



Universidad de Concepción
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Química



DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS POLÍMERO-NANOCELULOSA

POR

Joaquín César Villa Muñoz

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

Oscar Valerio González

Concepción, 7 de mayo de 2023

Agradecimientos

Quisiera este pequeño espacio para agradecer brevemente a las personas que me han apoyado tanto en este proceso, empezando por mi mejor amigo, que siempre estuvo apoyándome aun cuando las motivaciones estaban bajas. Agradezco a mis compañeros de laboratorio, Mariam Quevedo y Esteban Valenzuela, que me escucharon y dieron ideas que ayudaron a salir del estancamiento en más de una ocasión. Quiero agradecer al Dr. Jorge Vergara por su apoyo en el entendimiento de los mecanismos de reacción de síntesis y otros pormenores que me ayudaron a tener una visión más completa del proceso.

Finalmente, quisiera agradecer a mi profesor guía, Oscar Valerio, por compartir su pasión por el área de polímeros, y al elenco del Laboratorio de Productos Forestales LPF (Departamento de Ingeniería Química, UdeC) que siempre estuvieron dispuestos a ayudar y guiar por cada paso de este trabajo. Pensar en todas las personas que fueron parte de este proceso me llena el corazón, y estoy profundamente agradecido de todos ustedes.

Sumario

Se establece una metodología a nivel de laboratorio para sintetizar un polímero híbrido poli(glicerol itaconato) (PGItc) utilizando celulosa nanofibrilada (NFC) suspendida en glicerina con el objetivo de estudiar el reforzamiento mecánico de la matriz de poli(glicerol itaconato) por las nanofibras de celulosa. Se sintetiza el material en concentraciones de 1% y 2% de masa de NFC en glicerina. Se llevó a cabo un proceso de cambio de solvente para diluir NFC en glicerina, y posteriormente se sintetiza PGItc utilizando anhídrido itacónico, polimerizando con la glicerina/NFC.

Se caracterizaron mecánicamente los materiales mediante el cálculo del Módulo de Young, obteniendo que los materiales híbridos poseen módulos de 1,78 y 3,54 MPa a 1% y 2% de NFC respectivamente, mostrando un aumento en comparación al material puro que posee un módulo de 0,613 MPa.

Un análisis fue realizado para medir el efecto de la carga de nanocelulosa en las propiedades de autocuración del polímero. Utilizando una muestra con carga de 1% NFC se comprobó que el material híbrido mantiene sus propiedades de autocuración, posiblemente mediada por reordenamiento dinámico de enlaces éster

El procedimiento y análisis mostraron resultados satisfactorios, sin embargo, los datos obtenidos muestran poca consistencia, por lo que se propone para estudios futuros la utilización de métodos más modernos de síntesis y curado posterior, de manera que se pueda disminuir la variabilidad de los resultados.

Summary

A laboratory level methodology is established to synthesize a hybrid polymer poly(glycerol itaconate) using NFC suspended in glycerin with the objective of studying the mechanical reinforcement of the poly(glycerol itaconate) matrix by cellulose nanofibers. The material was synthesized at 1% and 2% mass concentrations of NFC in glycerol. A solvent change process was first conducted to dilute NFC in glycerol, and then PGItc is synthesized using itaconic anhydride, polymerizing with the glycerol/NFC.

The materials were mechanically characterized by calculating Young's Modulus, obtaining that the hybrid materials have moduli of 1.78 and 3.54 MPa at 1% and 2% of NFC respectively, showing an increase in its tensile strength compared to the pure material that has a modulus of 0.613 MPa.

An analysis was performed to measure the effect of nanocellulose load on the self-healing properties of the polymer. Using a 1% NFC loaded sample, the hybrid material was found to maintain its self-healing properties by rearrangement of C-O bonds and breaking of double bonds into covalent C-C bonds.

The procedure and analysis showed satisfactory results, however, the data obtained showed little consistency, so it is proposed for future studies the use of more modern methods of synthesis and subsequent curing, so that the variability of the results can be reduced.

Contenido

Contenido	4
Lista de tablas	6
Lista de figuras	7
1 Introducción	10
2 Objetivos	11
2.1 Objetivos generales	11
2.2 Objetivos específicos.....	11
3 Marco Teórico.....	12
3.1 Glicerina.....	12
3.2 Poliglicerol-co-diácidos	13
3.3 Poli(glicerol itaconato) o PGI _{tc}	14
3.4 Celulosa y Nanocelulosa	16
3.4.1 Adición de NFC a matrices poliméricas como agente reforzante	17
3.5 Vitrímeros	18
3.6 Módulo de Young.....	19
4 Materiales, metodología y procedimiento experimental	21
4.1 Materiales.....	21
4.2 Producción de nanocelulosa	21
4.2.1 Tratamiento mecánico	21
4.2.2 Tratamiento enzimático.....	22
4.2.3 Homogeneización de mezcla.....	23
4.2.4 Cambio de solvente a glicerina	23
4.3 Síntesis mediante policondensación.....	25
4.4 Elaboración de películas.....	27
4.5 Ensayo de tracción	28
5 Resultados y discusión	30
5.1 Cambio de solvente	30
5.2 Síntesis de PGI _{tc}	31
5.3 Análisis por espectroscopía mediante transformada de Fourier (FTIR)	33
5.4 Módulo de Young.....	36
5.5 Propiedades de autocuración.....	39
6 Conclusiones	43
7 Bibliografía	45

8	Anexos.....	50
8.1	Anexo A: Pruebas individuales de síntesis de PGItc.	50
8.1.1	Síntesis N°1 (PGItc/NFC al 1% n°1)	50
8.1.2	Síntesis N°2 (PGItc/NFC al 1% n°2)	52
8.1.3	Síntesis N°4 (PGItc/NFC al 1% n°4)	53
8.1.4	Síntesis N°5 (PGItc control n°1)	54
8.1.5	Síntesis N°6 (PGItc control n°2)	55
8.1.6	Síntesis N°7 (PGItc control n°3)	56
8.1.7	Síntesis N°8 (PGItc/NFC al 1% n°5)	58
8.1.8	Síntesis N°9 (PGItc/NFC al 2% n°1)	59
8.1.9	Síntesis N°10 (PGItc/NFC al 2% n°2)	59
8.1.10	Síntesis N°11 (PGItc/NFC al 1% n°6)	60
8.2	Anexo B: Perfiles de temperatura y humedad de muestras en climatización.....	62
8.3	Anexo C: Caracterización de muestras	63
8.3.1	Set de muestras de PGItc control “C _n ”	63
8.3.2	Set de muestras con carga 1% NFC “A _n ”	63
8.3.3	Set de muestras con carga 2% NFC “B _n ”	63
8.3.4	Set de muestras duplicadas con carga de NFC al 2% “B ² _n ”	64
8.3.5	Set de muestras duplicadas con carga de NFC al 1% “A ² _n ”	65
8.4	Anexo D: Análisis de pruebas de tensión.....	67
8.4.1	Muestras de control	67
8.4.2	Muestras al 1% NFC	69
8.4.3	Muestras al 2% NFC	70
8.5	Anexo E: Cálculo de Módulo de Young	73
8.5.1	Muestras de control “C _n ”	73
8.5.2	Muestras con carga de 1% NFC “A _n ”	74
8.5.3	Muestras con carga de 2% NFC “B _n ” y duplicado 2% NFC “B ² _n ”	75
8.5.4	Muestras con carga de 1% NFC repetidas A ² _n	77
8.6	Anexo F: Gráfico comparativo de esfuerzo vs % de deformación.....	54
8.7	Anexo G: Tablas resumen de reportes emitidos por software de ensayo de tracción	71
8.7.1	Muestras de control	71
8.7.2	Muestras A _n	71
8.7.3	Muestras B _n	72
8.7.4	Muestras B ² _n	73
8.7.5	Muestras A ² _n	73

Lista de tablas

Tabla 8.1 Cantidad en gramos de reactantes de reacción 1.....	50
Tabla 8.2 Cantidad en gramos de reactantes en reacción 2.....	52
Tabla 8.3 Cantidad en gramos de reactantes en reacción 4.....	53
Tabla 8.4 Cantidad en gramos de reactantes en reacción 5.....	54
Tabla 8.5 Cantidad en gramos de reactantes en reacción 6.....	55
Tabla 8.6 Cantidad en gramos de reactantes en reacción 7.....	56
Tabla 8.7 Cantidad en gramos de reactantes en reacción 8.....	58
Tabla 8.8 Cantidad en gramos de reactantes en reacción 9.....	59
Tabla 8.9 Cantidad en gramos de reactantes en reacción 10.....	60
Tabla 8.10 Cantidad en gramos de reactantes en reacción 11.....	61
Tabla 8.11 Perfiles de temperatura y humedad de muestras de control, carga de 1% NFC y carga de de 2% NFC (C_n , A_n y B_n respectivamente) para climatización	62
Tabla 8.12 Perfiles de temperatura y humedad de muestras correspondientes al duplicado de PGItc con carga de 2% NFC (B_n^2) para climatización	62
Tabla 8.13 Perfiles de temperatura y humedad muestras correspondientes al duplicado de PGItc con carga de 1% NFC (A_n^2) para climatización.....	62
Tabla 8.14 Resumen de dimensiones de muestras de control C_n	63
Tabla 8.15 Resumen de dimensiones de muestras con carga de 1% NFC A_n	63
Tabla 8.16 Resumen de dimensiones de muestras con carga de 2% NFC B_n	63
Tabla 8.17 Resumen de dimensiones de muestras B_n^2	64
Tabla 8.18 Resumen de dimensiones de muestras con carga de NFC al 1% A_n^2	65

Lista de figuras

Figura 3.1 Estructura molecular de glicerina	12
Figura 3.2 Esquema de reacción de policondensación entre glicerina y un ácido carboxílico, formando un poli(glicerol co-diácido). (Valerio et al., 2018).....	13
Figura 3.3 Síntesis de PGI _{tc} desde glicerina y ácido itacónico. (Kolankowski et al., 2022c)	14
Figura 3.4 Estructura química del ácido itacónico.	15
Figura 3.5 Hidrólisis de anhídrido itacónico a ácido itacónico. (Teleky & Vodnar, 2019)	15
Figura 3.6 Estructura de celulosa.	16
Figura 3.7 Estrategia de síntesis de PGI _{tc} /NFC.	18
Figura 3.8 Esquema de esfuerzo versus deformación mostrando deformación elástica lineal (Callister & Rethwisch, 2018).	20
Figura 4.1 Muestra de NFC procesada, etiquetada con proceso.	23
Figura 4.2 Placa calefactora DLAB MS7-H550-S	24
Figura 4.3 Sistema montado de cambio de solvente.	25
Figura 4.4 Sistema montado de síntesis de PGI _{tc}	26
Figura 4.5 Diagrama de armazón para horno.	27
Figura 4.6 Máquina de ensayo universal de sobremesa EZ-SX y computador con software.	28
Figura 4.7 Esquema de dimensiones de las muestras usadas en pruebas de tracción.	29
Figura 5.1 Esquema de reacciones presentes y mecanismo de reacción mediante policondensación.	31
Figura 5.2 Interacciones posibles de NFC con matriz polimérica.....	32
Figura 5.3 Gráfico comparativo de las bandas de PGI _{tc} de control, 1% y 2% NFC.....	34
Figura 5.4 Gráfico de barras comparativo de los módulos de Young promedio calculados.	36
Figura 5.5 Esfuerzo versus deformación de muestras con carga 2% NFC.	37
Figura 5.6 Gráfico de esfuerzo versus deformación de única muestra con carga de 1% NFC.	38

Figura 5.7 Dos sets de muestras para testeo de autocuración, a.) serán juntados por el lado suave, y b.) serán juntados por la cara porosa y con grietas.....	39
Figura 5.8. PGItc/NFC 1% fusionado, a.) unido por la cara suave, b.) unido por la cara porosa.	40
Figura 5.9 Comparación de espectros FTIR en muestras PGItc/NFC 1% con y sin proceso de autoreparación.....	41
Figura 5.10 Mecanismo de entrecruzamiento por intercambio de enlaces C-O.....	42
Figura 8.1 Muestra de síntesis n°1 en proceso de curado.	50
Figura 8.2 Marco con PGItc/NFC al 1% de síntesis n°1.....	51
Figura 8.3 Intento n° 1 de PGItc con 1% NFC.....	51
Figura 8.4 Intento n° 2 de PGItc con 1% NFC.....	52
Figura 8.5 PGItc con 1% de NFC dispersado en lámina de silicona.....	53
Figura 8.6 Muestras de PGItc con 1% de NFC, pertenecientes a la síntesis n°4.	54
Figura 8.7 Muestras de PGItc de control, pertenecientes a la síntesis n°5.....	55
Figura 8.8 Muestras de PGItc de control, pertenecientes a la síntesis n°6.....	55
Figura 8.9 Marco de PGItc de control, pertenecientes a la síntesis n°6.	56
Figura 8.10 Diagrama de armazón modificado para horno.....	57
Figura 8.11 Muestras en climatización de PGItc control.	57
Figura 8.12 Muestras de PGItc/NFC al 1%, pertenecientes a la síntesis n°8.	58
Figura 8.13 Muestras de PGItc/NFC al 2% en climatización, pertenecientes a la síntesis n°9.....	59
Figura 8.14 Muestras de PGItc/NFC al 2% en molde, pertenecientes a la síntesis n°10.	60
Figura 8.15 Muestras de PGItc/NFC al 1% en climatización, pertenecientes a la síntesis n°11.....	61
Figura 8.16 Set de muestras de primer lote en climatización.....	64
Figura 8.17 Set de muestras de segundo lote de carga 2% NFC en climatización.....	65
Figura 8.18 Muestras de PGItc/NFC al 1% en climatización.	65
Figura 8.19 Muestras de control después de ensayo.	67
Figura 8.20 Esfuerzo versus deformación de muestras de control.....	68

Figura 8.21 Gráfico de esfuerzo versus deformación de muestra con carga de 1% NFC.	69
Figura 8.22 Gráfico de esfuerzo versus deformación del duplicado de muestras con carga de 1% NFC.	70
Figura 8.23 Gráfico de esfuerzo versus deformación de muestras con carga de 2% NFC.	71
Figura 8.24 Gráfico de esfuerzo versus deformación de duplicado de muestras con carga de 2% NFC.	72
Figura 8.25 Líneas de tendencia de esfuerzo vs tracción de muestras de control hasta 0,2%.....	74
Figura 8.26 Líneas de tendencia de esfuerzo vs tracción de muestras A_n hasta 0,2%.	75
Figura 8.27 Líneas de tendencia de esfuerzo vs tracción de muestras con carga de NFC al 2% hasta 0,2%.	76
Figura 8.28 Líneas de tendencia de esfuerzo vs tracción de duplicado de muestras con carga de NFC al 2% hasta 0,2%.	76
Figura 8.29 Líneas de tendencia de esfuerzo vs tracción de muestras duplicadas A_n^2 hasta 0,2% ...	77

1 Introducción

Los polímeros sintetizados a base de glicerol y ácido itacónico son un tipo de biopolímero que ha ganado interés en los últimos años debido a sus propiedades únicas y aplicaciones potenciales. Estos polímeros suelen sintetizarse mediante un proceso denominado policondensación, en el que el glicerol y el ácido itacónico reaccionan juntos formando una red de cadenas cruzadas en los ácidos carboxílicos en la glicerina. El material resultante es biodegradable, no tóxico y puede ser modificado para tener propiedades mecánicas específicas.

Sin embargo, uno de los problemas de estos polímeros es su tendencia a la fragilidad y su escasa resistencia mecánica. Para solucionar este problema, se pueden añadir nanofibras de celulosa a la matriz polimérica. Las nanofibras de celulosa son derivadas de la pulpa de madera y son conocidas por ser extremadamente resistentes y ligeras, lo que las convierte en un candidato ideal para mejorar las propiedades mecánicas de los compuestos de biopolímeros.

Al incorporar nanofibras de celulosa a polímeros de glicerina/ácido itacónico, los materiales compuestos resultantes pueden presentar propiedades mecánicas mejoradas, como una mayor resistencia a la tracción, tenacidad y flexibilidad. Además, estos compuestos son renovables, biodegradables y tienen aplicaciones potenciales en campos como el envasado, los dispositivos biomédicos y los textiles.

En general, la combinación de glicerol y ácido itacónico, junto con la adición de nanofibras de celulosa, ofrece una vía prometedora para el desarrollo de compuestos biopoliméricos de alto rendimiento, que a la vez son sostenibles y biodegradables.

2 Objetivos

2.1 Objetivos generales

Desarrollar materiales híbridos polímero con nanocelulosa y determinar el efecto de la carga de nanocelulosa en propiedades mecánicas.

2.2 Objetivos específicos

Desarrollar materiales híbridos polímero + nanocelulosa mediante poliesterificación de NFC suspendida en glicerina.

Caracterizar las propiedades mecánicas de los materiales desarrollados.

Analizar el efecto de la carga de nanocelulosa en las propiedades de autocuración en el material híbrido sintetizado.

3 Marco Teórico

3.1 Glicerina

La glicerina, o 1,2,3 propanotriol según nomenclatura IUPAC es el componente principal de los triglicéridos, obtenido de medios naturales como grasa animal, o aceite vegetal. También es un subproducto derivado de la producción de jabón o producción de biodiesel. Es un líquido aceitoso, viscoso, incoloro e inodoro que contiene tres grupos hidroxilo (apreciables en figura 3.1) que son los motivos principales de su capacidad de higroscopía y solubilidad en agua. Es particularmente usado en diversas aplicaciones debido a sus propiedades químicas y a que es fisiológicamente inofensivo. (Christoph et al., 2006)

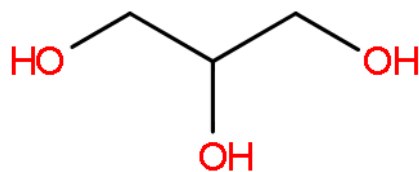


Figura 3.1 Estructura molecular de glicerina

La producción de glicerina va atada fuertemente a la producción de biocombustibles, que ha aumentado a lo largo de los años. Esto ocurre principalmente debido al aumento de precios de los combustibles fósiles y la búsqueda de formas de energía renovables o sostenibles para combatir el cambio climático. La producción ha saturado el mercado de la glicerina debido a su naturaleza como subproducto de la producción de biodiésel. Actualmente, para el año 2020 se reportó un consumo global de 2.800.000 toneladas, debido a la producción de biodiesel (Wood, 2021) que se ha mantenido en constante aumento durante las últimas décadas, comparado esto con los anuncios de producción de biodiesel en los Estados Unidos, que añadirían como subproducto de este proceso un estimado de 2,2 millones de toneladas de glicerina a la producción total del país y la Unión Europea (Quispe et al., 2013).

Los excedentes de glicerina cruda producidos en la última década afectó drásticamente el mercado de la glicerina. En Estados Unidos, por ejemplo, se redujo el precio a menos de 5 centavos de dólar por libra en el periodo 2004 a 2006, tan sólo un 20% de su valor original; esto como consecuencia de la producción de biodiesel, que había aumentado 10 veces su volumen de producción (Yazdani & Gonzalez, 2007). Como respuesta a este cambio de mercado en la producción de glicerina, se desarrollaron nuevos procesos para producir químicos con valor agregado. Para medios del año 2015, el valor comercial de la glicerina cruda había aumentado a un aproximado de 10,9 centavos de dólar

por libra gracias a los nuevos caminos de utilización de este material. La industria continúa en su desarrollo gracias a nuevos usos de la glicerina cruda como precursor en la manufacturación de químicos de alta demanda como el propilen glicol (Ciriminna et al., 2014).

Otros productos sintéticos obtenidos a base de glicerina de origen biológico han alcanzado un estado tecnológico maduro y podrían llegar a ser industrialmente relevantes en sustitución parcial de recursos inicialmente derivados del petróleo. La síntesis de materiales de poliéster poli(glicerol-codiácido) para el desarrollo de nuevas aplicaciones en recursos de valor de añadido en los diferentes campos podría ser un paso adelante en la diversificación del mercado de la glicerina de origen biológico (Valerio et al., 2018).

3.2 Poliglicerol-co-diácidos

Los poliglicerol-co-diácidos son una clase de polímeros biodegradables, compuestos de glicerina y ácidos dicarboxílicos, como ácido sebácico, o ácido itacónico, que puede ser sintetizado de varios métodos, incluyendo la policondensación asistida por solvente (Pouyan et al., 2022). Estos polímeros han ganado atención por sus potenciales aplicaciones en la administración de fármacos (Rahman et al., 2021) e ingeniería tisular (Carnahan & Grinstaff, 2001).

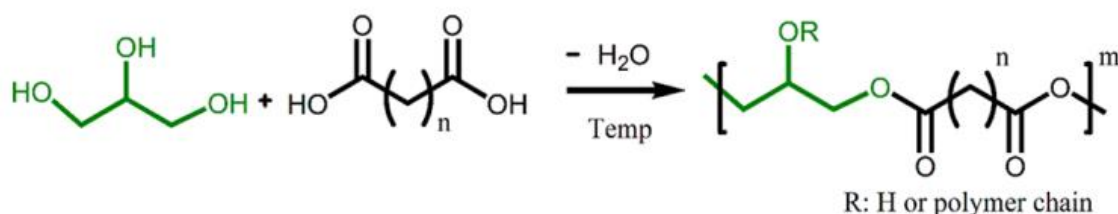


Figura 3.2 Esquema de reacción de policondensación entre glicerina y un ácido carboxílico, formando un poli(glicerol co-diácido). (Valerio et al., 2018)

Estos polímeros son particularmente interesantes debido a su biocompatibilidad, biodegradabilidad y baja toxicidad (Deming, 2007). Su estructura única permite la modificación de sus propiedades químicas y físicas mediante el control del largo de las cadenas de poliglicerol y ácido dicarboxílicos, así como la relación molar entre estos componentes. Esto a su vez, modifica el peso molecular, solubilidad y biodegradabilidad (Zamboulis et al., 2019).

Se espera que estos polímeros sean la base de innovación para distintos materiales en el área ortopédica, cirugía reconstructiva, ingeniería en tejidos, y administración de fármacos (Perumal et al., 2017). El espectro de aplicaciones de este polímero se extiende más cuando se le añaden grupos

funcionales. Los poliésteres basados en glicerina con grupos hidroxilo, adecuados para funcionalización post-polimerización pretenden abrir nuevas aplicaciones potenciales, gracias a la modificación de sus propiedades (Zamboulis et al., 2019b).

3.3 Poli(glicerol itaconato) o PGI_{tc}

El PGI_{tc} corresponde a uno de los poliésteres que pueden ser formados en base a glicerina. Como varios de estos poliésteres, este material posee potencial uso en el área biomédica. El PGI_{tc} es en particular un material curioso debido a que los enlaces dobles ocurren no en la cadena principal, sino en la cadena lateral, lo que puede afectar las propiedades y reactividad del producto en comparación a otros poliglicoles co-diácidos. La temperatura y duración de la policondensación tienen influencia sobre el nivel de esterificación y ramificación, viscosidad y propiedades mecánicas. (Kolankowski et al., 2022a)

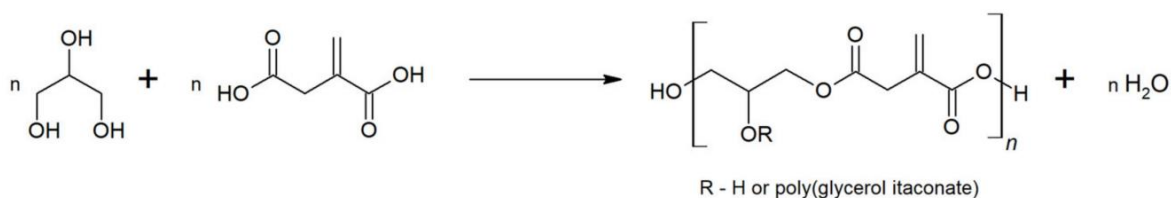


Figura 3.3 Síntesis de PGI_{tc} desde glicerina y ácido itacónico. (Kolankowski et al., 2022c)

El poliéster corresponde a una polimerización del ácido itacónico, que también llamado ácido metilensuccínico, o ácido metilenbutanodióico según nomenclatura IUPAC. La sustancia es un ácido débil, altamente soluble en agua y alcoholes, y estable a temperaturas estándares, cuyos grupos funcionales lo vuelven un intermediario eficiente en la producción de compuestos orgánicos. Este ácido es considerado como uno de los 12 componentes básicos químicos de mayor potencial según el Departamento de Energía de Estados Unidos (DOE) gracias a su capacidad de participar de distintos tipos de procesos reactivos como esterificación con alcoholes, formación de sales con metales, producción de anhídridos, polimerizaciones, etc. (Teleky & Vodnar, 2019).

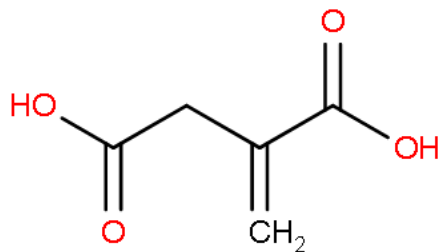


Figura 3.4 Estructura química del ácido itacónico.

El polímero se puede sintetizar utilizando también como reactante el anhídrido itacónico, que es la forma cíclica del ácido itacónico, ya que se disuelve en distintos solventes polares orgánicos, como el agua, e hidroliza formando ácido itacónico. (Shriner et al., 1931)

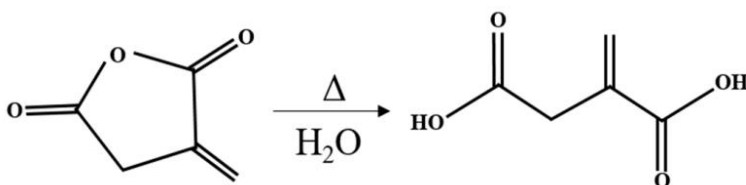


Figura 3.5 Hidrólisis de anhídrido itacónico a ácido itacónico. (Teleky & Vodnar, 2019)

Desafortunadamente, existe muy poca investigación centrada en este material, siendo solamente una publicación encontrada que habla directamente de este problema (Kolankowski et al.), y esta a su vez sólo se centra en la síntesis del material, sin hacer hincapié en ninguna de sus capacidades. En contraste, existen diversos artículos que centran su investigación en distintos poli itaconatos no derivados de la glicerina, que describen en general un material que no posee mucha resistencia a esfuerzo, pero puede ser utilizado en ingeniería tisular o administración de fármacos, no diferente a otros poliésteres estudiados en abundancia. Debido a esto, el reforzamiento de este material puede ser una respuesta efectiva para mejorar las posibilidades en los usos que puede tener este material, y la nanofibra de celulosa o NFC, que posee propiedades mecánicas excepcionales, puede ser incorporado como refuerzo a este material. Cuando es añadido, el NFC podría reforzar la matriz del polímero, y potencialmente mejorar la resistencia a tracción del PGI_{tc}, además de ser un material sostenible y renovable, que se alinea con la naturaleza bio basada de la glicerina, haciéndolo favorable también en este ámbito.

3.4 Celulosa y Nanocelulosa

La celulosa se caracteriza como un homopolímero de alto peso molecular compuesto por unidades de anhidro-D-glucosa unidas por enlaces beta-(1,4) glucosídico. Este número de unidades de glucosa o el grado de polimerización puede ascender a un máximo de 20.000, pero es totalmente dependiente del origen de la celulosa. (Klemm et al., 2018a)

Es considerado un biopolímero natural abundante y prácticamente omnipresente, que ya contaba con una producción global anual de $7,5 \times 10^{10}$ toneladas para el año 2004. Es el principal componente estructural de las plantas, mayoría de algas y bacterias donde actúa como agente natural de refuerzo para mantener la rigidez y estabilidad de las estructuras celulares. Aislada, es una fibra mecánicamente resistente e insoluble en el agua. Las propiedades más importantes de la celulosa, principalmente su biodegradabilidad, su hidrofilia y la quiralidad de su estructura son debidos a la alta reactividad de sus grupos hidroxilo (Rashid & Dutta, 2020).

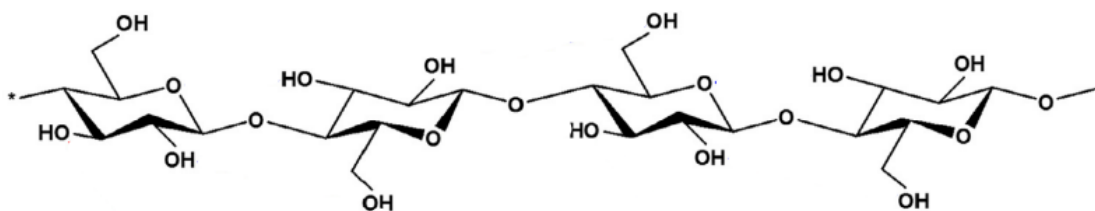


Figura 3.6 Estructura de celulosa.

Como material, es un biopolímero fascinante, siendo uno de los polímeros obtenidos naturalmente más importantes y una fuente clave de materiales renovables a escala industrial (Klemm et al., 2018b). La nanocelulosa es una nanofibra biodegradable ligera (aproximadamente $1,6 \text{ g/cm}^3$) y con notable resistencia. Particularmente, una rigidez que tiene un valor de hasta 220 GPa en módulo de elasticidad, y resistencia a la tracción de hasta 10 GPa (Moon et al., 2011). La nanocelulosa se categoriza en tres tipos principales: cristalina, fibrilada y bacterial. Aunque su composición es similar en estos tipos, difieren en morfología, tamaño de partícula, cristalinidad y otras propiedades debido a la diferencia del método de extracción y fuente (Lavoine et al., 2012).

Las fibras de celulosa largas, flexibles y entrelazadas, similares a una red, con un diámetro a escala nanométrica, siendo esto de 10 a 100 nm, son consideradas como nanocelulosa fibrilada (Kumar et al., 2020). Contiene el 100% de la composición química de la celulosa con ambas regiones cristalinas y amorfas. En particular, la nanofibra de celulosa tiene alta área superficial, y una gran cantidad de grupos hidroxilo que permiten una alta modificación de superficie (Phanthong et al., 2018).

3.4.1 Adición de NFC a matrices poliméricas como agente reforzante

La adición de nanocelulosa en materiales poliméricos se ha visto en alza gracias a las excelentes propiedades mecánicas que posee este material y su bajo costo. Numerosas investigaciones que estudian la adición de NFC en diversos materiales han surgido desde el año 2014 en adelante: Biopackagings con NFC añadido (Božič et al., 2014), como aditivo en filmes de quitosano/NFC (Dehnad et al., 2014), y filmes de polivinilo (Wahyuningsih et al., 2018). A mayor escala, se ha compilado el estudio del refuerzo de nanocelulosa en matrices de distintos polímeros sintéticos: compuestos de nanocelulosa con epoxi, poliuretanos, polietilenos y poliésteres; así como en biopolímeros, como los mencionados polivinilo alcoholes, poliacrilamidas y almidones. Gracias a estos estudios, los materiales compuestos han tomado alta relevancia gracias al aporte mecánico que confiere la adición de nanocelulosa. (Abdul Rashid et al., 2018)

Se cree que la adición de NFC, en los poliglicerol co-diácidos, que se han reconocido materiales débiles mecánicamente, puede mejorar estas propiedades y entregar un valor agregado que puede abrir las puertas a diversos usos en la industria médica.

La adición de NFC a un material del tipo poli(glicerol-co-diácido) previamente sintetizado es imposible dada la alta viscosidad de polímero y el bajo contenido de NFC en las suspensiones acuosas resultantes del proceso de desfibrilación (típicamente 1% en peso de NFC diluida en agua). El cambio de solvente de NFC del agua a la glicerina es esencial para hacer estos refuerzos en materiales como el PGI_{tc}. El intercambio de solvente de agua a glicerina puede facilitar esta dispersión, y mejorar la compatibilidad entre NFC y el PGI_{tc}. De esta forma, se propone como primer paso en la obtención de materiales PGI_{tc} reforzados con NFC realizar un cambio de solvente de NFC desde agua a glicerina para luego utilizar esta suspensión de NFC en glicerina en la síntesis de PGI_{tc} (Figura 3.7). Con esta estrategia se hipotetiza que las NFC podrían distribuirse adecuadamente en la matriz de PGI_{tc}, evitando aglomeraciones y así maximizando el efecto reforzante de NFC en la matriz.

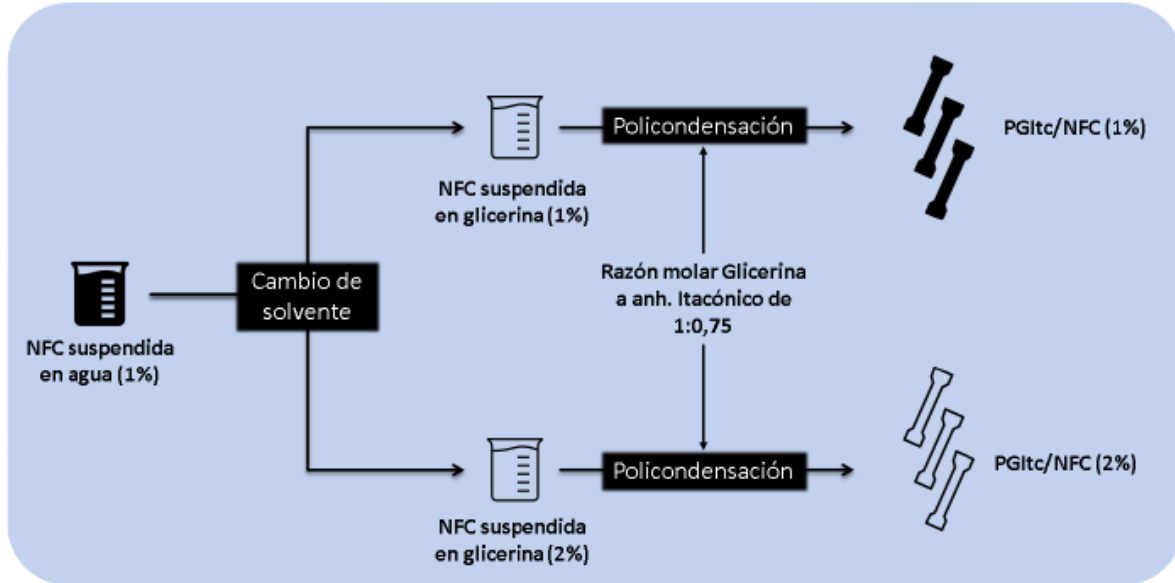


Figura 3.7 Estrategia de síntesis de PGItc/NFC.

3.5 Vitrímeros

Los materiales termoestables son el material por excelencia para numerosas aplicaciones debido a su estabilidad, propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión, en contrario a los materiales termoplásticos. Sin embargo, como resultado de su arquitectura molecular permanente, los materiales termoestables no pueden ser reprocesados, debido a que ante calentamiento estos materiales se degradan, en lugar de fundirse como los materiales termoplásticos, que sí pueden ser reprocesados. Los vitrímeros son esencialmente polímeros vítreos que pueden reprocesarse y remodelarse, incluso después de haber sido completamente curados. Esto contrasta con los polímeros termoestables tradicionales, que se vuelven rígidos e inflexibles tras el curado (Denissen et al., 2016).

A diferencia de los polímeros termoestables tradicionales, que tienen enlaces covalentes fijos entre sus unidades repetitivas, los vitrímeros tienen enlaces covalentes dinámicos que pueden romperse y reformarse en respuesta a estímulos externos. Esto permite al material fluir y remodelarse como un polímero, sin perder la resistencia mecánica y la rigidez de un vidrio. (Guerre et al., 2020)

Una de las aplicaciones potenciales más interesantes de los vitrímeros es el desarrollo de materiales autorreparables. Dado que los enlaces covalentes dinámicos de los vitrímeros pueden reformarse en respuesta a los daños, es posible crear materiales capaces de repararse a sí mismos cuando se rayan o sufren cualquier otro daño (Chen et al., 2002).

Entre los enlaces covalentes que pueden ser susceptibles a estos procesos de reordenamiento, se encuentran los enlaces éster, donde los enlaces carbono-oxígeno covalentes se pueden intercambiar en presencia de grupos hidroxilo, formando nuevas configuraciones sin necesidad de un catalizador. (Liu et al., 2019). El poli(glicerol itaconato) posee en su estructura estos enlaces éster, formados en cada unidad repetitiva de itaconato, que tienen esta capacidad de reordenamiento dinámico. Esto sumado a la presencia de grupos hidroxilo no reaccionados de glicerina en el producto final confiere la potencialidad de comportarse como un vitrímero. Ante calentamiento, los enlaces éster presentes en dos fragmentos diferentes del material PGI_{tc} podrían reordenarse, formando nuevos enlaces éster entre grupos presentes en distintos fragmentos. Es decir, el material podría eventualmente repararse post fractura, mostrando la capacidad de reformar una pieza única a partir de fragmentos del material. En conjunto, los vitrímeros representan una nueva frontera en el campo de la química de polímeros, con el potencial de abrir nuevas posibilidades en ámbitos que van desde la ciencia de materiales a la ingeniería y más allá.

3.6 Módulo de Young

El módulo de elasticidad, o módulo de Young, es una medida de la rigidez de un material sólido. Cuantifica la cantidad de esfuerzo necesario para deformar un material en la dirección de su longitud. Se define como la relación entre la tensión aplicada y la deformación resultado de la tensión, dentro del límite elástico del material. (Callister & Rethwisch, 2018)

Matemáticamente, se define como

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

Donde,

$$E = \text{Modulo de Young} \left[\frac{N}{m^2} \right].$$

$$\sigma = \text{Esfuerzo aplicado} \left[\frac{N}{m^2} \right].$$

$\varepsilon = \text{Deformación resultante, adimensional pero normalmente expresado en \%}$.

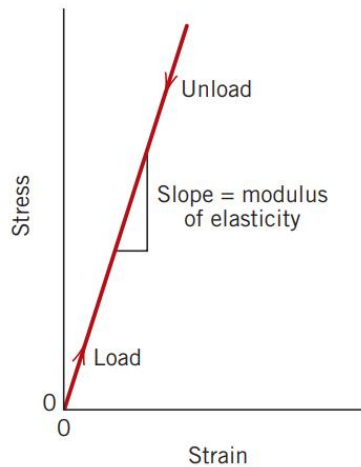


Figura 3.8 Esquema de esfuerzo versus deformación mostrando deformación elástica lineal (Callister & Rethwisch, 2018).

Gráficamente se puede obtener en base a un diagrama de esfuerzo versus deformación. La pendiente de la recta generada producto del inicio de la tracción corresponde al módulo de Young.

El módulo de elasticidad es una propiedad mecánica importante de los polímeros ya que cuantifica su capacidad para resistir deformación ante esfuerzo de tracción y proporciona una medida de su rigidez y su elasticidad. El valor del módulo de Young puede variar mucho en función del tipo de polímero, su estructura molecular y las condiciones de procesamiento utilizadas para producirlo. Comprender la relación entre la estructura de un polímero y sus propiedades mecánicas es esencial para diseñar materiales basados en polímeros que puedan satisfacer requisitos de rendimiento específicos (Ebewele, 2000).

Como se vio anteriormente, la adición de NFC puede alterar las propiedades mecánicas de los polímeros, y se ha evidenciado que las matrices de polímeros con NFC añadido han mostrado aumento en su módulo de elasticidad. Estudios hechos en matrices de poliésteres con adición de NFC mostraron mejoras en su módulo de Young (De et al., 2014). Matrices de PET, similarmente tratadas con NFC mostraron propiedades mecánicas mejoradas, en particular su módulo de Young, que aumentó en un orden de 100% a 15.000% en base al porcentaje en peso de NFC añadido (Maia et al., 2017). Se espera que la adición de NFC a la matriz de poli(glicerol itaconato) mejore las capacidades mecánicas del polímero, siendo reflejado en un aumento en su módulo de elasticidad.

4 Materiales, metodología y procedimiento experimental

4.1 Materiales

En los procesos descritos en metodología se utilizaron los siguientes materiales.

Producción de nanocelulosa:

- Pellets de pulpa de celulosa de fibra corta blanqueada.
- Quimizime B, (A.E=17 Ui/mL), fecha 22/06/2021. Lote: 0Q045559

Cambio de solvente:

- Glicerina de origen vegetal EMSURE.
- Nanocelulosa diluida, 1% en peso de agua, 10 pasadas por homogeneizador Panda.

Síntesis de PGItc:

- Glicerina de origen vegetal EMSURE y glicerina con suspensión de NFC al 1% y 2% en peso.
- Anhídrido itacónico al 95% Sigma-Aldrich.

Todos los materiales fueron suministrados por el Laboratorio de Productos Forestales.

4.2 Producción de nanocelulosa

La materia prima utilizada fueron pellets de pulpa de celulosa de fibra corta blanqueada, que fue entregada por el Laboratorio de Productos Forestales (LPF) del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción. Se prepararon distintos lotes de nanocelulosa para utilizarla posteriormente en el proceso de síntesis de PGItc. El proceso consiste en refinamientos mecánicos e hidrólisis enzimática.

4.2.1 Tratamiento mecánico

- 1.) Picado e hidratado de láminas de celulosa blanqueada (fibra corta).
- 2.) Agitación de pulpa hidratada en mezcladora. Tiempo de 15 a 20 minutos.
- 3.) La pulpa se traspasa a una bolsa de tela donde se le retira el agua en forma manual, estrujando con las manos, y “masajeando” para dejar la celulosa en cúmulos.

4.) La bolsa se introduce a una centrífuga durante 5 minutos aproximadamente, retirando exceso de agua que no se pudo quitar en proceso anterior.

5.) Se vuelve a “amasar” dentro de la bolsa para granular los cúmulos, formando pellets de tamaño 3-4 mm de diámetro.

Se determinó la humedad de la muestra. Se toman 3 muestras que se secan en una estufa durante 4 horas a una temperatura de 110 °C. Se obtuvo una humedad promedio de 54,56% de los pellets de celulosa.

4.2.2 Tratamiento enzimático

1.) Se forma una mezcla diluyendo los pellets de celulosa obtenidos en el paso anterior en hasta un 10% en masa de muestra.

2.) Se carga la fibra en un molino refinador PFI, durante 4000 revoluciones.

3.) Para el tratamiento enzimático, la muestra debe ser diluida al 5% en masa.

4.) Se aumenta la temperatura de la muestra hasta 50°C gradualmente.

5.) Con una pipeta, se toma la cantidad necesaria de la enzima.

6.) La fibra hidratada se deposita en el baño termostático, y se inicia el mezclador a mitad de revoluciones, comprobando que el recipiente no se mueva o vibre fuera de su lugar. Se añade la enzima con la micropipeta y se mezcla durante una hora.

7.) Se calienta la mezcla hasta 90°C para desactivar la enzima.

8.) La mezcla se vuelve a dejar al 10% en masa.

9.) Se pasa nuevamente la muestra por el PFI, durante 46.000 revoluciones.

10.) Se retira la muestra, se sella en una bolsa plástica y se refrigera.

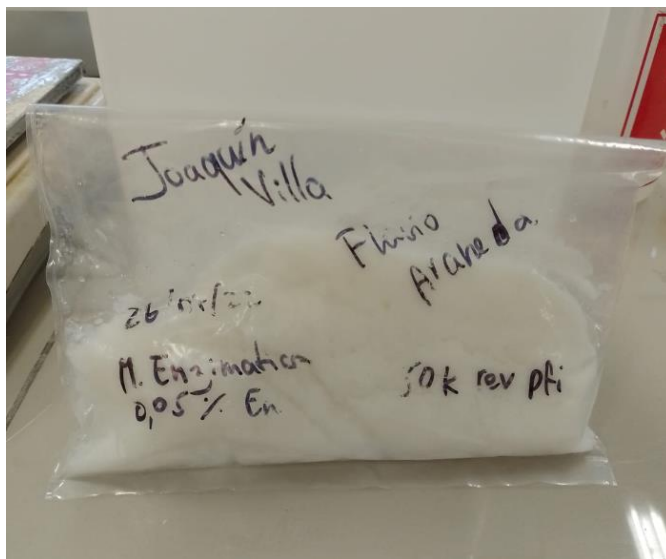


Figura 4.1 Muestra de NFC procesada, etiquetada con proceso.

4.2.3 Homogeneización de mezcla

- 1.) Se diluye la muestra hasta 1% en masa. Homogeneizar en mezclador.
- 3.) Se utiliza el homogeneizador a alta presión Panda. Operar a aproximadamente 700 bar.

Cada “pasada” por el equipo toma desde 20 a 40 minutos, dependiendo de la densidad de la mezcla y el número de pasadas. Las iniciales siempre tomarán más, entre la calibración del equipo y el aumento gradual de presión. Una vez normalizado, las pasadas serán cada vez más rápidas, hasta que tomen 20 minutos como máximo.

Se efectuaron 15 pasadas en la muestra utilizada para los experimentos posteriores.

4.2.4 Cambio de solvente a glicerina

El NFC utilizado se debió cambiar de solvente a glicerina para efectuar la reacción. El cambio de solvente se efectuó para 1% y 2% en masa. El procedimiento es idéntico en ambos casos salvo lo indicado en paréntesis y consiste en contactar el NFC en suspensión acuosa con un volumen equivalente de glicerina y calentar hasta 120°C para evaporar el agua de la mezcla.

- 1.) Se masan las cantidades necesarias para el caso a estudiar.
- 2.) Añadir un agitador magnético a un balón de 100 mL(200 mL para 2,0%)
- 3.) Se añade cantidad masada de glicerina en balón de 100 mL(200 mL para 2,0%), tratar de que la glicerina caiga directamente en el centro del balón y no se adhiera a las paredes o en la boquilla.

4.) Se agrega NFC en agua en balón, notar que NFC diluido va a quedar sobre la glicerina por la diferencia de densidad.

5.) Montaje de cambio de solvente:

- Prender campana, y ventilación.
- Prender placa calefactora para calentar baño, hasta 120 °C y dejar calentar mientras se monta sistema. Colocar termocupla en baño.

La placa calefactora corresponde al modelo MS7-H550-S, de la marca DLAB. Con un recipiente con aceite que calienta el balón con la reacción a sintetizar.



Figura 4.2 Placa calefactora DLAB MS7-H550-S

- Ajustar pinza con el balón de condensación.
- Ajustar balón en pinza y sumergirlo en el baño de aceite hasta tener medio centímetro de distancia al fondo.
- Montar línea de condensación y receptor de agua.
- Colocar línea de nitrógeno y termocupla en balón.
- Abrir paso de agua para sistema de condensación y abrir paso de línea de nitrógeno.
- Una vez la mezcla esté lo suficientemente fluida, prender agitador magnético girando la perilla derecha de la placa calefactora, hacerlo lentamente, y no más allá de la mitad.



Figura 4.3 Sistema montado de cambio de solvente.

- Al llegar a la temperatura de ebullición del agua, la termocupla va a medir 100°C aprox. constantemente debido al agua en vapor.
- Aislar térmicamente.
- Dejar durante 24 horas.

La muestra se traspa a un recipiente y se refrigera para uso posterior.

4.3 Síntesis mediante policondensación

La síntesis de PGI_{tc} consiste en una adaptación de síntesis de poli(succinato-co-maleato) de glicerol (Medeiros et al., 2014).

La relación entre la glicerina y ac. Itacónico fue 1:0,75 molar. El motivo de esta relación estequiométrica fue para mantener grupos hidroxilo no reaccionados en la estructura del material final, necesarios para el proceso de autoreparación.

La síntesis se efectuó mediante los siguientes pasos:

- 1.) Se añadió anhídrido itacónico en un balón mediante un embudo.
- 2.) Se agrega cantidad masada de glicerina con NFC (glicerina pura en caso de la muestra de control).

3.) Montaje de reacción:

- Prender campana, y ventilación.
- Ajustar balón en pinza y descender hasta tener medio centímetro de distancia al fondo.
- Prender placa calefactora para calentar baño a 130° C.
- Montar agitador mecánico manual.
- Montar línea de condensación con receptor.
- Colocar línea de nitrógeno y termocupla para monitorear temperatura.
- Abrir paso de agua de línea de condensación y paso de nitrógeno.
- Una vez la mezcla esté lo suficientemente fluida, prender agitador manual.



Figura 4.4 Sistema montado de síntesis de PGIc.

- Aislar sistema térmicamente.
- Notar que, a temperatura de reacción, deberían empezar a notar gotas cayendo por el receptor.
- Dejar reacción durante 24 horas.

4.4 Elaboración de películas

Una vez cumplido el tiempo de reacción, se debe retirar el polímero rápidamente para evitar su solidificación al enfriarse.

El proceso de extracción, curado y elaboración de filmes de PGI_{tc} con NFC consistió en los siguientes pasos:

- 1.) Se vierte el contenido del balón en un marco de teflón, el líquido viscoso es vertido y se empuja a mano con distintos utensilios.
- 2.) El marco se presiona entre dos láminas de silicona apta para horno, luego entre dos placas metálicas y se le agrega un peso de 10 kg sobre el armazón para aplicar presión constante de aproximadamente 2,45 kPa (en base a suposición de un área de 20x20 cm) en el centro del molde.

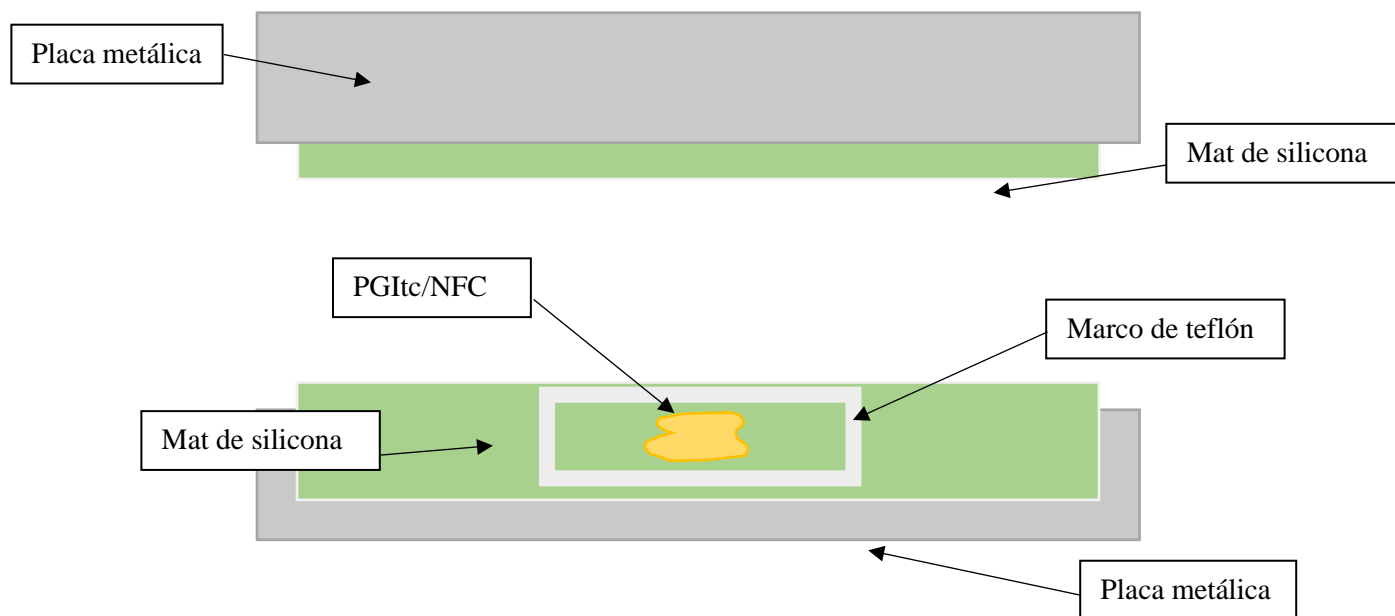


Figura 4.5 Diagrama de armazón para horno.

- 3.) Este sistema es luego introducido a un horno, para comenzar su proceso de curado a 120°C durante 24 horas.
- 4.) Se procede luego a un proceso de post-curado, donde el polímero está bajo calor constante a 110°C durante 48 horas para asegurar su curado adecuado.
- 5.) Se retira el armazón del horno, y se deja enfriar a temperatura ambiente y aún a presión, los cambios bruscos de temperatura vuelven inestable la estructura del polímero. Para asegurar

el enfriamiento correcto se dejó desde 24 a 48 horas dependiendo del horario permitido en laboratorio.

6.) Una vez enfriado, se retira pieza por pieza cuidadosamente.

Los filmes una vez retirados son llevados a la Sala Climatizada de LPF, a 25°C y humedad relativa de 50% aproximadamente durante 48 horas para su posterior caracterización mecánica.

4.5 Ensayo de tracción

El procedimiento de ensayo de probeta está basado en el método estándar de propiedades de tracción de plásticos ASTM D638-14. Debido a la naturaleza de los polímeros obtenidos, se modificó este método para adaptarlo a las pruebas posibles con el material disponible.

El ensayo consiste en el siguiente procedimiento:

1.) Se climatizaron las muestras para el ensayo durante 72 horas a 25 °C y 50% de humedad relativa.

Se utilizó la máquina de ensayo universal Cromtek EZ-SX, facilitado por el Laboratorio de Productos Forestales de la Universidad de Concepción, usando celdas Shimadzu de 500N de capacidad para la medición de esfuerzo mecánico.

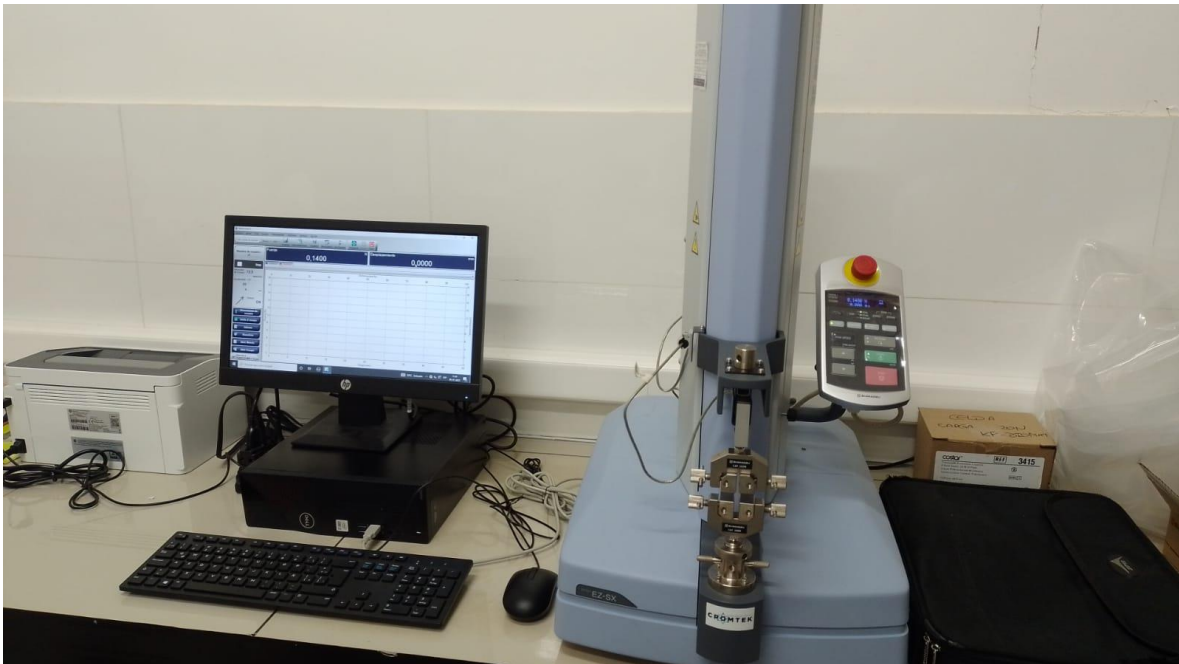


Figura 4.6 Máquina de ensayo universal de sobremesa EZ-SX y computador con software.

Las pruebas fueron monitorizadas mediante el Software Trapezium X que permite la elaboración de diferentes pruebas mecánicas simples y la opción de elaborar patrones hechos a medida, y entrega información tabulada en tiempo real.

- 2.) Se calibra el equipo a las medidas a usar y se introducen las dimensiones en el software.

La prueba consiste en una medición de esfuerzo versus deformación para tres muestras del mismo tipo. Las dimensiones utilizadas corresponden a una adaptación específica para poder medir los materiales obtenidos y no obedecen concretamente a las medidas estipuladas por el procedimiento estándar de medición de tracción de la ASTM.

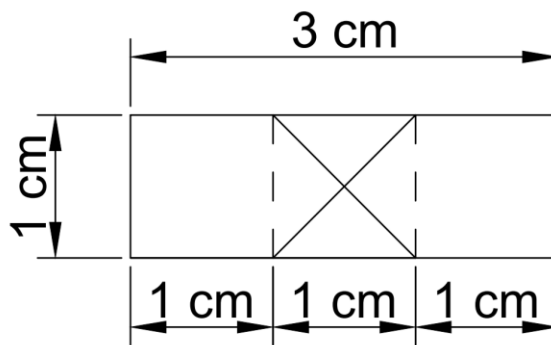


Figura 4.7 Esquema de dimensiones de las muestras usadas en pruebas de tracción.

En la figura 4.7 se muestran las dimensiones utilizadas para las pruebas de tracción, se tienen muestras de tres centímetros de largo por un centímetro de ancho, con un espesor de no más de un milímetro, se eligió una superficie de medición de 1cm^2 .

- 3.) Se sujetan las muestras en ambas pinzas, dejando un centímetro de espacio entre ellas, que corresponde al área de medición. Se aseguran firmemente las pinzas para evitar el deslizamiento de las muestras.
- 4.) En el software, se selecciona empezar la prueba y se deja al equipo aplicar tensión al polímero. El aumento de tensión es gradual y constante y se detiene en el momento de rotura del polímero, notado en el software por el cambio súbito en la resistencia que ofrece el polímero ante la tracción.
- 5.) Se extrae el material y se limpian las pinzas, se sujeta la siguiente muestra y se repite el proceso para los dos materiales restantes.
- 6.) Una vez completadas las pruebas, se exportan los resultados y se limpia el equipo de los restos de polímero.

Utilizando los resultados de esfuerzo aplicado versus % de deformación del polímero, se puede calcular el módulo de elasticidad longitudinal, o módulo de Young, que será la métrica principal para medir la resistencia de los materiales estudiados y compararlos mutuamente.

Los valores obtenidos tras una medición correcta de datos para un set de muestras se promedian para obtener un módulo de Young representativo para cada set de muestras:

$$E_{promedio} = \frac{\sum_{n=1}^i E_n}{n}, \text{ con } n \text{ número de muestras.}$$

5 Resultados y discusión

5.1 Cambio de solvente

El procedimiento de cambio de solvente tiene el objetivo de lograr suspensión de NFC en la glicerina para luego poder efectuar la síntesis de PGItc. La nanocelulosa suspendida en la glicerina puede o no interactuar en la síntesis del polímero.

Se efectuaron cambios de solvente para cargas de NFC diluida en glicerina al 1 y 2% en peso de glicerina. De estos procedimientos se logró obtener satisfactoriamente glicerina con suspensión de NFC en las dos concentraciones definidas, junto con trazas de agua presentes debido al margen de error que ocurre en el procedimiento de laboratorio.

La NFC utilizada estaba diluida al 1% en masa de agua. Por lo que para la carga de 1% NFC en glicerina se usó una relación de 1:1 másico de NFC diluido en agua y glicerina, y para la carga al 2% NFC, se utilizó 2:1 respectivamente.

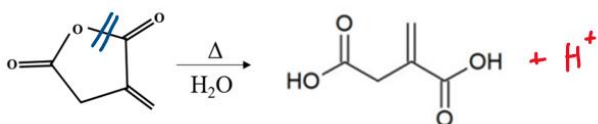
Considerando la relación másica utilizada en el posterior proceso de síntesis, donde las masas de los reactantes son relativamente similares, se obtiene un producto final de PGItc/NFC con una carga total ligeramente menor a 0,5% en el primer caso, y menor a 1% de NFC cuando la carga de nanocelulosa es 2% en masa de glicerina. Estos valores no se pueden cuantificar exactamente debido a la razón molar de la reacción, que es 1:0,75 moles para la glicerina y anhídrido itacónico respectivamente, lo que entrega masas medidas de 40 gramos para la glicerina, y 42,3 gramos aproximadamente para el anhídrido itacónico, dividiendo la concentración total de NFC en el polímero a un valor aproximado a la mitad de la concentración original de NFC en la glicerina.

5.2 Síntesis de PGItc

La síntesis de PGItc se lleva a cabo mediante la interacción entre los grupos hidroxilo de la glicerina, que es un triol, con los grupos de ácido carboxílico del ácido itacónico. Esto es a través de un proceso llamado policondensación, donde las cadenas de polímero son formadas por la reacción entre monómeros que tienen dos o más grupos funcionales que pueden formar enlaces covalentes.

La reacción ocurre en pasos repetidos de esterificación, donde uno de los ácidos carboxílicos del ácido itacónico reacciona con uno de los grupos hidroxilo de la glicerina, resultando en la formación de un éster que encadena ambas moléculas y se forma agua como coproducto. La polimerización continúa con la adición de moléculas de ácido itacónico y glicerina se unen a la cadena. Esto se ejemplifica en la figura 5.1

- Reacción 1: Hidrolización de anhídrido.



- Reacción 2: Policondensación en PGItc.

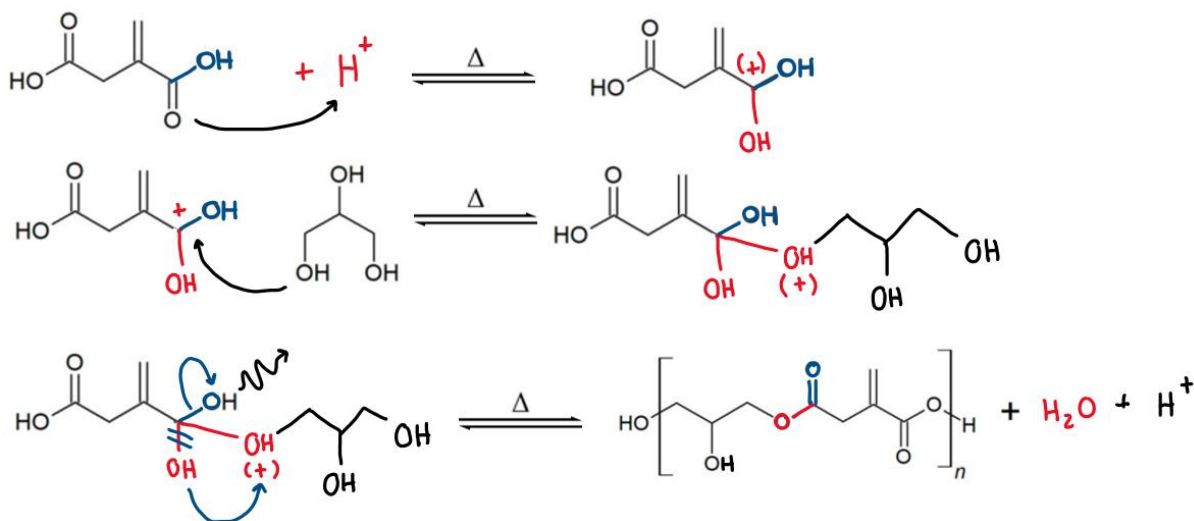


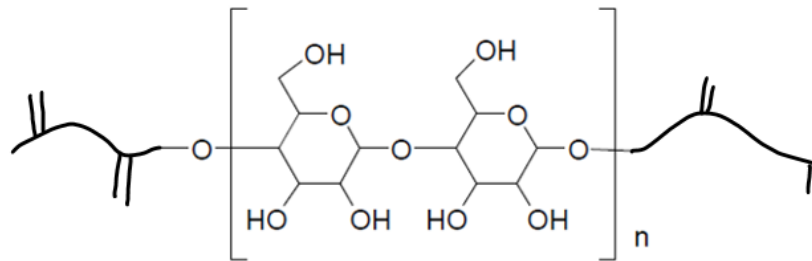
Figura 5.1 Esquema de reacciones presentes y mecanismo de reacción mediante policondensación.

El NFC añadido a la matriz se espera que pueda interactuar de dos maneras en este proceso, mostrados en la figura 5.2:

- Los grupos hidroxilo presentes en la nanocelulosa pueden reaccionar en la policondensación, uniéndose a las cadenas poliméricas.

- La nanocelulosa no reacciona en el proceso, manteniéndose como suspensión en el polímero resultante, disperso a lo largo del material y aportando rigidez con interacciones de puentes de hidrógeno.

- Interacción 1: nanocelulosa se une a cadena polimérica



- Interacción 2: nanocelulosa diluida en matriz interactúa mediante puentes de hidrógeno

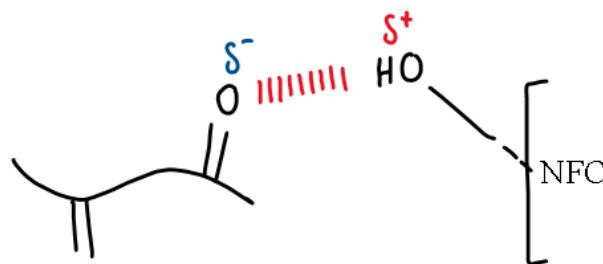


Figura 5.2 Interacciones posibles de NFC con matriz polimérica.

Se podría analizar cuál caso ocurre mediante resonancia magnética nuclear en estado sólido para poder identificar el rol que cumplen la NFC en el polímero y determinar si este se une a las cadenas en el proceso de polimerización, o si están suspendidas en la estructura del polímero.

El proceso experimental de síntesis pasa por diversas iteraciones hasta lograr la obtención de materiales para pruebas posteriores, en particular se tienen las siguientes recomendaciones y cambios respecto al procedimiento experimental utilizado:

- Mantener la reacción en no menos de 5 horas. Investigación posterior en literatura mostró que el grado de avance de reacción aumentaba hasta las 5 horas de reacción, luego de esto, la reacción disminuye su grado de avance (Kolankowski et al., 2022). Debido a la disponibilidad de equipos y horario de trabajo en laboratorio se variaba entre 18 a 24 horas de reacción, pero en general el nivel de polimerización debería ser muy similar.
- Los moldes deben ser de silicona apta para horno, el teflón se adhiere al polímero y hace muy difícil su extracción. El sistema de “casting” probó ser efectivo, ya que como es hecho

a mano, las muestras pueden tener cualquier dimensión personalizada de acuerdo con lo requerido, y a la vez, la presión entre los moldes de silicona aislaba completamente los materiales. También se recomienda hacer muescas en los moldes para retener el exceso de polímero, para que el material en exceso se deposite en esas muescas y se evite que las placas formadas tengan un espesor muy elevado.

- Se debe evitar el enfriamiento del polímero recién sintetizado. Al momento de traspasar el polímero del balón de reacción al molde, se recomienda precalentar el molde a 80 °C y que el traspaso sea con ayuda. Mientras más rápido sea el movimiento hacia el molde, se pierde menos material, y a la vez es más fácil de esparcir en el molde.
- El tiempo de curado está bien estandarizado, sin embargo, el periodo de enfriamiento aparentemente tiene también efecto en las propiedades mecánicas del polímero, a lo largo de las pruebas, se dejaba enfriando de acuerdo con los horarios permitidos del laboratorio. Se recomienda elegir un periodo de enfriamiento fijo para todos los materiales, esto para mantener resultados más consistentes.
- El material curado se debe retirar rápido, ya que tiende a absorber humedad del ambiente.

En el anexo A se muestran los resultados de cada síntesis en orden cronológico, junto con un breve comentario acerca del procedimiento experimental y de cada material obtenido.

5.3 Análisis por espectroscopía mediante transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica utilizada para analizar la estructura química de los materiales. En el caso del poli(glicerol itaconato) con nanofibra de celulosa añadida, la FTIR puede proporcionar información valiosa sobre los grupos funcionales presentes en la muestra, como puede mostrar las bandas características de los grupos funcionales, como el enlace C=O presente en el itaconato y los grupos OH presentes tanto en el poli(glicerol) como en la celulosa. Además, la FTIR puede mostrar la presencia de interacciones entre los grupos funcionales, como la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos OH del polímero y la celulosa.

En la figura 5.3, se presenta un gráfico comparativo con las lecturas del PGI_{tc} de control, con 1% NFC y 2% NFC.

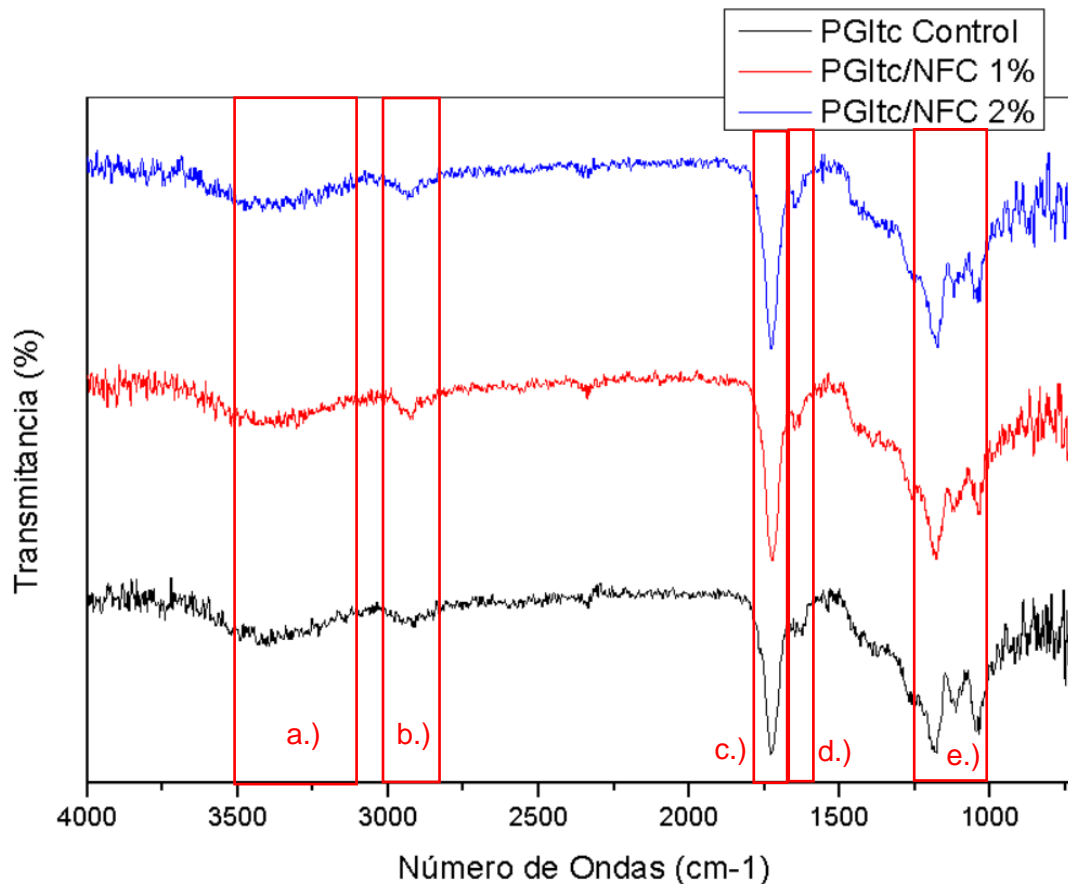


Figura 5.3 Gráfico comparativo de las bandas de PGItc de control, 1% y 2% NFC.

Se notaron las siguientes bandas de interés:

- La banda ancha a.) que se encuentra en el rango de número de ondas de 3500 a 3100 cm^{-1} indica la presencia de grupos OH. Estos grupos son comunes tanto en la celulosa como en las terminaciones del polímero, siendo los grupos hidroxilo sin reaccionar presentes en las moléculas de glicerina. Si la banda tuviera un pico más pronunciado, se podría verificar la existencia de interacciones de puente de hidrógeno entre la celulosa y los grupos OH del polímero, pero no es posible confirmar esta interacción específica (Mondragón, 2020).
- Los picos mostrados en la franja b.) de los rangos de 3000 a 2800 cm^{-1} indican enlaces carbono-hidrógeno, los cuales se encuentran a lo largo de la cadena polimérica.
- La banda principal c.) ubicada aproximadamente en los 1750 cm^{-1} de número de onda, es la banda más pronunciada en las tres muestras. Muestra los enlaces dobles carbono-oxígeno de los ésteres formados en la polimerización. Esto es positivo ya que prueba que el material polimeriza en presencia de nanocelulosa en ambos casos de adición de NFC; uno de los

posibles resultados esperados era que el tamaño y grupos de la NFC obstruyeran el proceso de síntesis, lo cual se confirma que no es el caso para ninguno de los dos materiales híbridos.

- Los picos mostrados en la banda d.) aunque leves, indican la presencia de enlaces dobles carbono-carbono. Esto puede significar que en el entrecruzamiento que ocurre en el proceso de curado no ocurre la adición de todos los enlaces dobles para formar redes de enlaces covalentes C-C entre las cadenas poliméricas, y el entrecruzamiento se da por intercambio de enlaces C-O en los grupos éster en cada unidad polimérica.
- Los picos correspondientes a la banda e.) muestran la presencia de enlaces covalentes carbono-carbono y carbono-oxígeno, encontrados en los anillos de NFC y en la cadena polimérica.

Es importante notar la consistencia entre las tres muestras. La muestra de control comparte las mismas lecturas con las muestras de 1% y 2%, lo que indica principalmente que la síntesis y polimerización ocurre de la misma manera independiente de la carga de NFC presente en el material, esto es positivo ya que significa que la NFC forma parte de la matriz polimérica sin obstruir ni producir irregularidades en el proceso de polimerización.

Se especulaba que la interacción de la nanocelulosa con la matriz polimérica fuera mediante enlaces de puente de hidrógeno entre las unidades hidroxilo presentes en la NFC y los grupos hidroxilo sin reaccionar de la glicerina. Sin embargo, la poca intensidad del espectro en el área de -OH indica que no ocurre tal interacción. Se tiene en cuenta la posibilidad de que la NFC se una a la cadena polimérica, pero esto puede ser confirmado mediante pruebas de resonancia magnética nuclear, ya que la técnica de FTIR efectuada indica sólo la presencia de grupos funcionales e interacciones.

La lectura de enlaces dobles carbono-carbono en las tres muestras puede indicar que el proceso de entrecruzamiento no ocurre exclusivamente mediante la adición de enlaces dobles para formar enlaces C-C entre las cadenas poliméricas. En otras palabras, la formación de enlaces C-C no es el único mecanismo a través del cual se produce el entrecruzamiento. El proceso de entrecruzamiento puede ocurrir mediante intercambio de enlaces C-O entre las cadenas. Esto es, enlaces de carbono-oxígeno pueden romperse y volver a unirse entre cadenas diferentes, formando nuevas uniones que refuerzan la estructura del polímero. En resumen, las bandas analizadas indican la participación de diferentes mecanismos específicos en la formación de uniones entre cadenas.

5.4 Módulo de Young

Luego del proceso de climatización que se muestra en el anexo B, se sometieron las muestras extraídas a ensayos de tensión.

Las pruebas de tensión entregaron datos correspondientes al esfuerzo de tracción aplicado versus el porcentaje de deformación para cada muestra medida. En el anexo D se muestran los gráficos de estrés versus deformación 1% de cada material analizado, junto con una discusión para cada set de datos, y un comparativo general de todas las muestras en el anexo F, mostrando todas las curvas para todos los materiales analizados en las pruebas de tensión.

Para las muestras medidas correctamente, se calculó el módulo de Young. Se utilizó el método gráfico descrito anteriormente, y su desarrollo se elabora en el anexo E. Los valores calculados se exponen en el gráfico correspondiente a la figura 5.4.

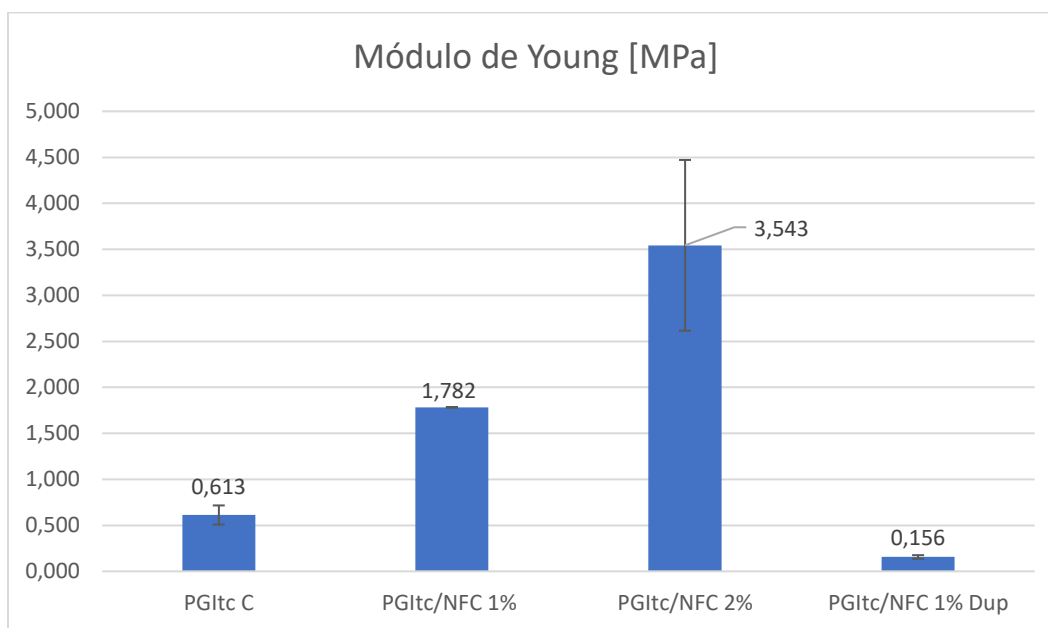


Figura 5.4 Gráfico de barras comparativo de los módulos de Young promedio calculados.

En primer lugar, se define el módulo de elasticidad para el PGItc puro con un proceso de curado de 24 horas y postcurado de 48 horas con un valor de 0,613 MPa. Se notó en los materiales obtenidos posteriormente un consistente aumento del módulo de Young.

Se desprende un aumento de 2,9 veces en el módulo de elasticidad al añadir un 1% en masa de NFC en glicerina para síntesis de PGItc, aunque este dato no es confiable debido a que sólo se logró medir una muestra de manera exitosa.

El valor del módulo de Young aumenta hasta 5,7 veces al aumentar la carga de NFC a un 2% en masa de glicerina, con una alta desviación estándar. Ocurre un caso particular en el segundo set de muestras al 1% de NFC, que es una disminución de la resistencia a la tracción. Se cree que hay variables en el proceso de síntesis que no se tenían en cuenta y debieron afectar el producto final.

La variabilidad de las muestras con adición de 2% de NFC se explica mediante el análisis de las muestras seleccionadas para los cálculos de módulo de elasticidad, que se pueden ver en la figura 5.5.

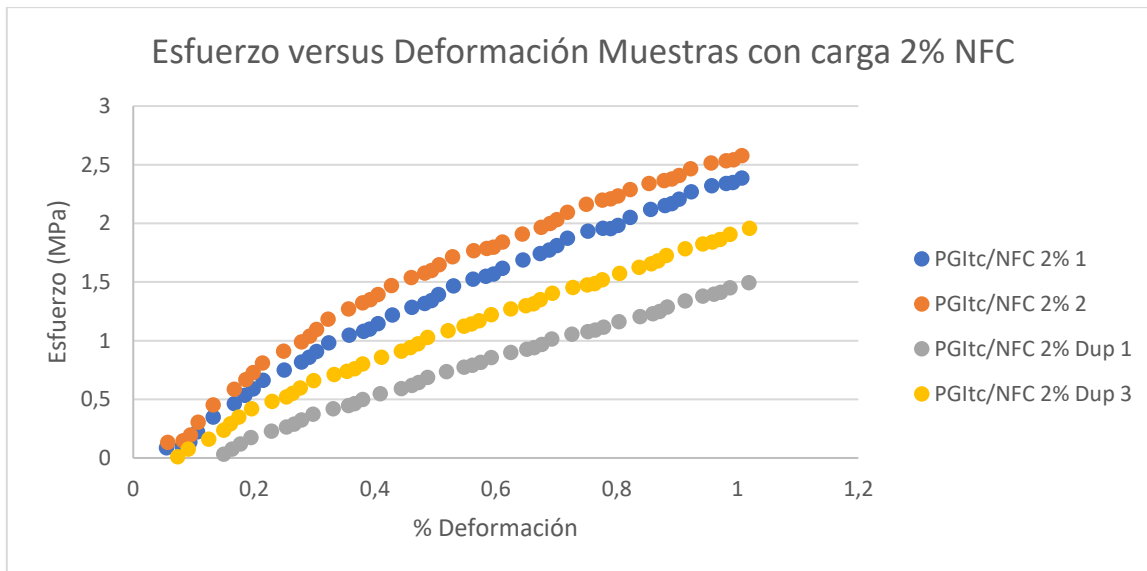


Figura 5.5 Esfuerzo versus deformación de muestras con carga 2% NFC.

Se puede notar inmediatamente la variación del valor máximo de esfuerzo versus deformación, donde hay una diferencia de hasta 1,0 MPa entre el valor máximo y mínimo en el esfuerzo necesario para lograr una deformación del 1%. Estas diferencias ocurrieron debido a dos factores principales:

- Ligeras diferencias en las dimensiones de los materiales. En particular, las muestras del duplicado de 2% NFC poseen un ancho en promedio 1,5 mm menor que las primeras muestras, y a su vez muestran un espesor 0,2 mm mayor respecto a las muestras anteriores. Las dimensiones de los materiales, específicamente el ancho y espesor, pueden afectar al esfuerzo necesario para lograr el mismo porcentaje de deformación, ya que el área de contacto será ligeramente diferente, provocando que el valor de tensión sea distinto para la misma fuerza ejercida. En el anexo C se muestran las dimensiones de las muestras obtenidas en el proceso de síntesis y curado.
- Integridad en los materiales. Las muestras poseían imperfecciones a lo largo del material, pequeñas burbujas, y el interior “crudo” de la muestra de polímero pueden haber afectado la

lectura de las muestras, al fallar en esos puntos donde existen burbujas, o el deslizamiento provocado por la parte interna del material.

Todos estos factores influyeron en la lectura del material, obteniendo resultados con alta variabilidad. Sin embargo, las muestras mostraron, aun así, propiedades de resistencia mejoradas respecto a las muestras de control.

Otro caso importante de analizar es el correspondiente a la adición de 1% NFC a la matriz de nanocelulosa, donde se logró analizar exitosamente una sola muestra de polímero. Esta se puede ver en la figura 5.6, describiendo su recta de esfuerzo versus deformación.

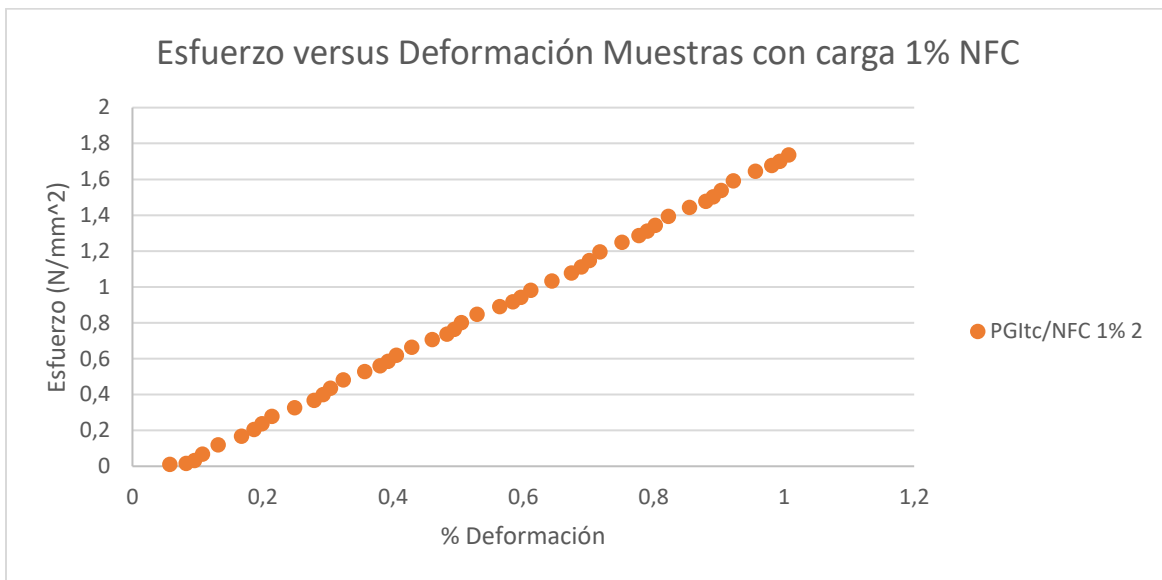


Figura 5.6 Gráfico de esfuerzo versus deformación de única muestra con carga de 1% NFC.

Este valor fue el único resultado aceptable ya que en las muestras de 1% NFC, dos fallaron por deslizamiento en las pinzas al momento del ensayo de tracción. Esto es debido al curado del material, que fue insuficiente para el espesor, y por dentro del material se encontraba aún en un estado de solidificación incompleta, que provocó que se comprimiera entre las pinzas y posteriormente el deslizamiento de este. Se intentó hacer un duplicado de muestras con carga de 1% para apoyar el único resultado obtenido, pero este también mostró resultados discordantes debido a la diferencia en el proceso de curado y descanso del material, que estuvo 48 horas extra en reposo a alta presión y temperatura ambiente, por lo que se decidió estudiar como un caso individual. La información y discusión de cada set de muestras por separado se puede encontrar en la sección D de los anexos.

Los resultados expuestos por las muestras al 1 y 2% muestran la mejora en las propiedades mecánicas del PGItc al añadir NFC en incrementos porcentuales a la matriz polimérica. Este valor muestra ser

lineal y se espera que el comportamiento sea similar en porcentajes bajos y, al aumentar la concentración de NFC, eventualmente se infiere que se llegará a un punto de “saturación” donde el módulo de Young ya no incrementará. Si se mantiene constante o decrece es algo desconocido, pero se puede inferir un comportamiento logarítmico cuya asíntota sería el módulo de Young de la nanocelulosa conforme aumenta el porcentaje de adición de NFC en la matriz. Se propone elaborar muestras con porcentajes intermedios de 0,5% y 1,5% de NFC añadido a la matriz polimérica, cuyo análisis puede ayudar a determinar la naturaleza del comportamiento del material. Asimismo, se propone experimentar con concentraciones mayores de NFC.

5.5 Propiedades de autocuración

Se analizó en las muestras sobrantes de la síntesis 1, correspondiente a las muestras de PGI_{tc}/NFC con carga de 1%, la capacidad de autocuración del polímero resultante.



Figura 5.7 Dos sets de muestras para testeo de autocuración, a.) serán juntados por el lado suave, y b.) serán juntados por la cara porosa y con grietas.

En la figura 5.7, se tienen dos sets de muestras que fueron testeadas para verificar las propiedades de autocuración del material, el primer set de materiales fue unido por la cara suave del material, producto de la extracción del molde. El segundo set fue unido por la cara porosa y agrietada del material producto de las burbujas formadas y la estabilización de los enlaces participantes en el proceso de entrecruzamiento.

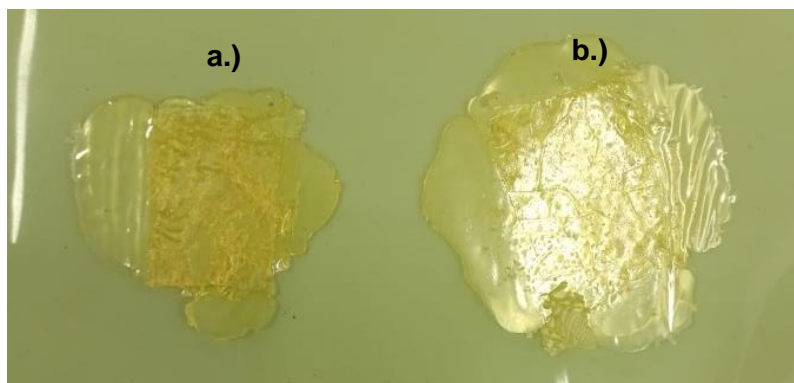


Figura 5.8. PGItc/NFC 1% fusionado, a.) unido por la cara suave, b.) unido por la cara porosa.

Se enviaron al horno de curado con la misma presión ejercida durante 24 horas, a 110°C. Se obtuvo que los materiales se fusionaron efectivamente en la zona de mayor presión. Tras la manipulación del material, se confirmó que no consiste netamente en una adherencia física. Nótese el cambio de color (apreciable más en el material izquierdo en la figura 5.8. Así como el escurrimiento de material que no se curó por dentro en el proceso de curado original. No se pudo eliminar las grietas formadas por las burbujas de agua, pero se redujeron significativamente.

Se efectuó también un análisis mediante FTIR para estudiar el proceso químico de entrecruzamiento que permite la autocuración de estos materiales. Se compararon dos muestras de PGItc/NFC 1%, una que pasó por un proceso de reformación con una muestra que no ha pasado por ningún tipo de reparación, apreciable en la figura 5.9.

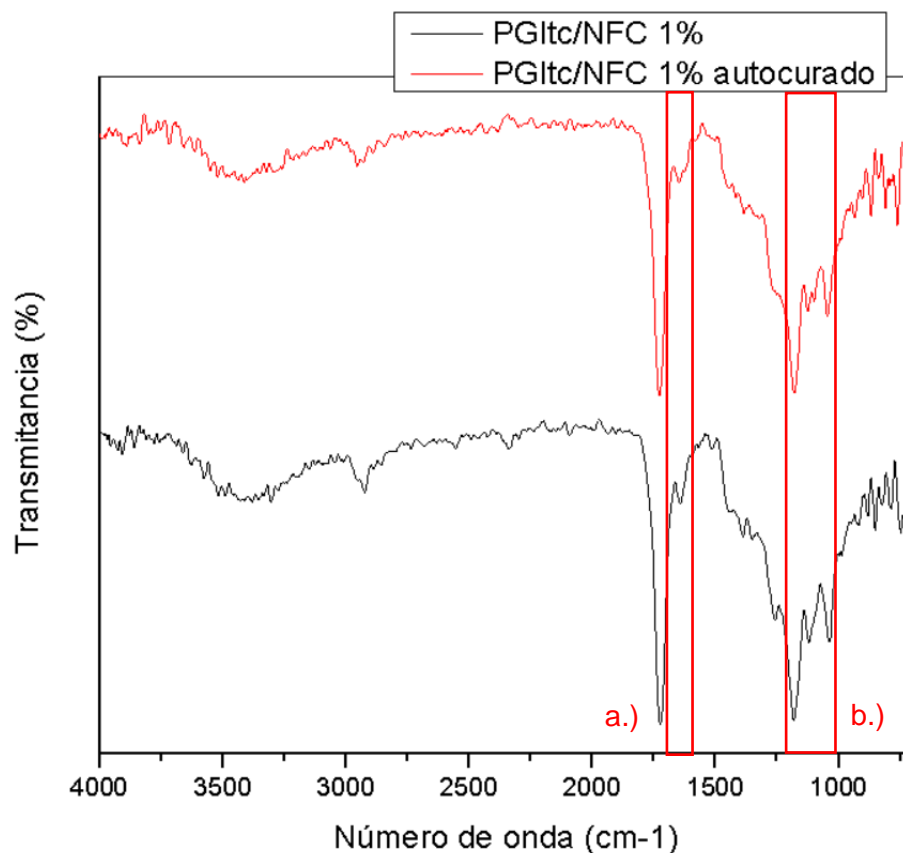


Figura 5.9 Comparación de espectros FTIR en muestras PGItc/NFC 1% con y sin proceso de autoreparación.

No se notaron diferencias importantes entre el material autoreparado y la muestra original. Como se habló anteriormente, para el proceso de entrecruzamiento se tenía en cuenta dos posibilidades: el intercambio de enlaces C-O en los ésteres, y la formación de enlaces C-C tras la adición de los enlaces dobles presentes en las unidades de ácido itacónico.

El gráfico de comparación muestra en la sección marcada a.) que no existe una gran diferencia en la lectura de enlaces dobles carbono-carbono, lo que puede significar que no existe posterior adición de enlaces dobles en el proceso de reparación del material, esto quiere decir que el material no aparenta tener alteraciones químicas notables en el proceso de autoreparación. Si el proceso hubiera provocado cambios significativos en la estructura química del material, se podrían haber generado nuevas bandas en la región de los enlaces dobles carbono-carbono en el análisis FTIR.

Se observa que la intensidad de las bandas que muestran la presencia de enlaces C-O mostrada en la sección b.) es la misma en ambos materiales, esto podría indicar que la capacidad de autoreparación del material no ha modificado significativamente su estructura química.

En otras palabras, la presencia de las mismas bandas de enlaces C-O en ambos materiales sugiere que el proceso de autoreparación puede haber restablecido los enlaces C-O en el material de manera efectiva, de tal manera que su estructura química es similar a la del material original. Esto coincide con los reportes en literatura (Liu et al., 2019), donde los enlaces C-O se pueden reformar sin necesidad de catalizador si están en presencia de grupos hidroxilo, que se encuentran abundantes debido a los grupos hidroxilo encontrados tanto en la glicerina como la nanocelulosa, como se muestra en la figura 5.10.

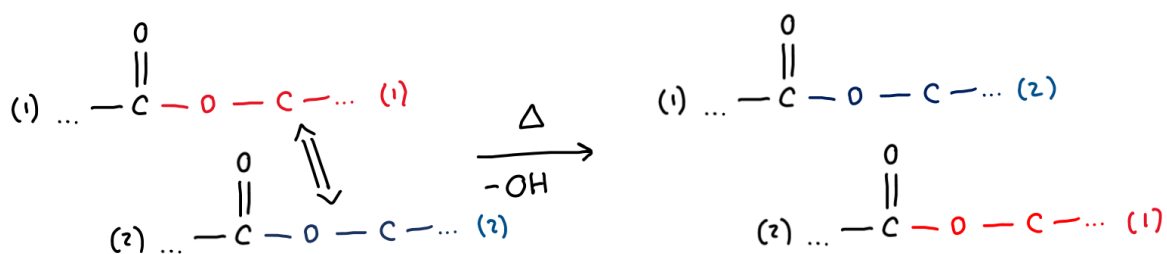


Figura 5.10 Mecanismo de entrecruzamiento por intercambio de enlaces C-O.

Sin embargo, es importante tener en cuenta que la ausencia de cambios significativos en la intensidad de las bandas de FTIR no necesariamente implica que el material autoreparado tenga exactamente las mismas propiedades mecánicas o térmicas que el material original. Para determinar la eficacia del proceso de autoreparación y las posibles modificaciones en las propiedades del material, se necesitaría llevar a cabo pruebas adicionales más allá del análisis de FTIR, como pruebas de resistencia mecánica o térmica.

En resumen, se puede notar que el material se autorepara mediante ambos procesos propuestos, esto es, intercambio de enlaces C-O y formación de enlaces covalentes C-C tras adición de enlaces dobles carbono-carbono. Sin embargo, no se puede cuantificar ninguno de estos procesos con el análisis efectuado y se requieren análisis posteriores. El material autocurado no muestra cambios significativos en su estructura química luego de ser efectivamente reparado, en comparación a un material que no ha pasado por ningún tipo de reparación.

6 Conclusiones

Se determinó una metodología para la síntesis de materiales híbridos polímero con nanocelulosa (NFC), siendo la matriz el poliéster poli (glicerol itaconato) (PGItc), con NFC añadido en concentraciones 1% y 2% (% en glicerina) suspendido en glicerina. La reacción se determinó en 140° C, y se determinó un sistema de curado para obtener muestras medibles, aunque se encontró que algunas muestras no estaban sólidas por dentro. Se considera la reacción y curado como aceptables, pero se recomienda estandarizar más parámetros aparte de los medidos en esta investigación, en particular:

- Mejorar la formación de las muestras de polímero, ya sea mediante un nuevo molde para el proceso de curado, o un sistema distinto como curado a presión mediante prensa hidráulica para obtener muestras con un menor espesor, y más consistentes entre sí, lo que podría ayudar a una caracterización más confiable.
- Estandarizar tiempos de descanso del material, aparentemente la temperatura a la cual se extrae el material tiene efectos en sus propiedades mecánicas. De 4 horas a 48 horas de enfriamiento es un periodo muy extendido y se debe hallar un punto de equilibrio, se cree que la falta de consistencia en el tiempo de enfriamiento fue el motivo de la diferencia tan notable en el segundo set de muestras con carga de 1% NFC.

Se analizó el material mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, donde se verificó la polimerización del material en presencia de NFC. Idealmente, se deberían analizar las muestras mediante resonancia magnética nuclear para poder caracterizar estructuralmente el material y poder identificar el rol que cumplen las fibras de nanocelulosa en el polímero y determinar si este se une a las cadenas mediante reacción química, o si están suspendidas en la estructura del polímero interactuando mediante puentes de hidrógeno.

Se caracterizaron mecánicamente los materiales desarrollados, se calculó el módulo de Young promedio mediante el análisis gráfico de los perfiles de esfuerzo versus deformación, obteniendo valores de 1,78 y 3,54 MPa en las muestras con 1% y 2% de NFC respectivamente, y se compararon con la muestra de control sin NFC añadido, que se calculó un módulo de Young de 0,613 MPa. Se tiene que el PGItc/NFC al 1% obtuvo un aumento de 2,9 veces en su módulo de elasticidad, y el PGItc/NFC al 2% aumentó 5,8 veces en su módulo de Young, mostrando que efectivamente los materiales compuestos híbrido nanocelulosa poseen propiedades mecánicas mejoradas respecto al material original.

Finalmente, se analizó el efecto de la carga de la nanocelulosa en las propiedades de autocuración en el material híbrido sintetizado. Se probó PGI_{tc} con 1% de carga de NFC, se juntaron tanto en la superficie porosa como en la superficie lisa del material (producto del proceso de curado) y se enviaron a un horno a 110°C durante 24 horas, obteniendo que los materiales se fusionan entre sí en ambos casos, confirmando que el polímero con carga de NFC tiene propiedades de autocuración, y se analizó mediante espectroscopía FTIR para estudiar este proceso de reparación, donde se puede inferir que ocurre un proceso de intercambio de enlaces C-O entre cadenas poliméricas en presencia de grupos hidroxilo sin necesidad de catalizador.

En base a lo descrito en este procedimiento, se recomienda indagar más en los procesos de curado de los poliésteres basados en glicerina, y se espera que con instrumentación más actualizada se pueda sintetizar este polímero de manera más consistente y poder caracterizar sus propiedades mecánicas de manera eficiente.

7 Bibliografía

- Abdul Rashid, E. S., Muhd Julkapli, N., & Yehye, W. A. (2018). Nanocellulose reinforced as green agent in polymer matrix composites applications. *Polymers for Advanced Technologies*, 29(6), 1531–1546. <https://doi.org/10.1002/pat.4264>
- Beginn, U., Frosinn, M., Reichelt, M., & Reuter, H. (2013). 3-Methylideneoxolane-2,5-dione. *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, 69(3), o321–o321. <https://doi.org/10.1107/S1600536813002924>
- Božič, M., Martina, M., & Kokol, V. (2014). Sustainable and high-performable nano-structured biopackaging materials. *Technical Proceedings of the 2014 NSTI Nanotechnology Conference and Expo, NSTI-Nanotech 2014*, 1, 350 – 353. <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84907404214&partnerID=40&md5=0821487b83d48fcd4972e08efac30a42>
- Brinson, H. F., & Brinson, L. C. (2008). *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity*. Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-73861-1>
- Callister, W., & Rethwisch, D. (2018). *Materials Science and Engineering* (10^a ed.).
- Carnahan, M. A., & Grinstaff, M. W. (2001). Synthesis and Characterization of Poly(glycerol–succinic acid) Dendrimers. *Macromolecules*, 34(22), 7648–7655. <https://doi.org/10.1021/ma010848n>
- Chanda, M. (2013). *Introduction to Polymer Science and Chemistry*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b14577>
- Chen, X., Dam, M. A., Ono, K., Mal, A., Shen, H., Nutt, S. R., Sheran, K., & Wudl, F. (2002). A Thermally Re-mendable Cross-Linked Polymeric Material. *Science*, 295(5560), 1698–1702. <https://doi.org/10.1126/science.1065879>
- Christoph, R., Schmidt, B., Steinberner, U., Dilla, W., & Karinen, R. (2006). Glycerol. En *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. https://doi.org/10.1002/14356007.a12_477.pub2
- Ciriminna, R., Pina, C. della, Rossi, M., & Pagliaro, M. (2014). Understanding the glycerol market. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 116(10), 1432–1439. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201400229>

- De, B., Gupta, K., Mandal, M., & Karak, N. (2014). Biodegradable Hyperbranched Epoxy from Castor Oil-Based Hyperbranched Polyester Polyol. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(3), 445–453. <https://doi.org/10.1021/sc400358b>
- de Carvalho, J., Magalhaes, A., & Soccol, C. (2018). Biobased itaconic acid market and research trends - is it really a promising chemical? *Chimica oggi*, 36, 56.
- Dehnad, D., Mirzaei, H., Emam-Djomeh, Z., Jafari, S.-M., & Dadashi, S. (2014). Thermal and antimicrobial properties of chitosan–nanocellulose films for extending shelf life of ground meat. *Carbohydrate Polymers*, 109, 148–154. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.03.063>
- Deming, T. J. (2007). Synthetic polypeptides for biomedical applications. *Progress in Polymer Science*, 32(8–9), 858–875. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.05.010>
- Denissen, W., Winne, J. M., & Du Prez, F. E. (2016). Vitrimers: permanent organic networks with glass-like fluidity. *Chemical Science*, 7(1), 30–38. <https://doi.org/10.1039/C5SC02223A>
- Ebewele, R. O. (2000). *Polymer Science and Technology*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420057805>
- Goldberg, I., & Rokem, J. S. (2009). Organic and Fatty Acid Production, Microbial. En *Encyclopedia of Microbiology* (3rd ed., pp. 421–442). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-012373944-5.00156-5>
- Guerre, M., Taplan, C., Winne, J. M., & Du Prez, F. E. (2020). Vitrimers: directing chemical reactivity to control material properties. *Chemical Science*, 11(19), 4855–4870. <https://doi.org/10.1039/D0SC01069C>
- Kim, M. J., Hwang, M. Y., Kim, J., & Chung, D. J. (2014). Biodegradable and Elastomeric Poly(glycerol sebacate) as a Coating Material for Nitinol Bare Stent. *BioMed Research International*, 2014, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2014/956952>
- Kirimura, K., & Hattori, T. (2011). *Comprehensive Biotechnology* (Moo-Young Murray, Ed.; 2nd ed., Vol. 3).
- Klemm, D., Cranston, E. D., Fischer, D., Gama, M., Kedzior, S. A., Kralisch, D., Kramer, F., Kondo, T., Lindström, T., Nietzsche, S., Petzold-Welcke, K., & Rauchfuß, F. (2018a). Nanocellulose as a natural source for groundbreaking applications in materials science: Today's state. *Materials Today*, 21(7), 720–748. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.02.001>

- Kolankowski, K., Miętus, M., Ruśkowski, P., & Gadomska-Gajadhur, A. (2022a). Optimisation of Glycerol and Itaconic Anhydride Polycondensation. *Molecules*, 27(14), 4627. <https://doi.org/10.3390/molecules27144627>
- Kumar, V., Pathak, P., & Bhardwaj, N. K. (2020). Waste paper: An underutilized but promising source for nanocellulose mining. *Waste Management*, 102, 281–303. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.10.041>
- Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., & Bras, J. (2012). Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate Polymers*, 90(2), 735–764. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.026>
- Liu, T., Zhang, S., Hao, C., Verdi, C., Liu, W., Liu, H., & Zhang, J. (2019). Glycerol Induced Catalyst-Free Curing of Epoxy and Vitrimer Preparation. *Macromolecular Rapid Communications*, 40(7), 1800889. <https://doi.org/10.1002/marc.201800889>
- Maia, T. H. S., Larocca, N. M., Beatrice, C. A. G., de Menezes, A. J., de Freitas Siqueira, G., Pessan, L. A., Dufresne, A., França, M. P., & de Almeida Lucas, A. (2017). Polyethylene cellulose nanofibrils nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 173, 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.05.089>
- Medeiros, E. S., Offeman, R. D., Klamczynski, A. P., Glenn, G. M., Mattoso, L. H. C., & Orts, W. J. (2014). Synthesis, Characterization and Nanocomposite Formation of Poly(glycerol succinate-co-maleate) with Nanocrystalline Cellulose. *Journal of Polymers and the Environment*, 22(2), 219–226. <https://doi.org/10.1007/s10924-014-0643-1>
- Mondragón, P. (2020). La espectroscopía FTIR-ATR aplicada al análisis de alimentos y bebidas. Principios y aplicaciones de la espectroscopía de infrarrojo en el análisis de alimentos y bebidas (Primera edición) (pág. 84). D.R. Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco A. C. ISBN 978-607-8734-12-2. <https://ciatej.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1023/744/1/Cap%207%20La%20espectroscopia%20FTIR%20ATR.pdf>
- Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., & Youngblood, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3941. <https://doi.org/10.1039/c0cs00108b>
- Perumal, G., Pappuru, S., Chakraborty, D., Maya Nandkumar, A., Chand, D. K., & Doble, M. (2017). Synthesis and characterization of curcumin loaded PLA—Hyperbranched polyglycerol

- electrospun blend for wound dressing applications. *Materials Science and Engineering: C*, 76, 1196–1204. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.03.200>
- Phanthong, P., Reubroycharoen, P., Hao, X., Xu, G., Abudula, A., & Guan, G. (2018). Nanocellulose: Extraction and application. *Carbon Resources Conversion*, 1(1), 32–43. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2018.05.004>
- Pouyan, P., Cherri, M., & Haag, R. (2022). Polyglycerols as Multi-Functional Platforms: Synthesis and Biomedical Applications. *Polymers*, 14(13), 2684. <https://doi.org/10.3390/polym14132684>
- Quispe, C. A. G., Coronado, C. J. R., & Carvalho Jr., J. A. (2013). Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, 475–493. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.017>
- Rahman, M., Alrobaian, M., Almalki, W. H., Mahnashi, M. H., Alyami, B. A., Alqarni, A. O., Alqahtani, Y. S., Alharbi, K. S., Alghamdi, S., Panda, S. K., Fransis, A., Hafeez, A., & Beg, S. (2021). Superbranched polyglycerol nanostructures as drug delivery and theranostics tools for cancer treatment. *Drug Discovery Today*, 26(4), 1006–1017. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2020.11.007>
- Rashid, S., & Dutta, H. (2020). Characterization of nanocellulose extracted from short, medium and long grain rice husks. *Industrial Crops and Products*, 154, 112627. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112627>
- Samourides, A., Anayiotos, A., Kapnisis, K., Xenou, Z., Hearnden, V., & Chen, B. (2021). Fabrication of Hierarchical Multilayer Poly(Glycerol Sebacate urethane) Scaffolds Based on Ice-Templating. *Applied Sciences*, 11(11), 5004. <https://doi.org/10.3390/app11115004>
- Shriner, R. L., Ford, S. G., & Roll, L. J. (1931). ITACONIC ANHYDRIDE AND ITACONIC ACID. *Organic Syntheses*, 11, 70. <https://doi.org/10.15227/orgsyn.011.0070>
- Teleky, B.-E., & Vodnar, D. (2019). Biomass-Derived Production of Itaconic Acid as a Building Block in Specialty Polymers. *Polymers*, 11(6), 1035. <https://doi.org/10.3390/polym11061035>
- Valerio, O., Misra, M., & Mohanty, A. K. (2018). Poly(glycerol-co-diacids) Polyesters: From Glycerol Biorefinery to Sustainable Engineering Applications, A Review. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(5), 5681–5693. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04837>
- Vandenbergh, L. P. S., Karp, S. G., de Oliveira, P. Z., de Carvalho, J. C., Rodrigues, C., & Soccol, C. R. (2018). Solid-State Fermentation for the Production of Organic Acids. En *Current*

Developments in Biotechnology and Bioengineering (pp. 415–434). Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63990-5.00018-9>

Vogt, L., Ruther, F., Salehi, S., & Boccaccini, A. R. (2021). Poly(Glycerol Sebacate) in Biomedical Applications—A Review of the Recent Literature. *Advanced Healthcare Materials*, 10(9), 2002026. <https://doi.org/10.1002/adhm.202002026>

Wahyuningsih, K., Iriani, E. S., & Fahma, F. (2018). Utilization of Cellulose from Pineapple Leaf Fibers as Nanofiller in Polyvinyl Alcohol-Based Film. *Indonesian Journal of Chemistry*, 16(2), 181. <https://doi.org/10.22146/ijc.21162>

Yazdani, S. S., & Gonzalez, R. (2007). Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. *Current Opinion in Biotechnology*, 18(3), 213–219. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2007.05.002>

Wood, L. (January 15, 2021). *Global Glycerol Industry (2020 to 2029) -Market Trends and Drivers – ResearchAndMarkets.com*. Businesswire.
<https://www.businesswire.com/news/home/20210115005399/en/Global-Glycerol-Industry-2020-to-2027---Market-Trends-and-Drivers---ResearchAndMarkets.com>

Zamboulis, A., Nakiou, E. A., Christodoulou, E., Bikiaris, D. N., Kontonasaki, E., Liverani, L., & Boccaccini, A. R. (2019). Polyglycerol Hyperbranched Polyesters: Synthesis, Properties and Pharmaceutical and Biomedical Applications. *International Journal of Molecular Sciences*, 20(24), 6210. <https://doi.org/10.3390/ijms20246210>

8 Anexos

8.1 Anexo A: Pruebas individuales de síntesis de PGI_{tc}.

A continuación, se presentan las síntesis efectuadas de manera cronológica, con comentarios respecto a cada proceso de síntesis y sus cantidades a reaccionar. Se determinó hacer 3 muestras principales: Una muestra de control sin adición de NFC; PGI_{tc}/NFC con concentración al 1% de NFC en glicerina y PGI_{tc}/NFC con concentración al 2% de NFC en glicerina.

8.1.1 Síntesis N°1 (PGI_{tc}/NFC al 1% n°1)

En la prueba piloto, se intentó inmediatamente la reacción con glicerina/NFC al 1% en masa.

Tabla 8.1 Cantidad en gramos de reactantes de reacción 1.

	Glicerina/NFC	Ánh. Itacónico
Cantidad (g)	40,0	42,38

El proceso de síntesis fue exitoso, sin embargo, el proceso de curado mostró tener problemas debido al peso insuficiente sobre la muestra. Notar en la figura 8.1 que la única presión ejercida sobre el polímero es hecha por la cubierta de metal.

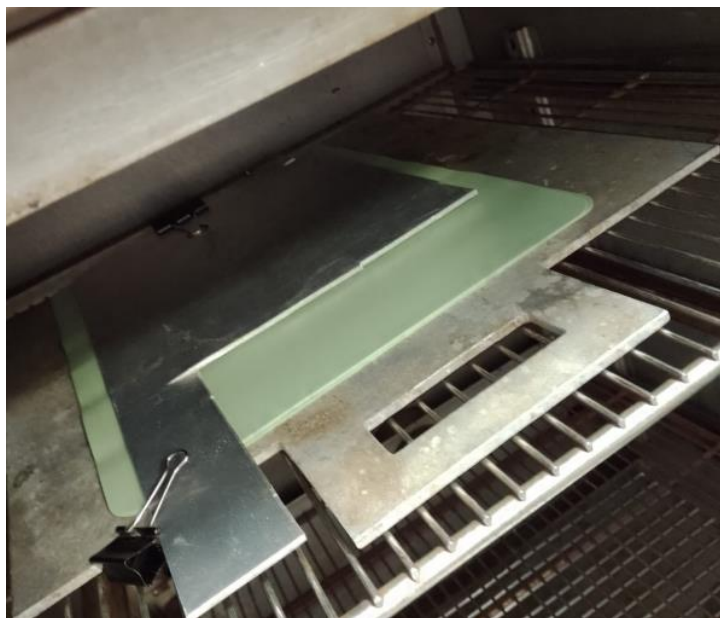


Figura 8.1 Muestra de síntesis n°1 en proceso de curado.

Se vertió muy lentamente el polímero en el molde, haciendo que se solidificara parcialmente en el balón de reacción y perdiendo producto potencialmente útil.

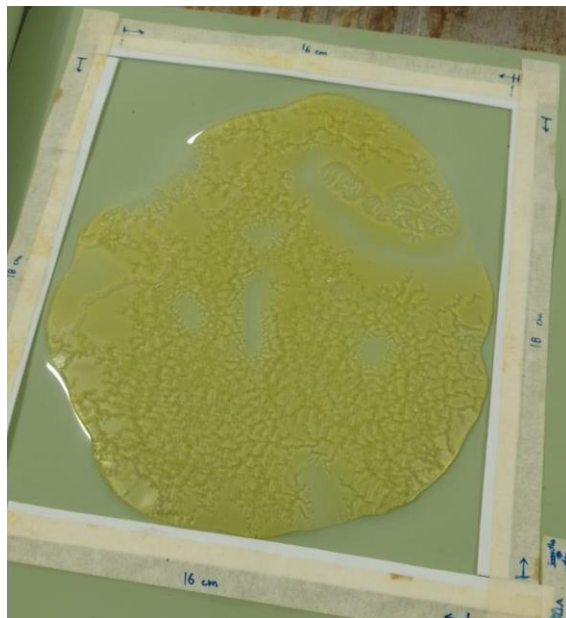


Figura 8.2 Marco con PGI_{tc}/NFC al 1% de síntesis n°1.

Se notan grietas formadas por el traslado de las moléculas de agua en el proceso de curado (Notar las líneas en la figura 8.2, dejando al polímero inutilizable para hacer pruebas mecánicas. Sin embargo, es una prueba positiva que confirma la viabilidad del proceso de síntesis.



Figura 8.3 Intento n° 1 de PGI_{tc} con 1% NFC.

Se concluye que se debe mejorar la presión ejercida en el molde y ejecutar el traspaso del balón hacia el molde más rápido.

8.1.2 Síntesis N°2 (PGItc/NFC al 1% n°2)

La síntesis n°2 se hizo con la glicerina restante al 1%, se utilizó una menor cantidad para intentar evitar el producto perdido en el balón de reacción.

Tabla 8.2 Cantidad en gramos de reactantes en reacción 2.

	Glicerina/NFC	Ánh. Itacónico
Cantidad (g)	10	11,15

La síntesis de tan poco material significó que la mayoría se quedaba adherido al balón de reacción aun cuando se traspasaba rápidamente, esto debido a la alta viscosidad del líquido. Esta vez se recuperó aún menos material. El proceso de curado se realizó con un peso improvisado, siendo un bidón de 5 litros. El peso no resultó ser suficiente, pero ayudó en evitar la formación de grietas, aun así, hubo agua que no evaporó en el proceso, generando burbujas e inutilizando el material. La película es extremadamente frágil, y cualquier presión hecha cuando está sólido puede fácilmente trizarlo, se requiere mucho cuidado al retirar el material.



Figura 8.4 Intento n° 2 de PGItc con 1% NFC.

Se concluye que la cantidad a sintetizar es muy baja y se determina un punto intermedio. Se buscan maneras más efectivas para aplicar presión uniforme en el molde.

8.1.3 Síntesis N°4 (PGItc/NFC al 1% n°4)

En base a los casos anteriores, se decide hacer la síntesis con un punto medio de reactantes, aún en la misma relación molar.

Tabla 8.3 Cantidad en gramos de reactantes en reacción 4.

	Glicerina/NFC	Ánh. Itacónico
Cantidad (g)	20,1	22,3

Este proceso fue el mejor en términos de calidad de material, obteniendo muestras que posteriormente serán utilizadas en las pruebas de tracción. El moldeo y curado de la muestra sigue siendo un problema debido al peso insuficiente. Se intenta recalentar material con intención de evitar la formación de grietas, pero la ligera alza de temperatura forma ondas superficiales.



Figura 8.5 PGItc con 1% de NFC dispersado en lámina de silicona.

Inicialmente el material se formó de manera eficaz, ejemplificado en la figura 8.5, se notan muy pocas burbujas centrales, y el material está mucho mejor formado que en los intentos anteriores. Se reserva este material para uso futuro. Posteriormente se cortaron trozos utilizables para las pruebas mecánicas



Figura 8.6 Muestras de PGIItc con 1% de NFC, pertenecientes a la síntesis n°4.

Se reservan muestras para futuras pruebas. Se concluye que se requiere modificar el armazón para el curado de la muestra.

8.1.4 Síntesis N°5 (PGIItc control n°1)

Desde este punto, se vuelve necesario sintetizar la muestra de control para comparación. La muestra es elaborada con las siguientes cantidades.

Tabla 8.4 Cantidad en gramos de reactantes en reacción 5.

	Glicerina	Ánh. Itacónico
Cantidad (g)	20	21,2

Al tacto, se nota que es mucho menos viscoso que el material con adición de NFC al momento de extraer del balón. Inicialmente los resultados son positivos, sin embargo, se deja enfriar el molde por insuficiente tiempo, aproximadamente 2 horas, haciendo que se formen ondas en el material debido a la estabilización de enlaces, inutilizándolo para procesos posteriores, apreciable en la muestra extraída a la izquierda de la figura 8.7.

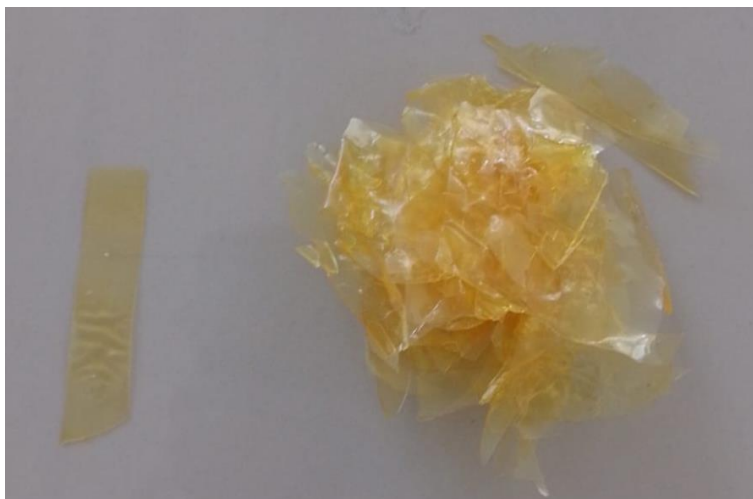


Figura 8.7 Muestras de PGItc de control, pertenecientes a la síntesis n°5.

Los pequeños cambios graduales en el proceso han sido positivos, sin embargo, lograr una película consistente es complicado debido al desconocimiento del tiempo de “descanso” adecuado sin que este signifique una pérdida de tiempo muy grande.

8.1.5 Síntesis N°6 (PGItc control n°2)

Se hace una segunda síntesis de muestra de control disminuyendo la masa total. Se utiliza esta síntesis como último intento de utilizar el sistema de marco de teflón.

Tabla 8.5 Cantidad en gramos de reactantes en reacción 6.

	Glicerina	Ánh. Itacónico
Cantidad (g)	15	17,6

El polímero se adhiere al marco y a la superficie de las láminas de silicona. La presión ejercida por los pesos improvisados no es consistente a lo largo de la película, provocando que la placa sea más gruesa en un lado que en otro.



Figura 8.8 Muestras de PGItc de control, pertenecientes a la síntesis n°6.

Esto sumado a las ondas formadas por la estabilización de los enlaces en las cadenas poliméricas, visibles en la figura 8.9, dejan por inutilizable esta síntesis. Notar la dispersión inconsistente del material a lo largo del marco, así como las burbujas formadas en la superficie.



Figura 8.9 Marco de PGI_{tc} de control, pertenecientes a la síntesis n°6.

Se decide descartar el uso de los marcos de teflón y se exploran otros métodos de curado.

8.1.6 Síntesis N°7 (PGI_{tc} control n°3)

Se hace un tercer intento en sintetizar PGI_{tc} de control. En base a literatura se determina que 140°C es la temperatura óptima de reacción (Kolankowski et al., 2022a).

Tabla 8.6 Cantidad en gramos de reactantes en reacción 7.

	Glicerina	Ánh. Itacónico
Cantidad (g)	15	17,6

Desde esta reacción en adelante, se utiliza un nuevo método para el moldeo del material. El nuevo molde consiste en un sistema hecho por 3 láminas de silicona apta para horno, una de base, una que cumple la función de molde, con muescas hechas con forma rectangular para el polímero en una forma similar a la fundición por moldeo y una lámina que tapa el molde, formando un sello una vez es aplicada presión. En la figura 8.10 se muestra un esquema simplificado del sistema de molde utilizado en el proceso de curado y formación de filmes.

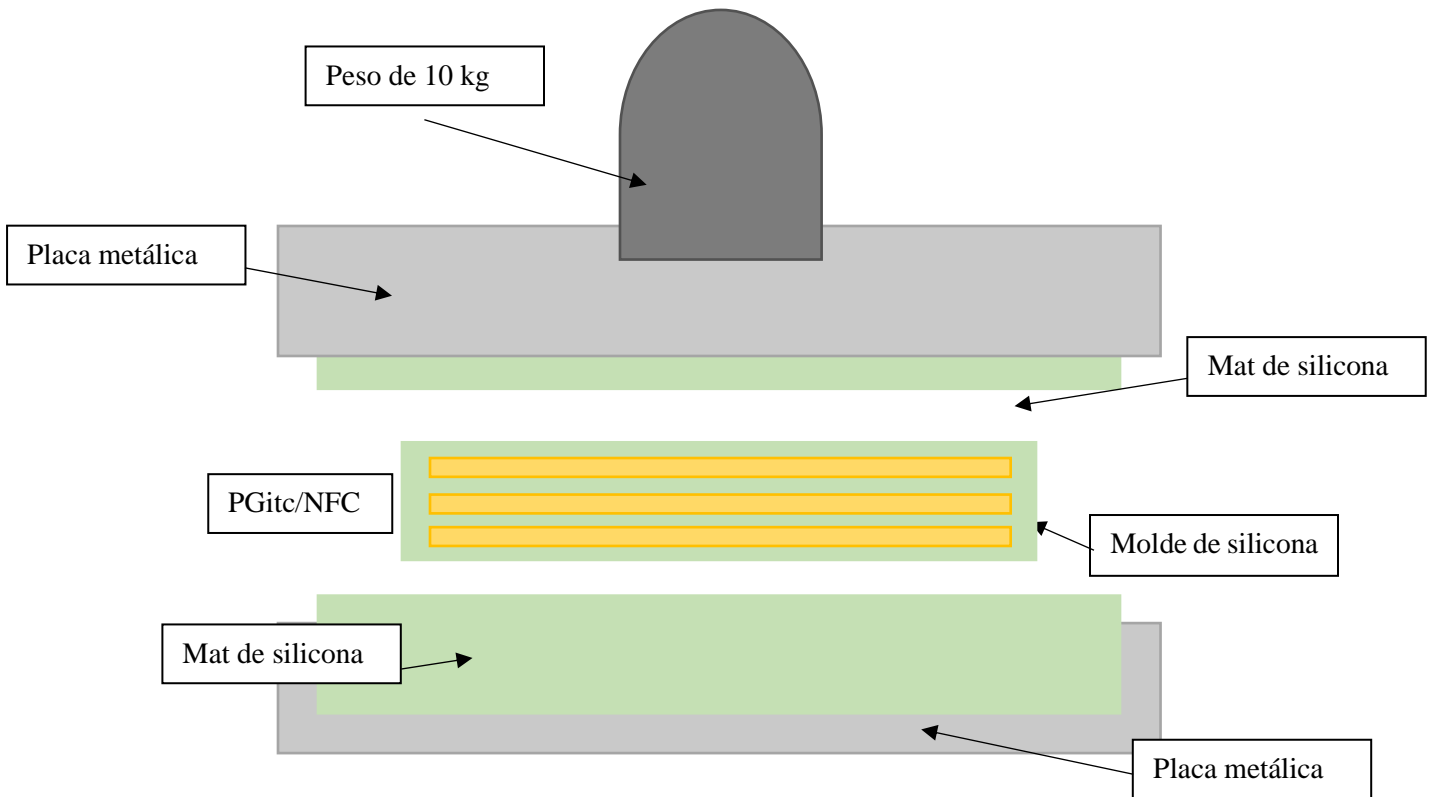


Figura 8.10 Diagrama de armazón modificado para horno.

Este método resulta ser excepcionalmente bueno, obteniendo muestras de control aptas para uso posterior en las pruebas mecánicas. Se utilizan directamente como base de control las muestras extraídas, visibles en la figura 8.11.



Figura 8.11 Muestras en climatización de PGItc control.

Desde esta síntesis se estandariza completamente el método de síntesis y extracción, utilizando la nueva temperatura de síntesis y el sistema de extracción del polímero formado.

8.1.7 Síntesis N°8 (PGItc/NFC al 1% n°5)

Se vuelve a intentar una síntesis con PGItc/NFC al 1% con el nuevo procedimiento. El proceso se hace con las siguientes cantidades.

Tabla 8.7 Cantidad en gramos de reactantes en reacción 8.

	Glicerina/NFC	Ánh. Itacónico
Cantidad (g)	20	22,3

De esta síntesis se obtuvieron resultados negativos. Se formaron muestras extraíbles al desarmar el molde, pero la alta temperatura, debida a una extracción del molde temprana, sumada a la humedad hizo que se formaran ondas en las muestras de polímero. Se infiere que esto pudo ocurrir debido a una ligera dilatación en el material al absorber agua del ambiente. Se intenta extraer el agua mediante absorción con sílica gel, pero resulta ser ineficaz y se decide descartar el material para posteriores pruebas.



Figura 8.12 Muestras de PGItc/NFC al 1%, pertenecientes a la síntesis n°8.

Se confirma que 4 horas de enfriamiento a T° ambiente es insuficiente para enfriar el material correctamente. Se recogen los materiales elaborados en la sección 5.4 como muestras apropiadas.

8.1.8 Síntesis N°9 (PGItc/NFC al 2% n°1)

Se decidió, ya teniendo las muestras al 1% elegidas, aumentar la carga de nanocelulosa al 2% en masa de glicerina.

Tabla 8.8 Cantidad en gramos de reactantes en reacción 9.

	Glicerina/NFC	Ánh. Itacónico
Cantidad (g)	20,4	22,3

Luego de dejarlas enfriar durante 24 horas, se obtuvo exitosamente un set de materiales que posteriormente fueron utilizados en las pruebas mecánicas. A pesar de la presencia de burbujas en la película de material, se logran extraer muestras suficientes para las pruebas de tensión. Las muestras utilizadas se ven en la figura 8.13.



Figura 8.13 Muestras de PGItc/NFC al 2% en climatización, pertenecientes a la síntesis n°9.

Se concluye que el método es el más apropiado para la síntesis de polímero, y desde este punto se comenzó a romper el molde de “casting” de silicona para acelerar el proceso de extracción y evitar la formación de ondas y absorción de agua.

8.1.9 Síntesis N°10 (PGItc/NFC al 2% n°2)

Se propone duplicar el set de datos con una nueva síntesis al 2%, por lo que se repite el experimento. Es necesario notar que el tiempo de reacción se redujo a 16 horas. Esto debido principalmente a la gestión de tiempo en laboratorio, sin embargo, la diferencia en tiempo no genera un cambio palpable

en la síntesis debido a que la tasa de cambio del grado de avance de la reacción alcanza su valor más alto a las 5 horas de reacción y luego disminuye con el tiempo (Kolankowski et al., 2022c).

Tabla 8.9 Cantidad en gramos de reactantes en reacción 10.

	Glicerina/NFC	Ánh. Itacónico
Cantidad (g)	20,4	22,3

Se obtienen suficientes muestras para duplicar la cantidad de pruebas para el material con 2% de carga. En particular se sigue viendo la formación de ondas y grietas en puntos particulares del molde, como se puede apreciar en la figura 8.14.

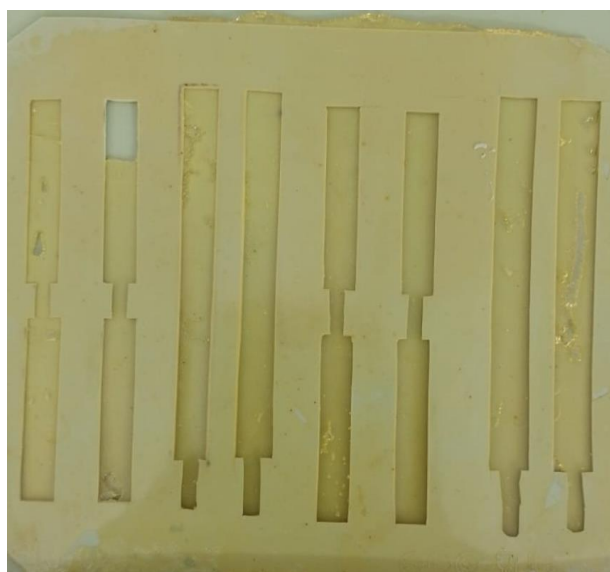


Figura 8.14 Muestras de PGI_{tc}/NFC al 2% en molde, pertenecientes a la síntesis n°10.

Se obtiene entonces un segundo set de muestras para utilizar posteriormente en los ensayos de tracción.

8.1.10 Síntesis N°11(PGI_{tc}/NFC al 1% n°6)

Se intenta también hacer un duplicado para las muestras con carga de 1% de NFC, esto debido a que la mayoría de los materiales con carga de 1% NFC fallaron prematuramente en las pruebas de tracción.

Tabla 8.10 Cantidad en gramos de reactantes en reacción 11.

	Glicerina/NFC	Ánh. Itacónico
Cantidad (g)	20,4	22,3

Es importante notar que estas muestras son particularmente diferentes a las muestras de la cuarta síntesis, utilizadas originalmente en la primera prueba de tensión, el color es más intenso, y las muestras son notablemente más translúcidas (se puede notar claramente el cuadrículado en la figura 8.15, a esto se le suma su mayor flexibilidad aparente y son ligeramente pegajosos al tacto. se logra recuperar una mayor cantidad de muestras utilizables. Es necesario notar la coloración particular en los bordes, esto es debido a que absorbieron ligeramente la tinta que demarcaba los límites en los moldes de silicona.

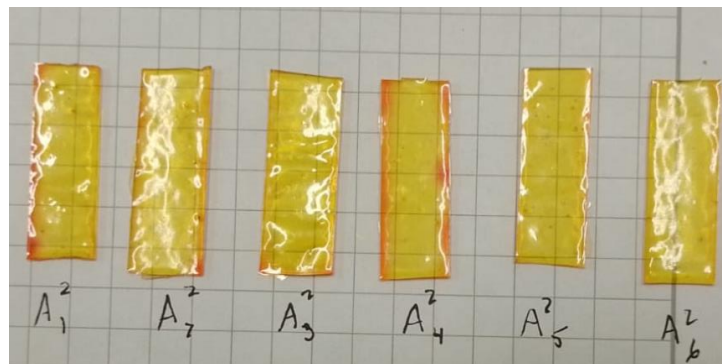


Figura 8.15 Muestras de PGI_{tc}/NFC al 1% en climatización, pertenecientes a la síntesis n°11.

Con este set de muestras se concluyen las reacciones y se procede a la climatización de los materiales elegidos para su posterior caracterización mecánica.

8.2 Anexo B: Perfiles de temperatura y humedad de muestras en climatización.

Para efectuar las pruebas de tensión, se requiere un proceso de climatización para las muestras, donde se deben mantener durante 48 horas a 25°C y humedad relativa de 50%. Las siguientes tablas corresponden a los perfiles de temperatura y humedad monitoreados en el proceso de climatización.

Tabla 8.11 Perfiles de temperatura y humedad de muestras de control, carga de 1% NFC y carga de 2% NFC (C_n , A_n y B_n respectivamente) para climatización

Fecha de inicio: lunes 12 de diciembre de 2022.

Fecha y hora	T° medida (°C)	Humedad (%)
12/12; 15:00 Hrs	26,4	48,0
13/12; 09:30 Hrs	26,6	49,1
13/12; 16:30 Hrs	27,2	51,5
14/12; 11:30 Hrs	27,0	50,6
15/12; 12:45 Hrs	27,0	50,6

Tabla 8.12 Perfiles de temperatura y humedad de muestras correspondientes al duplicado de PGItc con carga de 2% NFC (B^2_n) para climatización

Fecha de inicio: lunes 19 de diciembre de 2022.

Fecha y hora	T° medida (°C)	Humedad (%)
19/12; 13:00 Hrs	27,7	47,1
19/12; 17:30 Hrs	27,7	44,8
20/12; 09:30 Hrs	26,9	47,6
20/12; 16:00 Hrs	27,5	50,6
21/12; 09:00 Hrs	27,2	51,4

Tabla 8.13 Perfiles de temperatura y humedad muestras correspondientes al duplicado de PGItc con carga de 1% NFC (A^2_n) para climatización

Fecha de inicio: miércoles 4 de enero de 2023.

Fecha y hora	T° medida (°C)	Humedad (%)
04/01; 11:00 Hrs	27,6	49,2
04/01; 18:30 Hrs	28,4	51,4
05/01; 10:15 Hrs	28,1	49,9

05/01; 18:00 Hrs	28,2	50,0
06/01; 09:00 Hrs	26,9	51,1

8.3 Anexo C: Caracterización de muestras

8.3.1 Set de muestras de PGI_{tc} control “C_n”

A continuación, se muestra una tabla resumen de su caracterización física. Estos valores fueron medidos con un espesímetro.

Tabla 8.14 Resumen de dimensiones de muestras de control C_n.

	Largo [mm]	Ancho [mm]	Espesor [mm]
C ₁	32,13	10,61	0,659
C ₂	30,5	11,44	1,216
C ₃	31,31	10,13	1,270

8.3.2 Set de muestras con carga 1% NFC “A_n”

Se presenta una tabla resumen de su caracterización física. Al igual que en el punto anterior, estos valores fueron medidos con un espesímetro.

Tabla 8.15 Resumen de dimensiones de muestras con carga de 1% NFC A_n.

	Largo [mm]	Ancho [mm]	Espesor [mm]
A ₁	30,45	10,95	0,821
A ₂	32,87	11,26	0,793
A ₃	30,19	10,13	0,887

8.3.3 Set de muestras con carga 2% NFC “B_n”

Se muestra una tabla resumen de su caracterización física.

Tabla 8.16 Resumen de dimensiones de muestras con carga de 2% NFC B_n.

	Largo [mm]	Ancho [mm]	Espesor [mm]
B ₁	35,31	11,04	1,025
B ₂	32,52	11,71	1,057
B ₃	33,76	11,86	1,055

Estos tres sets de muestras fueron climatizados simultáneamente, por lo que comparten el mismo perfil de temperaturas. El seguimiento de estas temperaturas se muestra en la sección B de anexos. La temperatura promedio es 26,8 °C y la humedad promedio es de 50,0%.



Figura 8.16 Set de muestras de primer lote en climatización.

8.3.4 Set de muestras duplicadas con carga de NFC al 2% “B²_n”

Por motivos de logística de horario de trabajo en los laboratorios, se adaptó el proceso de climatización de 48 a 46 horas.

A continuación, una tabla resumen de las muestras elegidas con su caracterización física, la muestra B²₃ se decidió no incluir para mantener la consistencia de 3 muestras por set.

Tabla 8.17 Resumen de dimensiones de muestras B²_n.

	Largo [mm]	Ancho [mm]	Espesor [mm]
B ² ₁	32,68	9,63	1,23
B ² ₂	31,60	9,43	1,27
B ² ₄	30,67	9,33	1,35

La temperatura promedio de climatización es de 27,4 °C y la humedad promedio es de 48,3%



Figura 8.17 Set de muestras de segundo lote de carga 2% NFC en climatización.

8.3.5 Set de muestras duplicadas con carga de NFC al 1% “A²_n”

Este set de muestras se elaboró luego de que dos muestras del primer set de materiales con carga de 1% NFC en glicerina fallaran prematuramente en el ensayo de tracción.

Debido a la cantidad de muestras utilizables en este lote, se decidió ocupar las seis muestras disponibles para la posterior prueba de tensión. Estos duplicados (y triplicados, en cierto modo) pertenecientes al set de muestras con carga de 1% NFC pasaron por la misma modificación de tiempo de climatización, siendo durante 46 horas.

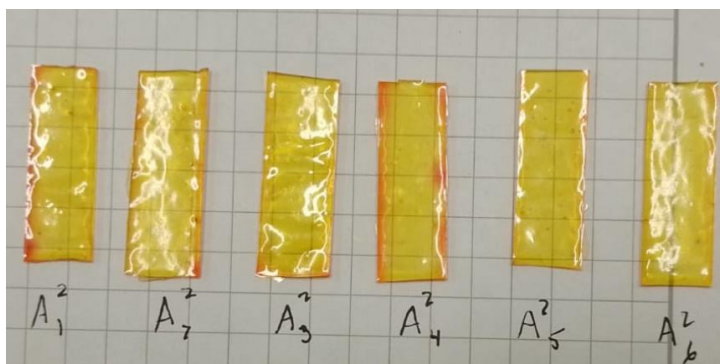


Figura 8.18 Muestras de PGI_{tc}/NFC al 1% en climatización.

Su caracterización física se resume en la siguiente tabla:

Tabla 8.18 Resumen de dimensiones de muestras con carga de NFC al 1% A²_n.

	Largo [mm]	Ancho [mm]	Espesor [mm]
A ² ₁	30,21	10,035	0,918
A ² ₂	31,68	10,788	1,1017

A^2_3	31,85	10,917	1,044
A^2_4	31,12	10,527	0,988
A^2_5	30,16	10,396	0,984
A^2_6	32,60	10,458	1,011

8.4 Anexo D: Análisis de pruebas de tensión

Se presenta el análisis de las pruebas de tensión en cada set de datos. En general, el PGI_{tc} fue consistente en las pruebas mecánicas. Sin embargo, la adición de NFC afectó la reproducibilidad de las muestras, obteniendo resultados con alta variabilidad, esto debido a los cambios en el procedimiento de curado y descanso del material, que se ha visto que afecta las propiedades mecánicas de los polímeros. (Abdul Rashid et al. 2018)

8.4.1 Muestras de control

Los materiales estudiados en las pruebas de tracción mostraron tener un comportamiento esperado. En los tres casos, ocurrió la rotura en un punto débil cercano a las pinzas que afirmaban el material, como se puede ver en la figura 8.19.



Figura 8.19 Muestras de control después de ensayo.

Los resultados mostraron una alta consistencia. Se obtuvo un promedio de 0,232 [MPa] de esfuerzo aplicado al 1% de deformación, y con una desviación estándar de 0,00904 [MPa] se puede considerar este set de datos como consistente. Más aún, considerando que el estrés inicial hasta un 0,2% de deformación es prácticamente idéntico en todos los materiales.

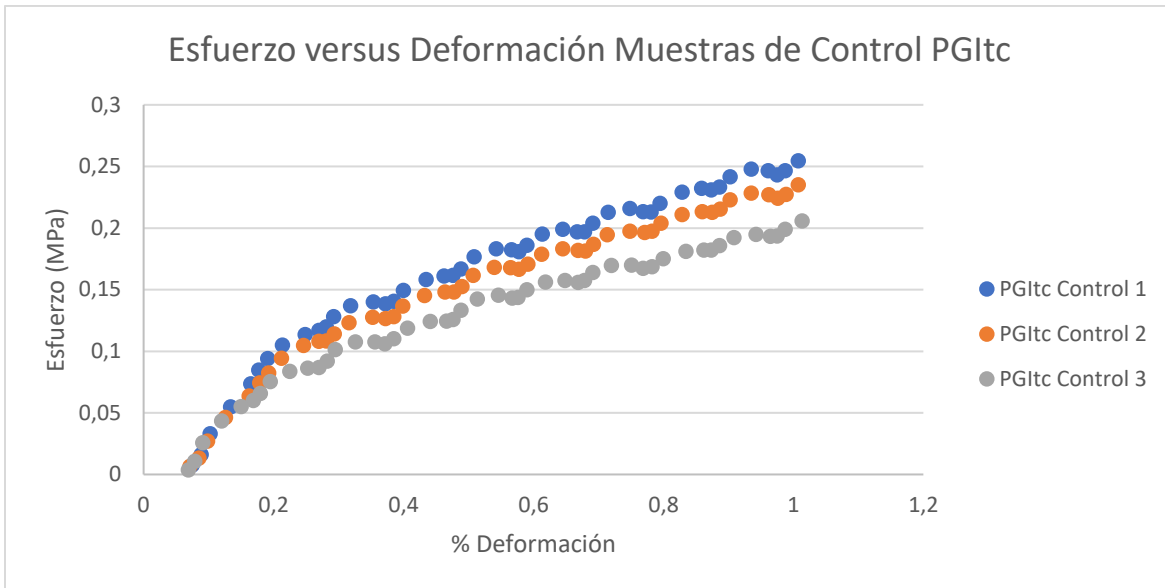


Figura 8.20 Esfuerzo versus deformación de muestras de control.

En la literatura no se ha logrado encontrar alguna métrica de comparación con el mismo material debido al escaso estudio de este polímero, por lo que es difícil tomar estos datos como correctos sin un poco de escrutinio. Aun así, como base para comparar los materiales futuros, es suficientemente consistente para usarse de manera confiable. También se puede comparar con otros materiales basados en glicerina y di ácidos comunes, lo que ayuda a entregar una aproximación del orden de magnitud de la resistencia del material.

Uno de los polímeros basados en glicerina más conocido es el poli(glicerol sebacato) o PGS. La literatura muestra que el PGS, bajo un proceso de síntesis a presión y un periodo de post curado de 48 horas, tiene un módulo de Young de aproximadamente 0,122 MPa (Kim et al., 2014). Otra fuente muestra que el periodo de curado influye en el módulo de Young, y con un periodo de curado de 3 días, que es equivalente al proceso de curado de 24 horas y post curado de 48 horas efectuado con el PGItc, se obtiene un módulo de Young de 0,8 MPa. (Vogt et al., 2021)

Mezclas de material similar es el poli(glicerol sebacato-uretano) que posee un módulo de Young que varía desde 0,4 a 2,0 MPa (Samourides et al., 2021). Estos valores difieren en gran manera por las condiciones para cada síntesis, sin embargo, se mantienen en una orden de magnitud similar, siendo esta de 0,1 a 2 MPa, que coincide con los valores de módulo de Young obtenidos en la presente investigación.

8.4.2 Muestras al 1% NFC

En el set de muestras con carga de 1% NFC, fallaron dos de las tres muestras prematuramente, esto debido a que el material está ligeramente “crudo” por dentro, haciendo que las pinzas no ejerzan presión de manera efectiva y se produzca un deslizamiento en vez de un estiramiento en las pruebas de tensión. La muestra 2 se pudo medir exitosamente.

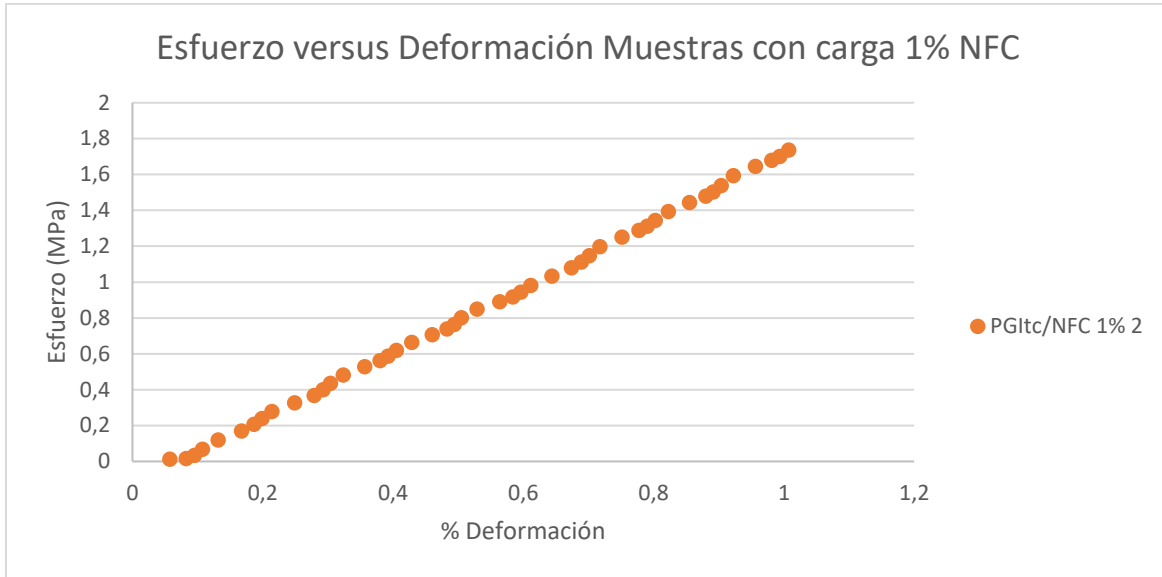


Figura 8.21 Gráfico de esfuerzo versus deformación de muestra con carga de 1% NFC.

Se decide no incluir los datos de las muestras 1 y 3 debido a las fallas. Los datos entregados por la medición de la muestra 2 ostentan una masiva mejora en comparación a las muestras de control, requiriendo un esfuerzo 7,3 veces mayor para lograr una deformación de 1%.

A pesar de que se tuvo una medición correcta con la medición de la muestra 2, una sola muestra se considera insuficiente para hacer una comparativa con el resto de las muestras medidas, y se decide posteriormente hacer un duplicado de las muestras al 1% NFC, lo que fue la 11^{va} síntesis efectuada posterior a las mediciones de tensión del resto de materiales. Se describió anteriormente las diferencias físicas y mecánicas entre las muestras 1% NFC iniciales y las muestras nuevas, por lo que se tenía en cuenta una posible discrepancia en los datos a obtener en las pruebas de tracción.

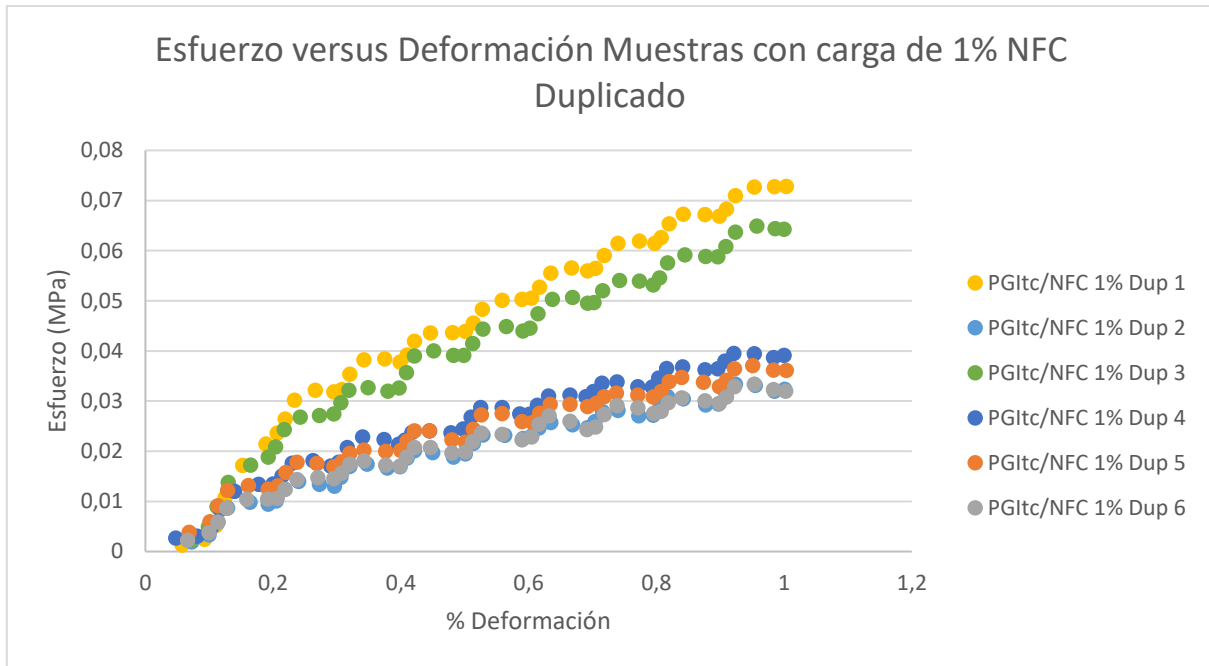


Figura 8.22 Gráfico de esfuerzo versus deformación del duplicado de muestras con carga de 1% NFC.

Los resultados obtenidos con este set de muestras fueron muy diferentes a lo esperado, no ocurrieron roturas o fallas prematuras en el material, por lo que no se puede explicar mecánicamente la diferencia en los datos obtenidos. El esfuerzo aplicado en este set de muestras para 1% de deformación es dramáticamente menor incluso que la muestra de control, siendo un promedio de 0,0461 [MPa] con una desviación estándar de 0,0177 [MPa].

En comparación a la muestra de control, el esfuerzo requerido es sólo un 19,1% de la muestra de control, mostrando una disminución enorme de resistencia a la tracción. Esta diferencia es aún menor comparado a la única muestra disponible de la primera prueba con 1% NFC. Este es el único caso donde se obtiene que el polímero con adición de NFC muestra propiedades mecánicas más débiles que la muestra de control, y se deciden mostrar separados a las muestras iniciales de 1% NFC, para ejemplificar la variabilidad producto de los procesos de curado y descanso del material.

8.4.3 Muestras al 2% NFC

Las muestras cuya carga era de 2% NFC respecto a la glicerina presentan la mayor variación en resultados en comparación con el resto de las muestras. Las roturas en los materiales fueron en distintos puntos entre cada muestra. El valor más distinto del promedio correspondiente a la muestra 3 que ocurrió debido al deslizamiento provocado por la consistencia “cruda” del material por dentro,

y se decidió excluir de los cálculos posteriores. El estrés inicial en los porcentajes menores de deformación se mantiene consistente entre los datos.

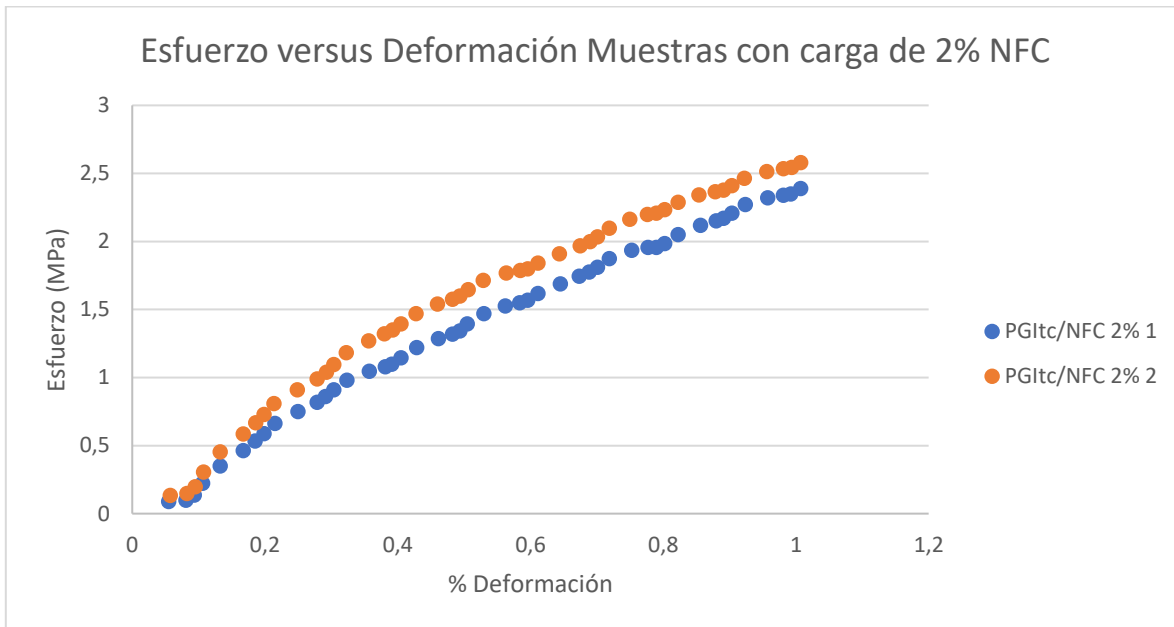


Figura 8.23 Gráfico de esfuerzo versus deformación de muestras con carga de 2% NFC.

Se nota un comportamiento similar en el duplicado de PGItc/NFC 2%. La muestra 2 de este set falló, ocurriendo un deslizamiento en la prueba de tensión y obteniendo un valor erróneo.

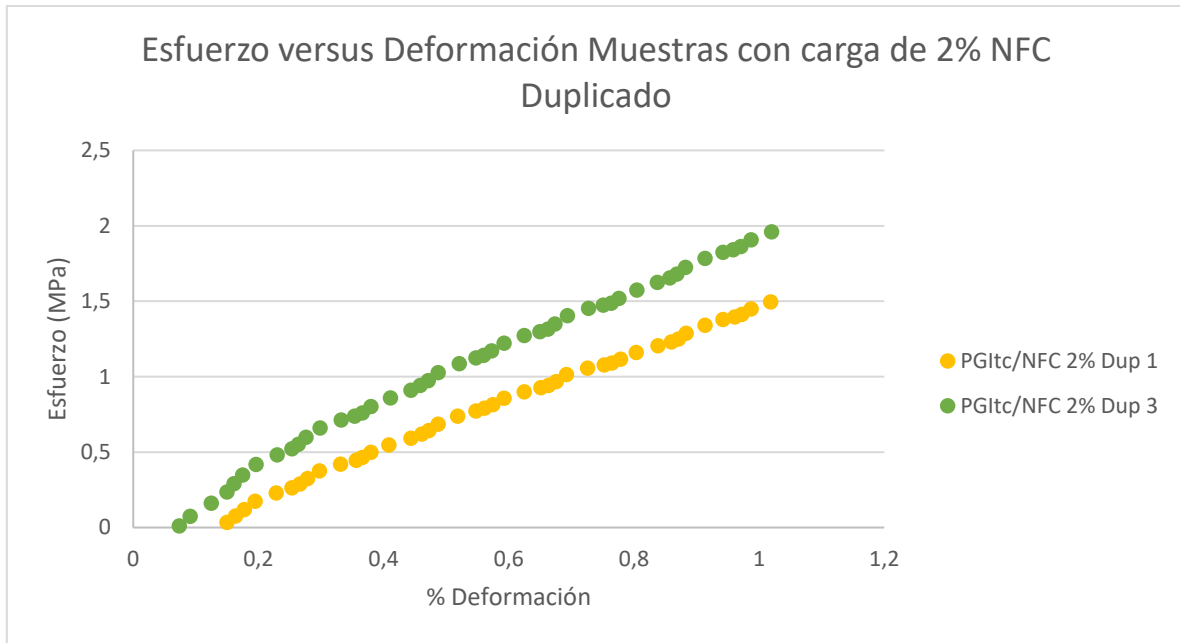


Figura 8.24 Gráfico de esfuerzo versus deformación de duplicado de muestras con carga de 2% NFC.

El promedio de esfuerzo aplicado a 1% deformación (y su duplicado) corresponde a 2,11 [MPa] con una desviación estándar de 0,4820 MPa. A pesar de que la desviación estándar es alta en comparación a los otros sets de datos, el valor de esfuerzo es particularmente mejor en todos los casos que el de control, siendo en promedio 8,72 veces más resistente.

A modo de síntesis de los datos analizados, se ve una mejora en la capacidad de resistencia a la tracción. Para las muestras con carga de 1% NFC no se puede establecer un valor confiable ya que sólo se pudo medir una muestra de manera efectiva, pero ésta mostró una mejora de resistencia 7,3 mayor a la obtenida de la muestra de control. Asimismo, las muestras con 2% de NFC mostraron una resistencia aumentada en 8,72 veces respecto al control. Sin embargo, los datos obtenidos difieren tanto entre sí que no se puede entregar una conclusión consistente respecto a la mejora de los materiales, esto sumado a las propiedades mecánicas de las muestras correspondientes a la repetición de síntesis con carga de 1% NFC que, como se vio, mostraban datos drásticamente distintos a lo esperado.

8.5 Anexo E: Cálculo de Módulo de Young

El módulo de Young fue calculado para cada caso estudiado. Mediante el uso de la herramienta de líneas de tendencia, se obtuvo la ecuación de la recta de cada curva en su punto de tensión lineal, de donde se extrae la pendiente de la recta, que corresponde al módulo de elasticidad. En las muestras estudiadas, el comportamiento elástico se muestra en los porcentajes menores de elongación, aproximadamente 0,2%. En estos puntos se usará la nomenclatura original para efectos de reconocer a qué rectas corresponden cada set de datos.

Desde este punto se usará la nomenclatura utilizada para cada muestra, esto para identificar cada set de datos medidos y a qué muestra independiente corresponde:

- Muestras de control C_n , donde el subíndice n indica el número de cada muestra de control.
- Muestras de PGItc/NFC con carga de 1%, con la nomenclatura A_n .
- Muestras de PGItc/NFC con carga de 2%, usando la nomenclatura B_n .

La nomenclatura para el duplicado de las muestras con carga 1% y 2% es similar y denotan el mismo significado:

- Duplicado de set de muestras de PGItc/NFC con carga de 1% poseen la nomenclatura A_n^2 , con el subíndice n identificando cada muestra independiente.
- Duplicado de set de muestras de PGItc/NFC con carga de 2% utiliza la nomenclatura B_n^2 , idéntico al caso anterior.

8.5.1 Muestras de control “ C_n ”

En el siguiente diagrama se muestran las líneas de tendencia, junto con sus ecuaciones.

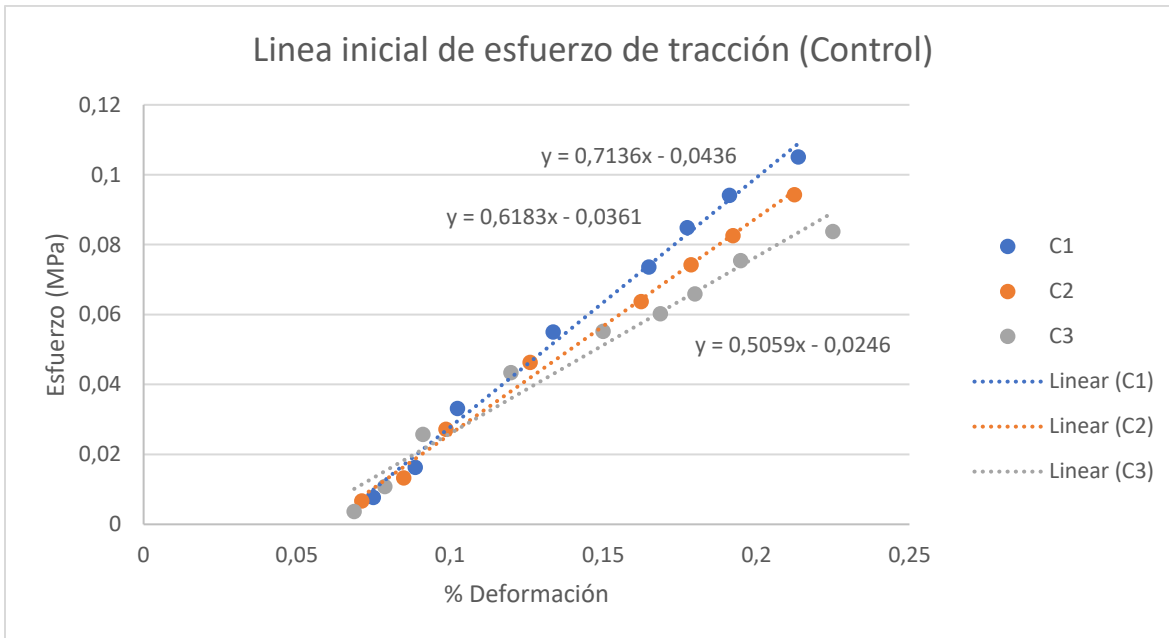


Figura 8.25 Líneas de tendencia de esfuerzo vs tracción de muestras de control hasta 0,2%.

Se promedian los valores obtenidos para obtener un módulo de Young promedio para la muestra de control

$$E_{promedio\ control} = \frac{\sum_{n=1}^i E_n}{n} = 0,6126 \left[\frac{N}{mm^2} \right] = 6,126 \times 10^5 \left[\frac{N}{m^2} \right] = 0,6126\ MPa$$

Se obtiene entonces un módulo de Young promedio para el PGI_{tc} de 0,6126 [MPa].

8.5.2 Muestras con carga de 1% NFC “A_n”

Se procede idénticamente al caso anterior, sin embargo, sólo se analiza el resultado favorable.

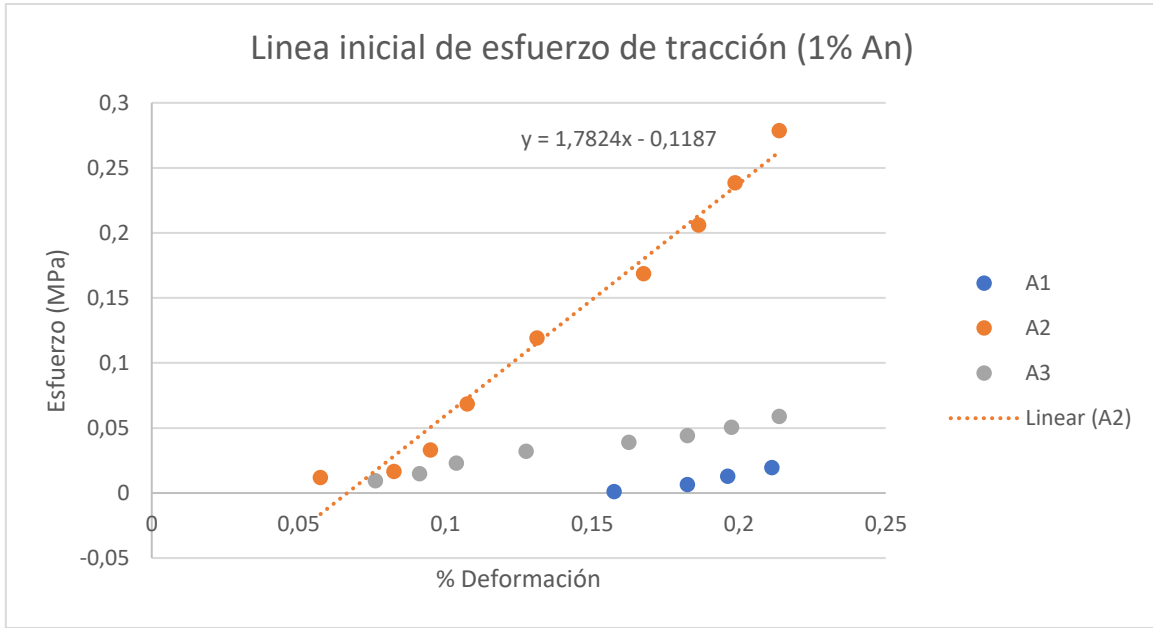


Figura 8.26 Líneas de tendencia de esfuerzo vs tracción de muestras A_n hasta 0,2%.

Como sólo se tiene un material medido correctamente, se utiliza este valor para efectos de esta investigación.

$$E_{1\% NFC} = 1,7824 \left[\frac{N}{mm^2} \right] = 1,78 \times 10^6 \left[\frac{N}{m^2} \right] = 1,78 MPa$$

Se obtiene entonces un módulo de Young promedio para el primer lote de PGI_{tc} con carga de NFC de 1% de 1,7824 [MPa]

8.5.3 Muestras con carga de 2% NFC “B_n” y duplicado 2% NFC “B²_n”

Los resultados de las muestras con carga de 2% NFC muestran las siguientes líneas de tendencia.

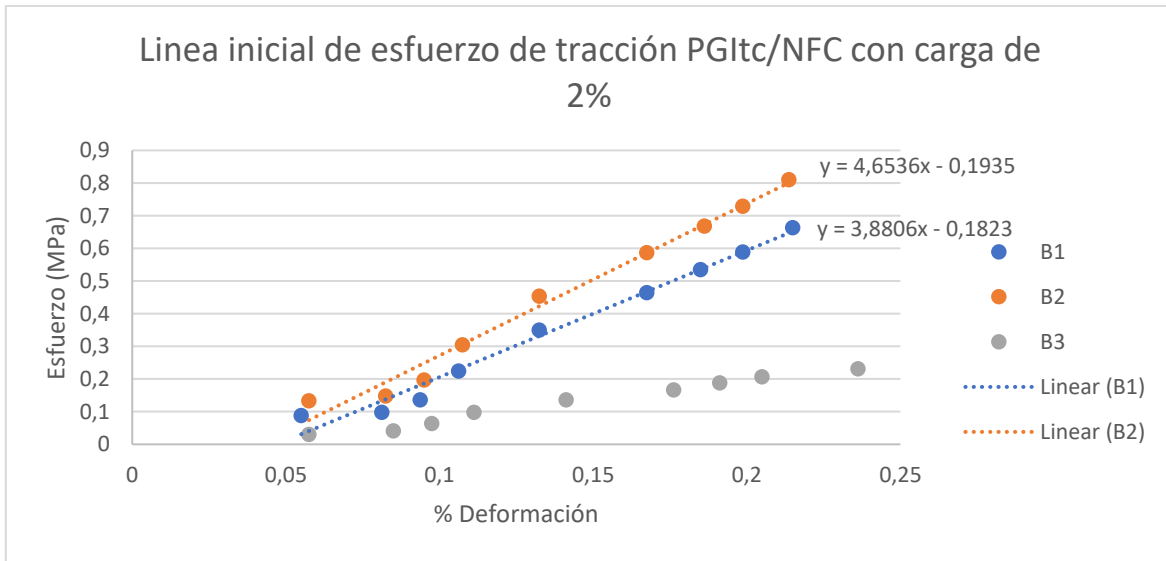


Figura 8.27 Líneas de tendencia de esfuerzo vs tracción de muestras con carga de NFC al 2% hasta 0,2%.

Idénticamente para el segundo set de muestras

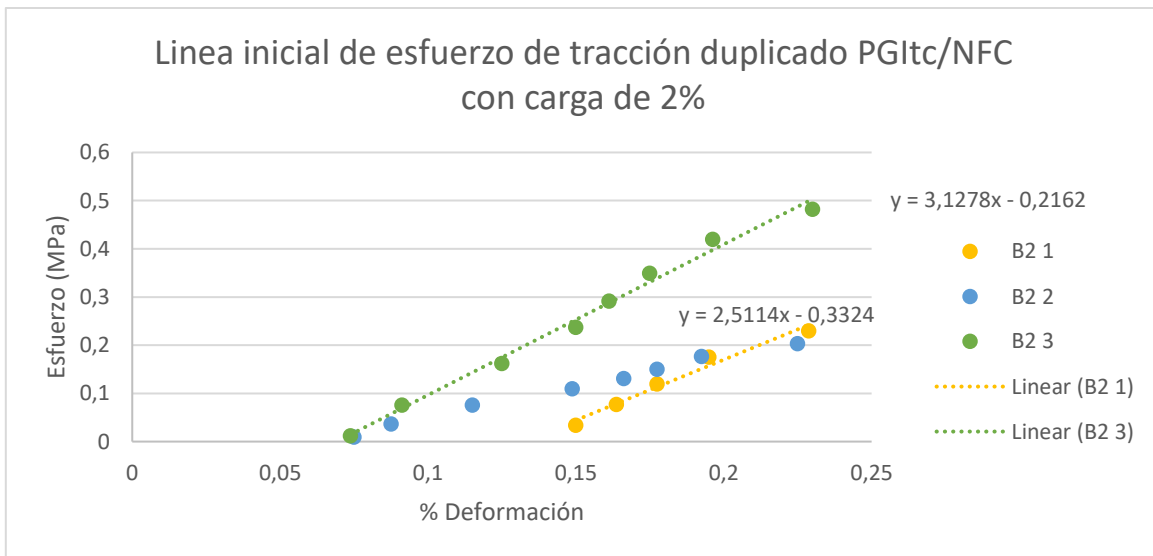


Figura 8.28 Líneas de tendencia de esfuerzo vs tracción de duplicado de muestras con carga de NFC al 2% hasta 0,2%.

Debido a la falla por deslizamiento de dos materiales, se excluyen del análisis. Se calcula un promedio de las mediciones obtenidas. A pesar de la varianza de los datos, se tiene que todas las muestras ofrecen un módulo de Young mayor comparado al set de muestras de control.

$$E_{\text{promedio } 2\% \text{ NFC}} = \frac{\sum_{n=1}^i E_n}{n} = 3,5433 \left[\frac{N}{\text{mm}^2} \right] = 3,54 \times 10^6 \left[\frac{N}{\text{m}^2} \right] = 3,54 \text{ MPa}$$

Se obtiene un módulo de Young promedio para PGI_{tc} con carga de NFC al 2% de 3,54 [MPa].

8.5.4 Muestras con carga de 1% NFC repetidas A²_{n3}

Las líneas de tendencia obtenidas del procedimiento anterior muestran la siguiente información

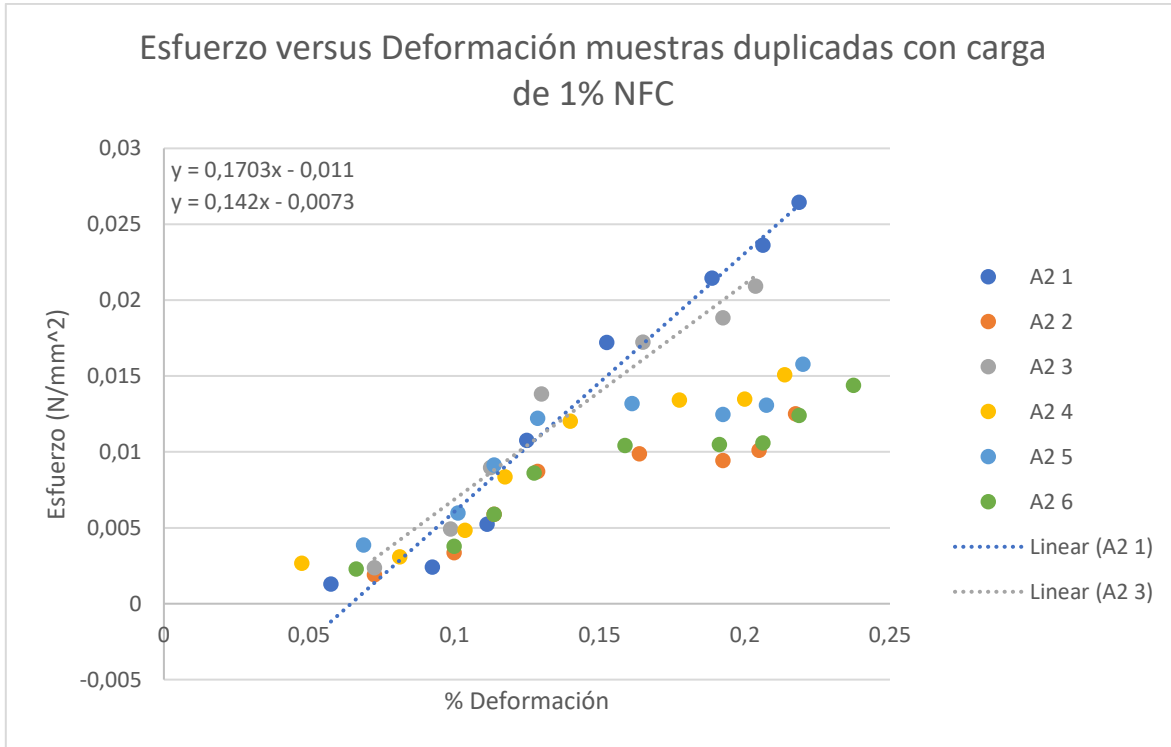


Figura 8.29 Líneas de tendencia de esfuerzo vs tracción de muestras duplicadas A²_n hasta 0,2%.

Las rectas de tendencia de las muestras A²₂, A²₄, A²₅ y A²₆ tienen un R² menor a 0,90, que indica una gran varianza entre los datos, y, por ende, la línea de tendencia es poco confiable para calcular el módulo de Young, por lo que se decidió descartar estos datos para el cálculo.

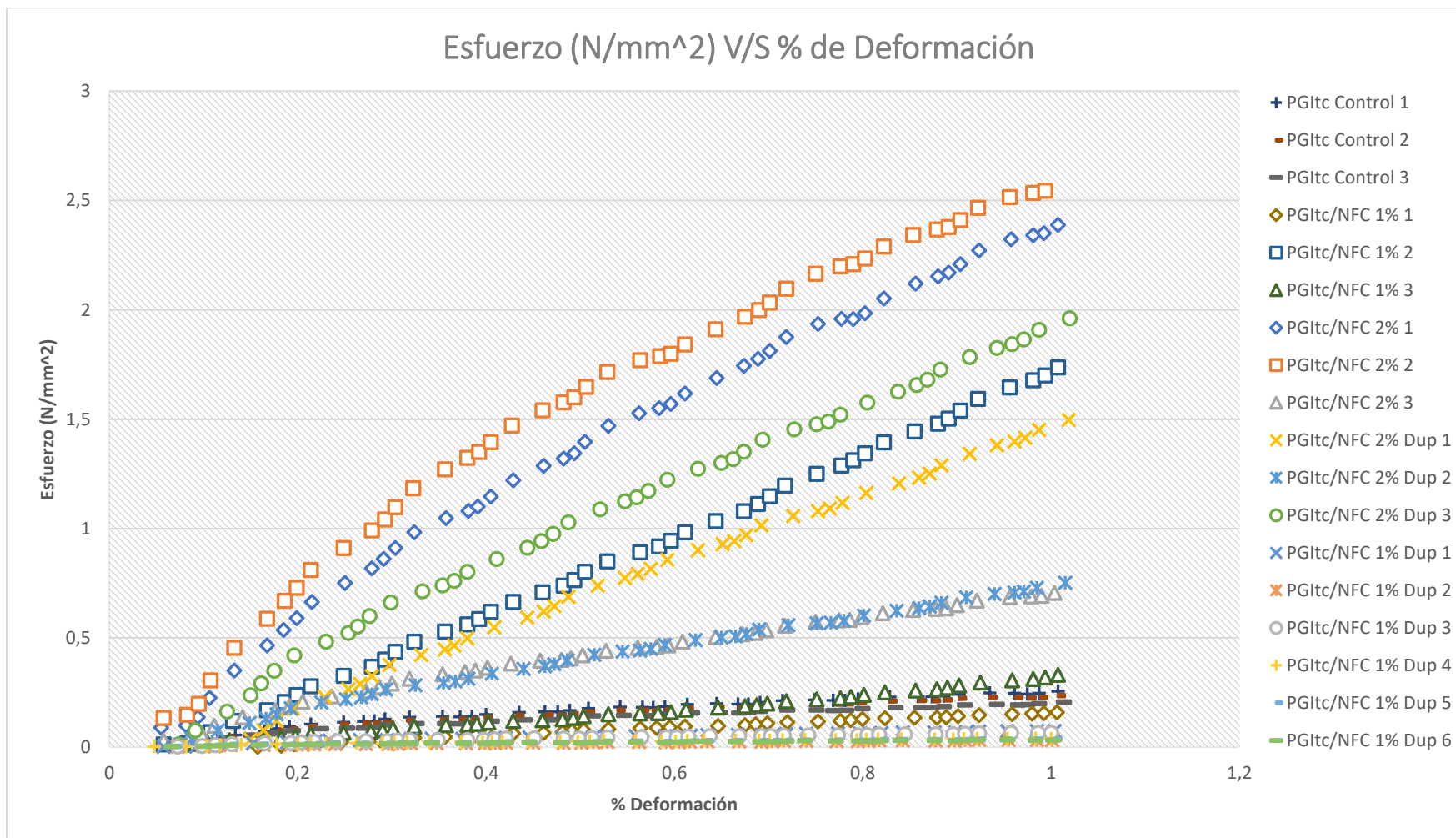
Se utilizaron las líneas de tendencia de A²₁ y A²₃ para extraer el módulo de elasticidad.

$$E_{promedio\ rep\ 1\% NFC} = \frac{\sum_{n=1}^i E_n}{n} = 0,1562 \left[\frac{N}{mm^2} \right] = 1,562 \times 10^5 \left[\frac{N}{m^2} \right] = 0,1562 MPa$$

Obteniendo un módulo de Young promedio para la segunda muestra de datos de PGI_{tc} con carga de 1% NFC de 0,1562[MPa].

8.6 Anexo F: Gráfico comparativo de esfuerzo vs % de deformación.

Se presenta un gráfico comparativo donde se pueden apreciar todas las curvas correspondientes a todos los materiales medidos.



8.7 Anexo G: Tablas resumen de reportes emitidos por software de ensayo de tracción

8.7.1 Muestras de control

Palabra llave		Nombre de producto	
Nombre de archivo de ensayo		Nombre de metodo de ensayo	
Fecha de informe	14-12-2022	Fecha de ensayo	14-12-2022
Modo de Ensayo	Sencillo	Tipo de ensayo	Traccion
Velocidad	12,5mm/min	Forma	Plana
N°de partidas:	1	N°de muestras:	3

Nombre Parametros	M.Elastico Fuerza 0 – 4 N Unidad N/mm2	PF(%FS)_Fuerza 0,1 % N	Rotura_Fuerza Sensibilidad 10 N
1_1	--	--	--
1_2	--	--	--
1_3	0,43928	--	--
Media	0,43928	--	--
Desviacion Estandar	--	--	--
Rango	0,00000	--	--

8.7.2 Muestras A_n

Debido a falla en dos de las muestras, se hicieron dos pruebas, que muestra los resultados de las dos pruebas fallidas, y una que muestra la prueba exitosa, respectivamente.

Muestras fallidas:

Palabra llave		Nombre de producto	
Nombre de archivo de ensayo		Nombre de metodo de ensayo	
Fecha de informe	14-12-2022	Fecha de ensayo	14-12-2022
Modo de Ensayo	Sencillo	Tipo de ensayo	Traccion
Velocidad	12,5mm/min	Forma	Plana
N°de partidas:	1	N°de muestras:	2

Nombre Parametros	M.Elastico Fuerza 0 – 4 N Unidad N/mm2	PF(%FS)_Fuerza 0,1 % N	Rotura_Fuerza Sensibilidad 10 N
1_1	--	--	--
1_2	13,7917	--	13,2896
Media	13,7917	--	13,2896
Desviacion Estandar	--	--	--
Rango	0,00000	--	0,00000

Muestra exitosa:

Palabra llave		Nombre de producto	
Nombre de archivo de ensayo		Nombre de metodo de ensayo	
Fecha de informe	14-12-2022	Fecha de ensayo	14-12-2022
Modo de Ensayo	Sencillo	Tipo de ensayo	Traccion
Velocidad	12,5mm/min	Forma	Plana
Nºde partidas:	1	Nºde muestras:	3

Nombre Parametros	M.Elastico Fuerza 0 – 4 N	PF(%FS)_Fuerza 0,1 %	Rotura_Fuerza Sensibilidad 10
Unidad	N/mm2	N	N
1_1	27,6858	--	--
1_2	--	--	--
1_3	22,9153	--	--
Media	25,3006	--	--
Desviacion Estandar	3,37325	--	--
Rango	4,77050	--	--

8.7.3 Muestras B_n

Palabra llave		Nombre de producto	
Nombre de archivo de ensayo		Nombre de metodo de ensayo	
Fecha de informe	14-12-2022	Fecha de ensayo	14-12-2022
Modo de Ensayo	Sencillo	Tipo de ensayo	Traccion
Velocidad	12,5mm/min	Forma	Plana
Nºde partidas:	1	Nºde muestras:	3

Nombre Parametros	M.Elastico Fuerza 0 – 4 N	PF(%FS)_Fuerza 0,1 %	Rotura_Fuerza Sensibilidad 10
Unidad	N/mm2	N	N
1_1	19,4014	--	--
1_2	18,1910	--	--
1_3	6,15276	--	9,76094
Media	14,5817	--	9,76094
Desviacion Estandar	7,32474	--	--
Rango	13,2486	--	0,00000

8.7.4 Muestras B_n²

Palabra llave		Nombre de producto	
Nombre de archivo de ensayo		Nombre de metodo de ensayo	traccion NFC.xml
Fecha de informe	21-12-2022	Fecha de ensayo	21-12-2022
Modo de Ensayo	Sencillo	Tipo de ensayo	Traccion
Velocidad	12,5mm/min	Forma	Plana
Nºde partidas:	1	Nºde muestras:	3

Nombre Parametros	M.Elastico Fuerza 0 – 4 N	PF(%FS)_Fuerza 0,1 %	Rotura_Fuerza Sensibilidad 10
Unidad	N/mm2	N	N
1_1	13,0738	--	--
1_2	7,02118	--	--
1_3	13,9537	--	--
Media	11,3496	--	--
Desviacion Estandar	3,77422	--	--
Rango	6,93252	--	--

8.7.5 Muestras A_n²

Palabra llave		Nombre de producto	
Nombre de archivo de ensayo		Nombre de metodo de ensayo	traccion NFC.xml
Fecha de informe	06-01-2023	Fecha de ensayo	06-01-2023
Modo de Ensayo	Sencillo	Tipo de ensayo	Traccion
Velocidad	12,5mm/min	Forma	Plana
Nºde partidas:	1	Nºde muestras:	6

Nombre Parametros	M.Elastico Fuerza 0 – 4 N	PF(%FS)_Fuerza 0,1 %	Rotura_Fuerza Sensibilidad 10
Unidad	N/mm2	N	N
a1	--	--	--
a2	--	--	--
a3	--	1,61399	--
a4	--	--	--
a5	--	--	--
a6	--	--	0,42040
Media	--	1,61399	0,42040
Desviacion Estandar	--	--	--
Rango	--	0,00000	0,00000