado por el tamaño de cristal en una muestra (FWHM(S)) y el ensanchamiento causado por el instrumento (FWHM(I)). El ensanchamiento originado por el instrumento se debe a: i) tamaño de la muestra irradiada, II) anchura de las rejillas utilizadas en la medición, III) penetración del haz de rayos-X en la muestra, IV) monocromaticidad del haz, etc. La función instrumental caracteriza el ensanchamiento originado por el difractómetro en un intervalo angular de dos theta.

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\beta\cos\theta}$$

**Ecuación 2.** Ecuación de Scherrer. (Cullity, 1978)

D ó t: Tamaño del cristal (nm).

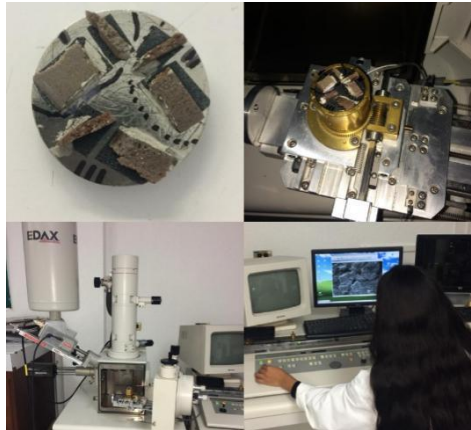
K: 0.9 Scherrer, el factor de forma del cristal

$\lambda$ : 0.15406 nm es la longitud de onda de la radiación utilizada (Cu: Cobre)

$\beta$ : FWHM (es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra en radianes).

$\theta$ : Posición del pico.

#### 6.4.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)



**Figura 21.** a) Muestras preparadas, b) Muestras sobre soporte del equipo, c) Equipo TOPCON WET SM-510, d) Observando muestras en monitor.

Se realizó microscopía Electrónica de Barrido (SEM), y Análisis Químico Elemental (SEM-EDX), en equipo TOPCON WET SM-510. Las muestras fueron preparadas anteriormente cubiertas con *oro palladium*. Los accesorios y equipo se muestran en la figura 21.

## 6.4.2 Caracterización física

### 6.4.2.1 Densidad del material extruido

La densidad del material fue calculada de acuerdo a la fórmula que se presenta en la tabla 13. La figura 22 muestra el pesado de la probeta ya realizada.



**Figura 22.** Pesado de probeta.

**Tabla 13.** *Propiedades Físicas.*

Propiedad	Fórmula
Masa	$m = F / a$
Volumen	$V = L * A * H$
Densidad	$\rho = \frac{m}{V}$

### 6.4.3 Pruebas térmicas

**6.4.3.1 Calorimetría diferencial de barrido (dsc):** Es un análisis térmico que se realiza en todo tipo de materiales principalmente para conocer variables del mismo como temperaturas de transición polimorfa, fusión, cristalización, reacciones, transiciones vítreas. También se pueden conocer la descomposición, estabilidad térmica, calor específico, compatibilidad con otros componentes, envejecimiento, distribución del peso molecular (forma de pico para polímeros) entre otros.

La prueba experimental dinámica permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando es mantenida a temperatura constante, durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas. La calorimetría diferencial de barrido se ha revelado como una técnica importante en el campo de la Ciencia de Materiales debido a su elevado grado de sensibilidad y a su rápida velocidad de análisis. Por otra parte, es bien sabido que el conocimiento de la estabilidad térmica de un material, así como la completa caracterización de sus transiciones, es de primordial interés en los materiales con potenciales aplicaciones industriales.

El objetivo planteado es estudiar la influencia del tratamiento térmico sobre la microestructura y, en consecuencia, las propiedades de un material para determinar de esta forma el tratamiento más adecuado.

El análisis de calorimetría de de barrido diferencial se realizó en equipo DSC 2500, Tzero a rampa de 10 °C/min en una atmósfera de nitrógeno ultra puro, con muestras de 4-5 mg en tamaño.

**6.4.3.2 Análisis termogravimétrico (tga):** que se basa en los resultados de una variación de temperatura o por someter un material a una temperatura establecida durante un periodo definido. Consiste en registrar continuamente la variación de la masa del material en estudio conforme se varía la temperatura a una tasa térmica constante. El resultado de este análisis termogravimétrico se obtienen los datos de cambio de masa con respecto a la temperatura o al tiempo y un termograma, el cual representa gráficamente las variaciones porcentuales de la masa.

El equipo utilizado fue TGA 5500, Platinum HT, se corrieron las muestras de 30 °C a 700 °C en rampa de atmósfera de nitrógeno ultra puro (flujo 10 mL/min) y con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. En crisoles de aluminio.

**6.4.3.3 Análisis dinámico mecánico (dma):** El análisis mecánico dinámico (DMA) determina el módulo elástico (o módulo de almacenamiento, el módulo viscoso (o el módulo de pérdida) y el coeficiente de amortiguamiento (Tan D) en función de la temperatura, la frecuencia o el tiempo. Los resultados se proporcionan típicamente como una gráfica. DMA identifica las regiones de transición en los plásticos, como la transición vítrea, y se puede usar para el control de calidad o el desarrollo del producto. DMA puede reconocer pequeñas regiones de transición que están más allá de la resolución de DSC (Calorimetría diferencial de barrido).

El módulo de almacenamiento refleja la respuesta elástica del material.

El módulo de pérdida describe la energía por deformación que se disipa o se pierde por fricción y movimientos internos producidos por movilidad entre moléculas, por lo que este valor representa la capacidad del material para reorientar o modificar su microestructura. La razón entre estos efectos se conoce como Tan Delta, fricción interna o amortiguamiento.(Martínez, Negrete y Torres; 2008).

El análisis se realizó en el equipo TA DMA Q800, utilizando una pinza single cantilever (método voladizo simple) V7. 5 Bulld 127. A temperatura inicial de 30 °C- 1 HZ para las tres formulaciones (M2, M4, M6) por duplicado es decir dos probetas por mezcla y la cantidad utilizada fue en tamaño promedio de 15.24 x 10.5 x 2.2 mm de muestra. Se analizaron los datos con el software TA Universal Análisis 2000.

Todas las condiciones fueron las mismas para las probetas y lo único que cambia es la formulación para ellas.

#### **6.4.4 Caracterización mecánicas**

Se realizaron las pruebas en laboratorios de ensayos físico-mecánicos (CIQA).

##### **6.4.4.1 Propiedades de tensión de plásticos**

El análisis se realizó en una Máquina Universal CEF-122, Indicador Digital manual CEF-58, bajo las directrices de la Norma ASTM D-638

Condiciones particulares de la prueba de medición:

Velocidad de prueba 1 mm/min

Separación de mordazas: 56 mm

Temperatura: 23°C y HR 49%

##### **6.4.4.2 Dureza**

El análisis se realizó en el “Equipo: Durómetro Shore A. CEF-08, bajo las especificaciones de la Norma ASTM E-140.

Condiciones: masa 1 kg CEF-73-01

##### **6.4.4.3 Flexión**

El análisis se realizó en una Máquina Universal CEF-122, Indicador Digital manual CEF-58, bajo las directrices de la norma ASTM E-790, con una separación de soporte 33 mm ps de articulares de la prueba a una velocidad de prueba 0.89 mm/min. Determinación de la resistencia a flexión en unidades MPa.

##### **6.4.4.4 Elongación de ruptura**

La prueba se realizó en la Máquina Universal CEF-122, Indicador Digital manual CEF-58, conforme a la Norma ASTM D-638. La elongación se obtuvo en valor de %.



## VII. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 7.1 Obtención de la microcelulosa

Se probaron tres metodologías diferentes para procesar la fibra de lechuguilla ya que no se encuentra un tratamiento en específico para extraer microcelulosa de esta especie. Se buscaron métodos eficientes y con materias primas parecidas a las fibras de lechuguilla es decir de consistencia dura y resistente.

Las condiciones se fueron estableciendo a prueba y error es decir se probaba un tratamiento, se evaluaban los resultados para descartar y/o incluir parte de esta metodología. Se estableció la metodología del tratamiento número 4 en la tabla 13. y a partir de la información recabada, se adecuó cada paso para realizar las demás formulaciones esto para hacer comparaciones en lo relativo a su estructura química, mediante análisis de FTIR y DRX a cada uno de los tratamientos.

La Tabla 14 representa las proporciones utilizadas en soluciones ácidas así como álcalis y cloraciones para disminuir el tamaño de las fibras y disgregar hasta obtener microcelulosa libre de hemicelulosa y lignina.

**Tabla 14. Tratamientos**

Etapas	1		2		3		4	
# Tratamiento	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Tiempo/ Temperatura	NaClO	Tiempo/ Temperatura	NaOH	Tiempo/ Temperatura	NaClO	Tiempo/ Temperatura
1	0.2%	1 hora/ 23- 25 °C	3.5 %	1 hora/ 30 °C	5%	2 h / 60-70 °C	0.5%	1 hora/ 23- 25°C
2	0.2%	1 hora/ 23- 25 °C	3.5%	1 hora/ 30 °C	7%	2 h / 60-70 °C	0.5%	1 hora/ 23- 25°C
3	0.2%	1 hora/ 23- 25 °C	3.5%	1 hora/ 30 °C	10%	2 h / 60-70 °C	0.5%	1 hora/ 23- 25°C
4	0.4%	1 hora/ 23- 25 °C	3.5 %	1 hora/ 30 °C	5 %	2 h / 60-70 °C	0.5%	1 hora/ 23- 25°C
5	0.4%	1 hora/ 23- 25 °C	3.5 %	1 hora/ 30 °C	7%	2 h / 60-70 °C	0.5%	1 hora/ 23- 25°C

El rendimiento es el producto de la relación de lo que se trabaja en un inicio con lo que se obtiene al final de un proceso. Por ello es importante calcular este dato; el conocer el porcentaje de fibras tratadas permitió diferenciar entre los tratamientos en los que se obtuviera mayor porcentaje final de materia prima. En la tabla 15 se puede observar que el tratamiento cinco es que resalta con 7.15 g, aunque este resultado no garantiza una celulosa de calidad o con mayor grado de pureza, para ello se necesita la caracterización físico-química la cual prosigue a continuación.

**Tabla 15. Rendimiento de tratamientos**

# Tratamientos	Cantidad en gramos tratada	Cantidad obtenida después de tratar	Pérdida de material en proceso
1	10 g	6.74 g	3.26 g
2	10 g	6.85 g	3.15 g
3	10 g	6.09 g	3.91 g

4	10 g	6.55 g	3.45 g
5	10 g	7.15 g	2.85 g

### 7.1.2 Formulación para entrecruzamiento de la polisuccinimida y microcelulosa.

Como se explicó detenidamente en el apartado de establecimiento de las condiciones para el mezclado por extrusión; en la tabla 16 se resumen las condiciones para la producción de las probetas.

Durante esta etapa de formulación se realizaron procedimientos combinados para llegar a las condiciones de extrusión más apropiadas para las probetas. Las formulaciones de la Tabla 16, muestra la aptitud, para el uso de las probetas obtenidas en cada uno de los tratamientos. Las mezclas se llevaron a cabo a 125°C, probándose también temperaturas de 120 y 130°C, siendo esta la más adecuada, dado que a 130°C se el material presenta una coloración oscura indeseable y a 120°C presentó apariencia débil, como de “crudo”.

**Tabla 16.** Proporciones de materiales y condiciones de extrusión para la obtención de probetas a 125 °C.

No.	PROPORCIÓN DE MATERIALES BASE		CONDICIONES DE EXTRUSIÓN				APTITUD PARA PRUEBA MECÁNICA	
	PSI	ALM	MC	GLI	AEO	T. RES.	VEL HUSILLO	
T7-1	2 g	2.5 g	2.5 g	8 g	1.5 g	5 min	60 rpm	No Apta
T7-2	2 g	2.5 g	2.5 g	3.5 g	0.07 g	5 min	60 rpm	No Apta
T7-3	2 g	2.5 g	2.5 g	3.5 g	0.14 g	5 min	60 rpm	No Apta
T7-4	2 g	2.5 g	2.5 g	3.5 g	0.35 g	5 min	60 rpm	Apto
T7-5	2 g	2.5 g	2.5 g	3.5 g	0 g	5 min	60 rpm	No Apta
T8-1	2.5 g	2.5 g	2.5 g	3.5 g	0.35 g	5 min	60 rpm	No Apta
T8-2	2.5 g	2.5 g	2.5 g	3.40 g	0.35 g	5 min	60 rpm	Apta
T8-3	2.5 g	2.5 g	2.5 g	3.35 g	0.40 g	5 min	60 rpm	No Apta

1	2.5 g	2.5 g	2.5 g	3.37 g	0.38 g	6 min	60 rpm	No Apta
3	2.5 g	2.5 g	2.5 g	3.43 g	0.32 g	6 min	60 rpm	No Apta
5	2.5 g	2.5 g	2.5 g	3.48 g	0.39 g	6 min	60 rpm	No Apta
2	2.5 g	2.5 g	2.5 g	3.40 g	0.35 g	6 min	60 rpm	Apto
4	2.5g	2.5g	2.5g	3.46 g	0.39 g	6 min	60 rpm	Apto
6	2.5g	2.5g	2.5g	3.50 g	0.25 g	6 min	60 rpm	Apto

Los tiempos de mezclado también se fueron modificando desde 3 hasta 7 minutos. A 3 minutos el material presentaba poca modificación forma compacta pero se desmoronaba sin capacidad de fluidez en el pistón de descarga. A 7 minutos el oscurecimiento fue alto, con un material de textura compacta y dura además de fluido; por ello se tomó en tiempo de 5 minutos, como el ideal.

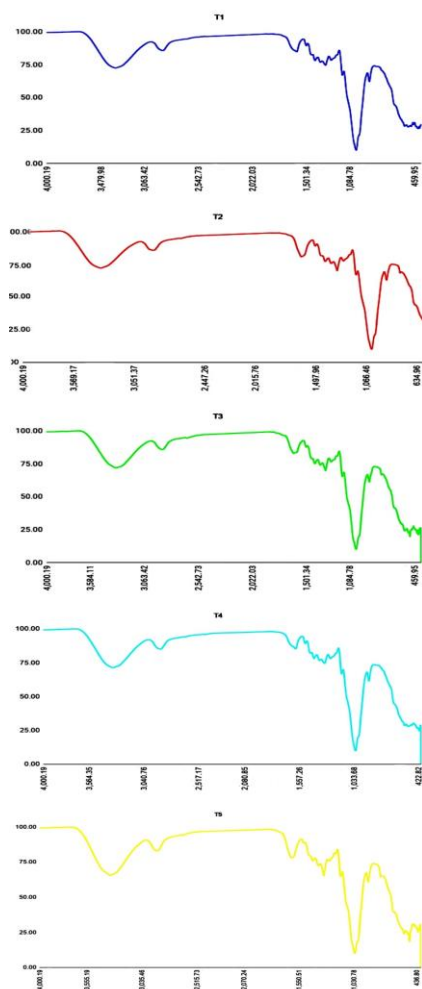
Adicionalmente se formuló una mezcla con un proceso de pre gelatinizado en autoclave, sin embargo, no resultó conveniente debido al contenido de humedad, la mezcla entre los husillos fue poco homogénea y el AEO se desperdició ya que se disocio de la mezcla.

Finalmente se eligieron las mezclas 2, 4 y 6; para realizar las pruebas de caracterización química, física y morfológica entre ellas.

### **7.1.3 Caracterización química y morfológica de los productos obtenidos.**

#### **7.1.3.1 FTIR de tratamientos de microcelulosa**

El análisis Ftir evalúa en función de las vibraciones de los átomos en una molécula para ser observada, permitiendo que los enlaces químicos puedan estirarse, contraerse o doblarse con la absorción de la radiación infrarroja. La figura 23 presenta los espectros infrarroja para los diferentes tratamientos de la microcelulosa.



**Figura 23.** Ftir de los 5 tratamientos de microcelulosa.

De los espectros obtenidos es posible corroborar la obtención de la microcelulosa ya que se exhiben las bandas características para dicho biomaterial. La tabla 17 describe cada una de ellas.

**Tabla 17.** Bandas encontradas en Ftir de cada tratamiento.

<u>Celulosa comercial</u> <u>cm<sup>-1</sup></u>	<u>T- 1</u> <u>cm<sup>-1</sup></u>	<u>T-2</u> <u>cm<sup>-1</sup></u>	<u>T- 3</u> <u>cm<sup>-1</sup></u>	<u>T- 4</u> <u>cm<sup>-1</sup></u>	<u>T- 5</u> <u>cm<sup>-1</sup></u>	<u>Asignación</u>
3333.40	3354.14	3342.09	3338.23	3337.75	3325.21	Estiramiento intermolecular de O-H
2894.03	2867.60	2878.28	2877.32	2875.87	2888.89	vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H
			1621			H <sub>2</sub> O absorbida
1426.71	1437.21	1437.21	1439.14	1443.00	1423.23	Vibraciones de flexión de HCH y OCH
		1354.77			1362.00	Flexión de C-H.

1313.77	1301.74		1309.93	1314.27		Ondeo de CH <sub>2</sub>
1159.27	1140.71	1140.23	1141.67	1147.94	1151.80	Flexión de C-H
1028.43	1007.16	1008.61	1018.25	1019.21	1016.80	Vibraciones de los grupos en el anillo C-C, C-OH, C-H laterales.
	869.75	883.73	879.88	886.15	886.15	Deformación de COC, CCO y CCH.
661.64					653.00	Modo de flexión de C-OH

Las bandas de absorción cercanas a 1428, 1367, 1334, 1027 y 896 cm<sup>-1</sup> pertenecen a las vibraciones de estiramiento y flexión de -CH<sub>2</sub>, CH, -OH y C-O enlaces en celulosa (Xu, Yu, Tesso, Dowell y Wang; 2013). La banda alrededor de 1420-1430 cm<sup>-1</sup> está asociadas con la cantidad de la estructura cristalina de la celulosa, mientras que la banda a 897 cm<sup>-1</sup> se asigna a la región amorfa en celulosa.

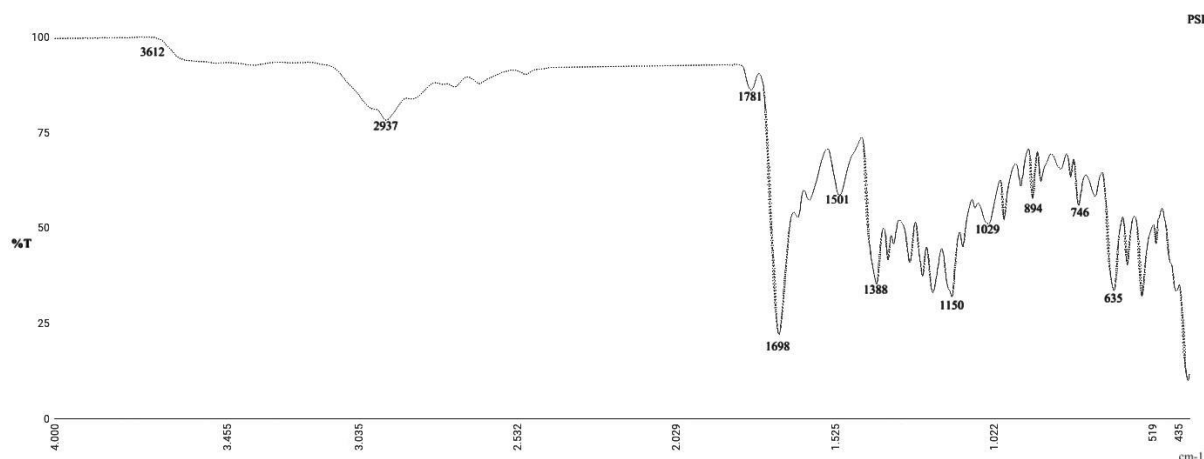
La banda entre 1620 y 1650 cm<sup>-1</sup>, asignada a agua adsorbida, entre menos cristalina sea una muestra de celulosa, lo cual es mayormente fácil el acomodo en su estructura H<sub>2</sub> O. Por ello a menor cristalinidad, mayor es la intensidad de esta banda (Fengel y Wegener; 1989). Lo anterior permite confirmar el porcentaje calculado en los cinco tratamientos ya que la banda correspondiente se presentó solamente en el tratamiento T4, mismo que fue seleccionado para trabajar durante el resto del trabajo.

La principal banda de mayor cristalinidad en celulosa es 3305 cm<sup>-1</sup> y con estructura menos ordenada 3485 cm<sup>-1</sup>. Para observar estas bandas a mayor intensidad se lleva a cabo la deconvolución (restauración de señales para recuperar datos que han sido degradados físicamente). Por ello en los cinco tratamientos realizados solo se observan bandas cercanas a las bandas de mayor intensidad cristalina, pero que de igual manera es visualmente posible observar dichas bandas espectrales en los gráficos correspondientes para cada uno de los tratamientos en figura 23.

Como se observa en la tabla 16, todos los tratamientos muestran sus respectivas bandas con intensidades cercanas a la celulosa comercial. Esto confirma la eficiencia de cada uno de los los tratamientos ácido, álcali y cloración.

### 7.1.3.2 Ft-ir de Polisuccinimida

La figura 24 presenta las bandas representativas y con mayor intensidad de la PSI.



**Figura 24.** Bandas representativas en la Psi.

Diversos autores han descrito el análisis de los espectros infrarrojos para polisuccinimida obtenida por diversos métodos, donde destaca la presencia de una banda cercana a los  $1700\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración  $\text{C}=\text{O}$  de las amidas cíclicas, que es la banda característica derivado de esta estructura como lo refiere Pagacz; et al (2010) en un estudio realizado para la síntesis de un copolímero de ácido láctico-aspártico bajo campo de microondas; así también lo reportan Toudorachi-Chiriach (2011), y Zegarra (2012) en estudios realizados en polisuccinimida obtenida mediante policondensación térmica catalizada con ácido fosfórico, dicha banda está presente en el material obtenido en este trabajo de investigación. Así mismo, son evidentes bandas de absorción en la zona cercana a los  $2900\text{ cm}^{-1}$  que se asignan a los estiramientos asimétricos  $\text{C}-\text{H}$  del  $\text{CH}_2$  de la imida, una banda a los  $1392\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al tijereteo  $\text{C}-\text{H}$  del grupo  $\text{CH}_2$  del anillo imida. El pico en el área de  $1165\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la flexión del  $\text{C}-\text{H}$  en el plano del grupo  $\text{CH}_2$ .

En la presente investigación se encontraron las bandas cercanas a las zonas descritas anteriormente siendo las más representativas de PSI en 2937, 1698, 1388, y  $1150\text{ cm}^{-1}$ .

### 7.1.3.3 Ft-ir de probetas.

En la figura 25 se muestran los infrarrojos de la mezcla 2 (a), 4 (b) y 6 (c) respectivamente. Las bandas son muy similares entre las mezclas mostrando la similitud de los componentes que las conforman.

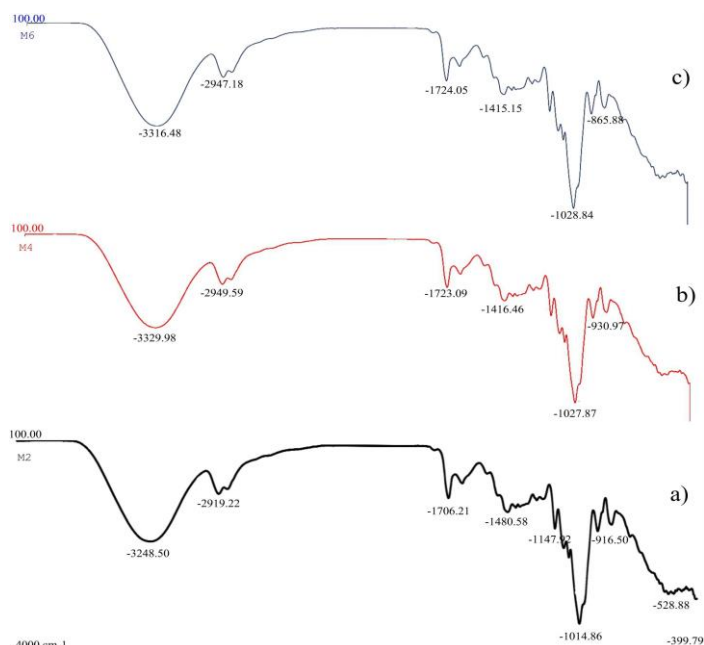


Figura 25. Infrarrojos de mezclas

Tabla 18. Bandas de infrarrojos de probetas

cm <sup>-1</sup>		Bandas representativas de cada probeta	
<u>M2</u>	<u>M4</u>	<u>M6</u>	<u>Asignación</u>
-3248.50	-3329.98	-3316.48	Estiramiento C=N, aminas N-H
-2919.22	-2949.59	-2947.18	CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> alquenos y aromáticos
-1706.21	-1723.09	-1724.05	Estiramiento simétrico carbonilo (RCOOH).
-1480.58	-1419.46	-1415.15	CH <sub>3</sub> metilenos activos.
-1147.22			C-N señales terciarias, en aminas cíclicas
-1014.86	-1027.87	-1028.24	CH y CH <sub>2</sub>
	-930.97	-865.88	Torsión fuera del plano del dímero del carboxilo.

La figura 25 presenta los infrarrojos de las tres mezclas, mostraron poco movimiento registrado en cuanto a las bandas representativas de cada grupo químico lo cual comprueba el contenido de los agentes complementarios del material.

En la Tabla 18 se reunieron todas las bandas representativas de las tres mezclas de las probetas.

Se realizó la comparación de infrarrojos (Ftir) de ellas con los agentes utilizados para su formulación. Primeramente la banda entre 3316.48 y 3248.50 cm<sup>-1</sup> representa estiramiento C=N, aminas N-H; las aminas es grupo elemental de la PSI.

Esta tomó mayor intensidad por la conexión molecular con la microcelulosa, glicerol y almidón.

El glicerol tiene la banda muy pronunciada en  $3248.50\text{ cm}^{-1}$  lo cual hace posible observar su debida incorporación polimérica con otros componentes. Se observa el hundimiento de esta banda con mayor profundidad en la M2, las bandas en esta misma zona correspondientes a la M4 y M6 se pronunciaron a la misma altura. Lo cual sugiere una mayor interacción de los componentes y visible en el infrarrojo.

El AEO presenta una banda de vibración característica de  $\text{C}=\text{C}$  en  $1701\text{ cm}^{-1}$ , la cual pertenece a  $\lambda$ -terpinene (Baranska, Krüger y Schulz; 2005).

Por ello se sugiere que las bandas  $1706.22\text{ cm}^{-1}$  de M2,  $1723.09\text{ cm}^{-1}$  de M4 y  $1724.05$  de M6 es alusiva al componente AEO por el estiramiento vibracional simétrica tan intensa de los grupos carbonilo, así como de la polisuccinimida.

## 7.1.4 Difracción de Rayos X, (DRX)

### 7.1.4.1 DRX de tratamientos de microcelulosa

En los difractogramas de la figura 27 se observan ligeras diferencias esto por las reflexiones y su intensidad lo cual se asume a las diferentes proporciones de ácido sulfúrico, así como la hidrólisis con NaOH. Los ángulos característicos de la celulosa cristalina tipo I se encuentran entre  $16^\circ$ ,  $23^\circ$  y  $35^\circ$ . La celulosa tipo II se encuentra en las reflexiones  $12^\circ$ - $13^\circ$  y  $18^\circ$ - $19^\circ$ .

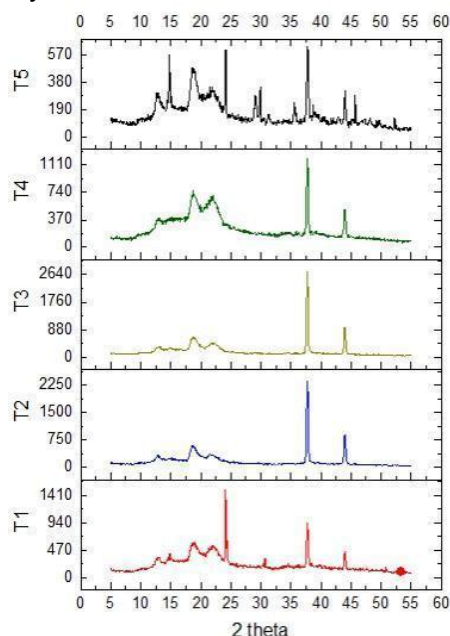


Figura 27. Difractogramas de los tratamientos de microcelulosa.

En todos los tratamientos aparece un pico con alta intensidad en  $37^\circ$  el cual es correspondiente a el disacárido celobiosa y surge del ordenado a lo largo de la dirección de la fibra. Es muy sensible a la alineación de las cadenas en fibrillas y se forma por hidrólisis con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de la celulosa. Es formada por dos glucosas unidas por grupos hidroxilo del carbono 1 en posición beta de una glucosa y del carbono 4 de la otra glucosa (Sheltami et al;2012).



En la tabla 19 se clasificaron los tratamientos de celulosa de Lechuguilla en base a sus reflexiones destacadas en mayor tamaño en las dos zonas en las que difieren los tipos de celulosa. En el tratamiento 4 la clasificación fue un tanto difícil ya que las reflexiones son iguales en 13° y 16, y en 19° y 22.5° hay una ligera diferencia siendo mayor la reflexión de 19° y por tanto se reporta en la tabla 20 como celulosa de tipo II.

**Tabla 19.** Clasificación de celulosas obtenidas

<u>Tratamiento</u>	<u>Tipo de celulosa</u>	<u>Índice de cristalinidad</u>	<u>Tamaño de cristal</u>
Tratamiento T1	Tipo I	46.91%	104.16 nm
Tratamiento T2	Tipo II	34.28%	12.49 nm
Tratamiento T3	Tipo II	41.21%	11.99 nm
Tratamiento T4	Tipo II	41.64%	342.31 nm
Tratamiento T5	Tipo I	47.80%	20.75 nm

Los difractogramas se van corriendo suavemente y es más notorio entre el tratamiento 1 y 5. Las reflexiones del 3, 4 y 5 son más visibles y marcadas en sus respectivos ángulos.

La ecuación de Segal fue utilizada como se indica en el apartado de caracterización para conocer un aproximado del índice de cristalinidad en los cinco tratamientos. Se observa que los porcentajes son similares dado el movimiento en los reactivos en los tratamientos. La ecuación de índice de cristalinidad es una medida empírica que ahorra tiempo para conocer una cristalinidad relativa en las muestras. Basado en más de 40 muestras tratadas con hidrólisis ácida, para las cuales se analizaron debidamente los datos siendo el error de 6.5 %, (Segal *et al*; 1957).

Autores han utilizado este método con anterioridad para conocer el porcentaje contenido en sus respectivas muestras. Chen *et al*; (2011) preparó  $\alpha$ -celulosa de diferentes especies entre ellas madera original, bambú y paja de trigo de las cuales obtuvo porcentajes de 46.4, 41.8 y 39.8% respectivamente. También utilizó la ecuación propuesta por Segal. Por lo cual se observó que dichos porcentajes son parecidos a los obtenidos con los cinco tratamientos de microcelulosa de lechuguilla.

Se realizó el procedimiento de la ecuación de Scherrer para cada uno de los tratamientos con la identificación de cada una de sus intensidades en  $2\theta$ . Se cálculo la FWHM que es indicativo del tamaño y la tensión del cristal. Cuanto menor sea el tamaño, mayor será el valor de FWHM, y lo mismo se aplica a la tensión. El ensanchamiento del tamaño de cristalita es más pronunciado en ángulos grandes  $2\theta$ .

Se recopilaron dichos resultados en la tabla 19, de los cuales el tratamiento T3 obtuvo un tamaño menor presentado de cristal de 11.99 nm después T2 con 12.49 nm, T5 con 20.75 nm, T1 con 104 nm y con tamaño de cristal más grande el T4 con

342.31 nm respectivamente. Cabe mencionar que se encontraron diversos tamaños en el mismo tratamiento por el área bajo la curva por lo cual se tomó un promedio de tamaño.

En un estudio similar al presente, a partir de bagazo de caña de azúcar reportó el también el tamaño de cristal por medio de la ecuación de Scherrer en un promedio de 2 nm (López *et al*;2016). En dicho estudio se agregó NaOH al 20%, pudiendo ser esto un agente de afinación de áreas amorfas y permitiendo a la especie *Saccharum spp* presentar los cristales más pequeños.

Por lo tanto el tratamiento con mayor índice de cristalinidad fue el tratamiento T5 con 47.80% y con celulosa obtenida de tipo I por las reflexiones obtenidas en las zonas correspondientes a celulosa I.

#### 7.1.4.2 DRX de polisuccinimida

Las reflexiones presentes en la PSI son totalmente diferentes a los de la microcelulosa por lo que se observa valores diferentes y una banda más delgada bajo las reflexiones. La figura 27 muestra el DRX, para la muestra de PSI utilizada en el presente trabajo. La PSI es adaptable por su superficie cristalina y su capacidad de fundir que la hace favorable para su utilización como vehículo fármacos.

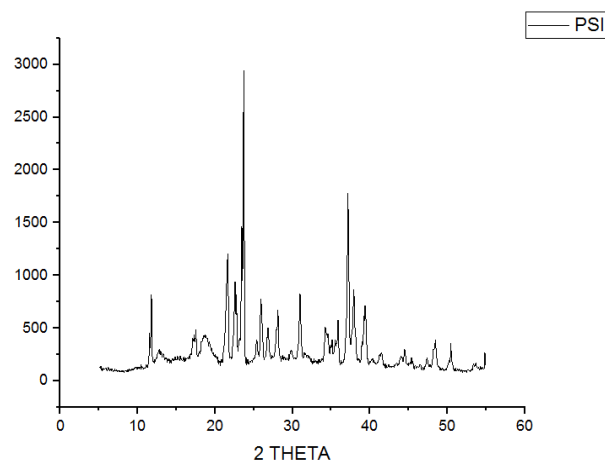
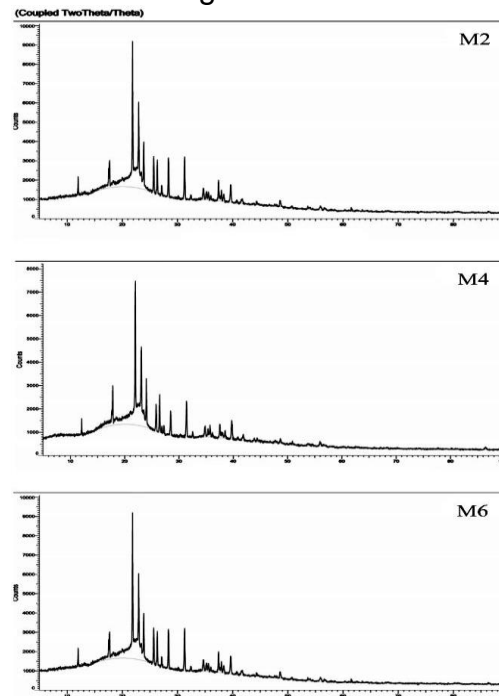


Figura 27. DRX de Polisuccinimida.

La difracción de rayos X permitió conocer las principales reflexiones de la polisuccinimida. Las reflexiones de mayor intensidad fueron 12°,22°, 13°,24°, 31.5° y 37.5°. Siendo de mayor intensidad las reflexiones en 24° y 37.5° respectivamente. Las anteriores reflexiones presentes con mayor intensidad en el difractograma también se presentaron en un trabajo realizado de preparación de poli (ácido aspártico) tratado con anhídrido maleico y amoníaco en dos etapas, para obtención de polisuccinimida (PSI). Se realizó análisis DRX y presenta la reflexión de 24° con mayor intensidad y de misma manera aparece en el ácido aspártico pero con menor intensidad esto por la amorfidad aún sin tratar. El estudio DRX permitió caracterizar el material a escala nanométrica y decodificar la síntesis del proceso en sí mismo sin ser destructiva físicamente (Nitâ, Chiriac, Propescu, Neamu y Ale; 2006).

#### 7.1.4.3 DRX de probetas

Los difractogramas de las probetas son muy similares y presentan reflexiones en 12.5°, 18°, 23° y 25°; siendo de mayor intensidad en la zona entre 23° y 25°, se muestran dichas intensidades en la figura 28.



**Figura 28.** Difractogramas de probetas.

Las zonas cristalinas son las responsables de la resistencia mecánica y las amorfas están asociadas a la flexibilidad y elasticidad del material. una cristalinidad creciente tiene el efecto útil de mejorar propiedades tales como la resistencia y la rigidez, la resistencia a la disolución y la estabilidad dimensional (ablandamiento térmico). La difracción de rayos X demostró que la celulosa estirada era un polímero cristalino constituido por unidades repetitivas de celobiosa (Herrera; 2014).

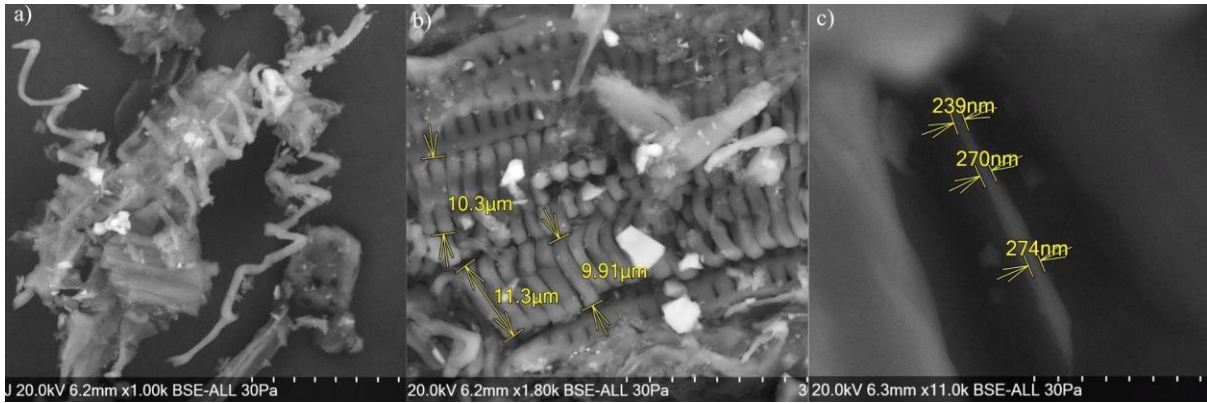
La cristalinidad presente en el material estudiado se hizo visible en las tres probetas esto se prueba con la presencia de las reflexiones presentes en 23° y 25° respectivamente. Los ángulos mostrados en los difractogramas que no presentan diferencias significativas entre las tres mezclas.

### **7.1.5 Microscopía Electrónica de Barrido, SEM (Scanning Electron Microscopy)**

#### **7.1.5.1 SEM de microcelulosa de Lechuguilla**

El análisis morfológico se utilizó con la finalidad de conocer la morfología de tanto del material soporte (microcelulosa) como la del producto final.

Las imágenes en la figura 29 a, b y c presentan la morfología de las fibras de microcelulosa con la finalidad de evaluar sus dimensiones (grosor y longitud).



**Figura 29.** Micrografías de la microcelulosa de Lechuguilla.

En la figura 29 a), se aprecia claramente el desdoblamiento de pequeñas fibras en forma espiral y pequeños pliegues verticales así como gránulos con un tamaño menor a 50.0 micras. En la figura b), se presentan los empaquetamientos de microfibras en su forma original, los cuales son menores a 20.0 micras de largo; además de pequeños cristales. La figura c) permite dimensionar el espesor de las fibras cuyos valores oscilan entre 239, 270 y 274 nanómetros (figura 29, imagen c). De las imágenes obtenidas es posible apreciar que el tratamiento fue eficiente ya que la estructura de la lechuguilla es conformada por fibrillas aglomeradas entre sí, formando capas debido a la hemicelulosa y lignina ya que pegan toda la fibra original.

Romero; (2014) en su investigación sobre celulosa microcristalina de cambur y pinzote, expone que la morfología de las especies es de forma cilíndrica con diámetros entre 15 a 50  $\mu\text{m}$  y aplanadas con diámetros entre 20 a 40  $\mu\text{m}$  respectivamente.

La morfología de microcelulosa de lechuguilla es menor a la expuesta por Romero debido al tratamiento de la hidrólisis ácida, misma que no estuvo presente en el estudio en comparación.

Lo cual comprueba que el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es un agente hidrolizador para obtención de material celulósico de tamaños nanométricos y cristalinos.

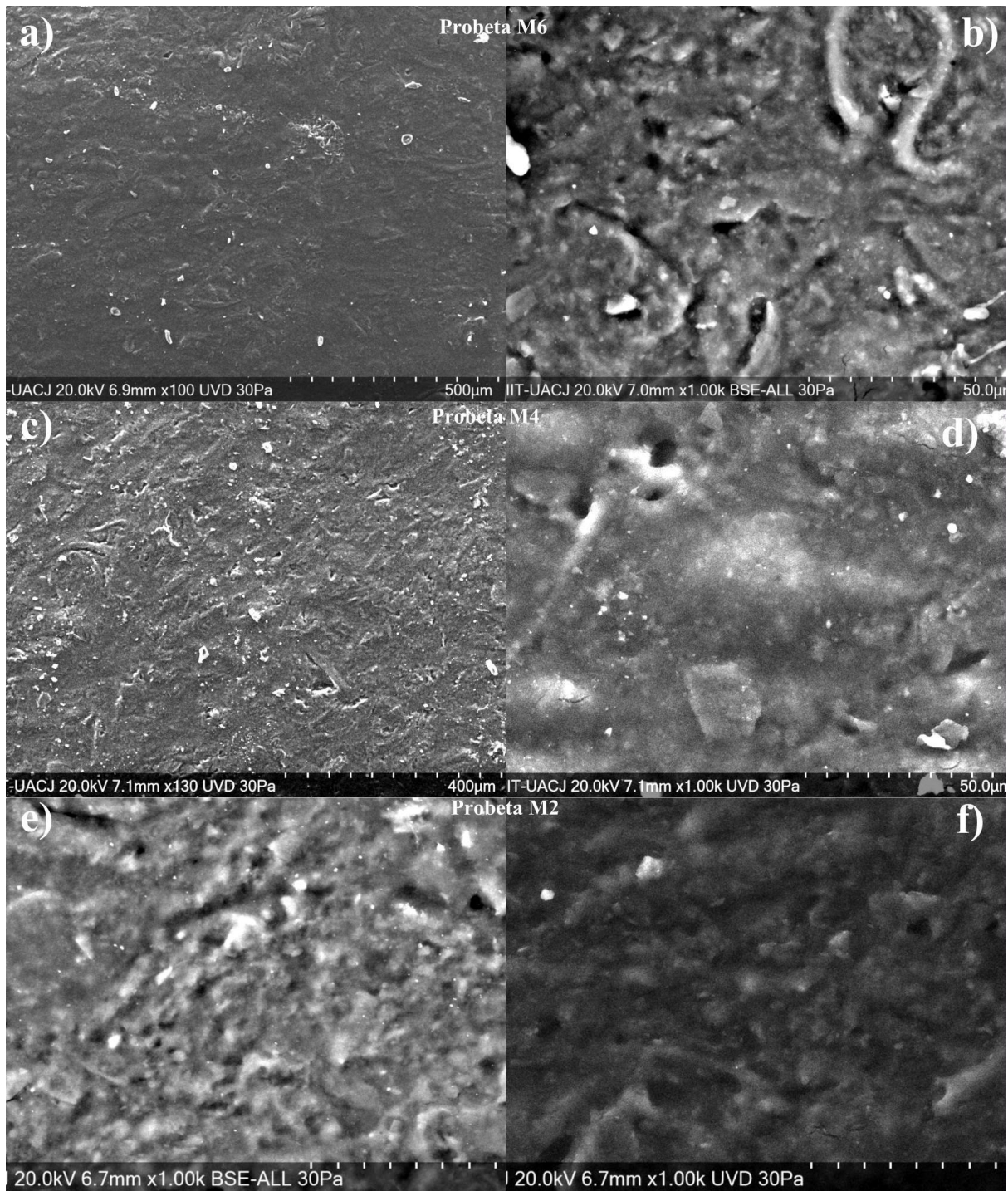
## 7.1.5.2 Microestructura del biomaterial compuesto

### 7.1.5.2.1 Micrografía de superficie

Una vez que el material fue incorporado en el extrusor, se llevaron a un proceso de moldeo por inyección, donde fue posible obtener probetas rectangulares, de acuerdo con la forma del molde empleado, mismas que fueron llevadas a observación de su microestructura tanto superficial, como lateral. Las imágenes de la figura 30 a, b, c, d, e y f presentan las micrografías de superficie para las tres formulaciones realizadas.

De dichas micrografías es posible apreciar que las probetas en sus diferentes formulaciones presentaron superficies planas sin abultamientos. No existe evidencia de desmoronamiento o componentes sueltos lo cual, permite clasificar al producto como un material compacto y fracturas presencia de fracturas. Pequeños cúmulos de partículas se notan en las micrografías en figura 30.



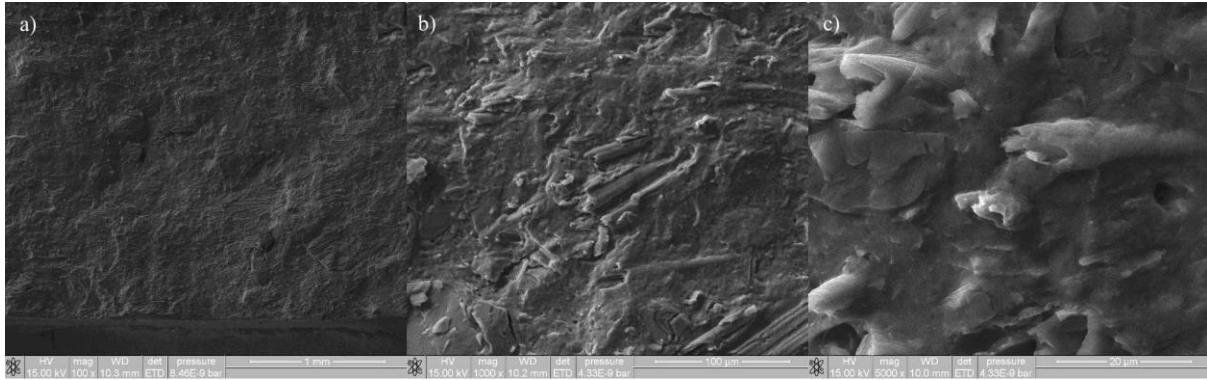


**Figura 30.** Micrografías de superficie de probetas

En las muestras de las tres formulaciones es posible apreciar pequeños hundimientos mismos que se presentan debido a fallas estructurales propias de la velocidad de inyección del material previamente mezclado en el extrusor.

#### 7.1.5.2.2 Micrografía de Lateral (Análisis de Fractura)

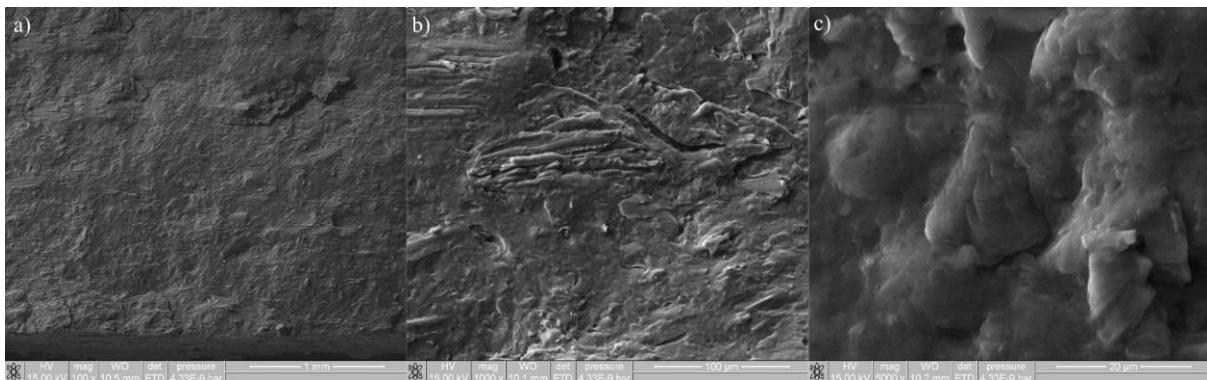
La cara transversal de la probeta M2 es totalmente compacta sin muestra de porosidad como se puede observar en las figuras 31 a, b y c. La estructura es homogénea sin embargo se muestran pequeños hundimientos propios del proceso de inyección, es decir durante el proceso de descarga de material el vapor que interacciona con la mezcla puede incorporar ligeras burbujas que se pierden durante el compactado del material casi por completo. Sin embargo, estos hundimientos son visibles a 5000 x como se puede observar en la figura 31 parte c).



**Figura 31.** Probeta M2 micrografías de fractura

En la vista a 1000 x (Figura 31 b) se manifiesta la interacción de todos los componentes, así como el sellamiento entre los materiales base y las microfibras; no permitiendo su disgregación y dando la apariencia de un material homogéneo sin soltura de sus componentes.

En la figura 32 se observan las micrografías de la probeta M4. En la figura 32 a) se muestra una magnificación de 100x, donde se aprecia una visible compactación sin cavidades y con semejanza de superficie en toda la región de fractura.

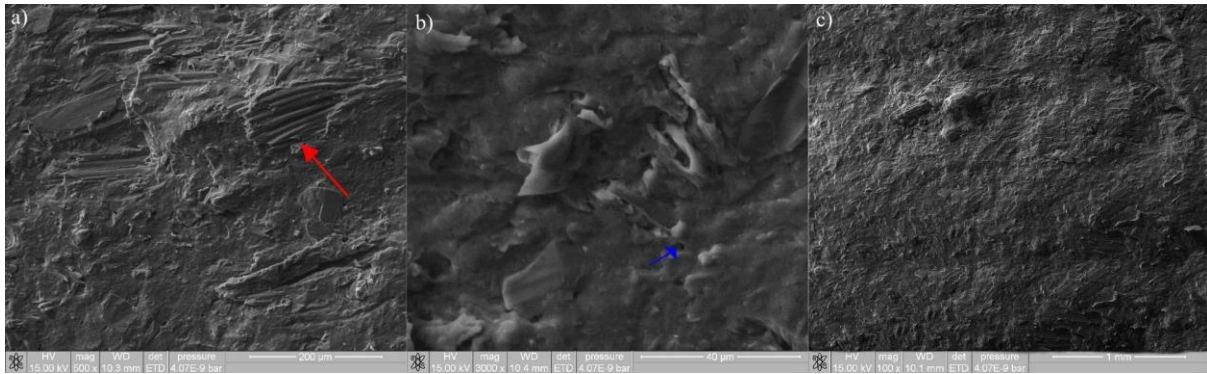


**Figura 32.** Micrografías de fractura probeta M4

Las roturas de la figura b, son similares en las tres probetas ya que muestran cizallamientos semejantes esto por la forma de las micro-fibras. La micrografía c, no muestra hundimientos en esta zona de la probeta y los cortes transversales son de forma ovalada como se aprecia en la imagen a 5000 x.

A continuación, las figuras 33 a, b y c muestran las micrografías correspondientes al análisis de fractura para la probeta 6.





**Figura 33.** Probeta M6 micrografías de fractura

De la figura 33 en la micrografía a, se observa un cúmulo de fibras (señalado con la flecha roja) sellado de los materiales plastificantes como recubrimiento, esto por falta de mezclado o saturación de fibras en una sola zona. En la figura 37 b se puede encontrar más hundimientos del proceso de inyección, señalado con la flecha azul uno de ellos. La superficie transversal de fractura se ve compacta a 100x, siendo similar a las probetas dos y cuatro.

Estudios anteriores han estudiado la incorporación de fibras como refuerzo de la especie *Agave tequilana* con matrices poliméricas (polipropileno), donde concluyeron que la incorporación de fibras incrementa las propiedades mecánicas y la estabilidad térmica explican Wolcott y englund (2005) y Nourbakhsh *et al.* (2014). Del análisis morfológico, en vista transversal por microscopía electrónica de barrido, en este estudio evidenció la mezcla, así como el sellado de dichas fibras de forma similar a la presente investigación.

## 7.1.6 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)

### 7.1.6.1 Análisis químico elemental para microcelulosa

La composición elemental química es una información cuantitativa que se obtiene por micrografías en sus diferentes regiones de la muestra. Dicha evaluación fue realizada tanto a la microcelulosa, cuya composición se puede apreciar en la tabla 20, como al material extruido y moldeado.

**Tabla 20.** Representación de los elementos constitutivos de la microcelulosa.

Elemento	At. No. Line s.	Netto	Mass	Mass	Atom	abs. error	abs. error [%]	abs.
			[%]	Norm.	[%]	[%]	rel. er	
						(1 sigma)	(2 sigma)	(3 sigma)
Carbono	6 K-Serie	15499	35.78	53.48	65.62	4.75	9.50	14.26
Oxígeno	8 K-Serie	3654	20.89	31.22	28.76	3.50	6.99	10.49
Calcio	20 K-Serie	18400	9.85	14.73	5.42	0.32	0.65	0.97
Potasio	19 K-Serie	897	0.38	0.57	0.21	0.04	0.09	0.13
		<b>Sum</b>	<b>66.89</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>			

En la tabla 20 se encuentra las cantidades porcentuales, de los elementos presentes en la muestra de microcelulosa, de donde es posible apreciar que el elemento mayoritario es el carbono, con un 53.48%, seguido por el oxígeno con un 31.22%, y en menor de calcio, con un 14.73% y potasio con un 0.57%. El carbono y el oxígeno son elementos propios de un material orgánico. El calcio se atribuye a los cristales de oxalato de calcio presentes en el agave de Lechuguilla como defensa natural. El potasio es un micronutriente presente en el suelo de donde provienen el agave de Lechuguilla por ello se puede encontrar en análisis químicos ya que es propio del agave aun después de tratar con soluciones químicas de corrosión ya que esta no lo eliminan y puede llegar a intensificar su presencia (Navarro, 2000).

### 7.1.6.2 Análisis químico elemental del biomaterial compuesto.

La composición química elemental es una información cuantitativa que se obtiene por micrografías en las diferentes regiones de la muestra. Es necesario conocer dicha composición para comprobar que es seguro y no representa ninguna amenaza o daño al utilizarse o tener contacto con este. La tabla 21, 22 y 23 presenta la composición química elemental del biomaterial compuesto, obtenido mediante la mezcla de la probeta 2, 4 y 6 respectivamente.

**Tabla 21.** Elementos del análisis químico de la probeta 2 del biomaterial compuesto.

Elemento	At. No. Line s.	Netto	Mass	Mass	Atom	abs. error	abs. error	abs. error
			[%]	Norm. [%]	[%]	[%]	[%]	rel. er [%]
			(1 sigma)	(2 sigma)	(3 sigma)			
Carbono	6 K-serie	9747	63.71	63.71	70.80	8.54	17.95	26.93
oxígeno	8 K-serie	2523	32.20	32.20	26.88	5.81	11.62	17.43
Nitrógeno	7 K-serie	27	1.02	1.02	0.97	0.91	1.83	2.74
Hierro	26 K-Serie	280	0.69	0.69	0.17	0.07	0.15	0.22
sulfuro	16 K-Serie	745	0.68	0.68	0.28	0.06	0.13	0.19
sodio	11 K-Serie	159	0.67	0.67	0.39	0.11	0.22	0.33
Aluminio	13 K-serie	383	0.54	0.54	0.27	0.07	0.14	0.21
Cloro	17 K-serie	295	0.27	0.27	0.10	0.05	0.09	0.14
fósforo	15 K-Serie	130	0.13	0.13	0.06	0.04	0.08	0.12
Silicio	14 K-Serie	95	0.09	0.09	0.04	0.04	0.07	0.11
<b>sum</b>			<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>			

**Tabla 22.** Elementos del análisis químico de la probeta 4 del biomaterial compuesto.

Elemento	At. No. Line	Netto	Mass	Mass	Atom	abs. error	abs. error	abs. error
			[%]	Norm. [%]	[%]	[%]	[%]	rel. er [%]
			(1 sigma)	(2 sigma)	(3 sigma)			



s.								
Carbono	6 K-serie	12578	62.79	62.79	69.94	8.54	17.95	26.93
oxígeno	8 K-serie	3558	33.76	33.76	28.23	5.66	11.62	17.43
Sodio	11 K-serie	263	0.79	0.79	0.46	0.11	1.83	2.74
Nitrógeno	7 K-Serie	21	0.61	0.61	0.58	0.61	0.15	0.22
Hierro	26 K-Serie	306	0.58	0.58	0.14	0.06	0.13	0.19
sulfuro	16 K-Serie	780	0.55	0.55	0.23	0.06	0.22	0.33
Aluminio	13 K-serie	477	0.46	0.46	0.23	0.06	0.14	0.21
Cloro	17 K-serie	243	0.18	0.18	0.07	0.04	0.09	0.14
fósforo	15 K-Serie	199	0.15	0.15	0.07	0.04	0.08	0.12
Silicio	14 K-Serie	191	0.13	0.06	0.06	0.04	0.07	0.11
		<b>sum</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>			

**Tabla 23.** Elementos del análisis químico de la probeta 6 del biomaterial compuesto.

Elemento	At. No. Line s.	Netto	Mass	Mass Norm.	Atom	abs. error [%]	abs. error [%]	abs. error [%] rel. er
			[%]	[%]	[%]	(1 sigma)	(2 sigma)	(3 sigma)
Carbono	6 K-serie	13742	60.14	60.56	67.70	8.09	16.18	24.27
oxígeno	8 K-serie	4638	36.09	36.34	30.50	5.75	11.51	17.26
Aluminio	13 K-serie	1220	1.07	1.08	0.54	0.09	0.18	0.28
Nitrógeno	7 K-Serie	38	0.88	0.88	0.85	0.69	1.37	2.06
sulfuro	16 K-Serie	862	0.55	0.56	0.23	0.06	0.11	0.17
Hierro	26 K-Serie	217	0.36	0.36	0.09	0.05	0.11	0.16
fósforo	15 K-Serie	203	0.14	0.14	0.06	0.04	0.08	0.11
Silicio	14 K-Serie	138	0.09	0.09	0.04	0.03	0.07	0.10
			<b>sum</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>		

De las tablas anteriores es posible apreciar que los porcentajes de los elementos constitutivos de los materiales son similares, teniendo que el carbono está presente en proporciones de 63.71%, 62.79% y 60.56% siendo mayor en M2 después M4 y por último M6. Los porcentajes de oxígeno son 32.20%, 33.76%, 36.09%, con mayor porcentaje para la muestra 6, seguida de la 4. El contenido de nitrógeno fue de 1.2, 0.61 y 0.88 representativo de la polisuccinimida, para las muestras M2, M4 y M6. Finalmente, los porcentajes de los demás elementos se debe a la presencia del proceso de extracción de los agentes principales (S, Cl, Na y P), así como las etapas

de mezclado, inyección y moldeo (Fe, Al y Si) respectivamente, por contaminación con elementos procedentes de otros materiales mezclados y moldeados en el equipo Xplore, donde se produjeron las probetas del material en estudio.

## 7.2 Propiedades físicas de material extruido

Los valores presentados en la Tabla 24, corresponden a las propiedades físicas de las probetas realizadas y fueron calculados con las fórmulas dadas en el apartado de caracterización física. El tamaño se midió con un vernier digital.

**Tabla 24.** *Propiedades físicas de probeta*

<u>Propiedad física</u>	<u>Valor</u>
Ancho	1.00 cm (10 mm)
largo	8.80 cm (88 mm)
Altura	0.20 cm (2 mm)
Peso	3.14 g
Volumen	1.66 cm <sup>3</sup>
Densidad	1.89 g/cm <sup>3</sup>

En una revisión de densidad de polímeros se encontró que va desde 0.9 a 1.30 g/cm<sup>3</sup> y para fluoroplásticos alrededor de 2 g/cm<sup>3</sup>. Para poliestireno (unicel) de 1.06 g/cm<sup>3</sup> (Coreño y Méndez, 2010).

La densidad de las probetas producidas es de 1.89 g/cm<sup>3</sup>, lo cual se encuentra entre los valores reportados para los polímeros, antes citados.

Algunos materiales son químicamente y físicamente ligeros aunque tengan volumen grande, por lo cual no tienen suficiente masa ni densidad como para generar un peso. El material pesado es más denso y con mayor masa sin tener relación con el volumen.

## 7.3 Pruebas mecánicas

El comportamiento mecánico de los materiales obtenidos con las tres formulaciones finalmente seleccionadas, consistió en la evaluación de la resistencia a la tensión, la elongación a la ruptura, el esfuerzo a la flexión 5% y la Dureza Shore, mediante las Normas, ASTM-D638, ASTM D-5034, ASTM E-790 y ASTM-D2240, respectivamente.

El análisis de los datos recabados se realizó mediante un arreglo factorial, y el análisis t-student con el software estadístico JMP Trial 14. (Ver prueba completa en apéndice).

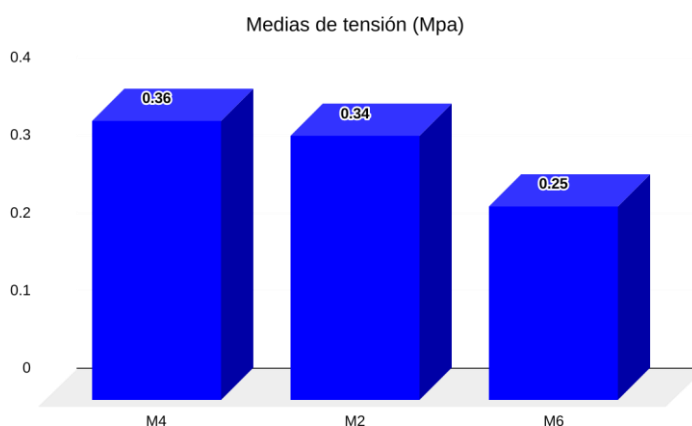
### 7.3.1 Resistencia a la tensión (Mpa)

La tabla 25 y la figura 34 presentan el análisis de medias de las cinco probetas para cada mezcla, en las cuales se realizó la prueba de resistencia a la tensión, donde es posible apreciar que las probetas M4 y M2 presentan 0.36 y 0.33 MPa en cuanto a este parámetro no existiendo diferencias estadísticamente significativos entre estos tratamientos a diferencia de la M6 que reporta 0.25 MPa de resistencia a la tensión misma que es menor a los otros dos tratamientos.

**Tabla 25. Medias de tensión (Mpa)**

Nivel		Medias de mínimos cuadrados
<b>M4</b>	A	0.36
<b>M2</b>	A	0.34
<b>M6</b>	B	0.25

Nota: Los niveles no conectados por la misma letra son significativamente distintos. T-student  $p \leq 0.05\%$ .



**Figura 34. Medias de tensión**

Estos datos concuerdan con los presentados por Mathew *et al*; 2002, para un almidón de maíz con contenidos de glicerol similares a la presente prueba, registrando una resistencia a tensión de 0.38 Mpa. Así como para lo reportado por Ruíz, 2006, para un biomaterial de yuca, almidón y 35% de glicerol, quien obtuvo valores de 0.38 MPa para la resistencia máxima.

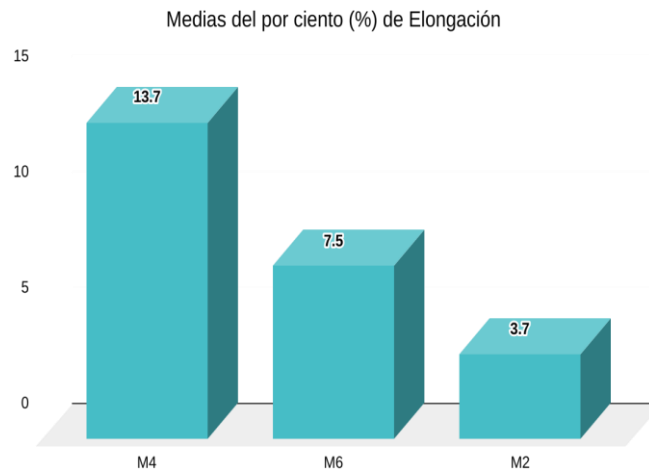
### 7.3.2 Elongación de ruptura (%)

En cuanto al parámetro de elongación de ruptura las medias de los cinco datos obtenidos para cada tratamiento se presentan tanto en la tabla 26 como en la gráfica 35, donde es posible apreciar que existen diferencias estadísticamente significativas entre cada uno de los tratamientos, presentando la mayor resistencia la M4 con un 13.70% de resistencia, seguido por la M6, con un 7.50% y finalmente la M2 con un 3.70%.

**Tabla 26. Medias del por ciento de Elongación**

Nivel		Medias de mínimos cuadrados
M4	A	13.70
M6	B	7.50
M2	C	3.70

Nota: Los niveles no conectados por la misma letra son significativamente distintos. T-student  $p \leq 0.05\%$ .



**Figura 35.** Medias de elongación

Un estudio para la evaluación del desempeño mecánico de fibras de lechuguilla reporta valores para la elongación a la rotura de 6.42% y de 7.17 para fibras tratadas; cuyos valores son similares a los reportados para la M6 del presente estudio, e inferiores al máximo obtenido por la M4 (Mayorga *et al*, 2004).

Por ello se adjudica que el resto de porcentaje en elongación es un sistema entrecruzado entre todos los agentes del polímero constructivo de las probetas y confirma las respuestas concordantes de las leyes Hooke antes de llegar al límite de rompimiento. Por las características de las fibras se deben seguir estudiando para tener una mayor comprensión de sus propiedades y potencial en la industria (Wang *et al*, 2011).

En otro estudio sobre las propiedades mecánicas de un compuesto polimérico reforzado con fibra de yute. Dada la elongación conocida del elemento reforzante se puede tener un estimado o saber si realmente hay modificaciones en la inclusión del agente reforzante como lo indica que el tratamiento alcalino permite desprender impurezas y ceras contenidas en las fibras. Esto por tanto ayuda formando fuerzas de van der waals entre los constituyentes que se ve revelado en el porcentaje de elongación a la ruptura. Se comprobó la diferencia de porcentaje de ruptura en fibras sin tratamiento y adicionadas en resina epoxy contra un polímero de resina epoxy con fibras con tratamiento anteriormente tratadas. (Wang, Memon, Hassan, Miah y Ali, 2019).

Al igual que en la presente investigación las diferencias de la elongación a la ruptura se presentaron entre las tres formulaciones, sin embargo en el tratamiento químico no hay diferencia. Lo modificado fue la cantidad en porcentajes de los agentes

fluyentes y se concluye que la probeta M4 con cinco repeticiones y 13.70% de media, fue la que presentó un mejor comportamiento con respecto a la elongación a la ruptura.

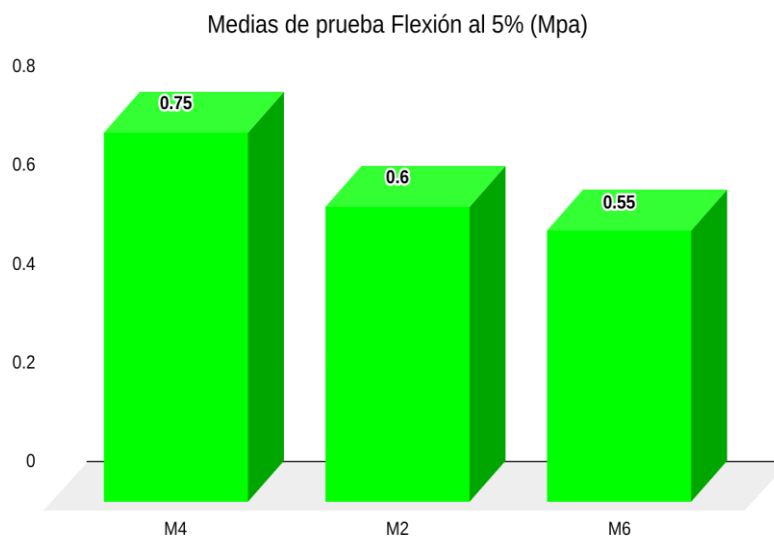
### 7.3.3 Esfuerzo a la flexión al 5% (Mpa)

El análisis de medias respecto al parámetro flexión al 5% se presenta en la tabla 27, donde es posible apreciar que la M4 presenta los valores significativamente más altos que el resto de los tratamientos. La figura 36 presenta el gráfico de las medias de flexión.

**Tabla 27. Medias de prueba Flexión al 5% (Mpa)**

Nivel		Medias de mínimos cuadrados
<b>M4</b>	A	0.75
<b>M2</b>	B	0.60
<b>M6</b>	B	0.55

Nota: Los niveles no conectados por la misma letra son significativamente distintos. T-student  $p \leq 0.05\%$ .



**Figura 36. Medias de flexión**

En un trabajo realizado por (Gaitán, Fonthal y Ariza-Calderón, 2016) se presentó la fabricación y la evaluación de fibras vegetales aglomerado (refuerzo) con resina urea formaldehído, en el cual se presentan diferentes formulaciones con tres tipos de fibras originarias de Colombia. De ahí se evaluaron las propiedades mecánicas entre ellas la de flexión. Las probetas resultantes mostraron que en 0.2 cm de muestra la flexión permitida fue de 0.0125 MPa en TP (Triperro), 0.075 Mpa en GU (guasca), 0.070 MPa en PE (pasto elefante) y 0.071 MPa en CO (aglomerado comercial). Los valores para la prueba de flexión en las probetas de PSI, MC, almidón, AEO y glicerol son superiores a la investigación antes mencionada.

La diferencia significativa se debe al mayor porcentaje de mezclado y al nivel de integración logrado durante el proceso de extrusión ya que la investigación de Gaitán y sus colaboradores, procesaron las probetas en planchas térmicas. Por lo cual se sugiere menor flexión y mayor dureza en en dicho trabajo al ser un material termoconformado. Lo cual sugiere que el proceso de extrusión permite una mejor incorporación de los materiales en estudio.

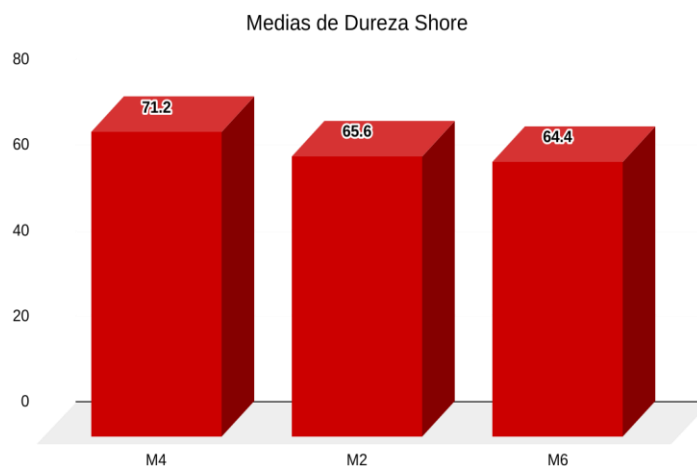
### 7.3.4 Dureza Shore D (%)

En la tabla 28 y en la figura 37 se presentan los valores promedio del parámetro dureza D Shore de donde es posible apreciar que la M6 es la que presenta el valor más elevado en cuanto a este parámetro seguido de las M2 y M6, mismas que no presentan diferencias estadísticamente significativas entre ellas.

**Tabla 28.** *Medias de Dureza Shore*

Nivel		Medias de mínimos cuadrados
<b>M4</b>	A	71.20
<b>M2</b>	B	65.60
<b>M6</b>	B	64.40

Nota: Los niveles no conectados por la misma letra son significativamente distintos. T-student  $p \leq 0.05\%$ .



**Figura 37.** *Medias de Dureza Shore*

En un estudio realizado para determinar la Dureza Shore para PSI y almidón se reportó un valor de 68.00 en la escala Shore D, para un material termoconformado (Hernández González, 2017), lo anterior concuerda con lo presentado anteriormente donde mediante el proceso de extrusión se logran mejorar los parámetros mecánicos al igual que en el presente donde la M4 exhibe un valor de 71.20 superior al de 68.00, antes referenciado.

Villamar, Galeas y Guerrero, 2013, Reportan en su trabajo sobre materiales compuestos lignocelulósicos, valores de dureza shore D similares. Con el material

que trabajaron fue con la unión de residuos de madera utilizados como material de refuerzo de una matriz de polipropileno. Aplicaron diferentes proporciones de madera en ocho formulaciones diferentes así como una probeta de polipropileno sin madera la cual mostró la dureza entre las más bajas con 72.72. La de mayor dureza fue de 76.37 en escala shore D, la cual contenía 58.00% de polipropileno y 40.00% de madera más 2.00% de aditivo, seguida de la probeta con 70.00% en polipropileno y 30.00% en madera y con valor de 75.98 en escala shore D.

La dureza se debe a los enlaces que los materiales forman así como la cohesión formada durante la prueba lo que permite un material final más duro. Pero el que sea dúctil el material obtenido no quiere decir que no presente flexibilidad ya que un parámetro es independiente de otro. Durante el ensayo de dureza, mientras más flexible resulte la pieza, mucha más energía de la que se presiona sobre la probeta es absorbida durante el golpe, esto implica que la energía sobrante se convierte en ese rebote.

Por lo tanto, en prueba de Dureza Shore D, la probeta con mayores valores en escala Shore fue la M4.

## 7.4 Pruebas térmicas

### 7.4.1 Análisis mecánico dinámico (DMA) para las probetas.

El análisis dinámico mecánico realizado a las probetas elaboradas a partir de las diferentes formulaciones estudiadas se realizó, con la finalidad de seguir su respuesta, en virtud a los movimientos moleculares relacionados con los cambios internos en el material ensayado y se presentan a continuación contrastando el comportamiento de cada uno de los parámetros.

#### 7.4.1.1 Módulos de almacenamiento

El comportamiento para el módulo de almacenamiento se presenta en la figura 38.

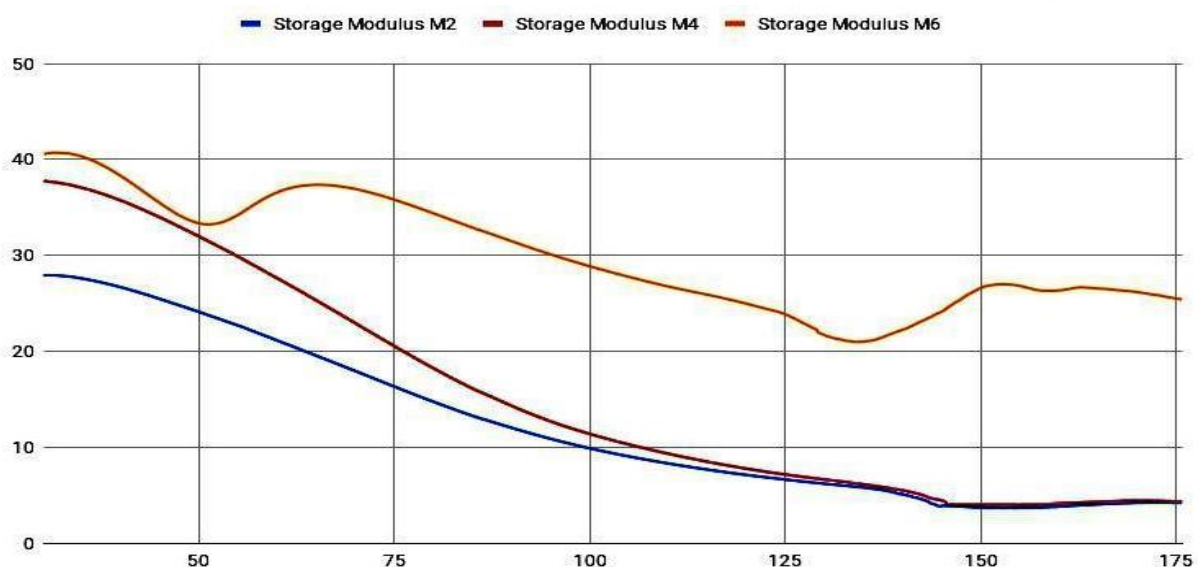


Figura 38. Módulos de almacenamiento (Mpa) vs Temperatura (°C)

### 7.4.1.2 Módulo de pérdida

La evolución de las tres mezclas en su módulo de pérdida con la temperatura se puede observar en la figura 39.

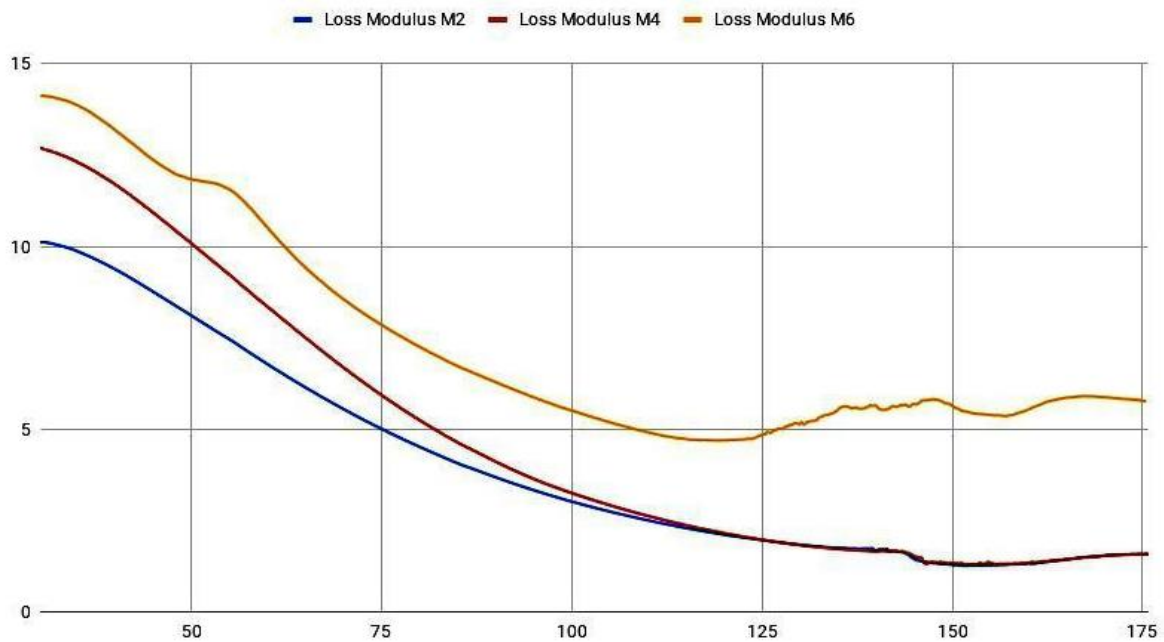


Figura 39. Módulos de pérdida (Mpa) vs Temperatura (°C)

### 7.4.1.3 Tan Delta

La Tan de amortiguación o tangente de Delta, se presenta en la figura 40 y se puede apreciar que tanto la M2 como la M4 presentan un comportamiento similar, pero considerablemente diferente al de la probeta M6, cuyo valor no fue calculado en virtud que dicho comportamiento se asemeja al del glicerol por sí solo, debiéndose esto quizá al exceso de dicho componente.

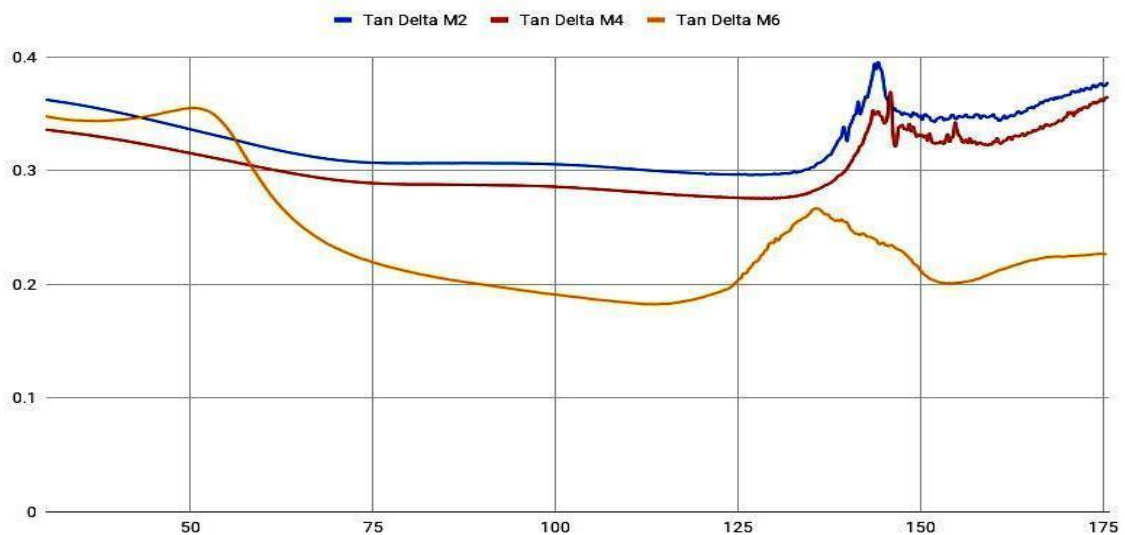


Figura 40. Gráfica Tan Delta



La tabla 29 resume los resultados obtenidos tanto para el módulo de almacenamiento, como para tangente de delta, cuyos valores corresponden al módulo elástico (E') y a la tangente de amortiguación, que está relacionado con la temperatura de transición vítrea.

**Tabla 29.** DMA para probetas

<u>Mezclas</u>	<u>Tan Delta</u>	<u>Módulo elástico</u>
M2	99.58 °C	145 °C/ 3.86 Mpa
M4	97.91 °C	146.24 °C/ 4.10 Mpa
M6	93.53 °C	N/D

A 50.6°C se da la primera baja de los módulos, la M2 y M4 avanzan descendientemente y la M6 tiene su primera alta en módulo de almacenamiento a 53.08 °C con 33.58 Mpa y continúa su crecimiento exponencial hasta 63.81 °C con 37.32 Mpa, la segunda alta sucede en 152.73 °C con 27.01 Mpa y la tercera a 164.48°C con 26.6 Mpa.

Por su parte la M2 presentó una baja del módulo de almacenamiento hasta 145.49 °C con 3.901 Mpa. La mezcla M4, en la figura No se observa que es similar a la M2, con la baja en 147.49 °C con 4.08 Mpa.

Los anteriores resultados son congruentes con la incorporación y diferencias entre las mezclas y sus componentes, principalmente de glicerol y AEO. La mezcla M6 tiene 31.11 % en glicerol a diferencia de la M2 con 30.22 % y M4 con 30.48 %; esto hace dependiente el comportamiento de las gráficas además que a mayor porcentaje de glicerol es más difícil el mezclado entre componentes y por ello se conjetura que pueden ser las interferencias en la gráfica correspondiente a M6 se observan en todos los valores (Dou et al., 2009).

El comportamiento de las gráficas en los módulos de almacenamiento, módulos de pérdida y Tan delta muestran la diferencia de la M6.

En la Tan Delta de las tres mezclas los picos presentados son visibles atribuidas a las fases con mayor contenido de glicerol y de acuerdo con la investigación de (Lourdin, Bizot y Colonna,1997) el pico más alto atribuido al glicerol.

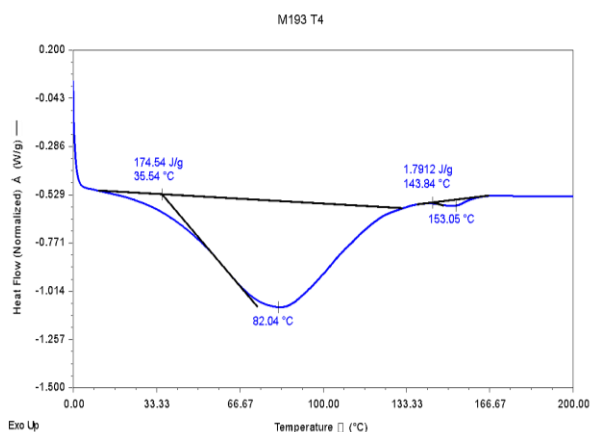
Por su parte la M6 es la que mostró hasta 3 picos definidos esto por el mayor contenido de glicerol, seguido de la M2 con un módulo elástico en la temperatura 145°C con 3.87 Mpa y finalmente la M4 con su respectivo módulo elástico en la temperatura 145.49°C. Esta comparación permitió ver las diferencias entre las mezclas así como su porcentaje de homogeneidad.

El área encerrada por la curva del módulo de pérdida aumenta con el aumento del porcentaje de glicerol es decir, aumenta el porcentaje de energía que es absorbida por el material y que por lo tanto no es devuelta mediante una respuesta elástica del mismo.

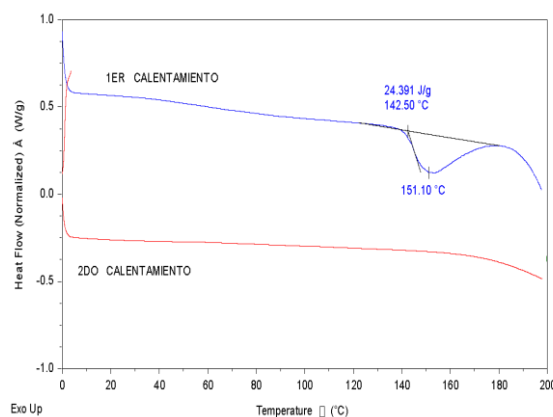
Para los valores de amortiguamiento Tan Delta se registraron valores de 99. 58 °C para M2, 97.91 °C para M4 y 93.53°C para M6. Los anteriores valores son similares a el trabajo de investigación sobre PSI-almidón con temperatura de transición vítrea de 87.87 °C (Hernandez Gonzalez., 2016).

## 7.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) para microcelulosa.

En las figuras 41 se presentan los gráficos correspondientes a la prueba DSC del tratamiento 4 de microcelulosa así como el gráfico 42 del material extruido.



**Figura 41.** Gráfica dsc T4



**Figura 42.** Gráfica dsc de material extruido

La primera depresión presentada en el tratamiento indica la capacidad de transición cristalina, ya que de manera contraria cuando son amorfos no presentan esta primera reflexión. Las temperaturas son presentadas en la Tabla 30.

**Tabla 30.** Endotermas presentes

<u>Tratamiento</u>	<u>Peso inicial de muestra.</u>	<u>Endoterma 1</u>	<u>Endoterma 2</u>
T4 microcelulosa	5.2 mg	174.54 J/g 35.54°C	1.7912 J/g 153.05°C
Material extruido	8.90 mg	121.59 °C	188.10 °C/ 20.83 J/g

Las endotermas presentes en el tratamiento de microcelulosa son similares a las de la celulosa extraída de *A. salmiana* por De Dios Naranjo *et al.*, 2007.

La celulosa presentó un pico endotérmico a 153.05°C típico de un material semicristalino y parecido a lo reportado por Cruz *et al.*; 2015, para carboximetil celulosa.

Por otra parte, el material extruido obtuvo valores mayores, lo cual permite deducir que la energía absorbida fue mayor en esta prueba, ya que se dio la interacción de los componentes. La primer endoterma se registró a 121. 59°C dando paso a una segunda y más pronunciada en la temperatura 188.10°C con 20.83 J/g respectivamente.

## 7.6 Análisis termogravimétrico (TGA)

Para el análisis termogravimétrico, los gráficos correspondientes a la prueba del tratamiento 4 para la microcelulosa y para el material extruido se presentan en las figuras 43 y 44.

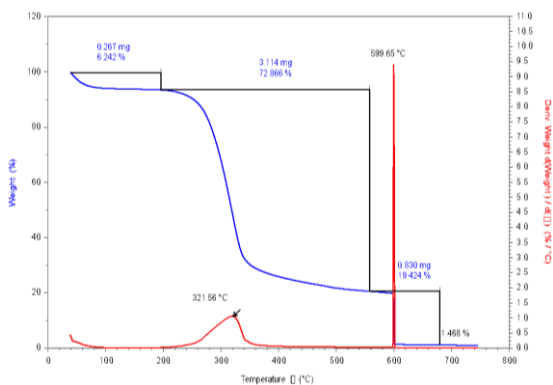


Figura 43. Gráfico TGA de T4

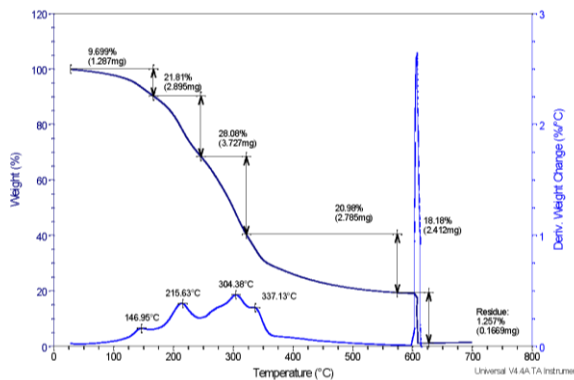


Figura 44. Gráfico TGA de material extruido.

En la tabla 31 se presentan las pérdidas en masa y porcentajes en las principales pronunciaciones de la curva a partir de 30 °C hasta 700°C.

Tabla 31. Pérdida en la curva TGA

<u>Tratamiento</u>	<u>Peso inicial</u>	<u>Pérdida inicial</u>	<u>Mayor degradación a 150 -500 °C</u>	<u>Residuo en 700-800 °C</u>
T4	(100%) 4.27mg	6.24% (0.27 mg)	72.37 % (3.14 mg)	1.47% (0.063 mg)
Material extruido	(100%) 13.27 mg	21.81% (2.89 mg)	70.87% (9.45mg)	1.26 % (0.17 mg)

El porcentaje en la pérdida es más pronunciada en las temperaturas de 150°C y 500°C. Sin embargo, autores han demostrado que esta primer pérdida es por la humedad que presenta la celulosa (Muñoz, Hidalgo y Herminsul; 2014).

En la curva TGA la caída de mayor degradación de porcentaje de microcelulosa también es representativa de la temperatura de transición vítrea (Tg) para celulosa en base seca (Szczesniak, Rachocki y Tritt-Goc; 2007) esto sucede entre 220 y 250 °C aproximadamente. En el termograma de la microcelulosa obtenida se encuentra dicha caída entre estas temporadas.

La forma de las caídas en la curva TGA se observan marcadamente lo cual hace notar el comportamiento de unas muestras con contenido de material cristalino en suficiente porcentaje para reflejar las curvas en el gráfico, de lo contrario si el material tuviera mayor porcentaje de material amorfo la curva TGA no mostraria las pérdidas en etapas tan definidas.

Por lo tanto; en la temperatura 325 a 400°C no se mostraron intervalos o caídas representativas de la hemicelulosa y lignina.

Para la fibra con tratamientos alcalinos las temperaturas marcadas van de 200 a 400°C y esto permite comparar el pico endotérmico que permite el análisis DSC.

En la figura 44 se muestra la gráfica TGA para el material extruido, así como sus respectivas pérdidas de masa.

### 7.6.1 DTG

La curva derivativa presentó picos endotérmicos en cada proceso y se registraron los valores en la tabla 32.

**Tabla 32.** *Temperaturas de picos endotérmicos de DTG*

<u>microcelulosa T4</u>	<u>Material extruido</u>
321.56 °C	146.96°C
599.65 °C	217.63 °C
	304.38 °C
	337.13 °C

La curva derivativa marcó un pico de mayor reflexión en el tratamiento de microcelulosa en el rango 321.56°C y uno en 599.65°C perteneciente a el residuo final.

(Morán *et al.*,2008) reporta la comparación de celulosa de fibra sisal contra la celulosa comercial. El proceso de descomposición para celulosa comercial en la curva DTG se dio en temperatura 348°C. Se toma como un estándar de pureza ya que a mayor acercamiento de descomposición de la celulosa comercial menor cantidad de residuos de hemicelulosa y lignina.

Además el grado de ordenamiento de peso molecular, distribución de tamaños y masa residual por los tratamientos dados los cuales inducen a mayor cantidad de residuos carbonosos.

En cuanto a la DTG del material extruido se detectó una reflexión en 217.63 °C la cual es cercana a la microcelulosa, la siguiente fue de 304.38°C que se sugiere es perteneciente a la degradación del almidón y principalmente a la polisuccinimida (Hernandez Gonzalez., 2016).

La degradación del almidón se da a la temperatura 327°C por lo que se puede concluir que pertenece a la última reflexión y más alta que se ubicó en 337.13°C (Lucas *et al.*, 2003).

## VIII. CONCLUSIONES

El método químico-mecánico permitió la extracción de microcelulosa del agave de Lechuguilla. Con diferente composición porcentual en cuanto a celulosa, hemicelulosa y lignina.

El mejor porcentaje de rendimiento se obtiene con el tratamiento T5 con 7.15 g a partir de 10 g iniciales.

En cuanto al análisis FTIR se concluye que el tratamiento T5, es el que permite tener microcelulosa de mayor grado de pureza en función a la similitud a las bandas presentadas, con las reportadas para la celulosa comercial, seguido por el tratamiento T4, mismo que demostró una banda en  $1621\text{ cm}^{-1}$  la cual es referente a agua absorbida por lo cual se modificó el tiempo de secado.

El análisis DRX, demostró el contenido de microcelulosa y cristales propios de la especie con tamaño nanométrico en un porcentaje medianamente considerable y el tratamiento T5 fue el de mayor índice de cristalinidad con 47.80% y el T3 con menor tamaño de cristalito desde 11.99 nm.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC), permitió observar las endotermas correspondientes a la celulosa, mismas que son de transición semi cristalina.

Los tratamientos mostraron estabilidad térmica mediante el análisis TGA, ya que con la curva de descomposición se corroboró que no hubo presencia significativa de hemicelulosa y lignina. Las líneas de descomposición de la celulosa fueron definidas, la derivativa mostró las temperaturas de cristalización y fusión.

Las micrografías de SEM corroboraron la obtención de celulosa al mostrar las formas originales de la microcelulosa de lechuguilla en tamaños micrométricos.

Las condiciones de extrusión para las tres probetas finales (M2, M4, M6) fueron de 6 minutos de mezclado, a  $125^{\circ}\text{C}$  de temperatura y velocidad de husillos a 60 rpm.

Las propiedades químicas, mecánicas y térmicas; permitieron identificar el entrecruzamiento de la polisuccinimida con la microcelulosa principalmente y con los demás agentes de plastificación.

Del análisis FTIR es posible evidenciar el entrecruzamiento entre los materiales base especialmente entre las muestras M4 y M6 debido a presencia de las bandas correspondientes. La M2 presentó un hundimiento pronunciado en la banda de  $3248.50\text{ cm}^{-1}$  atribuida al glicerol, la banda de vibración de  $\text{C}=\text{C}$  en  $1701\text{ cm}^{-1}$ , es característica de  $\lambda$ -terpinene, concluyendo un menor grado de entrecruzamiento en la M2 que en las M4 y M6.

El DRX para probetas evidenció un material con superficie cristalina en virtud de sus reflexiones bien definidas.

La superficie y ruptura transversal de las probetas observadas en SEM, permiten definir al material como compacto y sin porosidad.

En función al desempeño mecánico se puede concluir que la probeta M4 fue la mejor ya que presenta valores estadísticamente semejantes a M2, en cuanto al atributo tensión, con 0.362 y 0.336 Mpa, respectivamente, y para el resto de los parámetros de elongación a la ruptura, flexión al 5% y dureza, presentó mejor

comportamiento con valores de 13.70%, 0.746% y 71.20 D, respectivamente para cada parámetro y con respecto al resto de las muestras.

Del análisis dinámico mecánico se concluye que el material obtenido es un compósito al evidenciar un comportamiento de material heterogéneo, al ser semicristalino y de diversas fases, particularmente en la M6 ya que la Tang de Delta presentó un comportamiento irregular y similar al del glicerol en estado libre.

El proceso de extrusión y moldeo es adecuado ya que no se evidencia degradación de ninguno de los componentes base del material al registrar las temperaturas de descomposición características para cada uno de ellos en el análisis termogravimétrico.

## IX. BIBLIOGRAFÍA

Berlanga R., C. A. 1991. Producción y recuperación de lechuguilla (Agave lechuguilla Torr.) en poblaciones naturales. En: III Simposio Nacional Sobre Ecología, Manejo y Domesticación de Plantas Útiles del desierto. INIFAP. Saltillo, Coah. México.

Berlanga R., C. A.; M. García V. y L.A. González L. 1992. Técnicas para el establecimiento y manejo de una plantación de lechuguilla. Folleto divulgativo No. 1 SARH- INIFAP- CIRNE. Campo Experimental "La Sauceda". Saltillo, Coah. México. 8 p.

Morales de la Rosa S. (2015) ; Hidrólisis ácida de celulosa y biomasa lignocelulósica asistida con líquidos iónicos. Instituto de Catálisis y Petroleoquímica Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid.

Valero Valdivieso, M. F., Ortegón Y., Uscateguá Y., (2013) Biopolímeros : avances y perspectivas. Universidad de La Sabana, Nro. 181, pp. 171-180. Medellín, ISSN 0012-7353.

Anon. (2004). Reglamento (CE) n°1935/2004 del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre los materiales y objetos destinados a entrar en contacto con alimentos. 4–17. Disponible en: <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2004:338:0004:0017:es:pdf>

Rodríguez, J. J.,(2004). Camino al envasado inteligente. Seguridad Alimentaria Abril. Disponible en: <http://www.consumer.es/seguridad-alimentaria/sociedad-yconsumo/2004/04/28/12053.php>

Jáuregui Zúñiga D., Moreno Cárcamo A., (2004) , La biomineralización del oxalato de calcio en plantas: retos y potencial., REB 23 (1): 18-23, Departamento de Bioquímica, Instituto de Química, UNAM. Circuito Exterior s/n Ciudad Universitaria. 04510 México D. F.

Contreras M. F., Hormaza W. A., Marañón A.(2009);Fractografía de la fibra natural extraída del Finque y de un material compuesto reforzado con tejido de fibra de Finque y matriz resina poliéster. Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales Universidad Simón Bolívar (Venezuela), p 57-67.

Méndez K. C., Caicedo M. L., Bedoya S. M., Ríos A., Zuluaga R., Giraldo , D. P.,(2014);Tendencias investigativas de la nanotecnología en empaques y envases para alimentos. Revista Lasallista de Investigación. Corporación Universitaria Lasallista Antioquia, Colombia. vol. 11, núm. 2, pp. 18-28.

Bolio G.I., Valadez A., Veleva L., Andreeva A.,(2011) Whiskers de celulosa a partir de residuos agroindustriales de banano: Obtención y caracterización. Revista Mexicana de Ingeniería Química. Unidad de Materiales del CICY, Mérida, Yucatán, México.Vol. 10, No. 2.<https://www.researchgate.net/publication/262591949> Whiskers de celulosa a partir de residuos agroindustriales de banano Obtencion y caracterizacion

Segal L., Creely J. J., Martin A. E. Jr., y Conrad C. M.,(1959) Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. Southern Regional Research Laboratory, New Orleans, Louisiana.

Hernández Gonzalez M., Pérez C.M., Sánchez H., Ruíz C.V., Hernández J.F., Olivas I., Martel S.A., Rodríguez C.A.,(2017). Polysuccinimide functionalized with oregano's essential oil extracts, an antimicrobial extended release bio-material. Saltillo Coahuila, Mexico. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2017.01.035>

Chen, W., Yu, H., Liu, Y., Hai, Y., Zhang, M., Chen P. (2011). Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. Material Science and Technology of Ministry of Education, China. 18:433–442 DOI 10.1007/s10570-011-9497-z

Theivasanthi T., Christma F.L. A., Toyinc A. J., Gopinath S.C.B., Ravichandran R. (2018). Synthesis and characterization of cotton fiber-based nanocellulose. *International Journal of Biological Macromolecules*, 109, 832–836. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.11.054>

López, A., Bolio, G. I., Veleva, L., Solórzano, L., Acosta, M., Hernández, M. M., Salgado, S., Córdova, S. (2017). Obtención de celulosa a partir de bagazo de caña de azúcar (*Saccharum spp.*), Tabasco, México. Recuperado de <http://revista-agroproductividad.org/index.php/agroproductividad/article/view/784>

Youn, S., Yoo, D., Shin, Y., y Seo, G. (2004). FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide. *Carbohydrate Research* 340,417–428. doi:10.1016/j.carres.2004.11.027

Guerrero, Victor. (2013). Materiales compuestos lignocelulósicos obtenidos mediante extrusión. *Revista Politécnica*. 32. 20.

Xplore, instrumentos de extrusión para polímeros (2017). Recuperado de <http://www.xplore-together.com/products/micro-compounders>

Fengel D., Ludwig M. (1991). Möglichkeiten und Grenzen der FTIR-Spektroskopie bei der Charakterisierung von Cellulose. Teil 1. Vergleich von



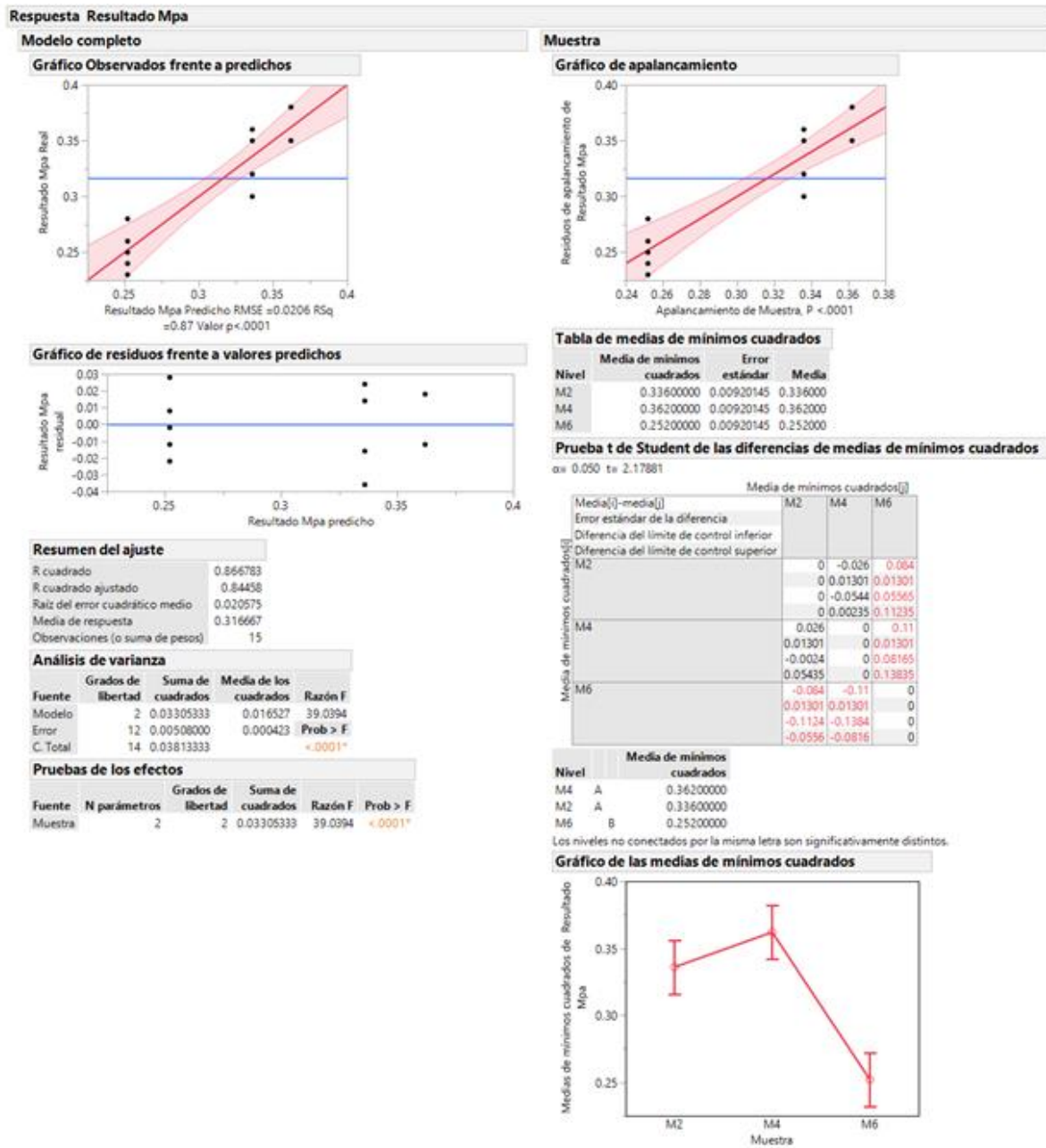
verschiedenen Cellulose-fasern und Bakterien-Cellulose. Das Papier 45 (2): 45-51.

Sheltami, RM, Abdullah, I. , Ahmad, I. , Dufresne, A. y Kargarzadeh, H. (2012). Extracción de nanocristales de celulosa de hojas de mengkuang (*Pandanus tectorius*). *Polímeros de carbohidratos*, 88 (2), 772-779.

## X. APÉNDICES

### 10.1 Estudio estadístico de pruebas mecánicas

#### 10.1.1 Tensión

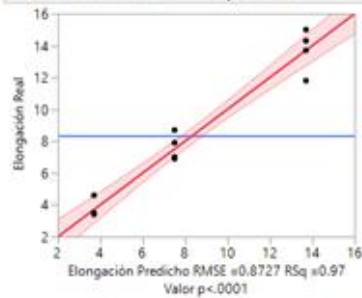


## 10.1.2 Elongación

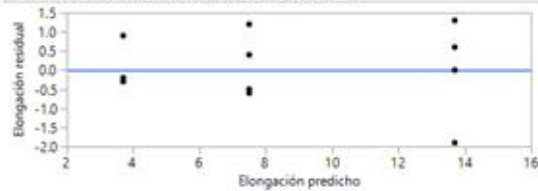
### Respuesta Elongación

#### Modelo completo

##### Gráfico Observados frente a predichos



##### Gráfico de residuos frente a valores predichos



#### Resumen del ajuste

R cuadrado	0.965371
R cuadrado ajustado	0.959599
Raíz del error cuadrático medio	0.872735
Media de respuesta	8.3
Observaciones (o suma de pesos)	15

#### Análisis de varianza

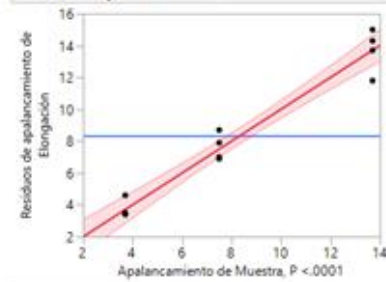
Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media de los cuadrados	Razón F
Modelo	2	254.80000	127.400	167.2648
Error	12	9.14000	0.762	Prob > F
C. Total	14	263.94000		<.0001*

#### Pruebas de los efectos

Fuente	N parámetros	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Razón F	Prob > F
Muestra	2	2	254.80000	167.2648	<.0001*

#### Muestra

##### Gráfico de apalancamiento



#### Tabla de medias de mínimos cuadrados

Nivel	Media de mínimos cuadrados	Error estándar	Media
M2	3.700000	0.39029903	3.7000
M4	13.700000	0.39029903	13.7000
M6	7.500000	0.39029903	7.5000

#### Prueba t de Student de las diferencias de medias de mínimos cuadrados

$\alpha = 0.050$   $t = 2.17881$

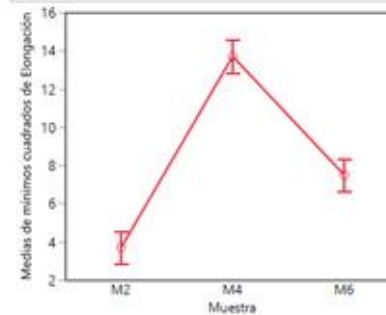
Media [i]-media [j]	Media de mínimos cuadrados [j]		
	M2	M4	M6
Error estándar de la diferencia			
Diferencia del límite de control inferior			
Diferencia del límite de control superior			
M2	0	-10	-3.8
	0	0.55197	0.55197
	0	-11.203	-5.0026
	0	-8.7974	-2.5974
M4	10	0	6.2
	0.55197	0	0.55197
	8.79737	0	4.99737
	11.2026	0	7.40263
M6	3.8	-6.2	0
	0.55197	0.55197	0
	2.59737	-7.4026	0
	5.00263	-4.9974	0

#### Media de mínimos cuadrados

Nivel		Media de mínimos cuadrados
M4	A	13.700000
M6	B	7.500000
M2	C	3.700000

Los niveles no conectados por la misma letra son significativamente distintos.

#### Gráfico de las medias de mínimos cuadrados



### 10.1.3 Flexión

#### Respuesta Mpa

##### Modelo completo

Gráfico Observados frente a predichos

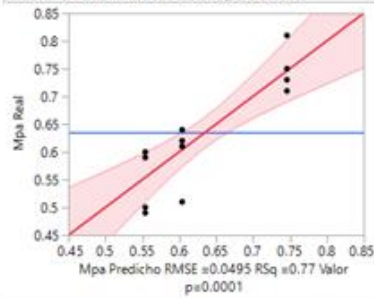
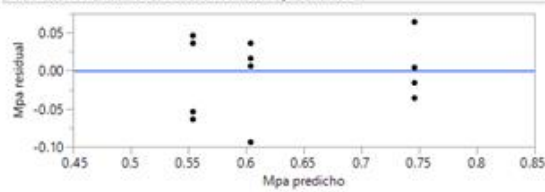


Gráfico de residuos frente a valores predichos



##### Resumen del ajuste

R cuadrado	0.771648
R cuadrado ajustado	0.733589
Raíz del error cuadrático medio	0.049464
Media de respuesta	0.634667
Observaciones (o suma de pesos)	15

##### Análisis de varianza

Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media de los cuadrados	Razón F
Modelo	2	0.09921333	0.049607	20.2752
Error	12	0.02936000	0.002447	Prob > F
C. Total	14	0.12857333		0.0001*

##### Pruebas de los efectos

Fuente	N parámetros	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Razón F	Prob > F
Muestra	2	2	0.09921333	20.2752	0.0001*

##### Muestra

Gráfico de apalancamiento

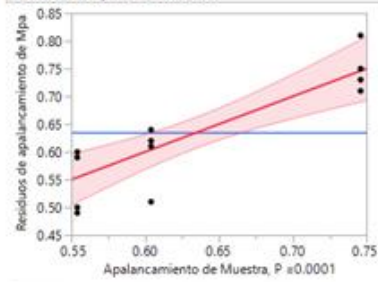


Tabla de medias de mínimos cuadrados

Nivel	Media de mínimos cuadrados	Error estándar	Media
M2	0.60400000	0.02212088	0.604000
M4	0.74600000	0.02212088	0.746000
M6	0.55400000	0.02212088	0.554000

##### Prueba t de Student de las diferencias de medias de mínimos cuadrados

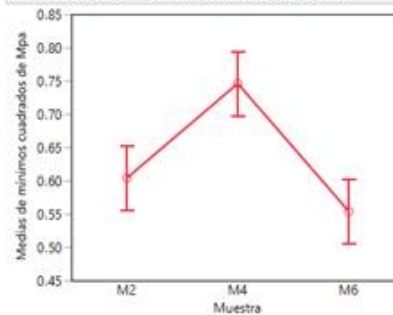
$\alpha = 0.050$   $t = 2.17881$

		Media de mínimos cuadrados[i]		
Media[i]-media[j]		M2	M4	M6
Error estándar de la diferencia				
Diferencia del límite de control inferior				
Diferencia del límite de control superior				
M2	Media de mínimos cuadrados[j]	0	-0.142	0.05
	Error estándar de la diferencia	0	0.03128	0.03128
	Diferencia del límite de control inferior	0	-0.2102	-0.0182
M4	Media de mínimos cuadrados[j]	0.142	0	0.192
	Error estándar de la diferencia	0.03128	0	0.03128
	Diferencia del límite de control inferior	0.07384	0	0.12384
M6	Media de mínimos cuadrados[j]	0.21016	0	0.26016
	Error estándar de la diferencia	-0.05	-0.192	0
	Diferencia del límite de control inferior	0.03128	0.03128	0
	Diferencia del límite de control superior	-0.1182	-0.2602	0
		0.01816	-0.1238	0

Nivel		Media de mínimos cuadrados
M4	A	0.74600000
M2	B	0.60400000
M6	B	0.55400000

Los niveles no conectados por la misma letra son significativamente distintos.

Gráfico de las medias de mínimos cuadrados

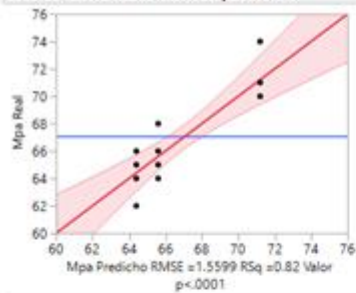


## 10.1.4 Dureza

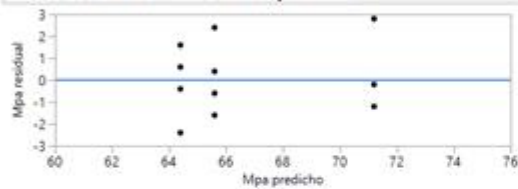
### Respuesta Mpa

#### Modelo completo

##### Gráfico Observados frente a predichos



##### Gráfico de residuos frente a valores predichos



#### Resumen del ajuste

R cuadrado	0.818558
R cuadrado ajustado	0.788318
Raíz del error cuadrático medio	1.559915
Media de respuesta	67.06667
Observaciones (o suma de pesos)	15

#### Análisis de varianza

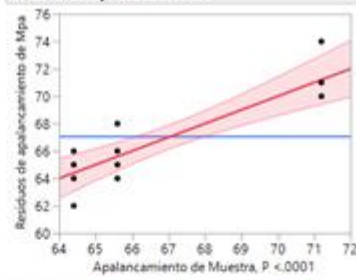
Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media de los cuadrados	Razón F	Prob > F
Modelo	2	131.73333	65.8667	27.0685	
Error	12	29.20000	2.4333		
C. Total	14	160.93333			<.0001*

#### Pruebas de los efectos

Fuente	N parámetros	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Razón F	Prob > F
Muestra	2	2	131.73333	27.0685	<.0001*

#### Muestra

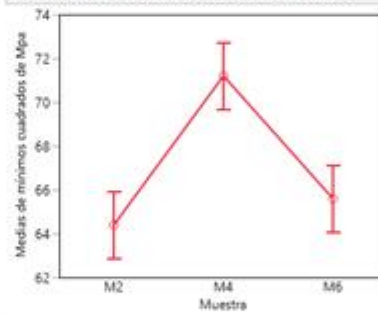
##### Gráfico de apalancamiento



#### Tabla de medias de mínimos cuadrados

Nivel	Media de mínimos cuadrados	Error estándar	Media
M2	64.400000	0.69761498	64.4000
M4	71.200000	0.69761498	71.2000
M6	65.600000	0.69761498	65.6000

#### Gráfico de las medias de mínimos cuadrados



#### Prueba t de Student de las diferencias de medias de mínimos cuadrados

$\alpha = 0.050$   $t_{\alpha} = 2.17881$

		Media de mínimos cuadrados[]		
		M2	M4	M6
Media[]-media[]				
Error estándar de la diferencia				
Diferencia del límite de control inferior				
Diferencia del límite de control superior				
M2		0	-6.8	-1.2
		0	0.98658	0.98658
		0	-8.9496	-3.3496
		0	-4.6504	0.94957
M4		6.8	0	5.6
		0.98658	0	0.98658
		4.6504	0	3.4504
		8.94957	0	7.74957
M6		1.2	-5.6	0
		0.98658	0.98658	0
		-0.9496	-7.7496	0
		3.34957	-3.4504	0

Nivel		Media de mínimos cuadrados
M4	A	71.200000
M6	B	65.600000
M2	B	64.400000

Los niveles no conectados por la misma letra son significativamente distintos.