



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**USO DE COMPATIBILIZANTE PARA LA MEJORA EN LA
DISPERSIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE CELULOSA EN
PELÍCULAS COMPUESTAS CON POLIVINIL ALCOHOL**

POR

Valeria Francisca Liguempi Bozzano

Memoria de Título presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción
para optar al título profesional de Ingeniero Civil Químico

Profesor Guía
Luis Felipe Montoya

Profesor comisión
Miguel Ángel Pereira

25 de Agosto del 2023
Concepción (Chile)

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento a mi familia, quienes han sido un apoyo constante a lo largo de mi formación como profesional y como persona. Su dedicación ha sido la fuerza motriz que me impulsó a alcanzar mis metas. Agradezco de manera especial a mi abuelita por sus oraciones y buenos deseos que siempre me acompañaron en momentos cruciales de mi camino académico.

A las personas que conocí durante mi tiempo en la universidad, les agradezco los recuerdos compartidos, las experiencias vividas y las amistades construidas, las cuales han marcado mi vida de manera significativa, y espero sinceramente que sigan siendo parte de mi futuro. Reconozco y valoro enormemente a aquellos que me brindaron su tiempo y apoyo incondicional para hacer realidad mis objetivos.

A mis estimados profesores y al equipo del Laboratorio de Productos Forestales, quiero expresar mi reconocimiento. Su disposición para compartir su conocimiento y su compromiso han sido fundamentales para llevar a cabo esta memoria de título y fomentar mi crecimiento académico. El ambiente positivo y colaborativo en el laboratorio ha hecho que cada día fuese una experiencia enriquecedora y amena.

En definitiva, este logro no habría sido posible sin el apoyo y la guía de todas las personas mencionadas. Agradezco cada contribución que hicieron para que este camino fuera exitoso y gratificante.

Sumario

El polivinil alcohol (PVA) es un polímero biodegradable cristalino, hidrofílico, no tóxico y con capacidad de formar películas, por lo que tiene potencial como alternativa para el desarrollo de empaques ecológicos con aplicaciones en la industria de alimentos. Un desafío para ello es mejorar el desempeño mecánico de las películas. Una alternativa para abordar este desafío es usar nanofibras de celulosa (NFC), las que además complementan el carácter no tóxico y biodegradable del PVA. Sin embargo, la adición de NFC presenta problemas de dispersión en la matriz polimérica, debido a poca compatibilidad entre las fases de ambos materiales, impidiendo incorporar cantidades adecuadas de celulosa y, por lo tanto, limitando el potencial de refuerzo. Con el objetivo de abordar este problema se evaluó el efecto de la adición de poliacrilato de sodio, un agente dispersante iónico, sobre el grado de aceptación de carga de NFC de diferentes tamaños, y las características del material compuesto resultante. Para modificar el tamaño, se varió el número de pasadas a través de un homogeneizador, estableciendo dos configuraciones: 7 y 15 pasadas. Con base a análisis reológicos y de carga (potencial zeta) de diversas combinaciones de PVA, NFC y poliacrilato de sodio, se definieron composiciones adecuadas para su posterior evaluación en la formación de films. Los films producidos fueron caracterizados física y mecánicamente, y se evaluó su desempeño de resistencia al agua. Los resultados mostraron que el poliacrilato de sodio mejoró la dispersión de las NFC, disminuyendo la viscosidad aparente de 253,5 cP a 203,2 cP para NFC de 7 pasadas y de 325,8 cP a 216,2 cP para NFC de 15 pasadas, mientras que el potencial zeta disminuyó a menos de -120 mV. Se observaron mejoras en el aspecto visual de los films, también en el incremento del porcentaje de elongación a la rotura en un 46% y ángulo de contacto mejoró de 36° a valores por sobre los 70°. Sin embargo, disminuyó el módulo de Young y resistencia a la tracción los que sufrieron disminuciones del 50% con respecto al PVA puro.

Abstract

Polyvinyl alcohol (PVA) is a crystalline, hydrophilic, non-toxic biodegradable polymer with film-forming capabilities, making it a potential alternative for eco-friendly packaging development with applications in the food industry. A challenge lies in enhancing the mechanical performance of these films. One solution to address this challenge involves the use of cellulose nanofibers (NFC), which also complement the non-toxic and biodegradable nature of PVA. However, the incorporation of NFC presents dispersion issues within the polymer matrix due to poor compatibility between the phases of both materials, hindering the proper integration of cellulose and thus limiting the reinforcement potential.

To tackle this issue, the effect of adding sodium polyacrylate, an ionic dispersing agent, was assessed to enhance the acceptance of NFC loads of varying sizes, along with the resultant composite material characteristics. To manipulate the size, the number of passes through a homogenizer was adjusted, establishing two configurations: 7 and 15 passes. Based on rheological and charge (zeta potential) analyses of various combinations of PVA, NFC, and sodium polyacrylate, suitable compositions were defined for subsequent film formation.

The produced films were physically and mechanically characterized, and their water resistance performance was evaluated. The results revealed that sodium polyacrylate improved the dispersion of NFC, reducing apparent viscosity from 253.5 cP to 203.2 cP for 7-pass NFC and from 325.8 cP to 216.2 cP for 15-pass NFC, while the zeta potential decreased to below -120 mV. Enhancements were observed in the visual appearance of the films, as well as in a 46% increase in elongation at break and an improvement in contact angle from 36° to values above 70°. However, the Young's modulus and tensile strength decreased by 50% compared to pure PVA.

Índice

SUMARIO	3
ABSTRACT	4
ÍNDICE	5
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABLAS	9
1. INTRODUCCIÓN	10
2. OBJETIVOS	11
2.1. OBJETIVO GENERAL	11
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	11
3. MARCO TEÓRICO	12
3.1. CELULOSA	12
3.2. POLIVINIL ALCOHOL	14
3.3. DISPERSANTES Y EFECTOS DE REPULSIÓN	15
3.1.1. <i>Efecto del pH</i>	17
3.1.2. <i>Efecto del Potencial Zeta</i>	18
3.1.3. <i>Efecto iónico</i>	18
3.1.4. <i>Efecto estérico</i>	19
3.1.5. <i>Dispersantes y tensioactivos</i>	19
3.1.6. <i>Efecto electroviscoso</i>	20
3.1.7. <i>Efecto electroestérico</i>	20
3.1.8. <i>Adsorción de especies cargadas</i>	20
3.4. POLIACRILATO DE SODIO	21
3.5. REOLOGÍA DE LA NANOCELULOSA.....	22
3.6. PVA Y NANOCELULOSA	23
4. METODOLOGÍA	28
4.1. <i>Preparación de las nanofibras de celulosa</i>	29
4.1.1. CARACTERIZACIÓN DE LA NANOFIBRA DE CELULOSA.....	30
4.2. PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS DE NANOFIBRAS DE CELULOSA CON POLIACRILATO DE SODIO.....	30
4.2.1. <i>Caracterización de las mezclas de nanofibra con poliacrilato de sodio</i>	31
4.3. PREPARACIÓN DE POLIVINIL ALCOHOL EN SOLUCIÓN	32
4.4. FABRICACIÓN DE FILMS COMPUESTOS.....	32
4.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS FILMS DE PVA/NFC Y POLIACRILATO DE SODIO	33
4.5.1. <i>Determinación de temperatura de secado y grosor de aplicación</i>	34
4.5.2. <i>Medición de espesores de las películas</i>	34

4.5.3.	<i>Análisis de dispersión mediante microscopio</i>	35
4.5.4.	<i>Ángulo de Contacto</i>	35
4.5.5.	<i>Pruebas de tensión</i>	35
5.	RESULTADOS Y DISCUSIONES	37
5.1.	NANOFIBRA DE CELULOSA	37
5.2.	POTENCIAL Z	38
5.3.	VISCOSIDAD APARENTE DE LAS MEZCLAS DE NFC/PAAS	41
5.4.	MEDICIÓN PERFILES DE ESPESOR.....	48
5.5.	TEMPERATURA DE SECADO	50
5.6.	MICROSCOPIO Y FOTOGRAFÍAS PELÍCULAS.....	51
5.7.	MEDICIÓN ÁNGULO DE CONTACTO.....	54
5.8.	ENSAYOS DE TRACCIÓN	59
5.8.1.	<i>Módulo de Young</i>	60
5.8.2.	<i>Porcentaje de elongación a la rotura</i>	62
5.8.3.	<i>Resistencia a la tracción</i>	63
6.	CONCLUSIONES	68
7.	REFERENCIAS	70
8.	ANEXO	74
	ANEXO I	74
	<i>Anexo I-A Procedimiento paso a paso para la dilución de PVA en agua</i>	74
	<i>Anexo I-B Procedimiento paso a paso para fabricar una película PVA/NFC/PAAS con el equipo Erichsen Coatmaster 510</i>	74
	ANEXO II. PRUEBAS PRELIMINARES CON POLIACRILATO DE SODIO Y NANOFIBRA PARA DETERMINAR EL RANGO DE DOSIFICACIÓN	75
	ANEXO III. MÉTODOS PARA LA FABRICACIÓN DE PELÍCULA	76
	ANEXO IV. TABLA DE ÁNGULO DE CONTACTO EN EL TIEMPO	80

Lista de figuras

FIGURA 3.1 ESTRUCTURA QUÍMICA DE LA CELULOSA (NASIR ET AL., 2017).....	12
FIGURA 3.2 SÍNTESIS DE POLIVINIL ALCOHOL (PVA) A PARTIR DE POLIVINIL ACETATO (PVAC) (NATH ET AL., 2023).....	14
FIGURA 3.3 ESQUEMA DEL EFECTO DEL PH SOBRE LA NFC (HUBBE ET AL., 2017)	17
FIGURA 3.4 ESQUEMA DE ACCIÓN DE UN DISPERSANTE(HUBBE ET AL., 2017)	20
FIGURA 3.5 ESTRUCTURA QUÍMICA DEL POLIACRILATO DE SODIO (PAAS)	21
FIGURA 4.1 ESQUEMA GENERAL DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LA SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE PVA/NFC /PAAS. ELABORACIÓN PROPIA	28
TABLA 4.1 DOSIFICACIÓN DE PAAS	31
TABLA 4.2 DISEÑO EXPERIMENTAL PELÍCULAS DE PVA REFORZADAS CON NFC Y PAAS	33
FIGURA 4.2 PUNTOS DE MEDICIÓN DE ESPESOR POR FILM.....	34
FIGURA 4.3 ESQUEMA PROBETA PARA PRUEBAS DE TRACCIÓN	36
TABLA 5.1.1 RESULTADOS SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE LA NFC A 7 PASADAS	38
TABLA 5.1.2 RESULTADOS SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE LA NFC A 15 PASADAS	38
FIGURA 5.7 POTENCIAL ZETA NFC 7 PASADAS	39
FIGURA 5.8 POTENCIAL ZETA NFC 15 PASADAS	39
FIGURA 5.1 GRÁFICO VISCOSIDAD APARENTE VS TIEMPO DE NFC 7 PASADAS A 100 RPM A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE PAAS	41
FIGURA 5.2 GRÁFICO VISCOSIDAD APARENTE VS TIEMPO DE NFC 7 PASADAS A 60 RPM A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE PAAS	42
FIGURA 5.3 GRÁFICO VISCOSIDAD APARENTE VS TIEMPO DE NFC 15 PASADAS A 100 RPM A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE PAAS	43
FIGURA 5.4 GRÁFICO VISCOSIDAD APARENTE VS TIEMPO DE NFC 15 PASADAS A 60 RPM A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE PAAS	44
FIGURA 5.5 VALORES VISCOSIDAD APARENTE NFC 15 PASADAS	45
FIGURA 5.6 VALORES VISCOSIDAD APARENTE NFC 7 PASADAS	45
FIGURA 5.9 PERFILES DE ESPESORES DE FILMS A 7 PASADAS CON 3% NFC/PVA Y 0, 0.5 Y 1 % PAAS/NFC (IZQUIERDA). PERFILES DE ESPESORES DE FILMS A 15 PASADAS CON 3% NFC/PVA Y 0, 0.5 Y 1 % PAAS/NFC (DERECHA)	48
FIGURA 0 PERFILES DE ESPESORES DE FILMS A 7 PASADAS CON 6.5% NFC/PVA Y 0, 0.5 Y 1 % PAAS/NFC (IZQUIERDA). PERFILES DE ESPESORES DE FILMS A 15 PASADAS CON 6.5% NFC/PVA Y 0, 0.5 Y 1 % PAAS/NFC (DERECHA)	49
FIGURA 5.11 PERFILES DE ESPESORES DE FILMS A 7 PASADAS CON 10% NFC/PVA Y 0, 0.5 Y 1 % PAAS/NFC (IZQUIERDA). PERFILES DE ESPESORES DE FILMS A 15 PASADAS CON 3% NFC/PVA Y 0, 0.5 Y 10 % PAAS/NFC (DERECHA)	49
FIGURA 5.12 FILMS DE PVA CON NFC MAL DISPERSADA (A) Y (B) 6% NFC 15 PASADAS/PVA (C) 6% NFC 7 PASADAS/PVA.....	51
FIGURA 5.13 COMPARATIVA FILM 10% NFC 15 PASADAS/PVA. (A) 0% PAAS (B) 1% PAAS.....	52
FIGURA 5.14 COMPARATIVA FILM 3% NFC 7 PASADAS/PVA. (A) 0% PAAS (B) 1% PAAS.....	53
FIGURA 5.15 COMPARATIVA FILMS NFC/PVA. (A)10% NFC 7p/PVA/1% PAAS (B) 10% NFC 15p/PVA/1% PAAS	53
FIGURA 5.16 COMPARACIÓN ÁNGULO DE CONTACTO A DIFERENTES CANTIDADES DE NANOFIBRA AÑADIDA	55
FIGURA 5.17 COMPARACIÓN ÁNGULO DE CONTACTO VARIANDO CANTIDADES DE NANOFIBRA Y POLIACRILATO DE SODIO CON 0,5% PAAS/NFC	56
FIGURA 5.18 COMPARACIÓN ÁNGULO DE CONTACTO VARIANDO CANTIDADES DE NANOFIBRA Y POLIACRILATO DE SODIO CON 1% PAAS/NFC	58
FIGURA 5.19 GRÁFICO MODULO DE YOUNG	60
FIGURA 5.20 GRÁFICO PORCENTAJE DE ELONGACIÓN A LA ROTURA	62
FIGURA 5.21 GRÁFICO RESISTENCIA A LA TRACCIÓN.....	64
FIGURA II.1. MEZCLA DE 1 ML DE PAAS Y NFC POR AGITACIÓN MECÁNICA A 1000 RPM	75

FIGURA II.2. PRUEBAS PRELIMINARES DE VISCOSIDAD PARA DETERMINAR UN RANGO DE PAAS	76
FIGURA III.1. ACCESORIO MULTICATOR DESDE VISTA SUPERIOR (IZQUIERDA) Y ACERCAMIENTO A LA PUNTA INDICADORA DE ESPESOR (DERECHA)	76
FIGURA III.2. PERFIL DE ESPESORES OBTENIDOS CON MULTICATOR	77
FIGURA III.3. FILMS RASGADOS POR DESPERFECTO EN EL ACCESORIO MULTICATOR.....	78
FIGURA III.4. ACCESORIO FABRICACIÓN PROPIA DESDE VISTA FRONTAL	78
FIGURA III.5. ACCESORIO BEVS DESDE VISTA FRONTAL (IZQUIERDA) Y POSTERIOR (DERECHA).....	79
FIGURA III.6. PERFIL DE ESPESORES OBTENIDOS CON ACCESORIO BEV	80
TABLA IV.1. VALORES DE ÁNGULO DE CONTACTO EN EL TIEMPO	80

Lista de tablas

TABLA 4.1 DOSIFICACIÓN DE PAAS	31
TABLA 4.2 DISEÑO EXPERIMENTAL PELÍCULAS DE PVA REFORZADAS CON NFC Y PAAS	33
TABLA 5.1.1 RESULTADOS SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE LA NFC A 7 PASADAS	38
TABLA 5.1.2 RESULTADOS SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE LA NFC A 15 PASADAS	38

1. Introducción

La nanocelulosa, un material derivado de la celulosa natural con propiedades regenerativas y biodegradables ha emergido como un fascinante candidato para una amplia gama de aplicaciones en diversos campos industriales y científicos (Arrieta et al., 2016a). Su versatilidad y las propiedades únicas que posee, como su alta superficie específica, transparencia, resistencia y biocompatibilidad, la convierten en un material prometedor para la fabricación de películas y materiales compuestos funcionales. Sin embargo, para lograr un óptimo rendimiento en estas aplicaciones, es esencial entender las interacciones y comportamientos de la nanocelulosa en sistemas compuestos (Gopakumar et al., 2016)

En este contexto, el presente estudio se enfocó en investigar las propiedades de dispersión y reología de la nanocelulosa en suspensión, así como su impacto en la fabricación de películas poliméricas. Se examinaron distintos factores, como el efecto de la dosificación de poliacrilato de sodio como dispersante, y el tamaño de las fibras, utilizando un método de homogeneización a diferentes pasadas. Además, se estudiaron las interacciones de las nanofibras con el polivinil alcohol y el poliacrilato de sodio, buscando comprender cómo estos componentes afectan la viscosidad aparente y la estabilidad coloidal de las suspensiones, mediante la medición del potencial zeta.

Para llevar a cabo esta investigación, se emplearon diversas técnicas y equipos de medición, como el potencial zeta para analizar las interacciones electrostáticas, la microscopía para evaluar la dispersión visualmente, y el viscosímetro rotacional para medir la viscosidad aparente de las muestras. También se realizaron análisis morfológicos para determinar la relación de aspecto y el diámetro de las nanofibras, contribuyendo así a una comprensión más completa de las propiedades de la nanocelulosa en el sistema compuesto.

Los resultados de este estudio proporcionan un panorama más claro sobre la dispersión y reología de la nanocelulosa, así como su comportamiento en la fabricación de películas poliméricas. Estos hallazgos pueden tener aplicaciones significativas en el desarrollo de materiales compuestos y películas con propiedades mejoradas, en áreas como el envasado de alimentos, la industria papelera, productos electrónicos y biomateriales, entre otros.

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

Mejorar propiedades mecánicas de películas a base de polivinil alcohol y nanocelulosa mediante el uso de un compatibilizante que mejora la dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica.

2.2. Objetivos específicos

- 1.** Determinar el efecto de un agente compatibilizante sobre la dispersabilidad de nanopartículas de celulosa en una película a base de polivinil alcohol.
- 2.** Determinar el efecto de la dosificación del dispersante sobre la carga máxima de NFC que mejore las propiedades físico-mecánicas de una película.

3. Marco teórico

Esta investigación aborda conceptos fundamentales relacionados con la nanocelulosa, la dispersión y la reología. A continuación, se presenta la estructura y las propiedades de la nanocelulosa, así como su relevancia en la fabricación de películas y refuerzo de materiales. También se revisan trabajos previos sobre la dispersión de nanocelulosa y su importancia en la mejora de este material para potenciales aplicaciones.

3.1. Celulosa

La celulosa es altamente renovable, biodegradable y biocompatible, lo que la convierte en un gran activo en la economía verde (Panda et al., 2022). Su estructura molecular comprende cadenas poliméricas lineales de β -1,4-anhidro-D-glucopyranose con grupos hidroxilo de diferentes reactividades en C2, C3 y C6, que contribuyen a la formación de enlaces hidrógeno intra e intermoleculares, generando estructuras cristalinas tridimensionales ordenadas (Ghasemlou et al., 2021). Debido a los enlaces glucosídicos β -d-1,4, la cadena molecular de la celulosa puede extenderse linealmente, lo que la convierte en un buen polímero formador de fibras (Fan, 2008).

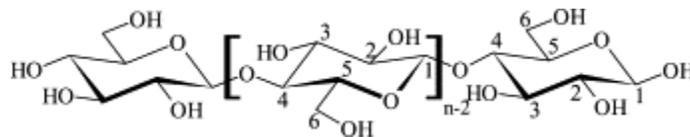


Figura 3.1 Estructura química de la celulosa (Nasir et al., 2017)

Aunque comúnmente la celulosa se considera hidrofílica, su packing denso genera la presencia de grupos hidroxilo hidrofílicos y planos axiales C-H hidrofóbicos, lo que le confiere un carácter anfifílico (Ghasemlou et al., 2021).

La nanocelulosa, preparada a partir de celulosa de madera, posee propiedades únicas y prometedoras, como alta cristalinidad, relación de aspecto, módulos de Young y resistencia a la tracción, originadas a partir de las propiedades de las microfibrillas de celulosa en la madera natural (Nasir et al., 2017). Se clasifica en tres grupos principales: nanocristales de celulosa (CNC), nanofibras de celulosa (NFC) y nanocelulosa bacteriana (BNC).

La celulosa nanocristalina (CNC) consiste en fragmentos cristalinos en forma de varilla, que puede extraerse de la pulpa de celulosa, u otras fuentes como algas, algodón, entre otras. Las

dimensiones típicas de los CNC varían entre 5 a 10 nm de ancho y 50 a 500 nm de largo dependiendo de su fuente y procesado.

La celulosa nanofibrilada (NFC) consiste en redes altamente enredadas de nanofibras que contienen regiones tanto cristalinas como amorfas. Sus dimensiones de diámetro varían entre los 3 a 15 nm y poseen mayor relación de aspecto con respecto a las CNC y un menor grado de cristalinidad. Este tipo de fibra se extrae a través de procesos mecánicos de alto cizallamiento a partir de fuentes como la pulpa de madera. Sometiéndose a tratamientos que incluyen microfluidización, homogeneización a alta presión, micromolienda y ultrasonido de alta intensidad. Su morfología puede manipularse de forma controlada mediante el número de pasadas en la etapa de homogeneización.

La nano celulosa bacteriana (BNC) se forma a partir de procesos biotecnológicos a partir de fuentes de carbono como la glucosa. Es sintetizada principalmente por bacterias productoras de celulosa en medios de cultivo acuosos con una fuente de azúcar. Sus diámetros van de 20 a 100 nm y longitudes de varios micrómetros (Ghasemlou et al., 2021).

La nanocelulosa es un nanomaterial con alta área superficial específica, energía superficial y resistencia, y es beneficioso para el medio ambiente. No es tóxica ni peligrosa, siendo biocompatible y extrayéndose de varios recursos de biomasa. Debido a su rigidez, alto módulo elástico y bajo coeficiente de expansión térmica, la nanocelulosa es excelente para reforzar polímeros (Ilyas et al., 2023).

En el desarrollo y las aplicaciones de materiales poliméricos y compuestos biodegradables, la nanocelulosa desempeña un papel fundamental gracias a su biocompatibilidad, biodegradabilidad y sostenibilidad (Janeni & Adassooriya, 2021). En la industria del envasado de alimentos, ha ganado atención como un nanorefuerzo para matrices poliméricas, especialmente las biológicas y biodegradables. Gracias a su alta cantidad de grupos hidroxilo en la superficie, la nanocelulosa es fácil de funcionalizar para mejorar su dispersión dentro de una matriz polimérica, mejorando propiedades térmicas, mecánicas, de barrera y de humectabilidad de la superficie, y controlando la liberación de compuestos activos, entre otros beneficios (Arrieta et al., 2016b).

3.2. Polivinil alcohol

El alcohol polivinílico (PVA) es un polímero de vinilo unido únicamente por enlaces carbono-carbono, similar a otros plásticos típicos como el polietileno, el polipropileno y el poliestireno, así como a polímeros solubles en agua como la poliacrilamida y el ácido poliacrílico (Doble & Kumar, 2005). Se produce a partir de la hidrólisis del acetato de polivinilo (PVAc) y un alcohol como metanol o etanol en presencia de un catalizador. En este proceso el grupo éster del acetato de vinilo se reemplaza por el grupo hidroxilo del alcohol. Es debido a la alta cantidad de grupos hidroxilo presentes que el PVA es soluble en agua. Por otro lado, el grado de hidrólisis puede variar entre 87-89%, donde se considera parcialmente hidrolizado, al 97,5-99,5% donde se encuentra totalmente hidrolizado (Haque et al., 2021).

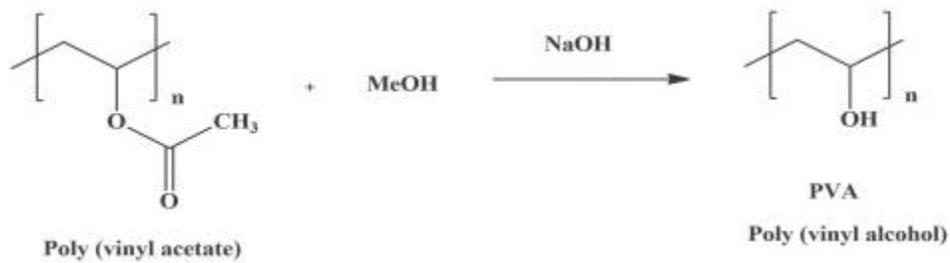


Figura 3.2 Síntesis de polivinil alcohol (PVA) a partir de polivinil acetato (PVAc) (Nath et al., 2023)

El PVA es completamente biodegradable, y para fines de envasado, resulta adecuado para alimentos, medicamentos y cosméticos, debido a sus excelentes propiedades de barrera frente a gases como el oxígeno, el nitrógeno y el dióxido de carbono (Sin & Tueen, 2023). Se utiliza principalmente para fabricar películas solubles en agua (Havstad, 2020) que encuentran aplicación en diversas industrias.

Sus propiedades fisicoquímicas y mecánicas están influenciadas por el número de grupos hidroxilo presentes en el polímero, lo que se relaciona con el peso molecular y la longitud del acetato vinílico, pudiendo presentar distintos grados de flexibilidad, resistencia a la tracción, dispersión, índice de emulsificación, adhesividad y solubilidad. Cadenas más largas de PVA tienen una mayor resistencia. Además, diferentes grados de PVA en el mercado poseen características específicas en términos de punto de fusión, viscosidad, pH, índice de

refracción y “*band gap*” (intervalo de energía), dependiendo de su grado de hidrólisis y peso molecular (Aslam et al., 2018a).

Los grupos acetato en el PVA inciden en sus propiedades de solubilidad, permeabilidad y absorción de agua. El PVA totalmente hidrolizado presenta una mayor resistencia al agua que el parcialmente hidrolizado. El grado alto de hidrólisis también mejora la cristalinidad y movilidad de la cadena del polímero (Haque et al., 2021).

El PVA es flexible, fuerte y duro, y presenta propiedades de barrera frente al oxígeno. También, su capacidad de formación de películas, solubilidad en agua, volumen molar y grado de polimerización están influenciados por su grado de hidrólisis, precipitación de cristales, masa molecular y humedad (Aslam et al., 2018a).

En relación con su biodegradabilidad, varios estudios han arrojado resultados significativos. Por ejemplo, Tsujiyama reportó que el hongo *White-rot* (*Fomitopsis pinicola*) podría degradar el PVA. Además, los hallazgos de Bian indicaron que el PVA podría ser degradado mediante la utilización de agregados enzimáticos degradantes enzimáticos provenientes de *Bacillus niancini*. Estas investigaciones resaltan las posibilidades de la biodegradación del PVA y sugieren un camino prometedor para abordar su impacto ambiental (Zhou et al., 2021).

3.3. Dispersantes y efectos de repulsión

La dispersión estable de nanocelulosa es crucial para obtener resultados de investigación reproducibles y garantizar que los productos cumplan con las especificaciones de control de calidad. Aunque la nanocelulosa puede dispersarse en solventes polares fuertes como el agua debido a la interacción entre los hidroxilos de la superficie y el solvente, los enlaces hidrógeno entre las nanofibras limitan la estabilidad de la dispersión (Chu et al., 2020).

Lograr de una buena dispersión de la nanocelulosa en diversos medios sigue siendo un desafío importante en el desarrollo de materiales de nanocelulosa comerciales (Foster et al., 2018). Una manera de abordar este desafío es introducir carga superficial o moléculas que aumenten la repulsión electrostática o el impedimento estérico entre las partículas de nanocelulosa. La presencia de grupos cargados incide en la estabilidad de las suspensiones

de nanocelulosa, lo que se refleja en una buena dispersión de las partículas suspendidas individualmente (Chu et al., 2020).

Algunos estudios han demostrado que la introducción de grupos cargados puede disminuir notablemente la viscosidad de las suspensiones de nanocelulosa. Autores como Araki han informado que la viscosidad disminuye significativamente después de introducir grupos cargados negativamente en las suspensiones. De manera similar, Taheri y Samyn reportaron que la viscosidad alcanza su valor más bajo cuando el potencial zeta indica una mayor carga negativa en la celulosa altamente fibrilada en suspensión. Además, Horvath y Lindstrom observaron que aumentar la carga negativa en la superficie de las fibras de celulosa disminuye la floculación de estas (Hubbe et al., 2017).

Las fuerzas repulsivas generadas por la carga en las partículas pueden tener dos efectos en la viscosidad de las suspensiones de nanocelulosa. En primer lugar, al mantener las partículas separadas entre sí, disminuyen los efectos de fricción, lo que permite que las fibras se deslicen con facilidad en lugar de quedar atrapadas en puntos de rugosidad. En segundo lugar, en casos con alto contenido de sólidos, las fuerzas repulsivas hacen que la suspensión parezca más abarrotada, y la superposición de capas dobles eléctricas puede contribuir al aumento de la viscosidad, aunque el espesor efectivo de estas capas disminuye con el aumento de la fuerza iónica (Arrieta et al., 2016a)

Introducir carga superficial puede mejorar la repulsión electrostática y, por lo tanto, la estabilidad de las suspensiones. Además, la carga superficial también puede afectar la viscosidad de las suspensiones, siendo una herramienta importante para el control y optimización de las propiedades de las dispersiones de nanocelulosa.

Las superficies que tienen carga del mismo signo en suspensiones acuosas tienden a repelerse entre sí, dicha repulsión afecta la viscosidad de las suspensiones de varias formas. La presencia de grupos cargados incide en la estabilidad de las suspensiones de nanocelulosa, entendiéndose la estabilidad como una buena dispersión de las partículas suspendidas en forma individual (Hubbe et al., 2017).

En el ámbito del desarrollo de materiales de nanocelulosa, es crucial comprender los efectos del pH, el potencial zeta, los efectos electrostáticos y iónicos en la dispersión y reología de

estas nanopartículas. Estos parámetros desempeñan un papel fundamental en la estabilidad y comportamiento de las suspensiones de nanocelulosa, y son clave para obtener productos con propiedades óptimas y aplicaciones comerciales.

3.1.1. Efecto del pH

El grado de disociación de los grupos negativos en las suspensiones de celulosa puede verse muy afectado por el pH. Se ha reportado que a medida que aumenta el pH, ocurre una disminución de la viscosidad. En una solución fuertemente ácida, los grupos de ácido carboxílico se encuentran en forma protonada, lo que conduce a la ausencia de fuerzas electrostáticas repulsivas, generando una red fuerte o la formación de "grupos" de nanocelulosa. Por otro lado, a un pH relativamente alto, la repulsión inducida por las cargas negativas resultará en una tendencia a dispersar las fibras. Sin embargo, este efecto significativo en la viscosidad ocurre cuando los cambios de rango son altos (por ejemplo, de 2 a 10), mientras que en rangos más pequeños (por ejemplo, de 4,5 a 9) no parece influir significativamente en la viscosidad. En resumen, el pH juega un papel importante en la viscosidad de las suspensiones de celulosa y su capacidad para formar estructuras dispersas o agregadas de nanocelulosa.

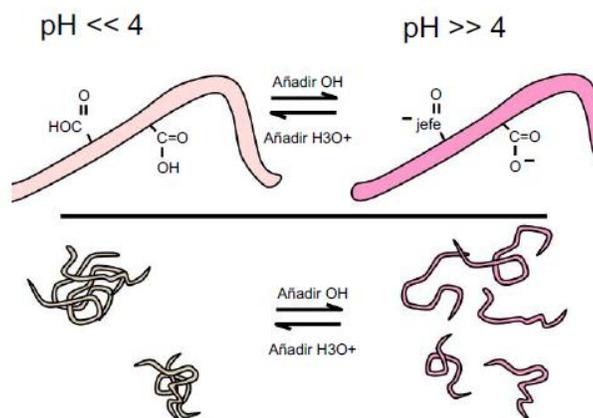


Figura 3.3 Esquema del efecto del pH sobre la NFC (Hubbe et al., 2017)

3.1.2. Efecto del Potencial Zeta

El potencial zeta es una herramienta para investigar las interacciones entre coloides y electrolitos. Se basa en el principio de que las partículas con carga opuesta son atraídas, mientras que las partículas con carga similar son repelidas (Rajpoot & Tekade, 2019).

En el caso de la nanocelulosa, su estabilidad coloidal se debe a la repulsión electrostática generada por la presencia de grupos cargados en su superficie (Foster et al., 2018). La magnitud del potencial zeta proporciona información relevante sobre la estabilidad de las partículas. A mayor magnitud del potencial zeta, mayor será la repulsión electrostática y, por ende, mayor la estabilidad (Selvamani, 2019).

La densidad de carga superficial está estrechamente relacionada con la estabilidad coloidal de la nanocelulosa en suspensión, y el potencial zeta permite analizarla directamente. Sin embargo, es importante tener en cuenta que esta medición se ve afectada por el pH, la temperatura y la presencia de electrolitos en la suspensión. Por lo tanto, el potencial zeta no debe considerarse como una prueba cuantitativa para evaluar la densidad de carga superficial, sino como una evaluación relativa de la estabilidad coloidal (Foster et al., 2018).

La densidad de carga superficial ejerce una influencia significativa en la dispersión de la nanocelulosa, siendo considerada estable en agua cuando el valor absoluto del potencial zeta es superior a 30 mV (Chu et al., 2020). En el caso específico de las nanofibras de celulosa (NFC), su potencial zeta puede acercarse a 60 mV dependiendo del grado de oxidación. Es recomendable realizar la medición del potencial zeta en preparaciones al 0,05% p/p (Foster et al., 2018) para obtener resultados precisos y confiables.

3.1.3. Efecto iónico

Con el objetivo de mejorar la repulsión de carga en la nanocelulosa y lograr una mejor dispersión en agua, se suelen introducir grupos aniónicos, lo que ha demostrado ser un método eficaz. En este sentido, la disminución del potencial zeta es un indicador de una mejor dispersión de la nanocelulosa en fase acuosa.

Esto se sostiene en que las superficies con misma carga iónica tienden a repelerse, por lo que desempeñan un papel importante al mejorar la estabilidad de la dispersión de la nanocelulosa en agua, gracias a la repulsión de estas. Este efecto puede dar resultados positivos, pero

presenta una desventaja importante, ya que la estabilidad de la dispersión puede verse afectada por diversas condiciones ambientales, como el pH, la temperatura y la concentración de sales, entre otros factores (Chu et al., 2020).

3.1.4. Efecto estérico

La estabilización estérica en las partículas suspendidas es el resultado de la inhibición del contacto entre sus superficies debido a la presencia de colas o bucles macromoleculares que se extienden hacia la solución. Para lograr este efecto, es posible utilizar la adsorción de un polímero soluble en agua o un compuesto tensioactivo de cadena larga (Hubbe et al., 2017).

El efecto estérico se logra mediante la expansión de polímeros neutros en la superficie de la nanocelulosa, lo que aumenta la entropía configuracional. Como resultado, las uniones entre las nanofibras se reducen y se mejora la dispersión. Se espera que la estabilización estérica supere las interacciones de atracción entre las fibras, lo que conduce a la disminución o eliminación del límite elástico. Para lograr este efecto, se pueden agregar dispersantes o tensioactivos que potencien la repulsión entre las partículas y favorezcan su dispersión homogénea.

Una ventaja de la repulsión estérica es su resistencia a las interferencias ambientales, lo que la convierte en un método más estable para mejorar la dispersión en nanocelulosa en comparación con aditivos iónicos (Chu et al., 2020).

3.1.5. Dispersantes y tensioactivos

Se define un dispersante como una especie multivalente altamente cargada que tiene la capacidad de adsorberse sobre superficies en una suspensión y generar suficiente densidad de carga para dar un efecto de dispersión, evitando que las partículas choquen y se peguen.

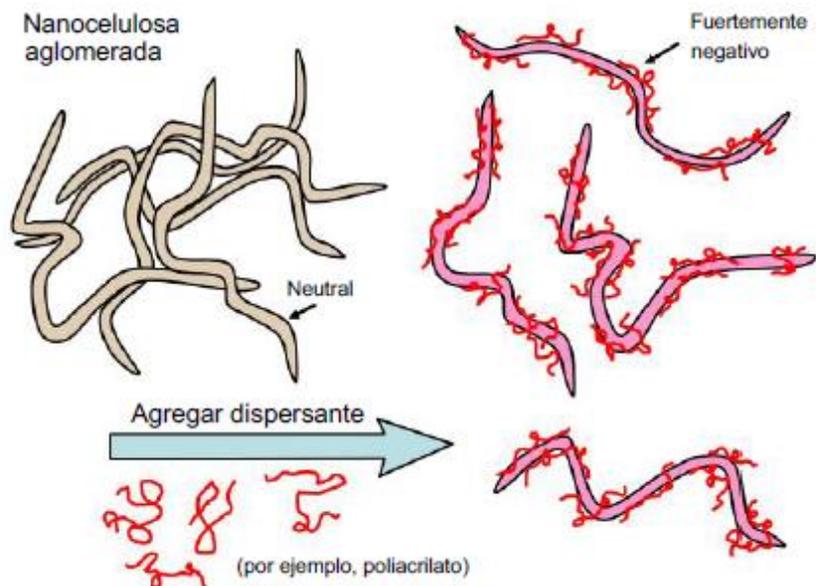


Figura 3.4 Esquema de acción de un dispersante(Hubbe et al., 2017)

Por otro lado, los tensioactivos corresponden a moléculas que tienen grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, pudiendo afectar las propiedades reológicas de las suspensiones de nanocelulosa (Chu et al., 2020).

3.1.6. Efecto electroviscoso

Se puede definir como un aumento de la viscosidad atribuible a las cargas iónicas en la superficie de las partículas suspendidas.

3.1.7. Efecto electroestérico

De acuerdo con la investigación llevada a cabo por Nitgamullin (Nigmatullin et al., 2020) , cuando se introdujeron polímeros cargados en la superficie de la nanocelulosa, la dispersión mejoró tanto por repulsión electrostática como por impedimento estérico.

3.1.8. Adsorción de especies cargadas

La adsorción física superficial de dispersantes es una forma ecológica y rentable de reducir los enlaces hidrógeno intermoleculares de la nanocelulosa.

La presencia de polímeros hidrofílicos a lo largo de la superficie de la celulosa tiene a disminuir la fricción entre las fibras, impidiendo el acercamiento de las fibras (Hubbe et al., 2017).

3.4. Poliacrilato de Sodio

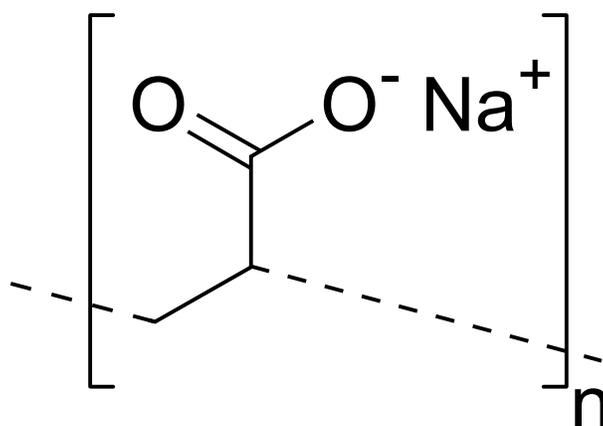


Figura 3.5 Estructura química del poliacrilato de sodio (PAAS)

El ácido poliacrílico y sus sales pertenecen a los polielectrolitos más utilizados a nivel doméstico e industrial (Schweins et al., 2003). El poliacrilato de sodio (PAAS) es un polielectrolito aniónico (Ma et al., 2018) que deriva de la polimerización del ácido acrílico con hidróxido de sodio. Es biodegradable, no tóxico y respetuoso con el medio ambiente (Li et al., 2022). Este tipo de compuestos se utilizan como dispersantes de pigmentos inorgánicos, inhibidores de incrustaciones en procesos de lavado y agentes espesantes en formulaciones en base de agua.

El poliacrilato de sodio forma una solución espesa y transparente cuando se disuelve en agua, debido a las interacciones iónicas de las moléculas. Dentro de sus características se encuentra su buena estabilidad mecánica, alta resistencia al calor y capacidad absorbente al agua. De acuerdo con la FDA se ha permitido su uso como aditivo alimentario en pan, jugo, hielo, crema, entre otros productos (Ma et al., 2018).

En este estudio se utilizó poliacrilato sódico copolimérico en solución acuosa de bajo peso molecular de uso comercial (ficha técnica Lancryl DP-03)

3.5.Reología de la Nanocelulosa

La reología se define como el estudio del comportamiento del flujo (Struble & Ji, 2001).

La reología se ocupa de la deformación dependiente del tiempo de los cuerpos bajo la influencia de las tensiones aplicadas, tanto en magnitud como en velocidad, ya sean cuerpos sólidos, líquidos o gaseosos(Darvell, 2018).

La reología de la nanocelulosa está estrechamente relacionada con la microestructura, el grado de dispersión y las interacciones entre la nanocelulosa y el solvente en un sistema compuesto. Los cambios en la morfología y composición de este sistema se reflejan en la viscosidad.

El uso de la reología en el estudio de la nanocelulosa se centra en tres propósitos principales: en primer lugar, determinar el impacto de las propiedades físicas y químicas de la nanocelulosa en su procesabilidad. En segundo lugar, analizar los efectos del procesamiento en la dispersión o microestructura de la nanocelulosa. Y, por último, utilizar la reología como medida de control de calidad para comparar diferentes suspensiones y compuestos de nanocelulosa.

En términos de calidad de dispersión, una muestra pobremente dispersada de nanocelulosa, con partículas más grandes, generalmente resultará en una disminución de la viscosidad debido a la reducción del número de interacciones partícula-partícula.

Es importante tener en cuenta que las partículas de nanocelulosa no son esféricas, lo que implica que el grado de interacción en el agua será mayor en comparación con partículas esféricas, ya que las formas no esféricas pueden girar alrededor de un eje, lo que resulta en un volumen efectivo mayor en comparación con partículas isotrópicas.

En resumen, la reología es una herramienta valiosa para investigar y entender las propiedades y comportamiento de la nanocelulosa en sistemas compuestos. Permite evaluar la dispersión, la interacción y la viscosidad, lo que es esencial para controlar la calidad y optimizar el procesamiento de este material en diversas aplicaciones.

Se encuentra estrechamente relacionada con a la microestructura, el grado de dispersión y las interacciones entre la nanocelulosa y el solvente en un sistema compuesto. Cambios de morfología y composición en dicho sistema se manifiestan en la viscosidad.

La reología se utiliza generalmente con tres propósitos principales: para determinar el impacto de las propiedades físicas y químicas de la nanocelulosa en la procesabilidad, para determinar los impactos del procesamiento en la dispersión o microestructura de la nanocelulosa, y como medida de control de calidad para la comparación de diferentes suspensiones y compuestos de nanocelulosa.

Dado que las partículas de nanocelulosa no son esféricas, el grado de interacción en el agua será mayor en comparación con las partículas esféricas, ya que las formas no esféricas pueden girar alrededor de un eje, lo que resulta en un volumen efectivo mayor en comparación con partículas isotrópicas.

3.6. PVA y Nanocelulosa

La dispersión uniforme de nanorellenos en una matriz polimérica es un desafío importante en la fabricación de nanocompuestos poliméricos. Estos compuestos, que combinan rellenos de refuerzo con una matriz polimérica, ofrecen propiedades únicas que están ausentes en los componentes individuales. La incorporación de rellenos puede modificar significativamente las propiedades fisicoquímicas de los polímeros (Aslam et al., 2018b).

Los rellenos pueden variar en tipo, tamaño, forma, concentración e interacción mutua, lo que tiene un fuerte efecto sobre las propiedades del compuesto polimérico resultante. Entre los tipos de rellenos se encuentran polvos metálicos, minerales volcánicos, fibras poliméricas, fibras de vidrio, fibras de carbono y fibras naturales, incluyendo la nanocelulosa (Wang et al., 2019).

La nanocelulosa es un material de gran interés en la fabricación de materiales compuestos debido a sus propiedades regenerativas, biodegradables y su capacidad de modificación química. Posee ventajas adicionales, como alta superficie específica, alta resistencia, baja densidad y biocompatibilidad, lo que la convierte en un excelente candidato para aplicaciones en materiales compuestos funcionales.

Durante los últimos 50 años, el PVA ha sido un candidato importante para diversas aplicaciones (Panda et al., 2022). Una aplicación destacada de la nanocelulosa es su incorporación en films (películas) junto con el alcohol polivinílico (PVA) para envases de alimentos. Estas películas exhiben características biodegradables y biocompatibles, pero se enfrentan al desafío de la baja resistencia a la humedad debido a los grupos hidroxilo en el PVA. Se han realizado avances en la mejora del comportamiento mecánico de estos materiales, pero todavía se buscan soluciones para su uso más amplio.

El PVA se utiliza en un amplio espectro de aplicaciones en andamiaje tisular, materiales de filtración, membranas, elementos ópticos, prendas protectoras, inmovilización de enzimas y liberación de fármacos, etc. Sin embargo, la baja resistencia mecánica y la integridad del PVA exigen el uso de agentes de refuerzo, por ejemplo, nanotubos de carbono, nanofibrillas de celulosa, filamentos de quitina, entre otros.

Debido a sus propiedades en disolución acuosa, el PVA tiene una excelente capacidad para la formación de películas, haciéndolas fáciles de fabricar. Dichas películas poseen buena resistencia a la tracción, resistencia a la rotura, flexibilidad y propiedades de barrera al oxígeno. Esto las hace potenciales candidatas como material para el envasado de alimentos. Sin embargo, el PVA tiene baja resistencia a la humedad, dada la presencia de abundantes grupos hidroxilo. En ambientes acuosos las moléculas de agua pueden penetrar fácilmente los films de PVA, deteriorando el material, su barrera de oxígeno y sus propiedades mecánicas.

La nanocelulosa también se ha explorado como un relleno para mejorar el rendimiento y la sostenibilidad de materiales poliméricos biodegradables. Sin embargo, la mejora del comportamiento mecánico sigue siendo un área en la que se requiere investigación y desarrollo para permitir aplicaciones más extensas de estos nanocompuestos.

La nanocelulosa contiene las propiedades/características regenerativas y biodegradables de la celulosa natural, y además tiene ventajas como una gran superficie específica, alta transparencia, alta resistencia, baja densidad, amplia modificación química y biocompatibilidad, haciéndolo un excelente material candidato para materiales compuestos funcionales. La alta relación de aspecto le permite gran transferencia de estrés entre el relleno

y la matriz, mientras que la gran superficie específica permite una baja concentración de carga para lograr un efecto de refuerzo.

Los campos de aplicación incluyen rellenos de refuerzo, industria papelera, productos electrónicos, materiales de embalaje, tejido biológico, portadores de fármacos, entre otros. La aplicación más amplia son los materiales compuestos reforzados, cuyas tecnologías son relativamente completas y los rendimientos de los productos finales son considerablemente buenos.

Se han desarrollado films (películas) a base de celulosa incorporadas con PVA para envases de alimentos con características biodegradables y biocompatibles. Además, la reacción entre el PVA y la celulosa aumenta la dureza y la capacidad de absorción de agua del film (película). Las películas de celulosa exhiben una gran versatilidad ya que pueden sufrir modificaciones en diversas condiciones de laboratorio pudiendo, por ejemplo, lograr una mayor resistencia a la rotura y mejor transparencia, sin comprometer sus características biodegradables (H. Lee et al., 2020a).

La incorporación de NFC de tamaño nanométrico en una matriz polimérica biodegradable se ha explorado como estrategia para obtener nanocompuestos con buen rendimiento y respetables con el medio ambiente. Aunque se han realizado diversos avances que permiten mejorar el potencial comercial de los materiales poliméricos biodegradables con rellenos de nanofibra de celulosa, el comportamiento mecánico deficiente continúa siendo un problema clave que restringe sus aplicaciones (H. Lee et al., 2020a).

En el proceso de desarrollo de nanocompuestos preparados por procesamiento en estado fundido, se han empleado estrategias de compatibilización variadas, tales como la modificación superficial de la nanocelulosa mediante recubrimiento con surfactante, adsorción física con macromoléculas, injerto químico que implica derivatización e injerto con nuevas moléculas, y también la mezcla o premezcla con polímeros. El propósito principal de estos enfoques es fomentar la dispersión y la adecuada compatibilidad de la nanocelulosa con matrices hidrófobas. En este contexto, la modificación superficial ha sido destacada como la técnica de mayor potencial para su aplicación a nivel industrial.

Integrar nanorefuerzos directamente con una dispersión efectiva plantea un reto complejo, dado que existe una tendencia a la formación de aglomerados que compromete la adecuada dispersión de los nanomateriales. Estos cúmulos actúan como puntos de concentración de tensión, lo que conduce a una menor resistencia a la fractura en los materiales compuestos resultantes. Esta situación plantea la necesidad de abordar el tema de la dispersión para lograr propiedades mecánicas mejoradas en los compuestos (Ediberto Guzmán Núñez, 2020).

Diversos investigadores han resaltado el potencial de reforzar el PVA mediante la adición de nanocelulosa. Un ejemplo es el trabajo de Peng Zhou (Zhou et al., 2021), quien desarrolló compuestos de PVA/almidón de maíz reforzados con NFC. En su estudio, se observó que la incorporación del 10% de NFC en peso resultó en un aumento de la resistencia a la tracción, el porcentaje de elongación a la rotura y el módulo de Young en comparación con los compuestos de PVA/almidón de maíz sin NFC. Sin embargo, se observó una disminución del 13% en estas propiedades cuando la cantidad de NFC se incrementó al 20% (19,8 MPa).

Cheng y su equipo (Cheng et al., 2009) llevaron a cabo la elaboración de nanocompuestos de PVA reforzados con fibras de celulosa. Añadir más del 6 % en peso de fibras de celulosa no resultó en un aumento adicional de la resistencia ni del módulo.

Por otro lado, Cho y Park (Cho & Park, 2011) desarrollaron nanocompuestos de PVA reforzados con nanocelulosa aislada mediante hidrólisis con ácido sulfúrico, utilizando celulosa microcristalina comercial (MCC). La MCC se incorporó a la matriz de PVA en concentraciones de 1, 3, 5 y 7 % en peso. La suspensión de nanocelulosa en PVA fue sometida a agitación mecánica durante 2 horas y luego a sonicación durante 10 minutos. Se observó que tanto la resistencia a la tracción como el módulo aumentaron con el incremento en el contenido de nanocelulosa hasta alcanzar el 5 % en peso, tras lo cual se alcanzó una estabilización en concentraciones de nanocelulosa más altas.

Farah Fahma (Fahma et al., 2017) señala haber obtenido disminuciones en la resistencia a la tracción y el módulo de elasticidad tras añadir nanofibra con respecto al PVA puro, lo cual atribuye a una dispersión insuficiente mediante sonicación. Lograron mejorar esta situación al extender el tiempo de sonicación hasta alcanzar un punto óptimo. Pese a ello, señala que superar este tiempo óptimo también parece tener efectos adversos. Con la optimización del tiempo se obtuvieron aumentos en la resistencia a la tracción, indicando buena dispersión y

adhesión interfacial entre la matriz de PVA y las nanofibras, lo cual se explica en la capacidad de ambos materiales de formar enlaces hidrógeno intramoleculares entre sus grupos hidroxilos.

El investigador Sun (Sun et al., 2014) ha indicado que el módulo de Young de los compuestos de PVA reforzados con MCC aumenta proporcionalmente al incremento del contenido de MCC. Específicamente, al añadir un 20% de MCC, se lograron mejoras del 257,0% en comparación con el PVA puro. En términos generales, ha observado que el módulo de Young de los polímeros puede experimentar un aumento mediante la incorporación de fibras de celulosa como refuerzo, aunque la resistencia a la tracción no siempre se ve beneficiada y, en ocasiones, puede disminuir debido a la tendencia de las fibras de celulosa a flocular. Dentro de su estudio, la resistencia a la tracción de los compuestos de PVA/MCC aumentó de 37.8 a 46.5 MPa, representando un incremento del 23.0%. Estos resultados corroboran la existencia de una buena interacción interfacial y una adecuada dispersión entre la MCC y el PVA. No obstante, se evidenció que la resistencia a la tracción disminuyó de manera significativa cuando el contenido de MCC superó el 25% en peso. En contraste, no se observó una disminución notable en el alargamiento en la rotura de los compuestos de PVA/MCC a medida que aumentaba el contenido de MCC, lo cual resultó favorable para el rendimiento general de los compuestos.

4. Metodología

En este capítulo se detalla el procedimiento y los materiales utilizados para alcanzar los objetivos anteriormente propuestos. La figura 4.1 muestra un esquema general del trabajo realizado. En primer lugar, se preparó las nanofibras de celulosa (NFC) a una concentración del 1% a 7 y 15 pasadas a través de un homogeneizador de alta presión para obtener dos tamaños de fibras, siguiendo la metodología instaurada por el Laboratorio de Productos Forestales (LPF). En segundo lugar, se prepararon mezclas de NFC con poliacrilato de sodio a diferentes concentraciones en un rango de 0% a 0,5% p/p y se caracterizaron midiendo su viscosidad aparente y potencial zeta. En segundo lugar, se fabricaron películas de PVA al 6% reforzado con NFC al 3%, 6,5% y 10% NFC/PVA y PAAS al 0,5% y 1% PAAS/NFC, a las cuales se les realizó una caracterización física mediante microscopio, medición de espesores, ángulo de contacto y pruebas de tensión.

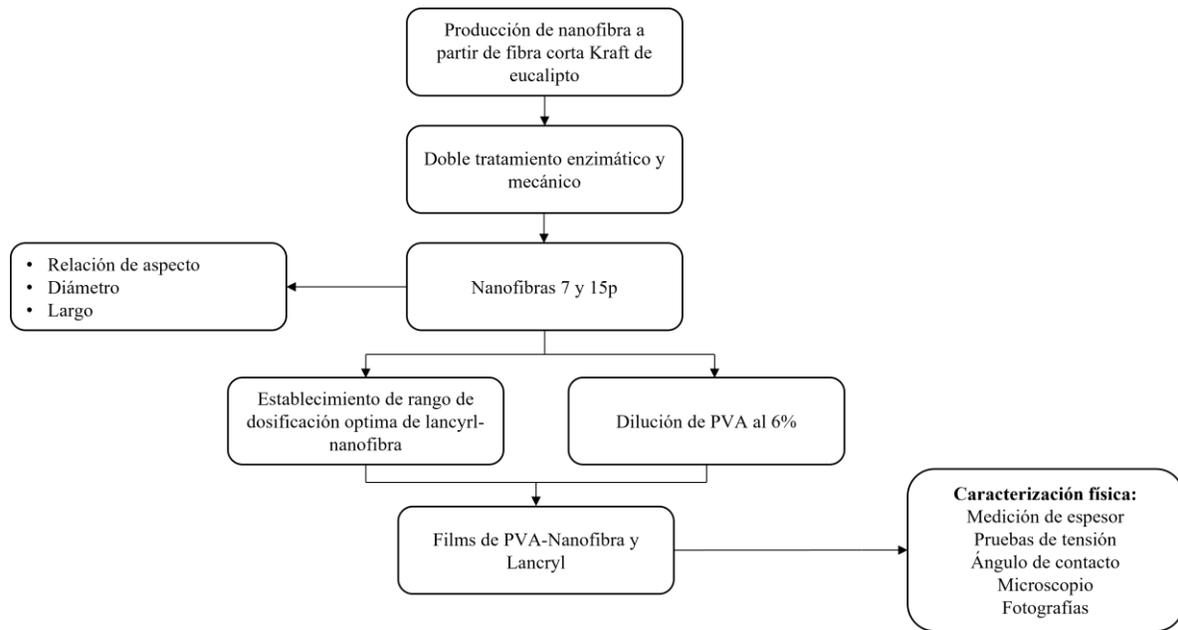


Figura 4.1 Esquema general del procedimiento experimental para la síntesis y caracterización de las películas de PVA/NFC/PAAS. Elaboración propia

4.1. Preparación de las nanofibras de celulosa

Se aplicó a la pulpa un doble tratamiento enzimático y mecánico, con el objetivo reducir costos energéticos y facilitar el proceso de homogeneización para obtener las nanofibras, se siguió el siguiente orden cronológico de actividades:

- 1. Primera refinación PFI:** se utilizó 35 gramos secos de pulpa, los cuales fueron llevados al 10% en consistencia (peso de pulpa seca/peso de pulpa húmeda), y se sometió al molino PFI con el objetivo de aumentar el área superficial de las fibras. Se siguió el protocolo instaurado en el LPF, el cual indica que para la refinación de pulpa se deben aplicar 50000 rpm, las cuales fueron divididas en 2 etapas, la primera de 4000 rpm.
- 2. Primer tratamiento enzimático:** para el primer tratamiento enzimático, la pulpa se diluyó con agua destilada al 5% (p/p) y fue calentada a 48°C en un baño termostático, tras alcanzar la temperatura se añadió el complejo enzimático (Quimizime B, CHT, Alemania) a 0,05% p/p (complejo enzimático de celulasa con un mayor componente activo de endoglucanasas) con respecto al peso seco de la pulpa y se dejó reaccionar por una hora en el baño termostático agitando constantemente con un agitador modelo Stirrer type BS. Posteriormente, se desnaturizó la enzima, calentando a 80°C rápidamente la mezcla en un microondas y luego a la mezcla se dejó en un baño térmico a 100°C por 1 día.
- 3. Segunda refinación PFI:** con el objetivo de llevar la mezcla al 10 % de consistencia, se realizó un filtrado al vacío y luego se agregó agua destilada hasta completar 350 gramos de mezcla. La mezcla fue llevada al molino PFI (MILL N°205, Noruega) y se aplicaron 46000 rpm.
- 4. Segundo tratamiento enzimático:** se aplicó el mismo procedimiento descrito en el punto 2.
- 5. Homogeneización a alta presión:** la pulpa obtenida en el punto 4 fue se diluida al 1% p/p hasta completar un volumen total de 3 litros para cada tipo de nanofibra. Luego, la pulpa fue sometida al proceso de homogeneización utilizando el homogeneizador GEA Panda Plus 2000 del Laboratorio de Productos Forestales a una presión de 800 bar a lo largo de 7 pasadas. Esta operación se repitió para generar otro lote de 3 litros NFC, incrementando el número de pasadas en el homogeneizador a 15 en esta ocasión.

4.1.1. Caracterización de la nanofibra de celulosa

La determinación de consistencia de las nanofibras se realizó preparando tres muestras nanofibra húmeda de 2 gramos aproximadamente en cápsulas de aluminio para ingresarlas en una estufa (OV-500C-2, Blue M, EE. UU) a 105°C durante un mínimo de 4 horas. Posteriormente se dejaron las muestras en desecador hasta enfriar y se masaron en balanza analítica de precisión 0,0001 g (BBC32, BOECO Germany). El porcentaje de consistencia de las nanofibras se calculó mediante la ecuación (1).

$$\% \text{ consistencia} = \frac{\text{gramos secos NFC}}{\text{gramos húmedos}} \cdot 100 \quad (1)$$

Para determinar el diámetro de la nanofibra obtenida, primero se determinó la viscosidad intrínseca de la suspensión mediante el método de Albornoz-Palma (Albornoz-Palma et al., 2020). Se prepararon muestras en matraces aforados de 100 mL al 0,02%, 0,04%, 0,06% y 0,08% de NFC (masa seca)/volumen. Luego las muestras fueron llevadas a un baño termostático con agitación (SW 22, Julabo) a 23°C. Una vez climatizadas, las mediciones de su viscosidad se realizaron utilizando un viscosímetro rotacional (Premium series, Fungilab, España) a una velocidad de 60 rpm durante 90 segundos.

Para obtener el largo promedio de las nanofibras de celulosa, se preparó una solución al 0,05% NFC (masa seca)/volumen en un matraz aforado de 100 mL. Se dejó la muestra en agitación magnética con el fin de evitar aglomeraciones. Luego, fue llevada a un analizador de tamaño de partículas (S3500, Microtrac) con una configuración para partículas de forma irregular y un índice de refracción de 1,54 (valor correspondiente a celulosa).

4.2. Preparación de las mezclas de nanofibras de celulosa con poliacrilato de sodio

Para estudiar el efecto del poliacrilato de sodio como dispersante en la nanofibra se determinó un rango entre 0% y 0,5% de aditivo para encontrar una carga óptima. Se estableció el diseño experimental descrito en la tabla 4.1. Se prepararon mezclas de 200 g de nanofibra al 1% con 0%, 0.01%, 0.108%, 0.206%, 0.304%, 0.402% y 0.5% de poliacrilato de sodio (40% p/p) con respecto a la masa seca de nanofibra. Para incorporar el poliacrilato se utilizó una jeringa y

se dosificó por gotas, el mezclado se realizó con un agitador con aspa tipo cowles durante 10 min, esto para favorecer la dispersión.

Tabla 4.1 Dosificación de PAAS

Tipo de Nanofibra	PAAS/NFC (% g/g)
NFC 7 pasadas	0%
	0,01%
	0,1%
	0,2%
	0,3%
	0,4%
	0,5%
NFC 15 pasadas	0%
	0,01%
	0,1%
	0,2%
	0,3%
	0,4%
	0,5%

Las muestras preparadas fueron almacenadas en recipientes de igual tamaño.

4.2.1. Caracterización de las mezclas de nanofibra con poliacrilato de sodio

La medición de la viscosidad aparente es una técnica esencial para caracterizar las propiedades fluidas de las muestras en estudio. En este contexto, se realizó la medición de la viscosidad aparente de las muestras bajo condiciones controladas utilizando el viscosímetro rotacional (Premium series, Fungilab, España). Durante el proceso de medición, los recipientes que contenían las muestras se mantuvieron en un baño termostático a una temperatura constante de 23°C. Las mediciones se llevaron a cabo a dos velocidades de rotación, 60 rpm y 100 rpm, durante un tiempo de medición de 500 segundos. Cabe destacar que todas las mediciones se realizaron por triplicado. Estas mediciones proporcionaron información sobre la viscosidad de las muestras y permitieron estudiar el comportamiento de la nanofibra al agregar poliacrilato de sodio, dado que esta propiedad está estrechamente relacionada con la dispersión en el sistema compuesto en estudio.

Para investigar las interacciones entre la nanocelulosa y el poliacrilato de sodio, se llevó a cabo la medición del potencial zeta como parte de la metodología. Esta técnica se utilizó para determinar la estabilidad coloidal de las partículas y evaluar su dispersión en el sistema compuesto. El potencial zeta es una medida de la magnitud de la repulsión electrostática entre las partículas, donde una mayor magnitud indica una mayor repulsión y, por lo tanto, una mayor estabilidad de la dispersión. La medición del potencial zeta se realizó utilizando el equipo Stabino Particle Charge Mapping del Laboratorio ASIF del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción, y se prepararon muestras diluidas al 0,05% p/p en matraces aforados de 100 ml para cada una de las muestras del diseño descrito en la tabla 4.1. Esta medición proporcionó información valiosa sobre las interacciones entre las nanofibras de celulosa y el poliacrilato de sodio, lo que contribuyó a comprender la calidad de la dispersión y el comportamiento de las partículas en el sistema compuesto estudiado.

4.3. Preparación de polivinil alcohol en solución

El polivinil alcohol se obtuvo en presentación de pequeños cristales, por lo que para poder realizar films fue necesario prepararlo en solución. Esto se hizo a partir de agua destilada calentada a 60°C en un vaso precipitado con agitación magnética mediante una placa calefactora. Se añadieron lentamente los cristales de PVA hasta alcanzar una concentración aproximada de 5% y luego se pasó a agitación mecánica con aspa cowles para completar el proceso hasta alcanzar el 6% de concentración. El procedimiento detallado se encuentra en el Anexo I.

4.4. Fabricación de films compuestos

Con el objetivo de investigar el efecto de la nanofibra en los films de polivinil alcohol, así como el impacto del poliacrilato de sodio como dispersante, se estableció el diseño experimental de la tabla 4.2.

Tabla 4.2 Diseño experimental películas de PVA reforzadas con NFC y PAAS

PVA g/H ₂ O	Tipo de nanofibra	NFC/PVA	PAAS/NFC
6% p/p	Sin NFC	0%	0%
			0.5%
			1%
	NFC 7 pasadas	3%	0%
			0.5%
			1%
		6.5%	0%
			0.5%
			1%
		10%	0%
			0.5%
			1%
	NFC 15 pasadas	3%	0%
			0.5%
			1%
		6.5%	0%
			0.5%
			1%
		10%	0%
			0.5%
			1%

Se prepararon soluciones de aproximadamente 90 ml con capacidad de formar 8 films de 8 x 12 cm aproximadamente, los cuales se secaron en un horno con ventilación a 30°C. El procedimiento detallado se encuentra en el Anexo I.

4.5. Caracterización de los films de PVA/NFC y poliacrilato de sodio

A las películas obtenidas, se caracterizaron mediante las siguientes pruebas:

- Determinación de temperatura de secado
- Medición de espesores de las películas
- Análisis de dispersión mediante microscopio
- Medición de ángulo de contacto
- Pruebas de tensión

4.5.1. Determinación de temperatura de secado y grosor de aplicación

Se llevaron a cabo pruebas para determinar la temperatura de secado óptima, probando con tres niveles de temperatura: 30°C, 45°C y 50°C, en diferentes grosores de película. El objetivo era encontrar la temperatura que permitiera obtener una película seca de manera uniforme y con un grosor adecuado para posibles aplicaciones, como envasado de alimentos, industria u otros usos potenciales.

Además, fue necesario seleccionar un horno adecuado para el secado de las películas, dado que el alto contenido de agua en las películas húmedas, una ventilación deficiente podría generar que la humedad atrapada afectara el resultado final del film seco. La elección de un horno con un control preciso de la temperatura y una adecuada circulación del aire permitió un proceso de secado uniforme y eficiente, permitiendo la obtención de películas listas para su posterior caracterización y evaluación en diversas aplicaciones potenciales.

4.5.2. Medición de espesores de las películas

Se siguieron las recomendaciones de la norma ASTM D1005-95 que establece que para un film debe medirse un mínimo de 3 puntos. Por lo que se determinaron los 6 puntos de medición. Se utilizó un micrómetro de precisión con base, modelo (Schut electronic outside micrometer, Germany), realizando las mediciones por triplicado para 8 películas por cada tipo de film. A partir de estos datos se obtuvo un perfil de espesores promedio, el cual se graficó en el orden de los puntos A, B, C, D, E, F como se muestra en la figura 4.2.

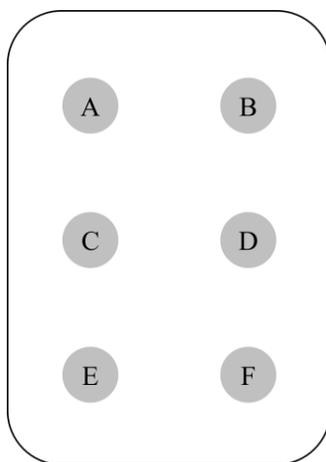


Figura 4.2 Puntos de medición de espesor por film

4.5.3. Análisis de dispersión mediante microscopio

Con el objetivo de observar visualmente la dispersión, se utilizó un microscopio (ZEISS, Primo Star, Alemania) con zoom de x100 y x40 para analizar las películas elaboradas a partir de PVA con NFC. Además, se compararon estas películas con las películas de PVA con NFC y PAAS.

Para llevar a cabo la observación, se cortaron muestras de aproximadamente 1,5 cm x 1,5 cm y se colocaron en un porta muestras. Para evitar el levantamiento de las películas durante la observación, se utilizó un cubreobjetos sobre cada muestra.

4.5.4. Ángulo de Contacto

Se tomaron muestras de 1,5 x 1,5 cm por triplicado para cada tipo de película y se midió el ángulo de contacto utilizando el equipo KRÜSS (Drop shape analyzer, DSA25B, Alemania). Para ello, se llenó la jeringa con agua destilada y se ubicó en la zona central de la plataforma del equipo, previamente acomodada para colocar las muestras. Se calibró el equipo para la medición considerando el tamaño de la aguja para establecer la escala. Una vez completado este proceso, se depositó una gota de $10 \pm 1 \mu\text{L}$ sobre el film previamente fijado con cinta de doble contacto a una placa de vidrio ubicada en la base del equipo de medición. Se observó y registró el comportamiento de la gota durante 90 segundos, mientras una cámara de alta resolución capturaba imágenes con luz contrastante a una velocidad de 1FPS. Esto permitió analizar y obtener datos precisos sobre el ángulo de contacto de cada película y su interacción con la superficie.

4.5.5. Pruebas de tensión

Siguiendo la norma ASTM D882-18, recomendada para películas de máximo 1 mm de espesor, se prepararon probetas de 10 cm de largo por 1 cm de ancho por quintuplicado para cada tipo de film. La medición se llevó a cabo utilizando una máquina universal (EZ-SX, shimadzu, China), con una velocidad sugerida por la norma de 12,5 mm/min. Antes de realizar la medición, fue necesario medir y calcular el espesor promedio de cada muestra,

seleccionando 5 puntos a lo largo de ellas, tal como se describe en la figura 4.3. Además, las muestras se sometieron a una climatización a 23°C y 50% de humedad durante 48 horas. A partir de este examen, fue posible determinar el Módulo de Young, la Resistencia a la Tracción y el porcentaje de elongación a la rotura de las películas. Estos parámetros son fundamentales para evaluar la calidad y el desempeño mecánico de los materiales utilizados en la fabricación de los films.

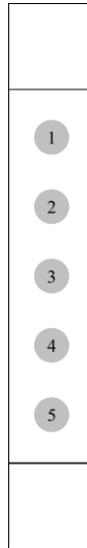


Figura 4.3 Esquema probeta para pruebas de tracción

5. Resultados y discusiones

En esta sección, se presentan los resultados obtenidos a partir de las diferentes pruebas y análisis realizados en el estudio de los films de PVA/NFC modificados con poliacrilato de sodio. Se abordan los datos recopilados en cuanto a la dispersión de las nanofibras y el impacto del poliacrilato de sodio como dispersante y se evaluará su influencia en las características finales de las películas de PVA y nanocelulosa.

5.1. Nanofibra de celulosa

Se obtuvieron dos tipos de NFC, 3 litros a 7 pasadas por el homogeneizador con una consistencia del 0.84% y 3 litros a 15 pasadas con una consistencia del 0.89%, permitiendo evaluar el comportamiento de la nanofibra con el poliacrilato de sodio como dispersante para distintos tamaños de fibra. Estos valores fueron verificados mediante la medición de humedad de las nanofibras.

Desde el análisis químico de la pulpa Kraft blanqueada de eucalipto (PKBE) que se emplea en la producción de NFC, se identificó que está compuesta principalmente por un 74,7% de celulosa (glucanos), un 19,1% de hemicelulosa (xilanos), un 1,7% de lignina y un 4,5% de otros compuestos.

Para la caracterización morfológica de la nanofibra, se realizaron diversas mediciones utilizando el un analizador de partículas (S3400, Microtrac, Japón). En primer lugar, se determinó el largo promedio de las nanofibras mediante este equipo. Posteriormente, siguiendo el método descrito en la sección de metodología, se midió la viscosidad intrínseca para obtener la relación de aspecto de las nanofibras, utilizando la ecuación de Albornoz-Palma (Albornoz-Palma et al., 2020).

La relación de aspecto, combinada con los datos de longitud proporcionados por el Microtrac, permitió calcular el diámetro de las nanofibras. Todos los resultados obtenidos se resumen en las tablas a continuación para las muestras de NFC con 7 y 15 pasadas.

Los resultados del Microtrac, la viscosidad intrínseca y la relación de aspecto se presentan en las tablas 5.1.1 y 5.2.2, lo que proporciona una visión completa de las características morfológicas de las nanofibras y su impacto en el sistema compuesto en estudio.

Tabla 5.1 Resultados sobre las características físicas de la NFC a 7 pasadas

Caracterización morfológica NFC 7 pasadas	
Largo [μm]	5,25
Relación aspecto	269
Diámetro [nm]	19,52

Tabla 5.2 Resultados sobre las características físicas de la NFC a 15 pasadas

Caracterización morfológica NFC 15 pasadas	
Largo [μm]	2.89
Relación aspecto	260
Diámetro [nm]	11.10

Se puede decir que los valores obtenidos se encuentran dentro de los intervalos característicos de la nanofibra de celulosa reportados en la literatura (Albornoz-Palma et al., 2020).

5.2. Potencial Z

En esta sección se presenta los valores de potencial zeta obtenidos para las muestras preparadas, los cuales han sido graficados para una mejor visualización y análisis. Se llevaron a cabo mediciones utilizando un analizador de potencial zeta, y los resultados muestran la relación del potencial zeta con la adición de poliacrilato de sodio a la NFC.

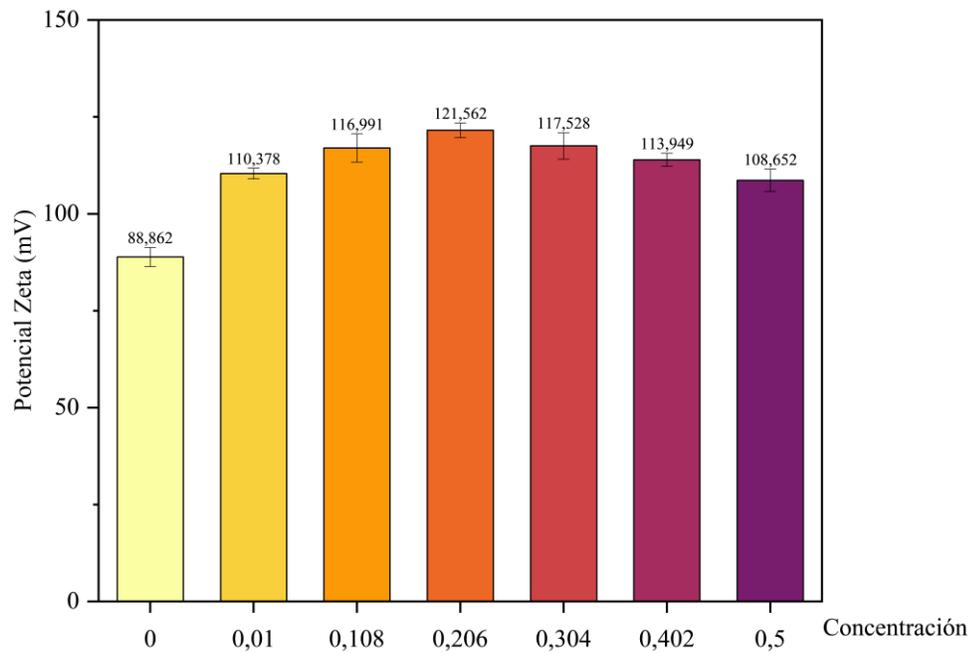


Figura 5.7 Potencial Zeta NFC 7 pasadas

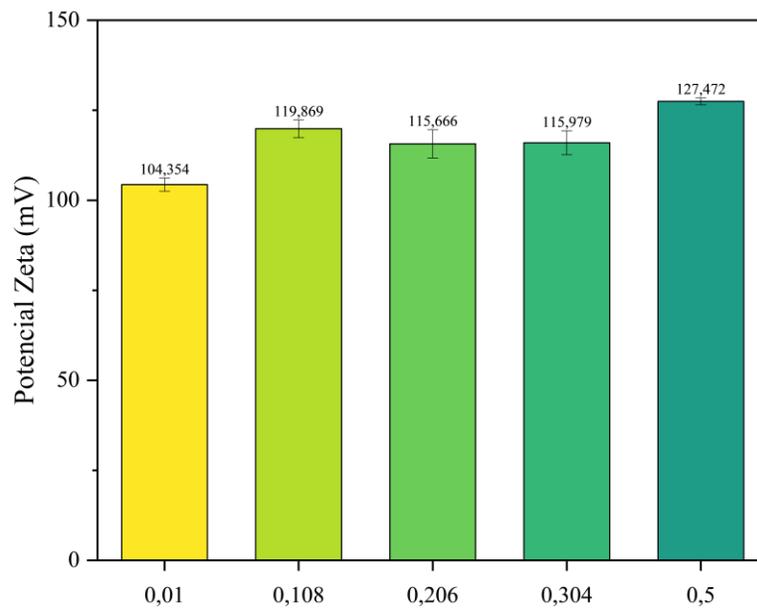


Figura 5.8 Potencial Zeta NFC 15 pasadas

Se observan cambios en el valor del potencial zeta para las muestras realizadas con nanofibra de 7 pasadas al aumentar la dosificación de poliacrilato de sodio, lo cual se reflejó en una disminución del valor o un aumento de su valor absoluto. Para la nanofibra sola, el valor fue de -88,8 mV, mientras que con un 0,5% p/p de poliacrilato de sodio, el valor fue de -127,5 mV.

En el caso de las muestras con nanofibra de 15 pasadas, el valor del potencial zeta alcanzó un mínimo de -121,6 mV para un 0,2% p/p de poliacrilato de sodio.

Se observa una tendencia a la disminución del valor del potencial al añadir poliacrilato de sodio a la nanofibra, lo que puede ser un indicador de mejoras en la dispersión de las nanofibras.

Es importante señalar que se observó que el valor del potencial zeta para la NFC sin aditivos fue notablemente alto en comparación con los valores típicamente reportados en investigaciones (60 mV). Se plantea la posibilidad de que esta disparidad se deba a que, durante el transcurso del ensayo, aunque el equipo estaba calibrado, experimentó algunas dificultades al medir las muestras y sus respectivas repeticiones, y registró valores elevados en el caso de la NFC. Por lo tanto, estos resultados deben considerarse como indicativos o tendencias, pero requieren idealmente repetirse con otro equipo o contar con el respaldo de otro tipo de medición, en este caso, la viscosidad aparente. Además, debido a inconvenientes técnicos, no fue factible medir todas las muestras, quedando pendiente la medición de la NFC de 15 pasadas sin aditivo y la muestra con 0,4% de PAAS/NFC.

5.3. Viscosidad Aparente de las mezclas de NFC/PAAS

Se presentan los resultados obtenidos a través de las mediciones de viscosidad aparente realizadas en el estudio. Se evaluó la viscosidad aparente de las muestras de nanocelulosa modificada con poliacrilato de sodio (PAAS), así como las muestras de nanocelulosa sin aditivos, para comprender cómo las interacciones entre los componentes afectan esta propiedad. Los datos se recopilaron mediante el uso de un viscosímetro rotacional bajo condiciones controladas de velocidad de 60 y 100 rpm, y temperatura de 23°C.

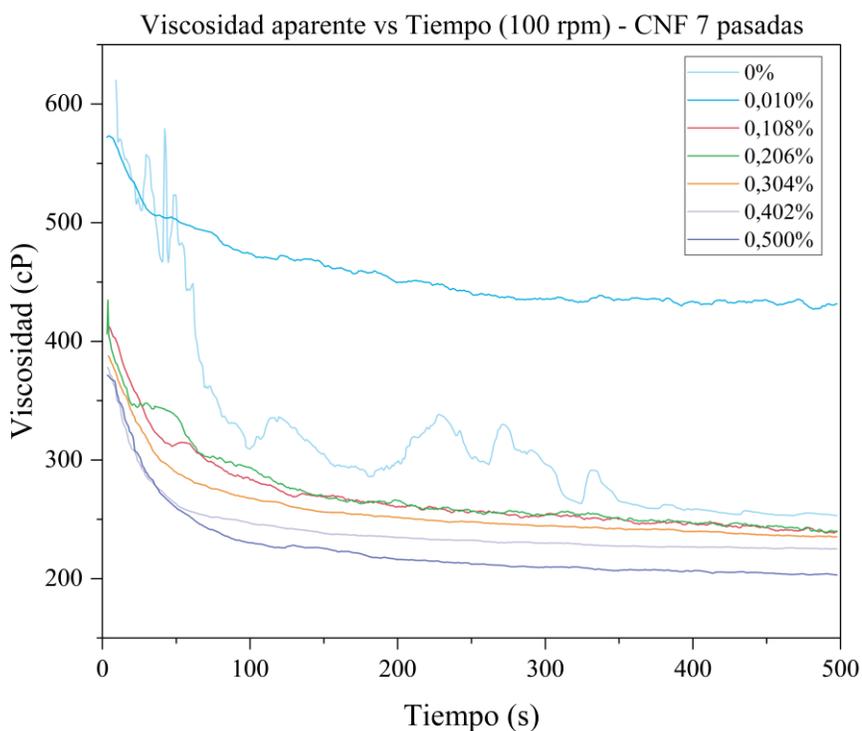


Figura 5.1 Gráfico viscosidad aparente vs tiempo de NFC 7 pasadas a 100 rpm a diferentes concentraciones de PAAS

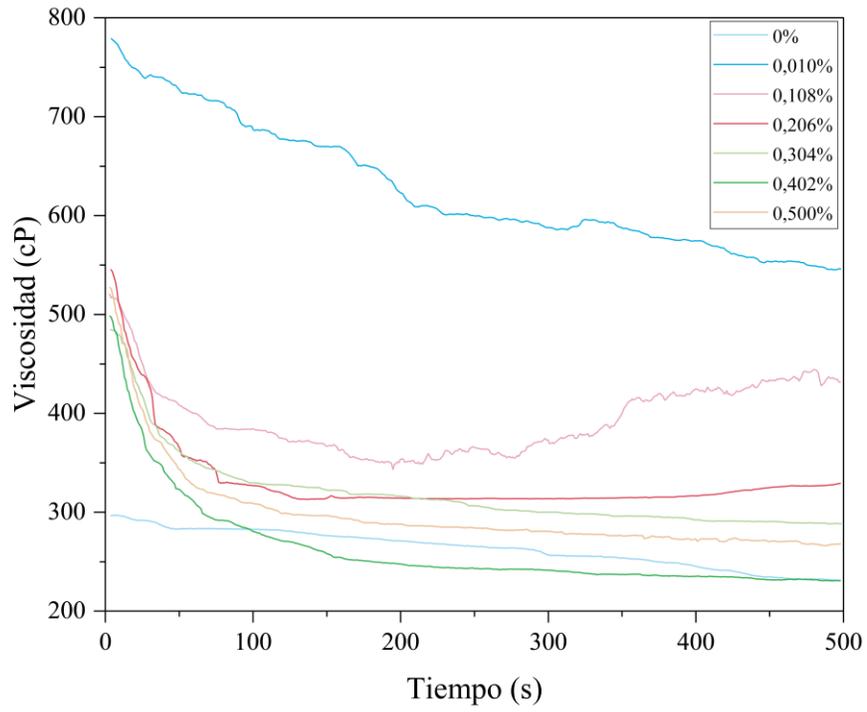


Figura 5.2 Gráfico viscosidad aparente vs tiempo de NFC 7 pasadas a 60 rpm a diferentes concentraciones de PAAS

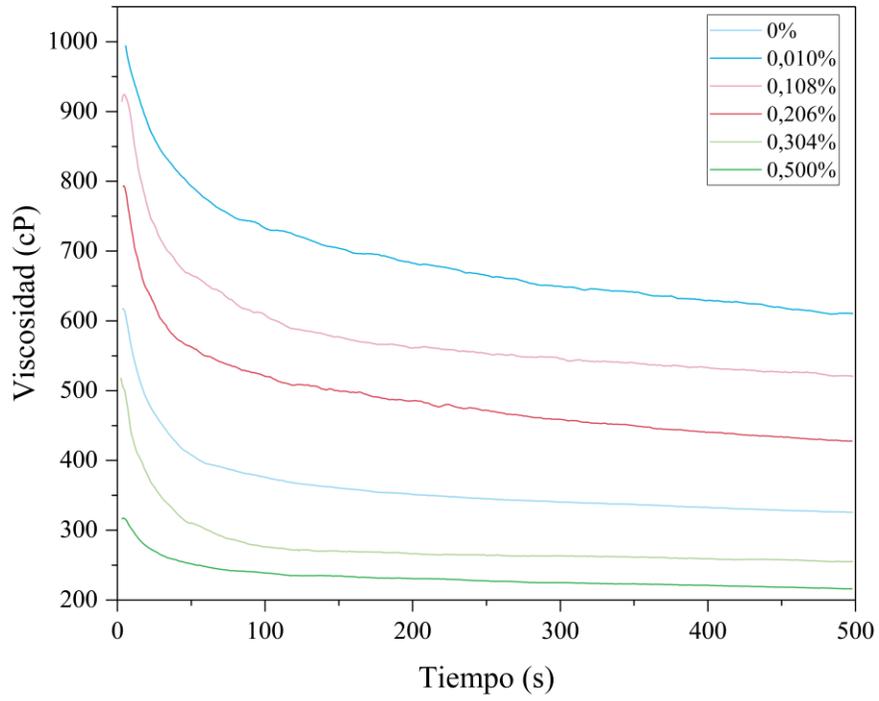


Figura 5.3 Gráfico viscosidad aparente vs tiempo de NFC 15 pasadas a 100 rpm a diferentes concentraciones de PAAS

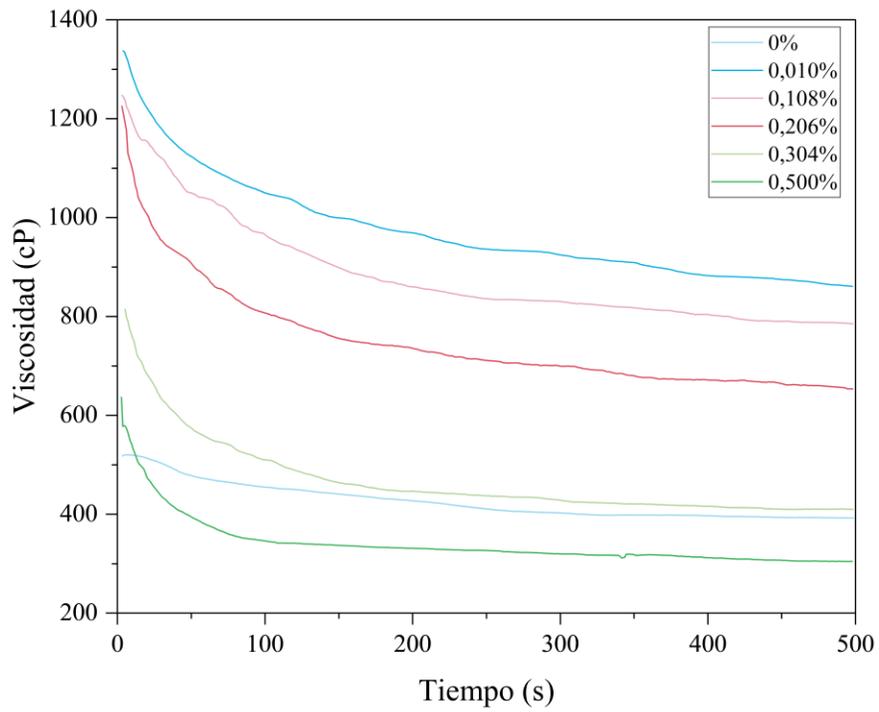


Figura 5.4 Gráfico viscosidad aparente vs tiempo de NFC 15 pasadas a 60 rpm a diferentes concentraciones de PAAS

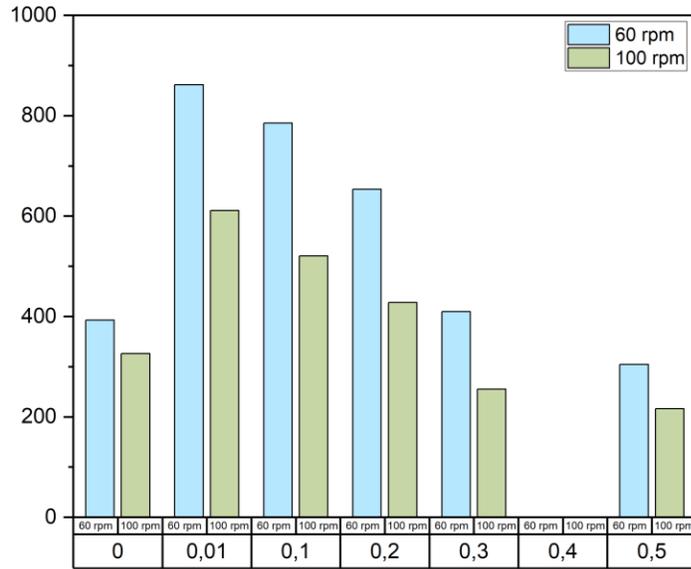


Figura 5.5 Valores viscosidad aparente NFC 15 pasadas

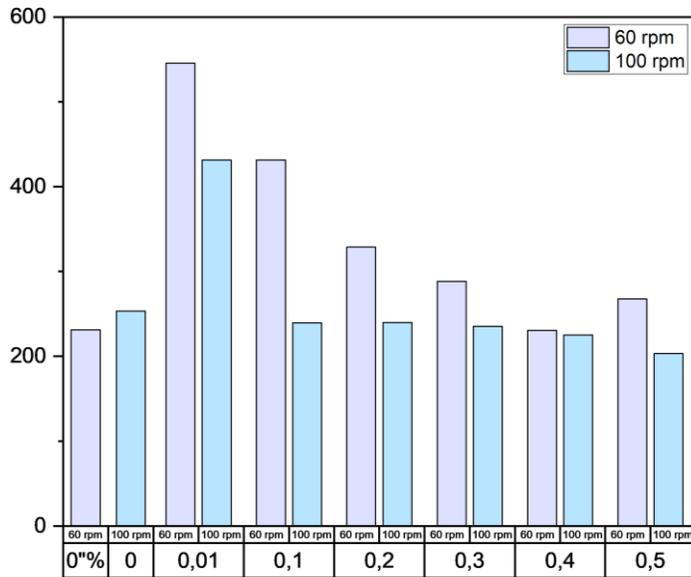


Figura 5.6 Valores viscosidad aparente NFC 7 pasadas

Las muestras fueron medidas utilizando el spindle L2 del viscosímetro rotacional, y se empleó el mismo tipo de recipiente para todas ellas, asegurando así que las mediciones de

viscosidad aparente fueran comparables entre las muestras. Durante la medición, se observó que resultaba más sencillo medir las muestras con nanofibra de 15 pasadas en comparación con las muestras de nanofibra de 7 pasadas. En el caso de las muestras con nanofibra de 7 pasadas, el torque tendía a disminuir fuera de los rangos establecidos por el equipo para proporcionar una medición válida, lo que llevó a la repetición de la prueba en varios casos, especialmente al realizar mediciones a 60 rpm, específicamente medir la muestra de NFC sin poliacrilato de sodio. Esto puede estar asociado a fenómenos como el efecto de pared y la inestabilidad coloidal de la muestra.

Se puede observar que a medida que aumentó la dosificación de poliacrilato de sodio, la curva de viscosidad en el tiempo presentó una disminución en su pendiente, lo que indica que la mezcla alcanzó un valor estable de viscosidad aparente más rápido y se mantuvo en un valor constante posteriormente. Esta tendencia sugiere que la mezcla se vuelve más estable y homogénea al alcanzar una dosificación adecuada del dispersante, lo que podría estar relacionado con mejoras en la dispersión de las nanofibras.

Además, se observó que las curvas de viscosidad en el tiempo fueron más estables para la nanofibra de 15 pasadas con poliacrilato de sodio. Esto se explica por las propiedades del aditivo comercial como estabilizante, y que las fuerzas electrostáticas generan repulsión entre las fibras y permiten que se encuentren espaciadas entre sí, reduciendo la formación de cúmulos que puedan afectar la medición de la viscosidad. Esto es especialmente evidente en el caso de la nanofibra de 7 pasadas sin poliacrilato, donde la viscosidad en el tiempo tarda considerablemente más en estabilizarse, mientras que, en las muestras con el aditivo incorporado, las curvas son más suaves y alcanzan la estabilidad más rápidamente.

Las suspensiones de NFC presentan viscosidades altas al aumentar el grado de fibrilación o en altas concentraciones de NFC (Grüneberger et al., 2014). Esto se observa en el aumento de la viscosidad aparente de la nanofibra de 15 pasadas con respecto a la de 7 pasadas. De las gráficas obtenidas se tiene que, para la nanofibra de 15 pasadas, su viscosidad aparente medida a 100 rpm sin aditivo a las condiciones definidas es de 325,8 cP, mientras que para la de 7 pasadas la viscosidad fue de 253,5 cP.

Tras añadir poliacrilato a la solución de NFC de 15 pasadas, es posible notar que aumenta significativamente la viscosidad aparente, lo cual se puede ver en las dosificaciones de 0,01% (610,8 cP), 0,1% (520,6 cP) y 0,2% (427,9 cP). Mientras que dosificaciones de 0,3% (255,2 cP) y 0,5% (216,7 cP) muestran una disminución de la viscosidad, es decir, se observa un patrón que a medida que se va aumentando la dosificación, va disminuyendo la viscosidad. Sin embargo, incorporar cantidades más altas de poliacrilato como 1% aumenta la viscosidad aparente. Este dato se puede corroborar en el Anexo III que contiene las pruebas preliminares realizadas para este estudio de viscosidad.

Para la nanofibra de 7 pasadas, las mezclas de NFC con poliacrilato de sodio mostraron una disminución relativa de la viscosidad, arrojando valores de 0,01% (431,5 cP), 0,1% (239,6 cP), 0,2% (239,8 cP), 0,3% (235,3 cP), 0,4% (225,1 cP) y 0,5% (203,2 cP). Mostrando la misma tendencia que la NFC de 15 pasadas.

Se observa que los valores de viscosidad para la NFC de 15 pasadas van disminuyendo en orden de 100 cP aproximadamente, mientras que para la NFC de 7 pasadas el valor disminuye en un orden de 10 cP, estabilizándose mucho más rápido.

Durante la fibrilación, el área superficial aumenta, lo que aumenta el grado de interacción entre las fibras y otras formaciones como flóculos, que influyen en la resistencia al flujo, lo que podría explicar la tendencia a que la NFC de 15 pasadas haya dado valores más altos y requiera una cantidad mayor de poliacrilato de sodio para reducir su viscosidad.

Estudios mostraron que añadir bajas cantidades de poliacrilato de sodio a nanocristales de celulosa en comportamiento como fluido newtoniano, incrementó la viscosidad y cambió el comportamiento a fluido no newtoniano a velocidades bajas de cizalle (Grüneberger et al., 2014). Esto explicaría que aquellos casos donde la dosificación fue demasiado baja, por ejemplo 0,01% PAAS/NFC, se observa un aumento relativo de la viscosidad aparente. Otra posible causa sería el efecto electroviscoso.

Para ambos tipos de nanofibra, se obtuvo que incorporar 0,5% de poliacrilato con respecto a la masa seca de nanofibra permite disminuir la viscosidad aparente.

5.4. Medición perfiles de espesor

Se presentan los resultados de la medición del perfil de espesores de films siguiendo la norma ASTM D1005-95, con el objetivo de evaluar la uniformidad y precisión del espesor mediante el método de fabricación seleccionado. Estos datos proporcionan información crucial para garantizar la calidad y rendimiento de los films en diversas industrias, asegurando su correcto funcionamiento en aplicaciones específicas.

La obtención de un material con espesor uniforme es fundamental para no influir en las mediciones de las propiedades mecánicas de la película. Un film no uniforme corre el riesgo de romperse en la zona más delgada durante los ensayos de tensión, o ser más susceptible a la humedad o gotas de agua en áreas más delgadas. Para abordar esta cuestión, se llevaron a cabo pruebas con diferentes accesorios para distribuir la solución de PVA/NFC/poliacrilato de sodio, y los detalles se exponen en mayor profundidad en el Anexo II. Se logró una mejora significativa en los espesores, lo que permitió realizar las pruebas mecánicas dentro de los parámetros establecidos por las normas y, además, obtener una consistencia en la repetibilidad de las muestras. Estas mejoras en la uniformidad del espesor son esenciales para asegurar la calidad y fiabilidad de los films en sus aplicaciones. Los espesores se muestran a continuación.

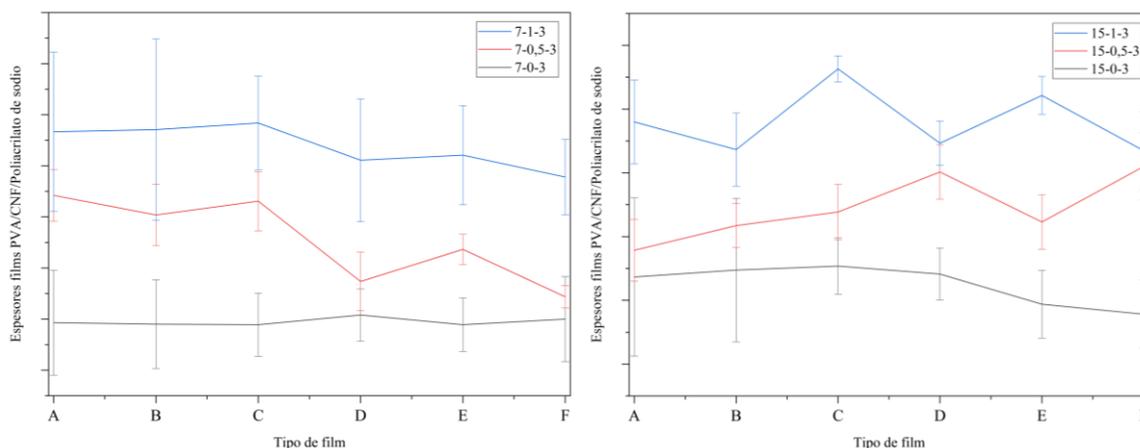


Figura 5.9 Perfiles de espesores de films a 7 pasadas con 3% NFC/PVA y 0, 0.5 y 1 % PAAS/NFC (Izquierda). Perfiles de espesores de films a 15 pasadas con 3% NFC/PVA y 0, 0.5 y 1 % PAAS/NFC (Derecha)

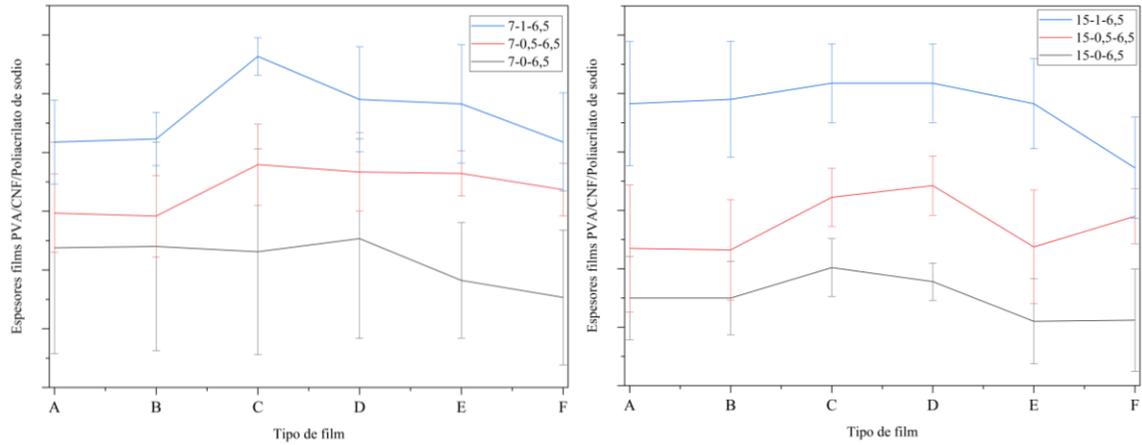


Figura 0 Perfiles de espesores de films a 7 pasadas con 6.5% NFC/PVA y 0, 0.5 y 1 % PAAS/NFC (Izquierda). Perfiles de espesores de films a 15 pasadas con 6.5% NFC/PVA y 0, 0.5 y 1 % PAAS/NFC (Derecha)

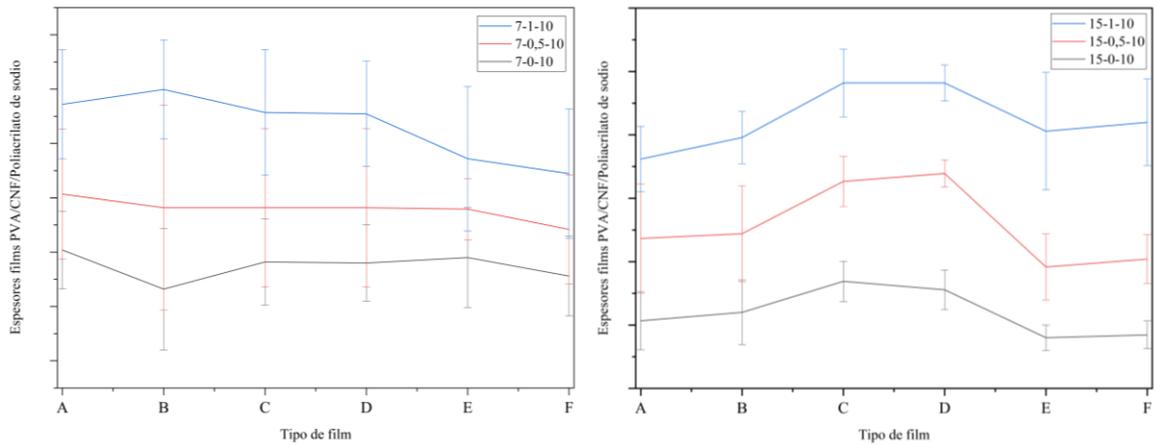


Figura 51 Perfiles de espesores de films a 7 pasadas con 10% NFC/PVA y 0, 0.5 y 1 % PAAS/NFC (Izquierda). Perfiles de espesores de films a 15 pasadas con 3% NFC/PVA y 0, 0.5 y 10 % PAAS/NFC (Derecha)

Se midieron los espesores de 8 films por cada tipo de film. Los espesores variaron entre 50,9 μm y 75,8 μm , con un promedio de 62,5 μm . Para las pruebas de ángulo de contacto y tensión que se presentarán más adelante, se seleccionaron films más cercanos a la media y con la menor desviación estándar para asegurar consistencia en los resultados.

Se observó que los films con una mayor cantidad de nanofibra tendieron a presentar un espesor mayor en comparación con aquellos que contenían una menor cantidad.

5.5. Temperatura de secado

Para fabricar films de PVA y NFC, la temperatura de secado es un factor crítico para lograr una distribución uniforme de las partículas y polímeros. Un proceso de secado adecuado y controlado puede influir en las propiedades mecánicas, químicas y físicas de la interfaz de adherencia, así como en la resistencia a la tracción y otras características de los films (Rah, 2022).

Para definir las temperaturas de secado se hicieron pruebas en diferentes hornos; convección, horno vacío y estufa de ambiente controlado, a temperaturas de 50°C, 45°C y 30°C, se determinó que finalmente la más conveniente era 30°C, ya que evitaba que los films se recogieran, debido a temperaturas extremadamente altas secan primero los bordes y estos comienzan a recogerse antes de que el centro de la película esté seco. El horno seleccionado fue la estufa de ambiente controlado (Carbolite, Reino Unido). Cabe destacar que es importante la ventilación en el horno ya que la evaporación del agua es alta y si no sale del horno puede crear condensado que cae sobre el film y lo arruina.

Sin embargo, un secado insuficiente podría dejar un exceso de agua remanente que afectaría la formación de enlaces de hidrógeno, debilitando la adhesión entre el PVA y NFC. Por lo tanto, es importante optimizar la temperatura de secado para garantizar una óptima formación de enlaces de hidrógeno y obtener films con propiedades mecánicas y de adherencia deseadas (Rah, 2022).

5.6. Microscopio y fotografías películas

Una vez obtenidas las películas secas, se llevó a cabo una evaluación visual para determinar si la adición del poliacrilato de sodio había mejorado la dispersión de la nanofibra. Este análisis se realizó mediante fotografías comparativas. Al observar los films producidos solo con PVA, se notó un brillo uniforme y una apariencia homogénea en las películas. En contraste, los films con nanofibra mostraron cierta pérdida de opacidad y se pudieron apreciar cúmulos de nanofibra en las fotografías. Además, al añadir cantidades bajas de nanofibra, se observó una mayor presencia de zonas no homogéneas en muchos casos. Sin embargo, a medida que se aumentaba la carga de nanofibra, estas zonas se hicieron menos recurrentes en los films. Tras incorporar el poliacrilato de sodio, se notó la desaparición de las zonas no homogéneas y la ausencia de cúmulos de nanofibra, lo que indicó una clara mejora visual en las películas.

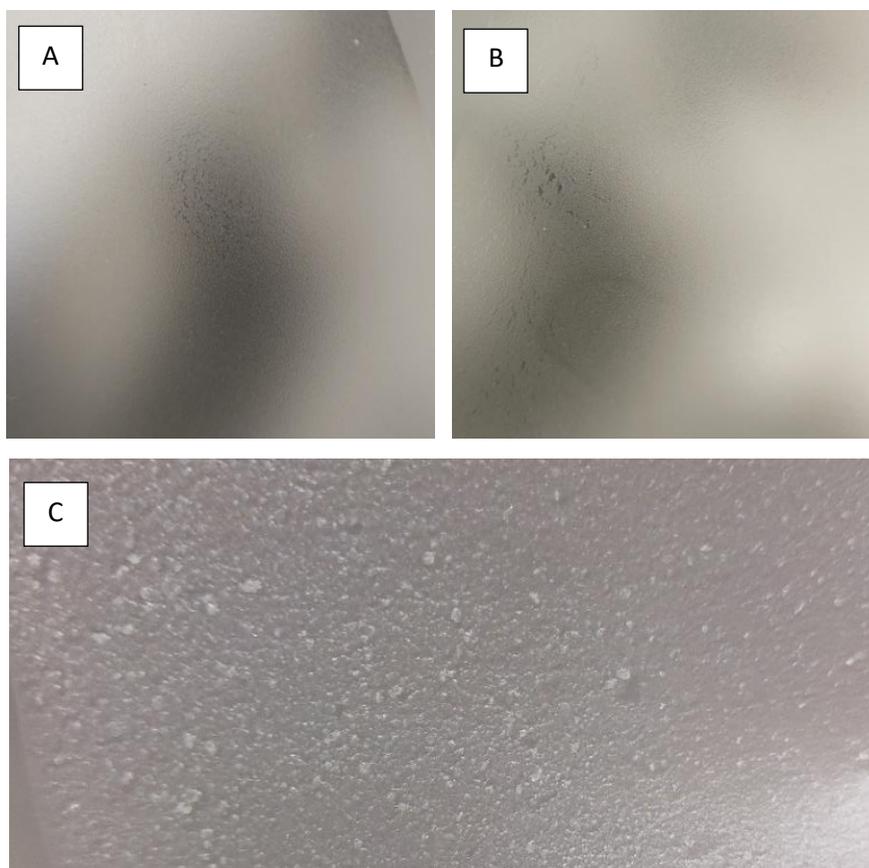


Figura 52 Films de PVA con NFC mal dispersada (a) y (b) 6% NFC 15 pasadas/PVA (c) 6% NFC 7 pasadas/PVA



Figura 5.13 Comparativa film 10% NFC 15 pasadas/PVA. (a) 0% PAAS (b) 1% PAAS

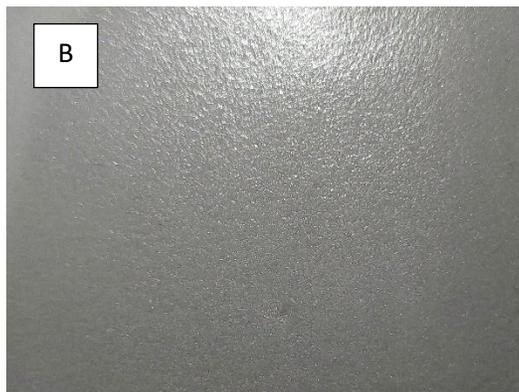


Figura 5.14 Comparativa film 3% NFC 7 pasadas/PVA. (a) 0% PAAS (b) 1% PAAS

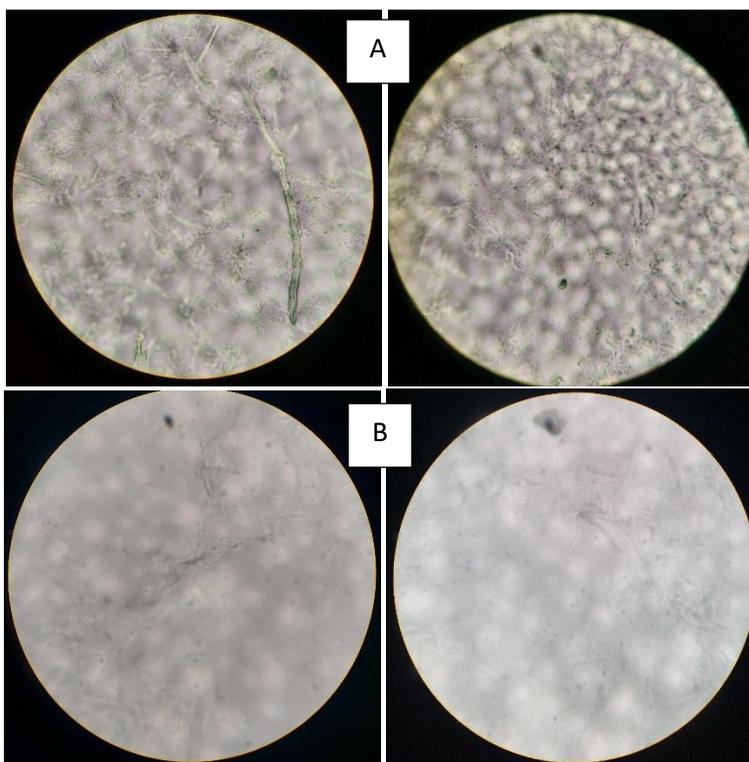


Figura 5.15 Comparativa films NFC/PVA. (a) 10% NFC 7p/PVA/1% PAAS (b) 10% NFC 15p/PVA/1% PAAS

Las películas con nanofibras se observan visualmente bien dispersas, con la excepción de algunas fibras más grandes que quedan del proceso de homogeneización a alta presión. Las películas muestran una distribución uniforme de partículas, lo cual concuerda con las observaciones macroscópicas realizadas en las fotografías tomadas con la cámara.

Cabe destacar que las áreas circulares observadas corresponden a la porosidad de la lámina utilizada para esparcir la mezcla y formar la película.

5.7. Medición Ángulo de Contacto

Mediante esta caracterización, se busca comprender cómo la composición y el proceso de fabricación de las películas afectan su comportamiento en términos de interacción con el agua. A continuación, se presentan los resultados obtenidos a través de la medición del ángulo de contacto en los films.

Evaluar la interacción de las películas con el agua proporciona información sobre sus propiedades de barrera y estabilidad en ambientes húmedos, lo que es fundamental para asegurar su rendimiento y eficacia en diversas condiciones de uso.

Se observó que a medida que la gota permanece en el tiempo sobre la superficie del film, esta tiende a disminuir levemente el valor del ángulo, lo cual se puede observar en la tabla del Anexo IV. Esto que es un indicativo de que los films no son hidrofóbicos, pero si presentan mejoras notables en su resistencia al agua, lo cual se puede notar en los resultados a continuación.

En presencia de alta humedad, las moléculas de agua pueden penetrar fácilmente las películas de PVA, lo que restringe su uso en aplicaciones como embalaje. Por lo que la mejora de la hidrofobicidad y resistencia al agua es importante (H. Lee et al., 2020a).

Con base en este análisis, se procederá a profundizar en los datos con mayor detalle, dividiéndolos en gráficos según la cantidad de poliacrilato de sodio que se ha añadido.

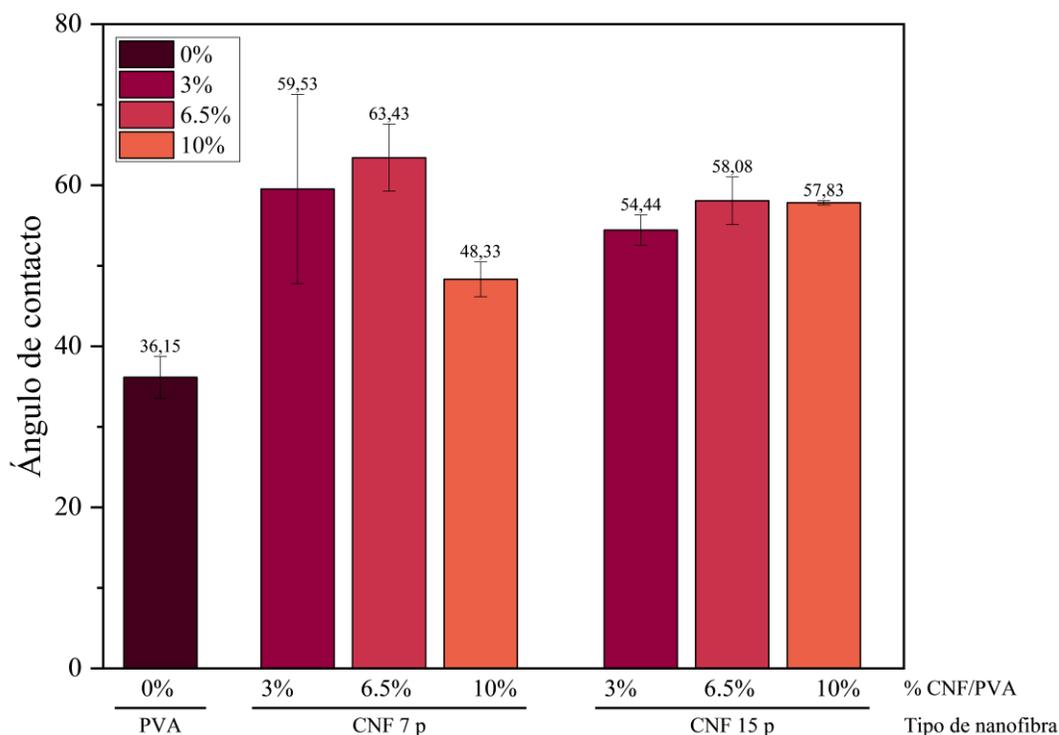


Figura 56 Comparación ángulo de contacto a diferentes cantidades de nanofibra añadida

Se observa que la adición de nanofibra mejora significativamente el ángulo de contacto en los films. El ángulo de contacto del PVA sin aditivos es de $36,1^\circ$, mientras que para los films con NFC varía entre $48,3^\circ$ y $63,4^\circ$, dependiendo de la cantidad de NFC añadida en base seca y la cantidad de pasadas por el homogeneizador, tal como se muestra en el gráfico.

los valores de sus ángulos de contacto fueron $59,5^\circ$ (3% p/p), $63,4^\circ$ (6,5% p/p) y $48,3^\circ$ (10% p/p). Se observa que el ángulo de contacto no aumenta significativamente al agregar más nanofibra, y podría deberse a posibles errores humanos o a factores que aún deben ser considerados y analizados para comprender por qué el valor del 6,5% p/p muestra una mejora.

Por otro lado, los films con nanofibra de 15 pasadas exhibieron valores de $54,4^\circ$ (3% p/p), $58,1^\circ$ (6,5% p/p) y $57,8^\circ$ (10% p/p). Aquí se aprecia que variar la cantidad de nanofibra no

tiene un impacto significativo en el ángulo de contacto, ya que los valores son muy similares entre sí. (Arun et al., 2022)

La incorporación de nanofibras de celulosa conduce a un aumento de la hidrofobicidad, por lo que el ángulo de contacto se incrementa. La naturaleza hidrofóbica de las películas aumenta posiblemente debido a la formación de enlaces hidrógeno entre los grupos hidroxilo del PVA y la NFC. El hidrógeno de NFC se une con el PVA, reduciendo el número de grupos hidroxilos libres en el PVA, lo que aumenta el ángulo de contacto debido a una disminución de la afinidad por agua. (H. Lee et al., 2020b)

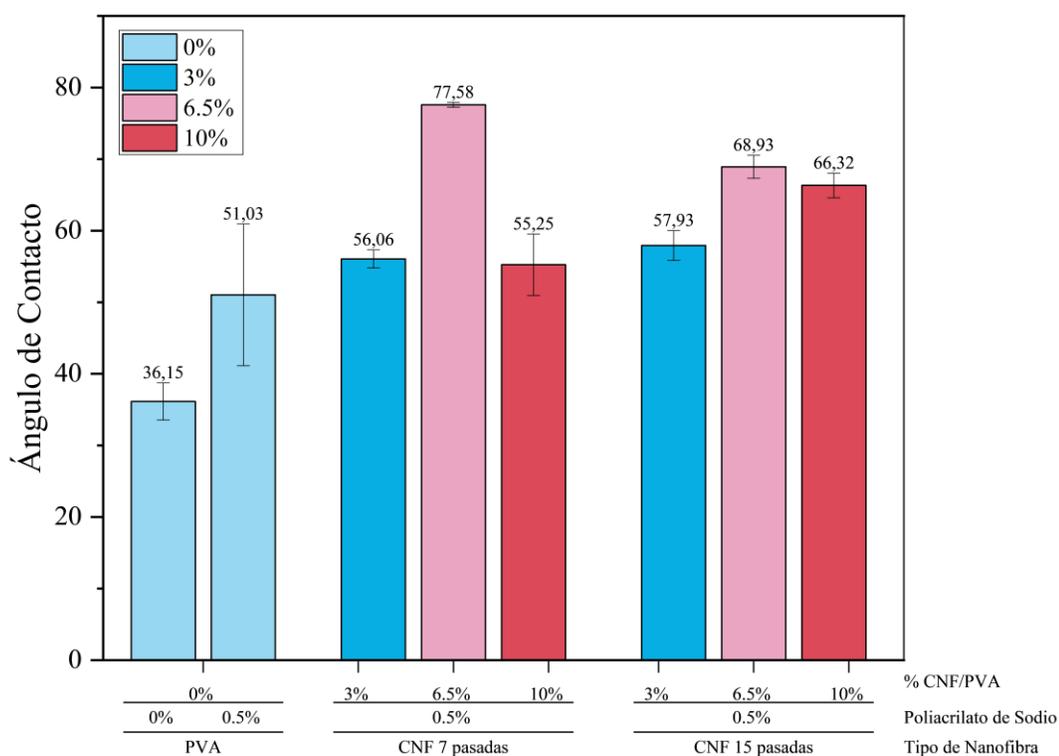


Figura 57 Comparación ángulo de contacto variando cantidades de nanofibra y poliacrilato de sodio con 0,5% PAAS/NFC

Con fines comparativos, se graficaron los resultados de los films con una cantidad añadida de 0,5% p/p de poliacrilato de sodio, variando las cantidades de nanofibra al 3%, 6,5% y 10% p/p.

Es evidente que se presentan mejoras significativas al incorporar poliacrilato de sodio, ya que el ángulo de contacto del PVA puro aumenta de $36,1^\circ$ a 51° tras añadirlo. Además, la adición tanto de nanofibra como de poliacrilato de sodio a los films resulta en valores de ángulo de contacto que van desde $56,1^\circ$ hasta $77,6^\circ$.

Específicamente, para los films realizados con nanofibra de 7 pasadas, los valores de ángulo de contacto fueron $56,1^\circ$ (3% p/p), $77,6^\circ$ (6,5% p/p) y $55,3^\circ$ (10% p/p). Aquí nuevamente se observa un patrón donde el 6,5% muestra un mejor desempeño.

En cuanto a los films con nanofibra de 15 pasadas, se obtuvieron valores de $57,9^\circ$ (3% p/p), $68,9^\circ$ (6,5% p/p) y $66,3^\circ$ (10% p/p). Se observan mejoras un poco más significativas, aunque aún se aprecian similitudes entre añadir 6,5% o 10% de nanofibra.

Los resultados muestran que tanto la incorporación de poliacrilato de sodio como de nanofibra mejoran el ángulo de contacto en los films de PVA. Específicamente, la adición de 6,5% de nanofibra parece tener un mejor desempeño, pese a que entre añadir 6,5% o 10% de nanofibra, las diferencias son menos evidentes. Esto puede deberse a las interacciones y reducción de los grupos hidroxilo en el PVA tanto por parte de la NFC como del poliacrilato de sodio.

Por otro lado, la elección entre nanofibra de 7 o 15 pasadas podría depender de otras consideraciones adicionales más allá de las propiedades de ángulo de contacto.

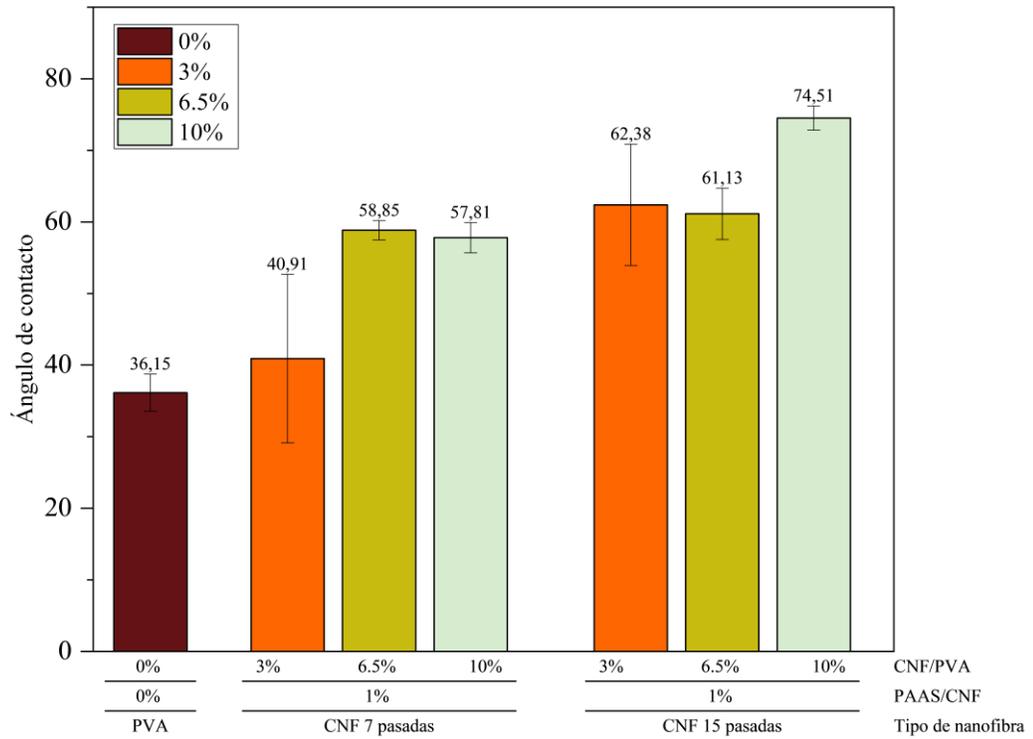


Figura 58 Comparación ángulo de contacto variando cantidades de nanofibra y poliacrilato de sodio con 1% PAAS/NFC

Los films con 1% de poliacrilato de sodio dieron, en general, valores de ángulo de contacto más bajos que los con 0,5% de PAAS, con excepción del con 10% NFC/PVA. Lo que quiere decir que un exceso de poliacrilato de sodio no es tan favorecedor para mejorar las propiedades de resistencia al agua, esto puede deberse a que el material por sí solo posee alta afinidad con el agua.

5.8. Ensayos de tracción

Se llevaron a cabo ensayos de tracción utilizando la máquina universal (EZ-SX, shimadzu, China). Para ello, se cortaron 5 probetas de 10 cm de largo por 1 cm de ancho, siguiendo la norma ASTM 882, para cada muestra. Durante los ensayos, el software Trapezium X registró gráficos de fuerza (N) vs desplazamiento (mm) en el tiempo hasta la rotura de la probeta. Posteriormente, mediante análisis con el mismo programa, se obtuvieron gráficos de esfuerzo (N/mm^2) vs deformación (%). A partir de estos gráficos, se determinaron los valores del % de elongación a la rotura y el módulo de Young para cada muestra. Además, con la ayuda del software Excel, se calculó la Resistencia Máxima a la Tracción. Los resultados de estos tres parámetros se presentan en los gráficos que se muestran a continuación, lo que permitió comparar las propiedades mecánicas entre los films de PVA, PVA/NFC y PVA/NFC/Poliacrilato de sodio.

5.8.1. Módulo de Young

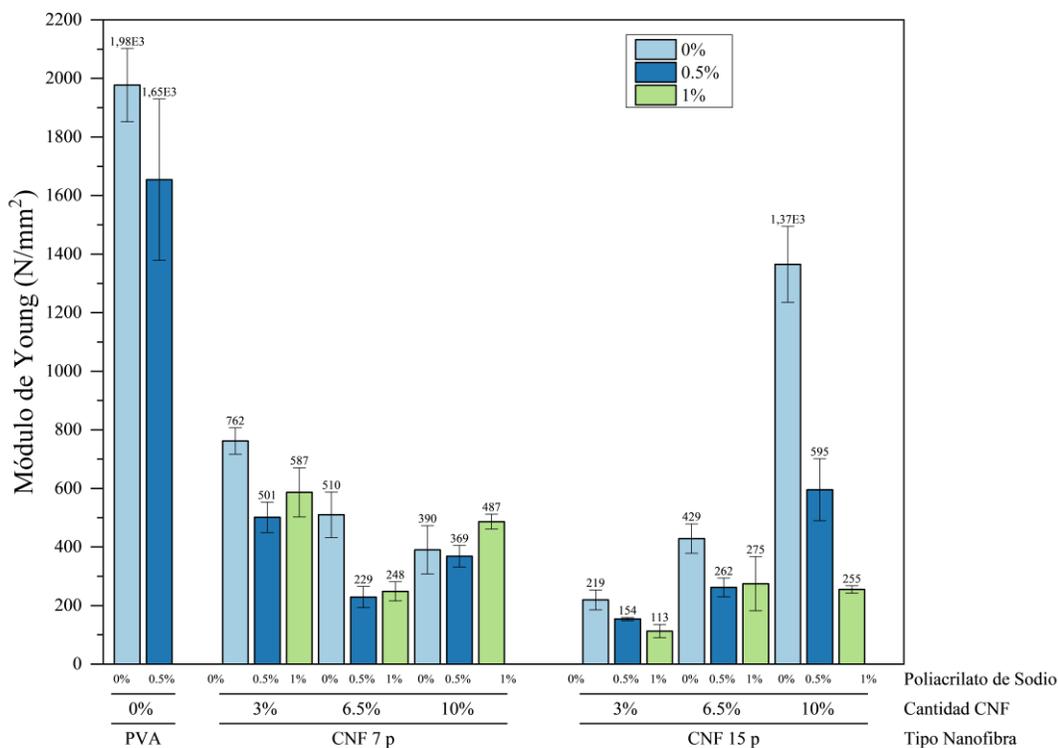


Figura 59 Gráfico Modulo de Young

El gráfico de la figura 5.19 muestra los valores del módulo de Young obtenidos para los films de PVA, PVA/NFC y PVA/NFC/PAAS. El módulo de Young es una medida importante de la rigidez y elasticidad de las películas, lo que lo vuelve relevante para entender su comportamiento mecánico y sus posibles aplicaciones. Al comparar los resultados, se puede apreciar cómo la incorporación de NFC afecta las propiedades mecánicas de los films de PVA.

Para la película de PVA puro el valor del módulo obtenido fue de $1977,4 \text{ N/mm}^2$, mientras que tras añadir poliacrilato de sodio el valor disminuyó a $1654,6 \text{ N/mm}^2$, lo que representa una variación de aproximadamente el 16% con respecto al PVA puro.

Es importante destacar que al añadir nanofibra el módulo de Young disminuye significativamente en la mayoría de las películas, con excepción de la película compuesta por 10% de NFC/PVA y 0% de poliacrilato de sodio.

En las películas con NFC de 7 pasadas, se observa que al aumentar la cantidad de nanofibra, el valor del módulo de elasticidad disminuye. De manera similar, la adición de poliacrilato de sodio reduce el módulo de Young tanto en comparación con el PVA puro como con el PVA con NFC, aunque se observan pequeños incrementos al agregar 1% de PVA.

Por otro lado, los films realizados con NFC de 15 pasadas muestran que, aunque la adición de nanofibra disminuye el módulo de Young, incrementar la carga conlleva un aumento en el valor del módulo. Esto es evidente en la película compuesta por 10% de NFC/PVA y 0% de poliacrilato de sodio, cuyo valor del módulo fue de 1365,4 N/mm², acercándose al valor del PVA puro.

En relación a los films realizados con NFC de 15 pasadas, muestran que la adición de nanofibra disminuye el módulo de Young, pues ninguno logró superar al valor del PVA puro. No obstante, al compararlos entre ellos se puede notar que incrementar la carga de NFC aumenta en el valor del módulo, acercándose cada vez más al valor del PVA puro. Esto es evidente en la película compuesta por 10% de NFC/PVA y 0% de poliacrilato de sodio, cuyo valor del módulo fue de 1365,4 N/mm², acercándose al valor del PVA puro.

Se observa que los resultados obtenidos no concuerdan consistentemente con los datos reportados por otros investigadores, lo cual será analizado en mayor detalle al final de la sección.

5.8.2. Porcentaje de elongación a la rotura

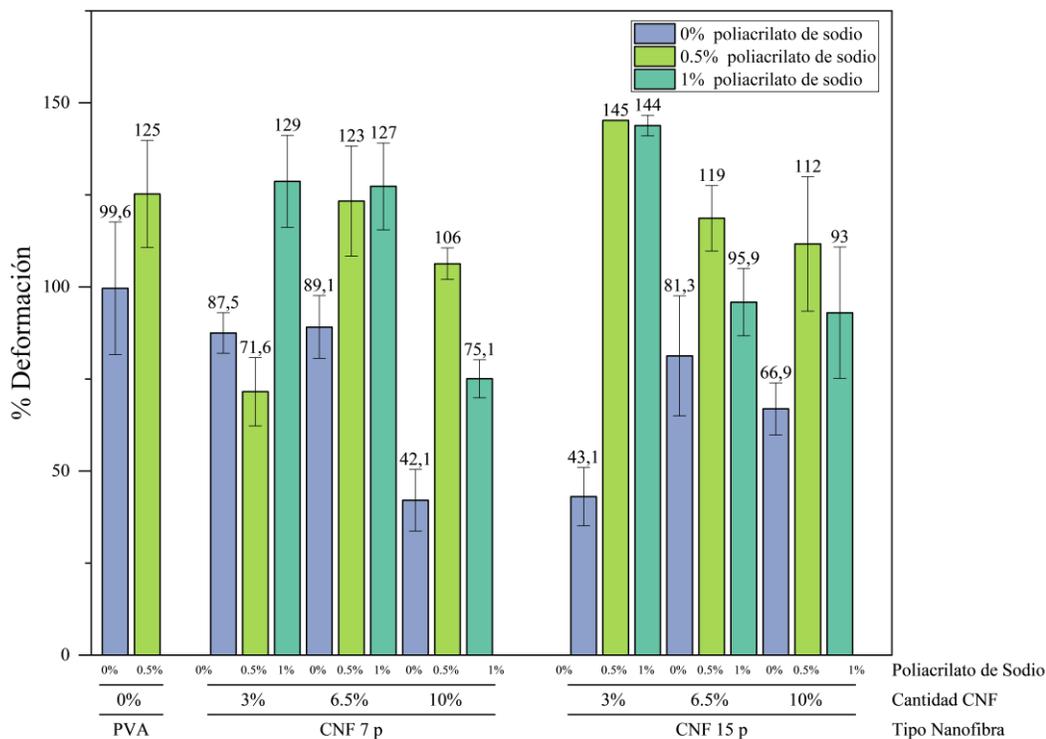


Figura 5.20 Gráfico porcentaje de elongación a la rotura

En la figura 5.20 se presentan los datos del % de elongación a la rotura para las películas de PVA, PVA/NFC y PVA/NFC/PAAS. Este parámetro es de vital importancia para evaluar la capacidad de deformación de los materiales antes de alcanzar el punto de rotura bajo tensión. Los resultados obtenidos permiten comparar cómo la adición de poliacrilato de sodio y nanofibras de celulosa afecta la elongación de los films en relación con el PVA puro.

Se puede observar que para los films de PVA, agregar poliacrilato de sodio mejora la deformación hasta la rotura de un 88,4% a un 125,3%.

En cuanto a los films fabricados con NFC de 7 pasadas, aumentar la cantidad de nanofibra aumenta levemente el % de deformación, pasando de 87,5% (3% NFC/PVA) a 89,1% (6,5% NFC/PVA), pero disminuye considerablemente al aumentar la carga de nanofibra al 10%, dando el valor de 42,1% (10% NFC/PVA). De manera similar, para los films con NFC de 15

pasadas, incrementar la cantidad de nanofibra aumenta el % de deformación, pasando del 43,1% (3% NFC/PVA) al 81,3% (6,5% NFC/PVA), pero luego disminuye a un 66,9% (10% NFC/PVA). A pesar del refuerzo en las propiedades mecánicas de elongación del film con la adición de nanofibras, ninguno de estos films logra superar el % de deformación del PVA puro.

En base a estos datos, se sugiere que existe un punto óptimo en el que la carga de nanofibra añadida no perjudica considerablemente la capacidad de elongación a la rotura.

En el caso de los films fabricados con poliacrilato de sodio y NFC de 7 pasadas, se observa que agregar cualquier cantidad de dispersante en general aumenta el % de deformación. Sin embargo, no se evidencia un patrón claro en cuanto a si es más beneficioso añadir 0,5% o 1%. Esto podría deberse al mayor tamaño de las fibras, lo que dificulta una dispersión uniforme.

Cabe destacar que para los films con NFC de 15 pasadas, si bien aumentar la cantidad de poliacrilato de sodio incrementa el porcentaje de elongación, se observa que añadir 0,5% mejora la capacidad de elongación con respecto a añadir 1%. Además, esta mejora es más significativa cuando se agrega menor cantidad de nanofibra, como en el caso del film con 3% de NFC. Esto sugiere que al haber una menor cantidad de NFC, el poliacrilato de sodio interactúa más con el PVA, aumentando la flexibilidad y elasticidad del film, relacionándose así con la disminución del módulo de elasticidad mostrado anteriormente.

5.8.3. Resistencia a la tracción

La figura 5.21 presenta el gráfico con datos de resistencia a la tracción obtenidos para los films de PVA, PVA/NFC y PVA/NFC/poliacrilato de sodio. La resistencia a la tracción es un parámetro crucial para evaluar la capacidad de los materiales de soportar cargas antes de fracturarse. En el análisis de los resultados, se comparará cómo la incorporación de nanofibras de celulosa y poliacrilato de sodio influye en la resistencia a la tracción de los films en relación con el PVA puro. Asimismo, se examinarán las tendencias y patrones observados en los diferentes casos, lo que brindará una comprensión más completa sobre las propiedades mecánicas y el potencial de aplicación de estos materiales.

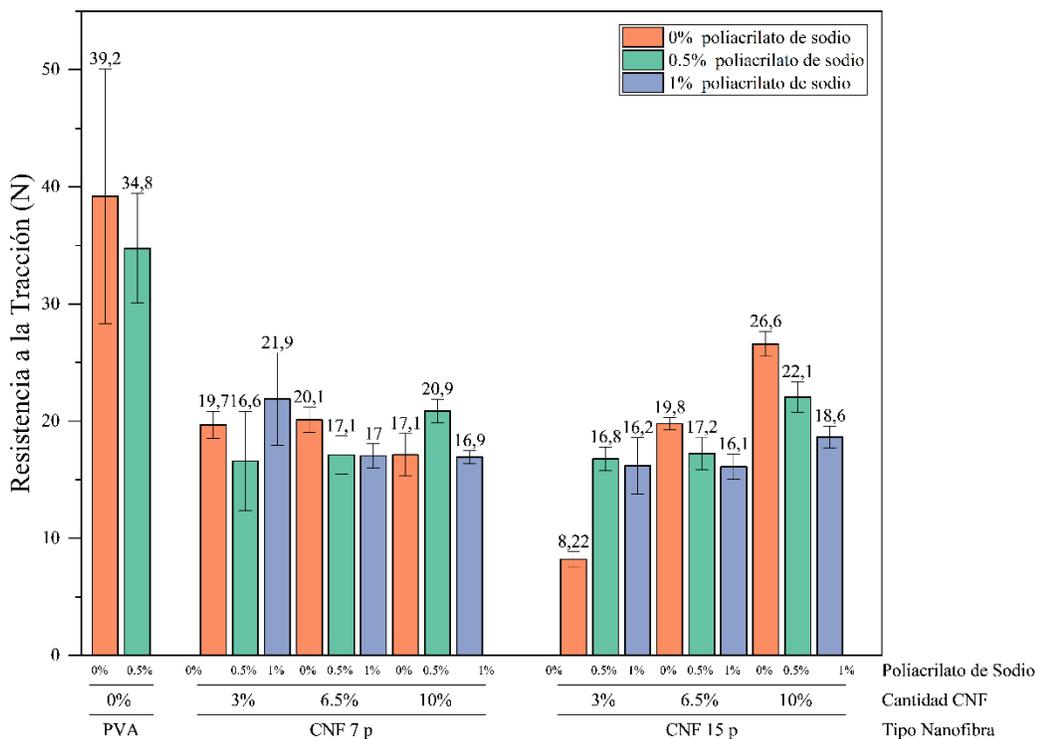


Figura 5.21 Gráfico Resistencia a la tracción

Se observa que añadir poliacrilato de sodio al PVA disminuye levemente la resistencia, de $39,2 \text{ N/mm}^2$ a $34,8 \text{ N/mm}^2$. Además, en general, la adición de NFC al PVA, o de NFC y poliacrilato de sodio al PVA, conlleva una disminución más significativa en la resistencia a la tracción.

En particular, al analizar los films con NFC de 7 pasadas, se aprecia que aumentar la carga de nanofibra del 3% (19,7 N) al 6,5% (20,1 N) no genera cambios significativos en la resistencia, y agregar un 10% (17,1 N) muestra una pequeña disminución. De forma similar, añadir poliacrilato de sodio tampoco parece afectar de forma significativa los valores entre sí, ya que todos rondan los 17 N, con excepción del film con 3% NFC/PVA y 1% de poliacrilato de sodio y el film con 10% NFC/PVA y 0,5% poliacrilato de sodio, cuyos valores fueron de 21,9 N y 20,9 N respectivamente.

En relación con los films fabricados con NFC de 15 pasadas, se nota que aumentar la cantidad de nanofibra resulta en un incremento de la resistencia a la tracción. Sin embargo, al variar

las cantidades de poliacrilato de sodio añadido, no se aprecia un impacto significativo en la resistencia. Cabe destacar, además, que ningún aumento en la cantidad de nanofibra logra igualar los valores de resistencia a la tracción del PVA puro.

Se tiene que en general las propiedades mecánicas se vieron disminuidas tras la adición de NFC, esto no es concordante con lo reportado por otras investigaciones.

En la investigación realizada por Yudhanto (Yudhanto et al., 2020) las películas de PVA/NFC aumentaron el valor de resistencia a la tracción, pero disminuyeron el alargamiento a la rotura con respecto a películas de PVA puro.

El estudio realizado por Lee (H. Lee et al., 2020a) mostró un aumento de la resistencia y la elongación de bionanocompuestos en comparación con películas de PVA, esto atribuido a la adición de nanofibras de celulosa, que actúan como agente de refuerzo para mejorar las propiedades mecánicas. Estableciendo que las nanopartículas de celulosa forman una red filtrada a través de enlaces de hidrógeno mediante la adición de la NFC, cumpliendo su papel de refuerzo en los polímeros y mejorando las propiedades mecánicas.

Caso similar ocurrió en el estudio realizado por Liu (Liu et al., 2013), el cual consistió en formar películas de PVA con NFC a diferentes cantidades, que iban desde 0% a 60% p/p de nanofibra añadida con respecto al PVA.

Su estudio mostró que películas formadas por PVA y 3% de NFC/PVA hacía que sus propiedades mecánicas (Modulo de Young, deformación y resistencia a la tensión) mejoraran un 20% aproximadamente con respecto al PVA puro. Además, las propiedades de tracción y módulo de Young de las películas continuaron aumentando conforme aumentaba el contenido de NFC, indicando que los nanocompuestos presentan mejoras en la resistencia a la tracción, módulo de Young y se vuelven películas más rígidas con mayor capacidad de carga. Sin embargo, cuando el NFC añadido fue 5-60% se vio una tendencia a disminuir el % de alargamiento.

Esto es consistente con los resultados obtenidos en este estudio, en donde añadir 10% NFC/PVA para ambos tipos de nanofibra mostró una disminución del alargamiento a la rotura.

Las mejoras en el porcentaje de alargamiento de las películas pueden deberse a mejoras en la distribución de las nanofibras gracias a la interacción del poliacrilato de sodio con los hidrógenos tanto de la NFC como del PVA, es decir, las películas pueden haber aumentado su elasticidad a la rotura por la acción del PAAS, que crea enlaces por puente de hidrógeno con el PVA, pero a la vez esto pudo limitar la cantidad de enlaces que se pueden crear entre el PVA y la NFC, haciendo que las películas se vuelvan menos rígidas y disminuyendo el resto de propiedades mecánicas.

Otro factor de puede influir es la presencia de enlaces hidrógeno por una posible hidrolización del PVA, que tienden a aumentar la elasticidad de las películas.

En el estudio de Liu (Liu et al., 2013) se realizó microscopía electrónica de barrido (SEM) en la superficie donde el film se fracturaba tras el ensayo de tensión, mostrando que en las películas con alta carga de NFC las nanofibras tendían a alinearse en forma paralela a la superficie del film, lo que resultaba en la formación de un material similar a papel ultrarresistente.

Existe la posibilidad de que el método de mezclado y las interacciones entre el poliacrilato con el PVA y NFC hayan alterado esta distribución por las mismas fuerzas de repulsión, afectando el módulo de Young, ya que la película de volvió un plástico más flexible. El estudio realizado por Fahma (Fahma et al., 2017) indica que algunas investigaciones suponen que los métodos de mezcla entre nanofibras de celulosa y PVA afectan significativamente las propiedades de los nanocompuestos resultantes. Ante lo cual se puede sospechar que la agitación mecánica con el aspa cowles no fue el método más adecuado.

Por otro lado, se esperaría que la nanocelulosa por si sola muestre una alta rigidez, ya que, de acuerdo con lo reportado comúnmente por investigaciones, presenta altos valores en su módulo de Young (S.-Y. Lee et al., 2009). Sin embargo, existe la posibilidad de que la NFC utilizada en esta investigación no tuviera estas características, esto se deduce de la rápida disminución de los valores del módulo de elasticidad tras incorporar las diferentes cantidades de NFC al PVA puro, disminución que no fue tan drástica cuando se añadió únicamente PAAS al PVA puro.

La dispersión uniforme entre NFC y PVA tiene un papel importante en la mejora de las propiedades de resistencia mecánica. La falta de homogeneidad del NFC en PVA da como resultado propiedades mecánicas no óptimas en la película formada. (Yudhanto et al., 2020) Por lo que la disminución de propiedades mecánicas de módulo de Young y resistencia a la tracción en las películas estudiadas indicarían que el poliacrilato de sodio no logró dispersar óptimamente las nanofibras. Esto podría mejorarse modificando el método de mezclado de los materiales, por ejemplo, utilizando el homogeneizador para dispersar la NFC con el PAAS, o por ultrasonido.

Agregar una elevada cantidad de NFC causa aglomerados en la superficie de las películas de PVA/NFC, dicho aglomerado provoca una disminución de la resistencia mecánica del material (Yudhanto et al., 2020). Esto podría explicar la disminución del Módulo de Young tras aumentar la carga de NFC de 7 pasadas en los films. Aun así, se puede observar una pequeña mejora en la dispersión de estos aglomerados tras añadir PAAS.

Aun así, las mejoras en el porcentaje de elongación a la rotura permiten plantear posibles usos en aplicaciones que no requieran resistencias altas a la aplicación de fuerza, pero si resistan sin romperse.

6. Conclusiones

En esta investigación, se han abordado los objetivos planteados con el propósito de mejorar las propiedades mecánicas de películas basadas en polivinil alcohol (PVA) y nanocelulosa (NFC) a través de la incorporación de un agente compatibilizante que buscó optimizar la dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica compuesta.

En relación con primer objetivo específico, se evaluó el efecto del poliacrilato de sodio como dispersante en la nanofibra. Los resultados obtenidos de las pruebas de viscosidad aparente y potencial zeta demostraron la capacidad del poliacrilato de sodio para generar repulsión mediante cargas negativas, mejorando significativamente la dispersión de la nanocelulosa. Si bien estos hallazgos son prometedores, es importante señalar que futuros estudios pueden profundizar aún más en este aspecto, considerando análisis reológicos y otras herramientas de investigación que proporcionen una visión más completa del comportamiento reológico.

En el segundo objetivo específico, se exploró el efecto de la dosificación del poliacrilato de sodio en la carga máxima de NFC que mejora las propiedades físico-mecánicas de la matriz polimérica. Los resultados indicaron que la adición de poliacrilato de sodio mejoró notablemente la dispersión de la nanocelulosa en las películas de PVA, eliminando la formación de cúmulos y áreas con mala adherencia. Aunque se observó una disminución general en las propiedades mecánicas de las películas en comparación con el PVA puro, el uso del agente compatibilizante ofreció mejoras significativas en términos de resistencia a la humedad, mostrando un incremento del 120% en la capacidad de resistir la humedad en comparación con el PVA puro.

A pesar de los avances logrados, es evidente que aún hay oportunidades para perfeccionar la metodología de fabricación de las películas compuestas. La insuficiente dispersión de la nanocelulosa tuvo un impacto notorio en las propiedades de tracción de las películas, lo que sugiere la necesidad de explorar métodos más eficaces de homogeneización de la mezcla, como la aplicación de técnicas de alta presión o ultrasonido. Además, es recomendable investigar la introducción del poliacrilato de sodio en diferentes etapas del proceso de fabricación para optimizar la dispersión de la nanocelulosa en la matriz polimérica.

Esta investigación ha demostrado el potencial del poliacrilato de sodio como agente compatibilizante para mejorar la dispersión y propiedades de películas compuestas de PVA y nanocelulosa. A pesar de los desafíos identificados, los resultados alentadores abren la puerta a futuras investigaciones orientadas a la optimización de las propiedades mecánicas y aplicaciones prácticas de estos materiales, especialmente en el campo de empaques y recubrimientos para la industria alimentaria.

7. Referencias

- Albornoz-Palma, G., Betancourt, F., Mendonça, R. T., Chinga-Carrasco, G., & Pereira, M. (2020). Relationship between rheological and morphological characteristics of cellulose nanofibrils in dilute dispersions. *Carbohydrate Polymers*, *230*, 115588. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115588>
- Arrieta, M. P., Fortunati, E., Burgos, N., Peltzer, M. A., López, J., & Peponi, L. (2016a). Nanocellulose-Based Polymeric Blends for Food Packaging Applications. In *Multifunctional Polymeric Nanocomposites Based on Cellulosic Reinforcements* (pp. 205–252). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-44248-0.00007-9>
- Arrieta, M. P., Fortunati, E., Burgos, N., Peltzer, M. A., López, J., & Peponi, L. (2016b). Nanocellulose-Based Polymeric Blends for Food Packaging Applications. In *Multifunctional Polymeric Nanocomposites Based on Cellulosic Reinforcements* (pp. 205–252). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-44248-0.00007-9>
- Arun, R., Shruthy, R., Preetha, R., & Sreejit, V. (2022). Biodegradable nano composite reinforced with cellulose nano fiber from coconut industry waste for replacing synthetic plastic food packaging. *Chemosphere*, *291*, 132786. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132786>
- Aslam, M., Kalyar, M. A., & Raza, Z. A. (2018a). Polyvinyl alcohol: A review of research status and use of polyvinyl alcohol based nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, *58*(12), 2119–2132. <https://doi.org/10.1002/pen.24855>
- Aslam, M., Kalyar, M. A., & Raza, Z. A. (2018b). Polyvinyl alcohol: A review of research status and use of polyvinyl alcohol based nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, *58*(12), 2119–2132. <https://doi.org/10.1002/pen.24855>
- Cheng, Q., Wang, S., & Rials, T. G. (2009). Poly(vinyl alcohol) nanocomposites reinforced with cellulose fibrils isolated by high intensity ultrasonication. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *40*(2), 218–224. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.11.009>
- Cho, M.-J., & Park, B.-D. (2011). Tensile and thermal properties of nanocellulose-reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *17*(1), 36–40. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.10.006>
- Chu, Y., Sun, Y., Wu, W., & Xiao, H. (2020). Dispersion Properties of Nanocellulose: A Review. *Carbohydrate Polymers*, *250*, 116892. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116892>
- Darvell, B. W. (2018). Rheology. In *Materials Science for Dentistry* (pp. 92–120). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101035-8.50004-3>

- Doble, M., & Kumar, A. (2005). Degradation of Polymers. In *Biotreatment of Industrial Effluents* (pp. 101–110). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-075067838-4/50010-5>
- Ediberto Guzmán Núñez. (2020). *Desarrollo de nanocompuestos a base de ABS (Acrilonitrilo - Butadieno - Estireno) reforzados con nanocristales de celulosa modificados por plasma*. Centro de Investigación en Química Aplicada.
- Fahma, F., Hori, N., Iwata, T., & Takemura, A. (2017). PVA Nanocomposites Reinforced with Cellulose Nanofibers from Oil Palm Empty Fruit Bunches (OPEFBs). *Emirates Journal of Food and Agriculture*, 1. <https://doi.org/10.9755/ejfa.2016-02-215>
- Fan, Q. (2008). Fabric chemical testing. In *Fabric Testing* (pp. 125–147). Elsevier. <https://doi.org/10.1533/9781845695064.125>
- Foster, E. J., Moon, R. J., Agarwal, U. P., Bortner, M. J., Bras, J., Camarero-Espinosa, S., Chan, K. J., Clift, M. J. D., Cranston, E. D., Eichhorn, S. J., Fox, D. M., Hamad, W. Y., Heux, L., Jean, B., Korey, M., Nieh, W., Ong, K. J., Reid, M. S., Rennekar, S., ... Youngblood, J. (2018). Current characterization methods for cellulose nanomaterials. *Chemical Society Reviews*, 47(8), 2609–2679. <https://doi.org/10.1039/C6CS00895J>
- Ghasemlou, M., Daver, F., Ivanova, E. P., Habibi, Y., & Adhikari, B. (2021). Surface modifications of nanocellulose: From synthesis to high-performance nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 119, 101418. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2021.101418>
- Gopakumar, D. A., Thomas, S., & Grohens, Y. (2016). Nanocelluloses as Innovative Polymers for Membrane Applications. In *Multifunctional Polymeric Nanocomposites Based on Cellulosic Reinforcements* (pp. 253–275). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-44248-0.00008-0>
- Grüneberger, F., Künniger, T., Zimmermann, T., & Arnold, M. (2014). Rheology of nanofibrillated cellulose/acrylate systems for coating applications. *Cellulose*, 21(3), 1313–1326. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0248-9>
- Haque, A. N. M. A., Zhang, Y., & Naebe, M. (2021). A review on lignocellulose/poly (vinyl alcohol) composites: cleaner approaches for greener materials. *Cellulose*, 28(17), 10741–10764. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04234-6>
- Havstad, M. R. (2020). Biodegradable plastics. In *Plastic Waste and Recycling* (pp. 97–129). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817880-5.00005-0>
- Hubbe, M. A., Tayeb, P., Joyce, M., Tyagi, P., Kehoe, M., Dimic-Misic, K., & Pal, L. (2017). Rheology of nanocellulose-rich aqueous suspensions: A Review. *BioResources*, 12(4), 9556–9661. <https://doi.org/10.15376/biores.12.4.Hubbe>
- Ilyas, R. A., Hamid, N. H. A., Ishak, K. A., Norrrahim, M. N. F., Thiagamani, S. M. K., Rangappa, S. M., Siengchin, S., Bangar, S. P., & Nurazzi, N. M. (2023). Advanced applications of biomass nanocellulose-reinforced polymer composites. In *Synthetic*

- and Natural Nanofillers in Polymer Composites* (pp. 349–385). Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-443-19053-7.00013-5>
- Janeni, J., & Adassooriya, N. M. (2021). Nanocellulose biopolymer-based biofilms: Applications and challenges. In *Biopolymer-Based Nano Films* (pp. 43–62). Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823381-8.00011-9>
- Lee, H., You, J., Jin, H.-J., & Kwak, H. W. (2020a). Chemical and physical reinforcement behavior of dialdehyde nanocellulose in PVA composite film: A comparison of nanofiber and nanocrystal. *Carbohydrate Polymers*, 232, 115771.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115771>
- Lee, H., You, J., Jin, H.-J., & Kwak, H. W. (2020b). Chemical and physical reinforcement behavior of dialdehyde nanocellulose in PVA composite film: A comparison of nanofiber and nanocrystal. *Carbohydrate Polymers*, 232, 115771.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115771>
- Lee, S.-Y., Mohan, D. J., Kang, I.-A., Doh, G.-H., Lee, S., & Han, S. O. (2009). Nanocellulose reinforced PVA composite films: Effects of acid treatment and filler loading. *Fibers and Polymers*, 10(1), 77–82. <https://doi.org/10.1007/s12221-009-0077-x>
- Li, S., Chandra Biswas, M., & Ford, E. (2022). Dual roles of sodium polyacrylate in alginate fiber wet-spinning: Modify the solution rheology and strengthen the fiber. *Carbohydrate Polymers*, 297, 120001. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.120001>
- Liu, D., Sun, X., Tian, H., Maiti, S., & Ma, Z. (2013). Effects of cellulose nanofibrils on the structure and properties on PVA nanocomposites. *Cellulose*, 20(6), 2981–2989.
<https://doi.org/10.1007/s10570-013-0073-6>
- Ma, Y., Wang, W., Wang, Y., Guo, Y., Duan, S., Zhao, K., & Li, S. (2018). Metal ions increase mechanical strength and barrier properties of collagen-sodium polyacrylate composite films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 119, 15–22.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.07.092>
- Nasir, M., Hashim, R., Sulaiman, O., & Asim, M. (2017). Nanocellulose. In *Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites* (pp. 261–276). Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100957-4.00011-5>
- Nigmatullin, R., Johns, M. A., Muñoz-García, J. C., Gabrielli, V., Schmitt, J., Angulo, J., Khimiyak, Y. Z., Scott, J. L., Edler, K. J., & Eichhorn, S. J. (2020). Hydrophobization of Cellulose Nanocrystals for Aqueous Colloidal Suspensions and Gels. *Biomacromolecules*, 21(5), 1812–1823. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.9b01721>
- Panda, P. K., Sadeghi, K., & Seo, J. (2022). Recent advances in poly (vinyl alcohol)/natural polymer based films for food packaging applications: A review. *Food Packaging and Shelf Life*, 33, 100904. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.100904>

- Rah, K. (2022). Drying temperature dependence of adhesion via H-bonds between polyvinyl alcohol and cellulose films. *Progress in Organic Coatings*, *166*, 106802. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106802>
- Rajpoot, K., & Tekade, R. K. (2019). Microemulsion as drug and gene delivery vehicle: an inside story. In *Drug Delivery Systems* (pp. 455–520). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814487-9.00010-7>
- Schweins, R., Hollmann, J., & Huber, K. (2003). Dilute solution behaviour of sodium polyacrylate chains in aqueous NaCl solutions. *Polymer*, *44*(23), 7131–7141. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.07.005>
- Selvamani, V. (2019). Stability Studies on Nanomaterials Used in Drugs. In *Characterization and Biology of Nanomaterials for Drug Delivery* (pp. 425–444). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814031-4.00015-5>
- Sin, L. T., & Tuen, B. S. (2023). Biopolymers and challenges. In *Plastics and Sustainability* (pp. 205–253). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824489-0.00008-8>
- Struble, L. J., & Ji, X. (2001). Rheology. In *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology* (pp. 333–367). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-081551437-4.50012-6>
- Sun, X., Lu, C., Liu, Y., Zhang, W., & Zhang, X. (2014). Melt-processed poly(vinyl alcohol) composites filled with microcrystalline cellulose from waste cotton fabrics. *Carbohydrate Polymers*, *101*, 642–649. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.09.088>
- Wang, J., Liu, X., Jin, T., He, H., & Liu, L. (2019). Preparation of nanocellulose and its potential in reinforced composites: A review. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, *30*(11), 919–946. <https://doi.org/10.1080/09205063.2019.1612726>
- Yudhanto, F., Jamasri, & Rochardjo, H. S. B. (2020). Physical and Mechanical Characterization of Polyvinyl Alcohol Nanocomposite Made from Cellulose Nanofibers. *Materials Science Forum*, *988*, 65–72. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.988.65>
- Zhou, P., Luo, Y., Lv, Z., Sun, X., Tian, Y., & Zhang, X. (2021). Melt-processed poly(vinyl alcohol)/corn starch/nanocellulose composites with improved mechanical properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, *183*, 1903–1910. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.06.011>

8. Anexo

ANEXO I

Anexo I-A Procedimiento paso a paso para la dilución de PVA en agua

1. Calentar agua destilada en un vaso precipitado con ayuda de una placa calefactora y un baño termostático a 50°C y con agitación magnética. Es importante recubrir el vaso con aluminio para reducir pérdidas de calor.
2. Una vez alcanzada la temperatura, añadir la cantidad de PVA deseada en intervalos de pequeñas cantidades hasta que la solución alcance consistencia.
3. Cambiar la barra magnética por el aspa cowles cuando la concentración sobrepase el 5% p/p. La agitación debe hacerse a bajas rpm, evitando la formación de un vortex, para reducir el riesgo de burbujas.
4. Una vez obtenida una solución homogénea, dejar enfriar y almacenar.

Anexo I-B Procedimiento paso a paso para fabricar una película PVA/NFC/PAAS con el equipo Erichsen Coatmaster 510

1. Mezclar la cantidad deseada de solución de PVA con 0,5% de Lancryl en base a la NFC húmeda. Agitar con el aspa cowles a bajas rpm durante 15 min.
2. Añadir la nanofibra deseada y continuar agitando durante 15 min.
3. Poner una lámina de termolaminado en el equipo Erichsen Coatmaster 510.
4. Configurar el modo «1», acomodar el eje de acuerdo con el largo de película deseado y a una velocidad de 5 mm/s.
5. Colocar el accesorio BEVS *adjustable applicator* en el eje del equipo Erichsen, ajustar a 100 µm.
6. Dosificar la mezcla con una jeringa 10 ml a lo largo de la lámina y dar partida al equipo.
7. Sacar el film del equipo y llevar al horno de vacío con ventilación a 30°C por 4 horas o hasta que esté seco.

ANEXO II. Pruebas preliminares con poliacrilato de sodio y nanofibra para determinar el rango de dosificación

Las pruebas iniciales de preparación de mezclas de NFC con poliacrilato de sodio fueron realizadas a altas velocidades de agitación con el aspa cowles, alrededor de 1000 rpm. Sin embargo, dieron como resultado soluciones con un gran número de burbujas atrapadas, las cuales se intentó eliminar por método de sonicación sin obtener resultados positivos.

La presencia de burbujas afecta la medición del viscosímetro rotacional, puesto que el spindle al girar puede captar estas burbujas en la solución y entregar valores de viscosidad incorrectos. Es por esto que fue necesario reducir significativamente la velocidad de mezclado del agitador a alrededor de 100 rpm velocidad suficiente para incorporar el aditivo sin que se formaran burbujas. Tampoco sé si será necesario poner los resultados malos de esta parte.



Figura II.1. Mezcla de 1 ml de PAAS y NFC por agitación mecánica a 1000 rpm

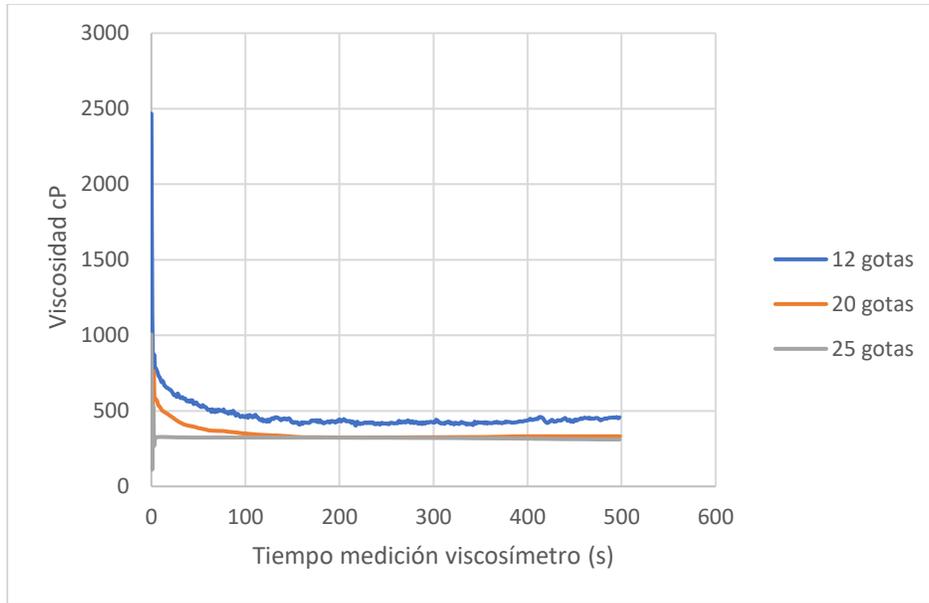


Figura II.2. Pruebas preliminares de viscosidad para determinar un rango de PAAS en aproximadamente 200 ml de NFC de 15 pasadas

ANEXO III. Métodos para la fabricación de película

Para distribuir la preparación húmeda de PVA/NFC se probaron diferentes accesorios. Inicialmente se intentó con el accesorio Multicator, mostrado en las figuras X y X



Figura III.1. Accesorio Multicator desde vista superior (izquierda) y acercamiento a la punta indicadora de espesor (derecha)

de donde se obtuvieron películas con el perfil del gráfico

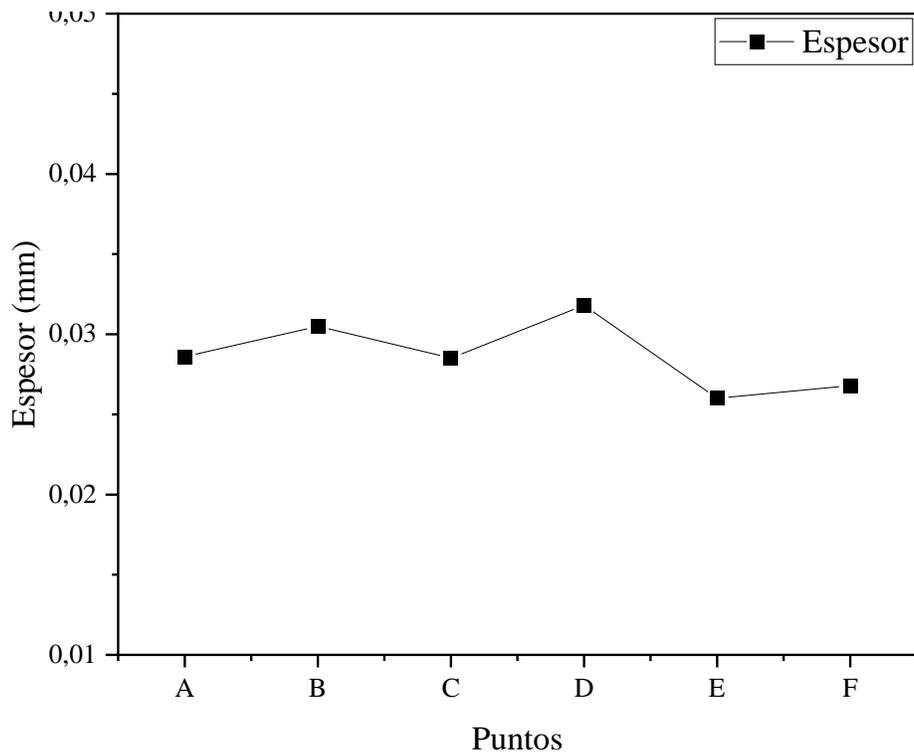


Figura III.2. Perfil de espesores obtenidos con Multicator

El mayor inconveniente con este accesorio fue que el eje se encontraba desnivelado, por lo que la punta del micrómetro que determina el espesor del film rasgaba la lámina donde se esparce el film, resultando en un film rasgado no apto para realizar pruebas.





Figura III.3. Films rasgados por desperfecto en el accesorio Multicator

Posteriormente se probó con un accesorio de fabricación casera/propia a partir de un tubo de acero y los topes que determinan el espesor se realizaron en PLA con ayuda de una impresora 3D. Este accesorio no logro nivelarse para dar un film uniforme, por lo que fue descartado.



Figura III.4. Accesorio fabricación propia desde vista frontal

El accesorio BEVS fue el utilizado para realizar todo el diseño experimental en forma definitiva, ya que sus perfiles de prueba fueron los más uniformes y los films no presentaban ningún desperfecto.



Figura III.5. Accesorio BEVS desde vista frontal (izquierda) y posterior (derecha)

Se adjunta el gráfico con los perfiles de espesor de películas obtenidos en pruebas preliminares.

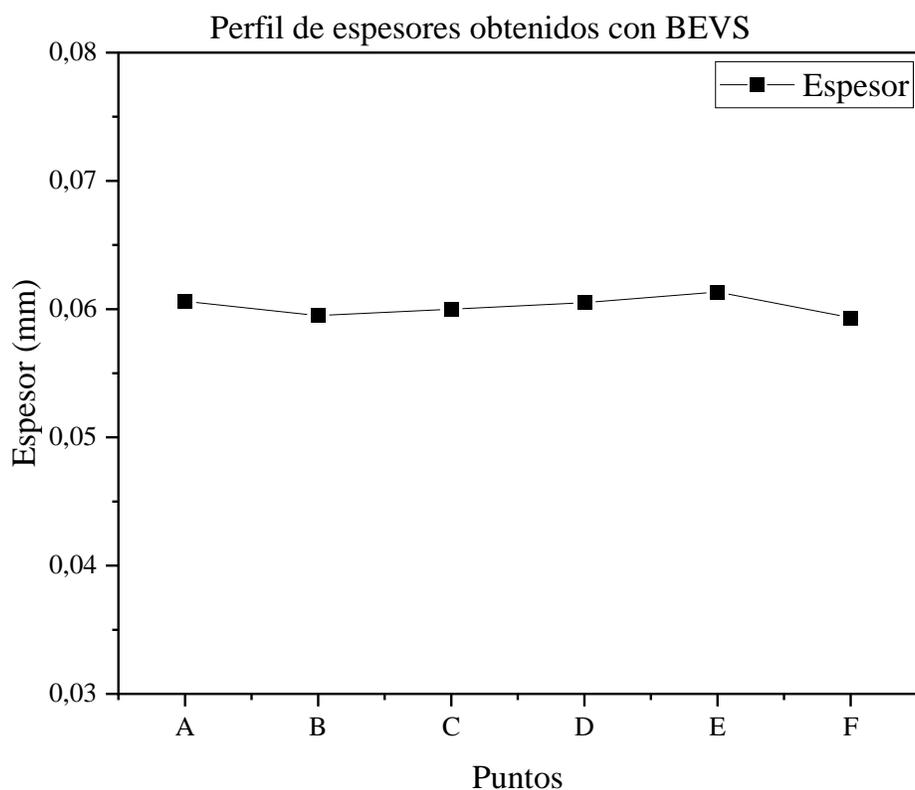


Figura III.6. Perfil de espesores obtenidos con accesorio BEV

Anexo IV. Tabla de ángulo de contacto en el tiempo

Tabla IV.1. Valores de ángulo de contacto en el tiempo

PVA/H2O (g)	Tipo de nanofibra	NFC/PVA (g)	PAAS/NFC (g)	Ángulo de contacto					
				Tiempo (s)				Promedio	Desv. Estandar
				1	30	60	90		
6% p/p	Sin NFC	0%	0%	36,71	36,46	35,94	36,09	36,30	0,35
			0.5%	49,98	48,50	47,88	47,82	48,54	1,01
	NFC 7 pasadas	3%	0%	47,60	47,61	46,88	45,78	46,97	0,86
			0.5%	65,72	62,94	60,22	58,46	61,83	3,18
			1%	32,25	32,26	31,59	31,52	31,91	0,41
		6.5%	0%	65,12	63,85	62,88	62,52	63,59	1,16
			0.5%	79,14	78,20	77,01	76,17	77,63	1,30
			1%	69,50	71,63	73,01	67,49	70,41	2,42
			0%	52,90	49,70	48,67	48,92	50,05	1,95
	10%	0.5%	59,99	57,18	55,09	56,03	57,07	2,13	
		1%	61,43	58,34	56,27	56,26	58,07	2,44	
		0%	56,43	54,51	52,74	51,84	53,88	2,03	
	NFC 15 pasadas	3%	0%	56,43	54,51	52,74	51,84	53,88	2,03

			0.5%	65,41	62,22	59,97	57,76	61,34	3,27
			1%	80,86	76,55	74,75	72,58	76,18	3,52
		6.5%	0%	61,18	58,10	56,96	56,79	58,26	2,04
			0.5%	78,24	69,70	67,63	66,17	70,44	5,40
			1%	69,82	65,26	63,49	62,28	65,21	3,31
		10%	0%	61,90	57,31	57,39	55,14	57,93	2,84
			0.5%	74,52	67,58	65,86	64,22	68,05	4,53
			1%	86,22	82,40	80,29	78,73	81,91	3,24