



EL SABER DE MIS HIJOS
HARÁ MI GRANDEZA

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

**DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y
MATERIALES**

CARACTERIZACIÓN DE BIOCOMPUESTOS BASADOS EN FIBRAS NATURALES DE CÁSCARA DE CACAHUATE Y PLA

Tesis

**Presentada al Departamento de Investigación en Polímeros y
Materiales como requisito parcial para obtener el grado de**

MAESTRA EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta

Blanca Esther Avila Pérez

Hermosillo, Sonora

Enero de 2022

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**

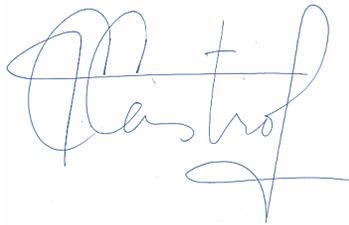


Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

DECLARACIÓN INSTITUCIONAL

La información generada en esta tesis es propiedad intelectual de la Universidad de Sonora y del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM). Se permiten y agradecen las citas breves del material contenido en esta tesis sin permiso especial del director de tesis, siempre y cuando se dé el crédito correspondiente. Para la reproducción parcial o total de la tesis con fines académicos, se deberá contar con la autorización escrita del Director de la Tesis.

La publicación en comunicaciones científicas o de divulgación popular de los datos contenidos en esta tesis, deberá dar los créditos al DIPM, previa autorización escrita del manuscrito en cuestión del director de tesis.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Castro', with a stylized flourish at the end.

Dra. Teresa del Castillo Castro

Jefe del Departamento

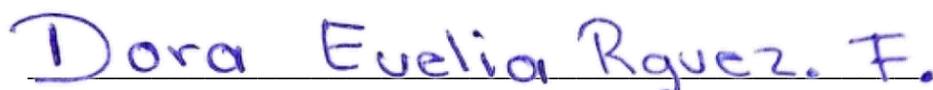
APROBACIÓN DE TESIS

Los miembros del Jurado designados para revisar la tesis de maestría de Blanca Esther Avila Pérez han dictaminado que el trabajo cumple satisfactoriamente como requisito parcial para obtener el grado de Maestro en Ciencias de Material otorgado por la Universidad de Sonora.



Dr. José Carmelo Encinas Encinas

Director



Dra. Dora Evelia Rodríguez Félix

Secretaria



Dr. Jesús Quiroz Castillo

Sinodal



Dra. Juana Alvarado Ibarra

Sinodal



Dr. Pedro Jesús Herrera Franco

Sinodal

Agradecimientos personales

A mi familia que siempre me ha apoyado, que me ha alentado a seguir con mis estudios y seguirme preparando. A mi pareja que me ha acompañado en estos dos años de maestría y de pandemia, siempre a mi lado en los momentos difíciles.

A las nuevas amistades que hice durante este periodo, mis compañeros y a mi amiga Michell Cañez que me alentó a unirme al Departamento de Polímeros.

AGRADECIMIENTOS

A la universidad de Sonora por haberme dado la oportunidad de desarrollarme académicamente en la institución, de igual manera, al departamento de Investigación en Polímeros y Materiales por brindarme la infraestructura necesaria para realizar el trabajo de investigación.

A mi director de tesis el Dr. José Carmelo Encinas por siempre brindarme sus conocimientos y su amistad, además de dirigir de una manera excelente este trabajo y siempre guiarme en la dirección correcta durante todo este proceso. Muchas gracias por todo y ser un gran asesor.

Al financiamiento otorgado por **CONACYT** para este proyecto y la beca.

A cada uno de los sinodales por los consejos recibidos para la mejora de mi trabajo, además por su disposición para la resolución de cada una de mis dudas, por cada una de sus exigencias que me hicieron crecer como estudiante y como persona.

A cada uno de los profesores que tuve durante el posgrado, gracias a ellos por todo lo aprendido y por ser parte fundamental de mi formación académica, además de aportarme las bases teóricas para la defensa de cada una de mis exposiciones.

Un agradecimiento especial al Doctor Tomas Madera, que nos abrió las puertas del laboratorio de envases en el CIAD, que siempre estuvo presente para apoyarme en dudas. Un agradecimiento al Cinvestav Mérida que nos apoyó para el análisis DSC. De igual manera al doctor Efraín Rubio de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por su apoyo en el análisis SEM.

Resumen

Actualmente el desarrollo de polímeros biodegradables obtenidos de recursos naturales ha proporcionado una excelente oportunidad para reducir la dependencia de productos derivados del petróleo. Una alternativa como un posible sustituto es el ácido poliláctico (PLA) obtenido a partir de la caña de azúcar, remolacha, entre otros recursos naturales. Este polímero tiene un gran potencial comercial debido a que es un polímero termoplástico, de buena estética y biocompatibilidad.

En la búsqueda de mejorar ciertas propiedades, dependiendo el uso que se le desee dar, es necesario incorporar fibras naturales como un refuerzo a la matriz polimérica, y que de igual manera facilite la degradación.

En este trabajo se prepararon y caracterizaron placas de un material biocompuesto a base de ácido poliláctico (PLA) y fibras de cáscara de cacahuate con y sin tratamiento alcalino con hidróxido de sodio para eliminar parcialmente la hemicelulosa y lignina. Ambos materiales fueron molidos y tamizados hasta obtener un polvo, se prepararon mezclas con 5, 7.5, 10 y 12 % en peso de cáscara de cacahuate, las cuales fueron procesadas mediante el método de moldeo por termo compresión a una temperatura y presión constante. Las placas obtenidas se caracterizaron mediante espectroscopia de infrarrojo por ATR y se obtuvo que el tratamiento alcalino si funciona como modificación superficial para dejar la celulosa más al descubierto, también se observó que las fibras se adhirieron matriz de PLA. En el ensayo de flexión se obtuvo que a mayor cantidad de fibra se incrementa la rigidez de material, sin embargo, la formulación que presentó mejor características fue la de 10% en peso de cáscara de cacahuate.

Abstract

Currently, the development of biodegradable polymers obtained from natural resources has provided an excellent opportunity to reduce the dependence on petroleum products. One alternative as a possible substitute is polylactic acid (PLA) obtained from sugar cane, sugar beet, among other natural resources. This polymer has a great commercial potential because it is a thermoplastic polymer, with good aesthetics and biocompatibility.

In the search to improve certain properties, depending on the intended use, it is necessary to incorporate natural fibers as a reinforcement to the polymeric matrix, which also facilitates degradation.

In this work, plates of a biocomposite material composed of polylactic acid (PLA) and peanut shell fibers with and without alkaline treatment with sodium hydroxide to partially eliminate hemicellulose and lignin have been prepared and characterized. Both materials were ground and sieved until a powder was obtained, mixed manually and the mixture was placed on stainless steel plates, subjected to constant temperature and pressure using the thermo compression processing method. Samples of 5, 7.5, 10 and 12% by weight of peanut shell fiber were characterized by infrared spectroscopy by ATR and it was obtained that the alkaline treatment does work as a surface modification to leave the cellulose more exposed, it was also observed that the fibers adhered PLA matrix. In the bending test, it was found that the higher the amount of fiber, the higher the stiffness of the material; however, the formulation that presented the best characteristics was the one with 10% by weight of peanut shell.

ÍNDICE

Resumen	IV
Abstract	V
Lista de Figuras	VIII
Lista de Tablas	IX
1. Introducción	1
2. Hipótesis	3
3. Objetivos	3
3.1 Objetivo general	3
3.2 Objetivos particulares	3
4. Antecedentes	4
4.1 Problemática ambiental en ríos y mares	4
4.2 Polímeros naturales	5
4.3 Biopolímeros	6
4.4 Poli (ácido láctico)	7
4.5 Materiales compuestos	9
4.6 Fibras naturales como refuerzos	10
4.7 Fibras de cáscara de cacahuate	13
4.8 Tratamientos superficiales	15
4.8.1 Tratamiento alcalino (Mercerización)	16
4.8.2 Tratamiento de acetilación	16
4.8.3 Agente acoplante de anhídrido maleico	17
4.8.4 Tratamiento con silano	17
4.8.5 Tratamiento con peróxido	17
4.9 Técnicas de procesamiento y caracterización	18
4.9.1 Moldeo por inyección	18
4.9.2 Moldeo por soplado	19
4.9.3 Moldeo por compresión	20
4.9.4 Termoformado	21

4.9.5	Ensayo de flexión.....	22
4.9.6	Espectroscopia de infrarrojo.	22
4.9.7	Análisis termogravimétrico.....	23
4.9.8	El análisis térmico diferencial o calorimetría diferencial de barrido.....	23
5	Materiales y métodos.....	25
5.1	Materiales	25
5.2	Métodos	25
5.2.1	Tratamiento de las cáscaras de cacahuate.	25
5.2.2	Molienda del Poli (ácido láctico).	25
5.2.3	Elaboración de los laminados.	26
5.3	Caracterizaciones.	27
5.3.1	Absorción de agua.....	27
5.3.2	Determinación de la densidad.	27
5.3.3	Ensayo de flexión.....	27
5.3.4	Espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR).....	28
5.3.5	Análisis termogravimétrico (TGA).	28
5.3.6	Análisis diferencial de barrido (DSC).	28
5.3.7	Análisis dinámico mecánico (DMA).....	29
5.3.8	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	29
6	Resultados y Discusión.....	30
6.1	Propiedades físicas de los biocompuestos	30
6.1.1	Absorción de agua.....	30
6.1.2	Densidad.....	32
6.1.3	Espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier	34
6.2	Propiedades mecánicas de los biocompuestos	36
6.2.1	Ensayo de flexión	36
6.3	Propiedades térmicas de los biocompuestos.....	38
6.3.1	Análisis termogravimétrico	38
6.3.2	Análisis diferencial de barrido	42
6.3.3	Análisis dinámico mecánico.....	45
6.3.4	Microscopia electrónica de barrido.	49
7	Conclusiones	52

8 Perspectivas y recomendaciones	54
Referencias	55
Anexos	64

Lista de Figuras

Figura 1. Pasos para la producción de PLA por la polimerización por condensación directa y polimerización por apertura de anillo. ²⁸	8
Figura 2. Estructura química de los estereoisómeros de lactida. ³⁰	8
Figura 3. Unidad repetitiva de la molécula de poli (ácido láctico). ²⁸	9
Figura 4. Clasificación de las fibras naturales de origen vegetal. ³⁹	11
Figura 5. Disposición de los principales componentes en las paredes celulares. ⁴³	13
Figura 6. Estructura de la celulosa. ⁴³	15
Figura 7. Máquina de moldeo por inyección.	19
Figura 8. Moldeo por soplado.	19
Figura 9. Moldeo por compresión.	20
Figura 10. Moldeo por termoconformado.	21
Figura 11. Termograma típico de un polímero semicristalino. ⁵¹	24
Figura 12. Valores de absorción de agua en biocompuestos elaborados con fibras de cáscara de cacahuate sin tratamiento.	30
Figura 13. Valores de absorción de agua en biocompuestos elaborados con fibras de cáscara de cacahuate tratadas.	31
Figura 14. Densidad de los biocompuestos con fibras tratadas.	32
Figura 15. Densidad de los biocompuestos con fibras no tratadas.	33
Figura 16. Espectros FTIR de los biocompuestos: a) PLA, b) 5%T, c) 7.5%T, d) 10%T, e) 12%T.	34
Figura 17. Espectros FTIR de los biocompuestos: a) PLA, b) 5%NT, c) 7.5%NT, d) 10%NT.	35
Figura 18. Espectros FTIR de las fibras de cáscara de cacahuate: a) Tratadas, b) Sin tratamiento.	35
Figura 19. TGA termogramas de los biocompuestos con fibras tratadas.	39
Figura 20. TGA termogramas de los biocompuestos con fibras sin tratamiento... ..	40
Figura 21. DTGA Termogramas de los biocompuestos con fibras tratadas.	41
Figura 22. DTGA Termogramas de los biocompuestos con fibras sin tratamiento.	41
Figura 23. DSC termogramas primer calentamiento.	43
Figura 24. DSC termogramas segundo calentamiento.	44

Figura 25. Comportamiento del módulo de almacenamiento para los biocompuestos con fibras tratadas.....	45
Figura 26. Comportamiento del módulo de almacenamiento para los biocompuestos con fibras no tratadas.....	46
Figura 27. Comportamiento del módulo de pérdida de los biocompuestos con fibras tratadas.....	47
Figura 28. Comportamiento del módulo de pérdida de los biocompuestos con fibras no tratadas.....	47
Figura 29. Comportamiento de la Tan Delta de los biocompuestos con fibras tratadas.....	48
Figura 30. Comportamiento de la Tan Delta de los biocompuestos con fibras no tratadas.....	49
Figura 31. Morfología de superficie de fractura de los biocompuestos de PLA y fibra de cáscara de cacahuete. a) 5% NT x100, b) 5% NT x200x, c) 5% NT x500, d) 5%T x200, e) 5% T x500, f) 5% x200	51

Lista de Tablas

Tabla 1. Propiedades físicas y mecánicas de las fibras naturales. ⁴⁴	12
Tabla 2. Porcentaje de componentes en los residuos agroindustriales. ⁴³	14
Tabla 3. Composición de la cáscara de cacahuete. ⁴⁴	14
Tabla 4. Formulación de laminados.	26
Tabla 5. Frecuencias características de las celulosas. ⁶⁸	36
Tabla 6. Resultados obtenidos de los ensayos mecánicos de flexión.....	37
Tabla 7. Valores $T_{d(max)}$ para todos los biocompuestos.	40
Tabla 8. Medidas de datos térmicos obtenidos por calorimetría diferencial de barrido de los biocompuestos.....	43

1. Introducción

Hoy en día, los fabricantes conscientes del medio ambiente no sólo fabrican sus productos a partir de materiales parcial o totalmente reciclados, sino que también utilizan cada vez más biopolímeros, además o en lugar de polímeros a base de petróleo. Al igual que los plásticos a base de petróleo, la mayoría de los biopolímeros son utilizados por la industria del envasado.¹ Sin embargo, debido a su función, tienen una vida útil muy corta (unas pocas semanas en promedio), por lo tanto se convierten en residuos en poco tiempo.²

El reconocimiento del problema que estamos viviendo, la contaminación ambiental, es un tema importante que conduce a la minimización del consumo y a la disminución de los residuos de plásticos no degradables como el polietileno y el polipropileno. Para superar este problema, se utilizan bioplásticos o biomateriales como materiales alternativos. Entre esos materiales, se han elegido biocompuestos hechos de fibras naturales y polímeros biodegradables para reemplazar a los plásticos no degradables porque estos tienen la capacidad de descomponerse completamente en condiciones ambientales o sistema de compostaje. Las fibras naturales se utilizan como refuerzo en biocompuestos. Se componen de celulosa, hemicelulosa, lignina, etc. La cantidad de contenido de celulosa en fibras naturales afecta directamente a las propiedades mecánicas de los biocompuestos. Desde el punto de vista de la literatura, el uso de fibras naturales con alto contenido de celulosa, como el lino (71%), el cáñamo (70%), el yute (61%), el kenaf (31%), y el ramie (68%), podría mejorar las propiedades mecánicas de los biocompuestos.³

Entre esas fibras naturales, la cáscara de cacahuete consiste en contenido medio de celulosa, y es un material interesante como refuerzo. Estas cáscaras son un producto de desecho del procesamiento de cacahuates. La industria del cacahuete es una de las principales generadoras de desechos agroindustriales (cáscara), mismos que se pueden convertir en materia prima para la elaboración de diversos productos, asegurando así la utilización de éstos, ya que los subproductos, residuos o excedentes agroindustriales deben ser considerados cada vez más como recursos potenciales.⁴ Es un producto agrícola sustancial y de bajo precio que normalmente se incinera para generar energía o se utiliza para la alimentación animal. En comparación con otras fibras naturales, las cáscaras de cacahuete se componen de bajo contenido de celulosa (alrededor de 37%) y alto contenido de lignina (29%). Además, las posibles aplicaciones de estas fibras son producir compuestos para techos, paneles de revestimiento de paredes y fabricación de tableros de fibra.⁵

Sin embargo, el utilizar fibras naturales como material de refuerzo presenta ciertas desventajas como una pobre compatibilidad con la matriz polimérica y una alta

absorción de agua. Para minimizar estos inconvenientes, se recomienda realizar tratamientos fisicoquímicos en las superficies de las fibras. ⁶

Estos tratamientos suelen ser diversos y modifican ciertos aspectos de la fibra con la idea de mejorar la adhesión a la matriz polimérica. Algunos ejemplos de tratamientos físicos que se pueden aplicar son la irradiación ultravioleta, haz de electrones, rayos gamma y plasma. Mientras que los tratamientos químicos más utilizados suelen ser el tratamiento alcalino, enzimático, permanganato de potasio, peróxidos, acetilación y la funcionalización con anhídrido maleíco. ⁷

Sin embargo, no todos estos tratamientos siguen una química verde. Los doce principios de la química verde establecen que se deben de evitar los residuos, o si los hay que sean de poca o nula toxicidad, maximizar el rendimiento, que sean productos seguros, evitar los disolventes, reconocer el impacto ambiental y minimizarlo, utilizar materias primas renovables, reducir los derivados, utilizar catalizadores, dar seguimiento a las sustancias peligrosas y disminuir los accidentes químicos. ⁸ De los tratamientos mencionados, existen algunos que cumplen con los postulados de la química verde, como el tratamiento alcalino, cuyos residuos son neutralizados. ⁹ Es por esta razón que en esta investigación se optó por darle a las fibras un tratamiento alcalino con hidróxido de sodio al 2%.

Uno de los biopolímeros que ha incrementado su popularidad en los últimos años es el poli (ácido láctico), un plástico biodegradable y biocompatible con excelentes propiedades mecánicas similares a las del polietilenteraftalato (PET), capaz de ser fácilmente procesado con las mismas técnicas que los polímeros convencionales. En la actualidad el PLA es un material que se obtiene a partir de reacciones de policondensación y apertura de anillo de monómeros de ácido láctico, los cuales se derivan de recursos renovables tal como el azúcar y el almidón. ¹⁰

Este polímero biodegradable se caracteriza por tener una vida útil corta, por lo que se vuelve un excelente candidato para aplicaciones de tiempo corto como; paquetes desechables, acolchados agrícolas, macetas agrícolas etc. ¹¹ Otra de las ventajas que brinda este biomaterial es su compatibilidad con muchos alimentos y bebidas, lo que le permite ser catalogado como un excelente material para las aplicaciones antes mencionadas. ¹²

En el presente trabajo se estudió el efecto del tratamiento alcalino en las fibras de cáscara de cacahuate para mejorar su adhesión con la matriz polimérica, así como también se analizaron los biocompuestos con diferentes porcentajes en masa de la fibra y se caracterizaron sus propiedades fisicoquímicas.

2. Hipótesis

El tratamiento alcalino sobre las fibras de cáscara de cacahuate eliminan la hemicelulosa y lignina, mejora la adherencia de las fibras a la matriz de PLA, además el aumento del porcentaje en peso de la fibra en el biocompuesto aumenta su rigidez.

3. Objetivos

3.1 Objetivo general

- Estudiar el efecto del tratamiento alcalino sobre las fibras de cáscara de cacahuate como refuerzo para una matriz polimérica de PLA.

3.2 Objetivos particulares

- Sintetizar los biocompuestos utilizando diferentes porcentajes en peso de la fibra de cáscara de cacahuate, al 5%, 7.5%, 10% y 12%.
- Realizar análisis de propiedades térmicas, TGA y DSC de los compuestos puros y de los biocompuestos.
- Evaluar propiedades mecánicas. Ensayo de Flexión.
- Determinar posibles aplicaciones para el material biocompuesto como una alternativa ecológica

4. Antecedentes

4.1 Problemática ambiental en ríos y mares.

Las basuras marinas se encuentran presentes a lo largo y ancho del planeta, y son una amenaza para los ecosistemas de agua dulce y los marinos, tanto costeros como de aguas abiertas. La definición de basura marina, de acuerdo con el Programa para el Medio Ambiente de las Naciones Unidas (UNEP en sus siglas en inglés) engloba cualquier material manufacturado o procesado sólido y persistente, eliminado o abandonado en la costa o en el mar. De acuerdo con esta organización y con diversos autores, se estima que entran en el océano cada año entre 6 y 8 millones de toneladas de basuras marinas. Actualmente, las basuras marinas están ampliamente distribuidas por los océanos, en aguas abiertas y en zonas costeras, siendo principalmente plásticos. A pesar de que existen diversos tipos de basuras marinas, tales como vidrio, papel, cartón, metal, tela, residuos relacionados con la pesca, municiones, madera, filtros de cigarrillos, residuos sanitarios provenientes de aguas residuales, cuerdas, juguetes, etc., múltiples estudios han constatado que los plásticos representan más del 80% de las basuras marinas.¹³

Se han detectado enormes concentraciones de plásticos en los principales giros subtropicales de los hemisferios norte y sur de los océanos Atlántico y Pacífico, así como en el océano Índico (llamadas por muchos “islas de plástico” o “parches de plástico”).¹⁴ Por todo ello, cada vez son más las voces de la comunidad científica, gestora, medioambientalista, así como miembros de la industria y de la sociedad civil, que señalan como solución la lucha contra el problema en su origen, aplicando el principio de las 6 Rs: Reducir, Reutilizar, Reciclar, Rediseñar, Recuperar, Reemplazar.¹⁵ Además de buscar alternativas que sean más amigables con el medio ambiente, con potencial para sustituir a los plásticos convencionales.

De acuerdo con estudios recientes, más de 690 especies han tenido alguna interacción con basuras marinas.¹⁶ En las últimas décadas, los plásticos han reemplazado a los materiales tradicionales, dado que sus características los han convertido en materiales ampliamente utilizados (por ejemplo, su durabilidad y bajo costo). Estos mismos materiales que durante décadas han sido populares, representan a día de hoy una amenaza para el medio ambiente, y principalmente para el marino.¹⁷ La persistencia de los plásticos en la naturaleza puede conducir a riesgos serios para el ser humano y la fauna salvaje, produciendo cambios en los ecosistemas, exposición a sustancias químicas, que bien están presentes en la composición de estos plásticos o bien han sido adsorbidos en ellos en el medio marino y a efectos letales y subletales debido a su ingestión, así como al atrapamiento con elementos de plástico por parte de la fauna marina.¹⁸

4.2 Polímeros naturales.

Los polímeros naturales son todos aquellos polímeros que provienen de la naturaleza, a partir de cuatro grandes fuentes: origen animal (colágeno/ gelatina), origen marino (quitina/quitosan), origen agrícola (lípidos y grasas e hidrocoloides: proteínas y polisacáridos).¹⁹ Estos incluyen polímeros derivados de recursos renovables que pueden ser utilizados para una gran cantidad de aplicaciones.

Entre los diferentes tipos de polímeros naturales los más conocidos son aquellos que pueden ser utilizados para crear plásticos biodegradables entre los que se encuentran el almidón y celulosa. El almidón es un polímero formado por cientos de unidades de amilosa y amilopectina, es miembro del grupo alimenticio básico de carbohidratos. Tiene muchas aplicaciones en alimentos como gelificante, glaseante, ligante, humectante, espesante, entre otras aplicaciones.

La celulosa fue descubierta en 1838, es el carbohidrato más abundante del mundo (el 40% de la materia orgánica es celulosa) que se forma por la unión de moléculas de β -glucosa mediante enlaces β -1,4-O-glucosídico por hidrólisis de glucosa. Es una larga cadena polimérica de peso molecular variable, con fórmula empírica $[C_6H_{10}O_5]_n$, con un valor mínimo de $n= 200$. Es la sustancia que más frecuentemente se encuentra en la pared de las células vegetales, constituye la materia prima del papel y de los tejidos de fibras naturales. También se utiliza en la fabricación de explosivos (el más conocido es la nitrocelulosa o "pólvora para armas"), seda artificial, barnices y en la fabricación de materiales biocompuestos como refuerzo en matrices poliméricas.

Una de las propiedades más importantes inherentes a los polímeros naturales es su biodegradabilidad, gracias a esta característica se han convertido en un gran objeto de estudio para los investigadores. Sin embargo, esta misma propiedad pudiera representar un problema durante su etapa de aplicación, por lo que se vuelve fundamental el conocimiento de las limitaciones del polímero natural antes de implementarse en una determinada aplicación.

El creciente estudio de los polímeros naturales ha permitido obtener nuevos conocimientos acerca de sus estructuras y su relación con sus propiedades. Este hecho ha permitido desarrollar nuevos materiales que se han implementado en diferentes áreas y han permitido la resolución de diferentes problemáticas. Estos nuevos materiales entran en la clasificación de biopolímeros, que son polímeros sintéticos obtenidos a partir de monómeros naturales y que cuentan con unas excelentes propiedades, lo que los ha hecho una nueva rama de investigación.²⁰

4.3 Biopolímeros.

Los biopolímeros, que también son llamados polímeros renovables, se pueden clasificar en dos tipos: los provenientes directamente de organismos vivos y los que requieren ser sintetizados pero su procedencia es de un recurso renovable. El primer tipo incluye a proteínas (colágeno, queratina, gelatina, gluten de maíz o de trigo, proteínas de leche o de soya), polisacáridos (almidón, derivados de celulosa, quitosano, alginatos, y pectinas), lípidos (ceras, ácidos grasos y monoglicéridos). En el segundo grupo se encuentra el poli(ácido láctico) o PLA, así como algunos poliésteres microbianos (poli hidroxialcanoatos o PHA, polihidroxibutirato o PHB y al polihidroxibutirato-co-valerato o PHB-HV).²¹

Las fuentes renovables son aquellas que son conocidas por tener un ciclo de vida más corto comparado con fuentes fósiles como el petróleo que lleva miles de años para formarse. Algunos biopolímeros presentan un gran potencial para sustituir en determinadas aplicaciones los polímeros procedentes de fuentes fósiles, como el PLA que tiene potencial para sustituir al polietileno de alta densidad, polipropileno, poliestirero cristal, poliacrilonitrilo y polietilentereftalato. La introducción de estos plásticos ha creado la necesidad de métodos para evaluar la biodegradación de estos materiales, en campos de cultivo y en plantas de tratamiento de residuos sólidos. Los plásticos biodegradables son polímeros en los que la degradación resulta de la acción de microorganismos de ocurrencia natural como bacterias, hongos y algas, pudiendo ser consumidos en semanas o meses bajo condiciones favorables de biodegradación.²² Estos son capaces de descomponerse en moléculas simples como el dióxido de carbono, metano, agua, compuestos inorgánicos y biomasa mediante la acción enzimática de microorganismos formando abono el cual puede utilizarse para acondicionar terrenos pobres.²³

Entre los materiales biodegradables se suelen tener en cuenta cuatro grupos según su composición química, origen y método de síntesis, siendo los primeros tres los obtenidos a partir de recursos renovables:

- El primer grupo incluye los polímeros extraídos de la biomasa como los polisacáridos, pectinas, quitosano, carragenina, almidón (trigo, maíz, patatas), celulosa, proteínas y lípidos; de animales, la caseína, el suero, colágeno/gelatina y de las plantas la soja y el gluten.
- El segundo grupo se obtiene mediante la síntesis química clásica utilizando monómeros derivados de la biomasa para producir polímeros biodegradables como el ácido poliláctico (PLA).
- El tercer grupo corresponde a polímeros generados a partir de la fermentación natural o por bacterias genéticamente modificadas tales como el poli(hidroxialcanoato) (PHA) y poli(hidroxibutirato) (PHB).
- En el cuarto grupo, los polímeros son obtenidos por síntesis química a partir de recursos fósiles como por ejemplo la poli(ϵ -caprolactona) (PCL), Succinato de polibutileno (PBS), poli(trimetilentereftalato) (PTT).²⁴

Entre los polímeros biodegradables, los que han atraído más atención son los obtenidos a partir de fuentes renovables, debido al menor impacto ambiental causado con relación a su origen, el balance positivo de dióxido de carbono (CO₂) después del compostaje, y la posibilidad de formación de un ciclo de vida cerrado. El concepto de polímeros sostenibles difiere de los anteriores, pues durante su síntesis, procesamiento o degradación producen menor impacto ambiental que los polímeros convencionales.²⁵ El proceso de biodegradación es rápido cuando existen condiciones apropiadas de humedad, temperatura, pH y disponibilidad de oxígeno para la correcta acción de microorganismos. La biodegradación puede ocurrir tanto en presencia como en ausencia de oxígeno, siendo estas biodegradación aeróbica y anaeróbica respectivamente.²²

A pesar de todas las ventajas, los biopolímeros tienen algunas limitaciones técnicas que dificultan el procesamiento y su uso como producto final. Muchos grupos de investigación se han dedicado al estudio de modificación de biopolímeros para permitir el procesamiento y su uso en varias aplicaciones. Para eso, mezclas, compuestos y nanocompuestos, han sido estudiados con el fin de mejorar propiedades como resistencia térmica, propiedades mecánicas, propiedades reológicas, permeabilidad a los gases y tasa de degradación.²⁶ En la actualidad, uno de los biopolímeros más estudiados es el poli (ácido láctico) debido a sus atractivas propiedades.

4.4 Poli (ácido láctico).

El PLA es un poliéster alifático lineal termoplástico que fue descubierto en 1932 por Wallace Carothers, elaborando un producto de bajo peso molecular cuyo monómero, el ácido láctico, se produce por polimerización a través de la apertura del anillo L-lactida a través de la fermentación microbiana de recursos 100% renovables, productos agrícolas ricos en carbohidratos como el maíz, trigo, almidón, caña de azúcar y remolacha.^{27,28} En la figura 1 se muestran las vías más comunes de producción de PLA.²⁹

El ácido láctico se puede obtener a partir de la fermentación de azúcares por la polimerización por condensación directa o bien, por la vía indirecta de formación de lactida y apertura del anillo (Ring Opening Polymerization, ROP). Actualmente la polimerización de apertura de anillo es la más utilizada debido a que presenta mayor rendimiento y permite obtener cadenas de mayor peso molecular.³⁰

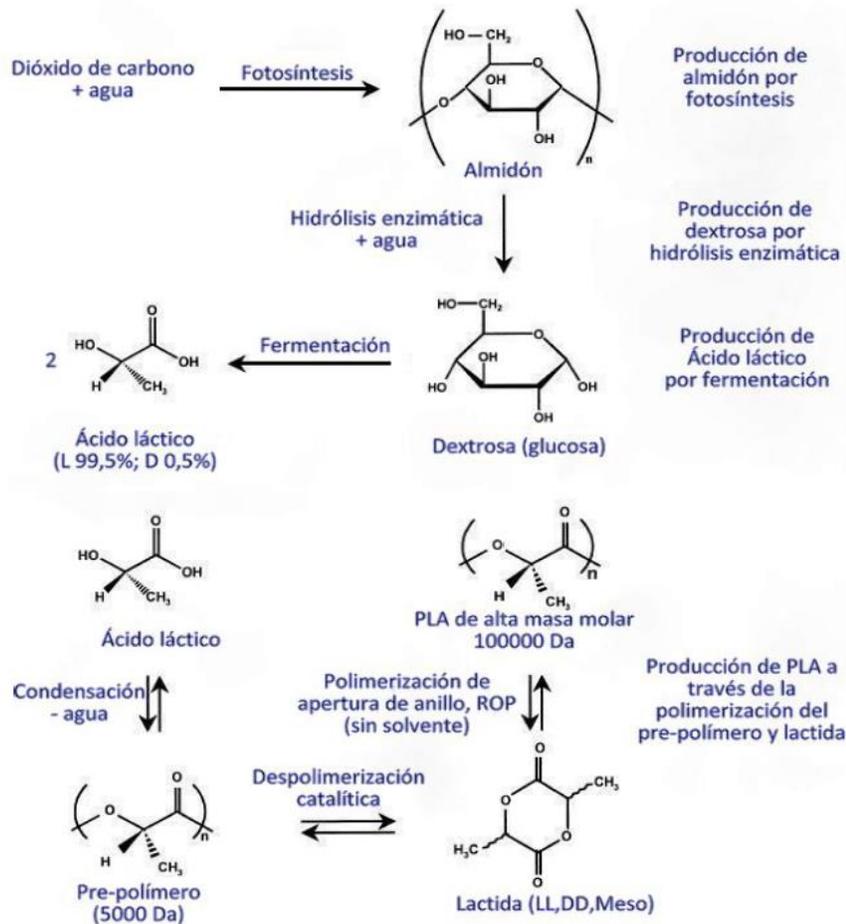


Figura 1. Pasos para la producción de PLA por la polimerización por condensación directa y polimerización por apertura de anillo.²⁸

Como muestra en la figura 2, el ácido láctico es una molécula quiral debido a que posee cuatro grupos unidos a su átomo de carbono central, por tanto, se puede encontrar en tres diferentes estereoisómeros: D,D-lactida (llamado D-lactida), L,L-lactida (llamado L-lactida) y L,D o D,L lactida (llamado meso-lactida).³¹



Figura 2. Estructura química de los estereoisómeros de lactida.³⁰

Por otro lado, los polímeros con elevados niveles de L-lactida pueden ser utilizados para producir polímeros cristalinos mientras que los materiales con mayores cantidades de D-lactida son más amorfos.²⁹ Por lo tanto, el término "ácido poliláctico" se refiere a una familia de polímeros: poli (L-ácido láctico) (PLLA), poli (D-ácido láctico) (PDLA) y, poli (D, L-ácido láctico) (PDLLA), ópticamente puros y con una estructura "homocristalina", respectivamente.³² En la figura 3 se ilustra la unidad repetitiva del PLA.

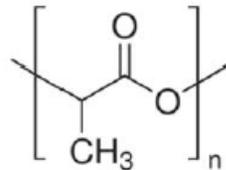


Figura 3. Unidad repetitiva de la molécula de poli (ácido láctico).²⁸

El PLA se presenta como una alternativa a los polímeros convencionales al ofrecer propiedades similares a los polímeros derivados del petróleo como el PET, PS, PEAD, etc.³³ Además de su origen renovable, es también un polímero biodegradable y biocompatible, es decir, que no provoca reacciones adversas al ser humano, propiedad que lo hace idóneo para la fabricación de material quirúrgico, fármacos de liberación controlada, envase de alimentos, no es tóxico y tiene una elevada capacidad de procesamiento presentando excelentes propiedades mecánicas y transparencia. A pesar de su elevado costo durante las últimas décadas limitó su uso en algunas aplicaciones médicas, farmacéuticas, quirúrgicas y de empaquetado, hoy en día, las nuevas tecnologías y estrategias de producción lo han convertido en uno de los plásticos biodegradables de mayor crecimiento al reducir considerablemente su precio final, elevando su disponibilidad en el mercado en aplicaciones prácticas como platos, tazas, tapas, bolsas, botellas, helados, etc., y a la vez hacerlo más respetuoso con el medio ambiente.^{34,35} Sin embargo una alternativa para mejorar las propiedades mecánicas y ampliar las posibles aplicaciones del PLA, se basa en la preparación de materiales compuestos usando como matriz a este biopolímero.

4.5 Materiales compuestos.

Un material compuesto puede ser definido como un sistema de materiales formado por una mezcla o combinación debidamente dispuesta de dos o más micro o macro constituyentes con una interface que los separa, que difieren en forma y composición química y son esencialmente insolubles entre sí. Estos materiales comprenden una fase continua llamada matriz y una discontinua llamada refuerzo.

La matriz es la que contribuye a distribuir y estabilizar los esfuerzos y de proteger. Por otro lado, la fase de refuerzo aporta las propiedades mecánicas al material.

Los materiales compuestos pueden clasificarse según el tipo de matriz en metálicos, cerámicos y poliméricos. Según el tipo de refuerzo en materiales reforzados con fibras, partículas u hojuelas y estructurales. Las ventajas de esta clase de materiales son la reducción de costos, mayor flexibilidad en nuevos diseños y el cuidado del medio ambiente en los llamados biocompuestos.³⁶

Los biocompuestos son los materiales compuestos a base de fibra natural y derivados del petróleo, polímeros no biodegradables (PP, PE) o polímeros biodegradables (PLA, PHA). Los compuestos se clasifican en: compuestos verdes, tales como: biofibras–compuestos plásticos, biofibras–compuestos a base de soya y biofibras–compuestos de elastómeros naturales, compuestos híbridos y compuestos de fibras tejidas.

Los compuestos verdes son biocompuestos derivados de fibras vegetales (biofibras) con matrices de biopolímeros o polímeros degradables. Son más ecológicos y también se les denomina materiales verdes.³⁷ Las principales matrices biodegradables usadas en los compuestos verdes son naturales como polisacáridos (almidón, celulosa y quitina), proteínas (colágeno, gelatina, caseína, albúmina, fibrinógeno y sedas), poliésteres (polihidroxicanoatos), lignina, lípidos, y gomas. También hay matrices de origen sintético como las poli (amidas), poli (anhídridos), poli (vinil alcohol), etc.

Compuestos Híbridos, se refiere a la incorporación de varios tipos de fibras como refuerzo de una sola matriz. El comportamiento de este compuesto es la suma ponderada de los componentes individuales en el cual hay un balance entre sus inherentes ventajas y desventajas.³⁸

Los compuestos tejidos son parte del desarrollo de tecnologías textiles, tales como tejido, tricotado y trenzado. Estos materiales han dado lugar a la formación de compuestos que tienen propiedades mecánicas superiores, pues la orientación continua de las fibras no se limita en ningún punto. La integridad de este tejido es mantenida por la interconexión de las fibras. Los tipos de tejidos más usados son: plain, sarga, raso, canasta y leno.³⁷

4.6 Fibras naturales como refuerzos.

Una fibra es un filamento de origen natural, artificial o sintético, de sección transversal circular, cuya longitud es varias veces mayor al diámetro (0,0025mm – 0,13mm). Se clasifican según su origen en sintéticas y naturales, las primeras son elaboradas con los materiales básicos y las otras son de origen vegetal, animal, mineral o según su longitud, cortas o continuas.³⁹

Las fibras naturales son biopolímeros y por su estructura compuesta por una matriz de lignina, microfibrillas de celulosa y hemicelulosa, contiene una celda primaria y secundaria. En cada celda, las microfibrillas de celulosa se encuentran orientadas con un determinado ángulo. El diámetro de la fibra individual es alrededor de 10 μm y el diámetro de cada microfibrilla en torno a 2-20 nm, formadas por 30-100 moléculas de celulosa. El contenido de celulosa incrementa y el de lignina disminuye desde la celda primaria a las secundarias y el contenido de hemicelulosa permanece constante.⁴⁰

Los biopolímeros son definidos como materiales biodegradables, pues pueden descomponerse o degradarse fácilmente. De acuerdo a sus componentes son clasificados en:

- Agro-polímeros extraídos de biomasa, tales como: almidón, celulosa, proteínas, quitina, etc.
- Polímeros obtenidos de la producción microbiana, tales como los polihidroxicanoatos (PHA).
- Polímeros convencionales y sintetizados químicamente y cuyos monómeros son obtenidos de recursos agronómicos, tales como el ácido poliláctico (PLA).
- Polímeros cuyos monómeros son obtenidos de recursos fósiles tales como Policaprolactona (PCL), poliestaramidas (PEA), etc.^{37, 39}

Las fibras naturales tienen diferentes orígenes y pueden ser agrupadas en varias categorías según su procedencia: vástago, hoja, raíz, tallo, fruto y semilla. En la figura 4 se muestra esta clasificación.⁴¹

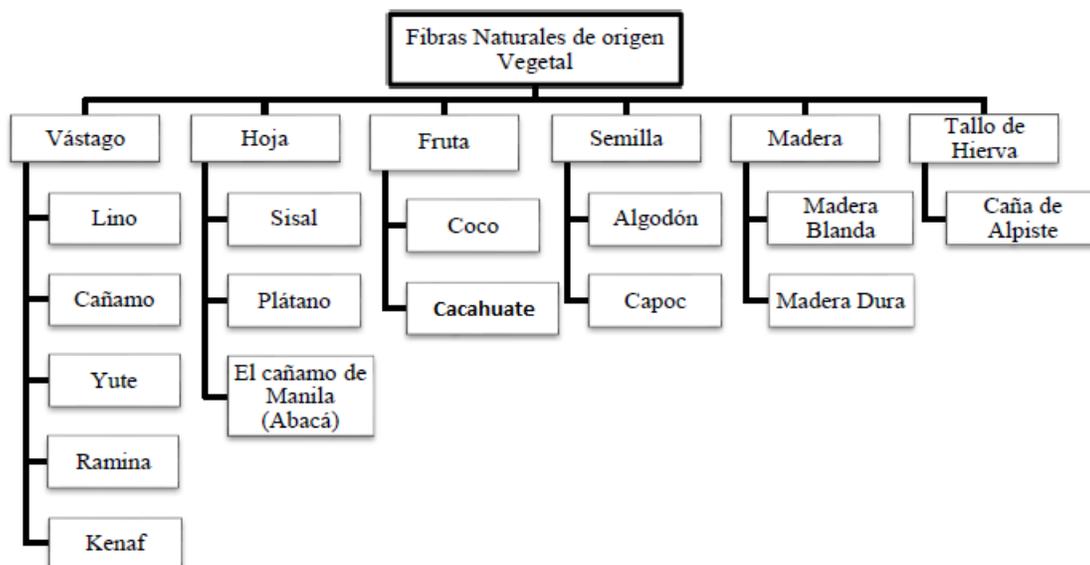


Figura 4. Clasificación de las fibras naturales de origen vegetal.³⁹

Las fibras como el sisal, algodón, lino, cáñamo, almidón de coco, yute, bambú y cáscaras de nuez o cacahuate son ejemplos importantes de las fibras naturales vegetales que tienen muchas ventajas tales como: disponibilidad en altas cantidades, bajo peso, biodegradabilidad, bajo costo, renovables, baja naturaleza abrasiva, propiedades mecánicas específicas muchas veces superiores a las fibras sintéticas. También presentan algunas desventajas relacionadas con su hidrofiliidad porque son derivados de lignocelulosa, las cuales contienen grupos hidroxilos fuertemente polarizados. Esta característica resulta en baja adhesión con las matrices poliméricas hidrofóbicas, además de propiciar su envejecimiento prematuro, degradación y pérdida de resistencia.⁴² Adicionalmente la mayoría de las fibras naturales tienen baja estabilidad térmica, pues la temperatura de degradación media es alrededor de 200°C, lo cual la hace incompatible con el uso de matrices termo fijas que tienen altas temperaturas de curado.⁴³

En la tabla 1 se muestran algunas de las propiedades físicas y mecánicas de fibras naturales utilizadas como refuerzos en matrices poliméricas.

Tabla 1. Propiedades físicas y mecánicas de las fibras naturales.⁴⁴

Fibra	Densidad (gr/cm ³)	Resistencia a la tracción (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Elongación a la ruptura (%)
Coco	1.15-1.5	95-149	2.8-13.7	3.3-5.1
Yute	1.5	320-500	12-100	1.3-2.8
Abacá	1.3	307	19.79	-
Malva	1.41	160	17.4	5.2
Sisal	1.27-1.5	126-800	3.8-62	2.8-10
Ramio	1.51	393-900	7.3-25	1.8-5.3

Las fibras de cáscara de cacahuate representan un potencial candidato como refuerzo natural en materiales compuestos.

4.7 Fibras de cáscara de cacahuete.

La industria del cacahuete es una de las principales generadoras de desechos agroindustriales (cáscara), mismos que se pueden convertir en materia prima para la elaboración de diversos productos, asegurando así la utilización de éstos, ya que los subproductos, residuos o excedentes agroindustriales deben ser considerados cada vez más como recursos potenciales. En México, el cacahuete es uno de los productos agrícolas que más se consume, se estima que el año 2019 la producción anual a nivel nacional fue de 47,313 Ton (SIAP-SAGARPA, 2019).⁴⁵

La cáscara de cacahuete, es un subproducto de cosecha que se origina cuando se retira las semillas de la vaina, la cual tiene un alto contenido de fibra, muy baja en calorías y proteínas. Esta cáscara representa aproximadamente el 30% del total de la vaina. En forma molida es utilizada en alimentación animal principalmente en ganado. De la cual solo se utiliza para la alimentación de ganado hasta un 10% y el resto es utilizado como combustible, abono orgánico, cama en avicultura o simplemente se desecha.⁵

Los residuos agroindustriales como la cáscara de cacahuete se refieren a biomasa, principalmente de origen vegetal, compuesta de celulosa, hemicelulosa y lignina. La composición específica de estos componentes depende de la fuente y generación del residuo; asimismo el arreglo de estos componentes dentro de la biomasa hace que presente una estructura compleja como se muestra en la figura 5.

La composición de los residuos agroindustriales generalmente son 60 – 80 % de celulosa y hemicelulosa, y 5 – 20 % de lignina. La pectina, pigmentos y otros extractos se pueden encontrar en menores cantidades; y debido a su alto contenido de celulosa y hemicelulosa a estos residuos también se les llaman residuos lignocelulósicos. En la Tabla 1 se muestra el contenido de diferentes residuos agroindustriales.⁴⁶

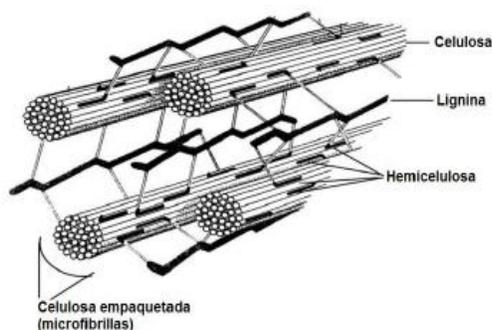


Figura 5. Disposición de los principales componentes en las paredes celulares.⁴³

Tabla 2. Porcentaje de componentes en los residuos agroindustriales.⁴³

Residuo	Porcentaje de componentes		
	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina
Cáscara de cacahuate	46.5	9.7	41.3
Salvado de trigo	12.23 ± 3.2	34.15 ± 8.9	2.78 ± 0.8
Cáscara de soya	48.2 ± 2.1	24.0 ± 3.0	5.78 ± 1.06
Cáscara de arroz	33	26	7
Residuo de cartón	40 – 60	20 – 40	10 - 25
Bagazo de caña	43.6	27.7	27.7
Residuos de maíz	33 – 35	21 – 24	17 – 22
Cáscara de naranja	35 – 50	15 – 25	20 – 25
Cáscara de nuez	25 – 30	25 – 30	30 – 40

Es un material muy liviano, su peso específico es aproximadamente de 100 kg/m³. Su tamaño no supera los 2.5 cm de largo, 1.5 cm de ancho y 1 cm de espesor y su composición química se presenta en la tabla 2.⁴⁷

Tabla 3. Composición de la cáscara de cacahuate.⁴⁴

Contenido	Cantidad %
Humedad	8 – 10
Proteína Cruda	6 – 7
Grasa	1 – 2
Fibra Cruda	60 – 67
Celulosa	35 – 45
Lignina	27 – 33
Cenizas	2 – 4

La celulosa es considerada como el biopolímero más abundante del planeta y representa aproximadamente 1.5×10^{12} toneladas anuales de biomasa producidas.

La celulosa es un polisacárido orgánico que consta de una cadena lineal de glucosa unida por enlaces glucosídicos entre el carbono 1 y el 4 formando una cadena lineal y su fórmula química es $(C_6H_{10}O_5)_n$. La estructura básica de la celulosa se presenta en la figura 6. El polímero lineal de glucosa forma una estructura similar a una cinta plana que es soportada por fuerzas de Van der Waals, así como por enlaces de hidrógeno intra- e inter- moleculares que lo hacen presentar un arreglo cristalino.

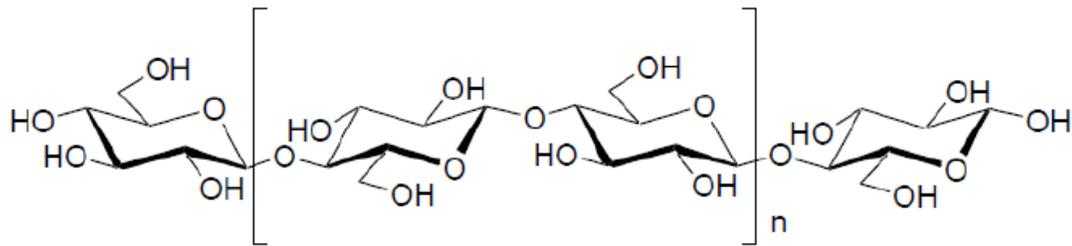


Figura 6. Estructura de la celulosa.⁴³

En la biomasa vegetal, aproximadamente 36 moléculas individuales de celulosa son ensambladas de manera natural para formar unidades llamadas fibras elementales (nano fibrillas), que a su vez se empaquetan para formar largas unidades llamadas celulosa microfibrilada (micro fibrillas) con diámetro de 20 a 50 nm y varios micrómetros de longitud. Las micro fibrillas se empaquetan de manera unidireccional para formar las fibras de celulosa en la pared celular con un ancho de 5 a 20 μm y una longitud de 0.5 hasta varios milímetros.

Otros componentes relevantes de los residuos agroindustriales son la hemicelulosa y lignina, que cubren la celulosa. La hemicelulosa es un polímero heterogéneo lineal y ramificado usualmente compuesto por diferentes azúcares (L-arabinosa, D-galactosa, D-glucosa, D-manosa y D-xylosa) y algunos ácidos orgánicos (ácido acético, ácido glucurónico, entre otros) [80]. La hemicelulosa es una barrera física que reduce la accesibilidad a las fibras celulósicas. La lignina está formada por unidades de fenilpropano enlazadas en una compleja y larga estructura; debido a su configuración molecular, la lignina es extremadamente resistente a la degradación enzimática [80] lo que la hace también una barrera física para la difusión de agua y es la responsable de la rigidez. Tanto la hemicelulosa y lignina son polímeros amorfos mientras que la celulosa es un polímero semicristalino.

Recientes estudios han demostrado que se mejora la cristalinidad y la estabilidad térmica de las fibras celulósicas al remover la hemicelulosa y lignina. Por lo tanto, es necesario dar un tratamiento a las fibras para modificar los enlaces en la matriz celulosa-hemicelulosa-lignina en los residuos agroindustriales y liberar la celulosa.

4.8 Tratamientos superficiales.

Las modificaciones superficiales de las fibras naturales se han utilizado para estandarizar o mejorar sus propiedades, mecánicas o químicas para mejorar su

rendimiento en diferentes materiales compuestos. Diferentes investigaciones han mostrado que tanto tratamientos físicos como químicos a las fibras naturales incrementan su adhesión con la matriz del compuesto o biocompuesto.

Existe una gran variedad de tratamientos, con el objetivo de eliminar componentes no celulósicos como las ceras, pectinas, componentes inorgánicos que forman el lumen de la fibra. Entre ellos se pueden mencionar el tratamiento alcalino, silano, acetilación, benzoilación, acrilación, acrilonitrilo, agentes de acoplamiento de anhídrido maleico, permanganato, peróxido, isocianato, por mencionar algunas.

Las fibras son modificadas químicamente, debido principalmente a la presencia de grupos hidroxilo. Estos grupos pueden ser activados para introducir nuevas moléculas que forman enlaces eficaces dentro del sistema. Algunas investigaciones han realizado tratamientos químicos a fibras naturales como el yute, sisal y piña para mejorar el comportamiento mecánico. La mayoría han reportado que los tratamientos alcalinos pueden mejorar las propiedades superficiales.⁴⁸

4.8.1 Tratamiento alcalino (Mercerización).

Este tratamiento se basa en la inmersión de la fibra en una solución de hidróxido de sodio (NaOH) bajo condiciones de temperatura, tiempo y concentración, ampliamente utilizado en la industria del algodón.

El tratamiento alcalino conduce al aumento de la cantidad de celulosa amorfa, por eliminación de los enlaces de hidrógeno en la estructura de la red celulósica. El efecto del tratamiento alcalino sobre las fibras de cáñamo fue estudiado por Ouajai y Shanks, en dicho estudio se encontró que la pectina y hemicelulosa fueron eliminadas mediante el tratamiento⁴⁹. Los grupos acetil reaccionan con los grupos hidroxilo de la fibra y extrae la humedad. Como resultado la naturaleza hidrofílica de la fibra disminuye y mejora la estabilidad dimensional ya que incrementa el cociente longitud/diámetro incrementando la superficie efectiva.⁵⁰



4.8.2 Tratamiento de acetilación.

Es un método de esterificación que produce una plastificación de las fibras celulósicas. Los grupos hidroxilo (-OH) de la celda se unen con los grupos acetil (-CH₃CO), transfiriendo un carácter hidrófobo, lo que hace que la fibra absorba menos humedad, mayor estabilización dimensional y menor degradación ambiental.

Bledzcki et al (2008), investigó el tratamiento en el material compuesto de fibra de lino y matriz de polipropileno. Tras el tratamiento la morfología de la fibra se modifica, transformándose en una superficie más suave, debido a la eliminación de las impurezas como las ceras, pectinas y lignina. También se encontró un 50% menos grado de absorción y un aumento en 35% en el aumento de la temperatura de degradación.⁵¹

4.8.3 Agente acoplante de anhídrido maleico.

Los copolímeros de injerto de anhídrido maleico producen una eficiente interacción entre la superficie de la fibra activada y la matriz. En el caso de la fibra natural, los anhídridos reaccionan con los grupos hidroxilos (-OH) en la región amorfa de la estructura de la célula y los eliminan de la fibra. Los agentes acoplantes maleicos forman enlaces C-C con la cadena del polímero de la matriz dando al material compuesto una interfase con anclajes más eficientes.

Hwang et al. (2007) realizó un estudio de la influencia del tratamiento en el material compuesto de la fibra de yute y matriz termoplástica de polipropileno. Las propiedades mecánicas incrementaron, pero a diferentes concentraciones. La existencia de distintos valores óptimos, en función de la propiedad a maximizar, dificulta el proceso de selección de las condiciones del tratamiento, llegando a tener que considerar soluciones.⁵²

4.8.4 Tratamiento con silano.

El silano es una molécula multifuncional que se utiliza como agente acoplante para modificar la superficie de la fibra. La molécula de silano forma un enlace químico entre la superficie de la fibra y la matriz a través de un puente de siloxano.

Ichazo et al (2001), investigó la influencia del tratamiento de silano en el propileo reforzado con fibras cortas de madera. Se produjo una disminución de la resistencia a tracción e impacto, Por el contrario, se tuvo un efecto positivo en la disminución de absorción de agua.⁵³

4.8.5 Tratamiento con peróxido.

El tratamiento consiste en la adhesión de polietileno a la fibra a través del peróxido. El proceso consiste en una mercerización previa de las fibras, seguida de un baño peróxido de benzoilo o peróxido de dicumilo.

Joseph et al (1995), investigó el efecto del tratamiento en un material compuesto por fibras de sisal y matriz de polietileno. Previo a ello, realizó un tratamiento de

mercerización. La resistencia a tracción y el módulo de Young incrementaron un 30%. En el caso de solo tratamiento de mercerización se consiguió aumentar solo un 10% y un 8%, respectivamente. Se logró concluir que un tratamiento adicional al alcalino puede proporcionar mejores resultados en cuanto a las propiedades mecánicas.⁵⁴

Para realizar un correcto tratamiento químico, es necesario establecer un control de calidad para la fibra, acotando parámetros relacionados con la composición química y realizar un análisis basado en normativa estándar. Diversas investigaciones han concluido que se obtienen mejores propiedades con el tratamiento alcalino, además se considera que sigue los principios de la química verde debido a que generan pocos residuos y estos son neutralizados.⁴⁰

4.9 Técnicas de procesamiento y caracterización.

Una de las características más importantes del PLA es su facilidad de procesamiento, la cual se puede llevar a cabo por medio de diferentes técnicas entre las que se encuentran: Extrusión, inyección, moldeo por soplado, moldeo por compresión y termo formado. A continuación, se hace una descripción general de cada una de ellas.⁵⁵

4.9.1 Moldeo por inyección.

El moldeo por inyección es un proceso de conformado utilizando moldes. Los materiales como las resinas sintéticas (plásticos) se calientan y se funden, y luego se envían al molde, donde se enfrían para formar la forma diseñada. Debido a que es parecido con el proceso de inyectar fluidos con una jeringa, este proceso se denomina moldeo por inyección. El flujo del proceso es el siguiente: los materiales se funden y se vierten en el molde, donde se endurecen, y luego se sacan y se les da su acabado.

Con el moldeo por inyección, las piezas de formas diversas, incluidas aquellas con formas complejas, se pueden fabricar de forma continua y rápida, en grandes volúmenes. Por lo tanto, el moldeo por inyección se utiliza para fabricar materias primas y productos en una amplia gama de industrias.⁵²

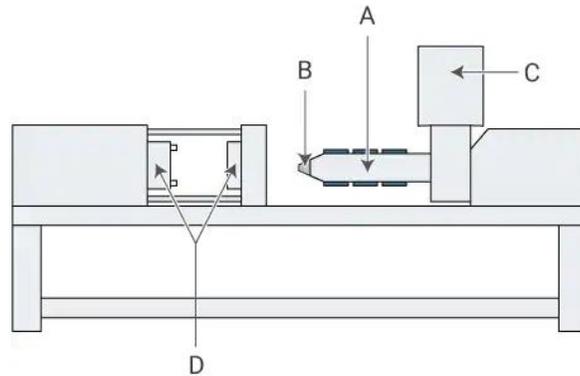


Figura 7. Máquina de moldeo por inyección.

A: Cilindro (calienta el material), B: Boquilla (inyecta el material fundido), C: Tolva (alimenta el material), D: Molde (el material se vierte en la cavidad del molde entre dos placas).

4.9.2 Moldeo por soplado.

El moldeo por soplado es un proceso utilizado para fabricar piezas de plástico huecas gracias a la expansión del material. Esto se consigue por medio de la presión que ejerce el aire en las paredes de la preforma, si se trata de inyección-soplado, coextrusión-soplado o extrusión-soplado.

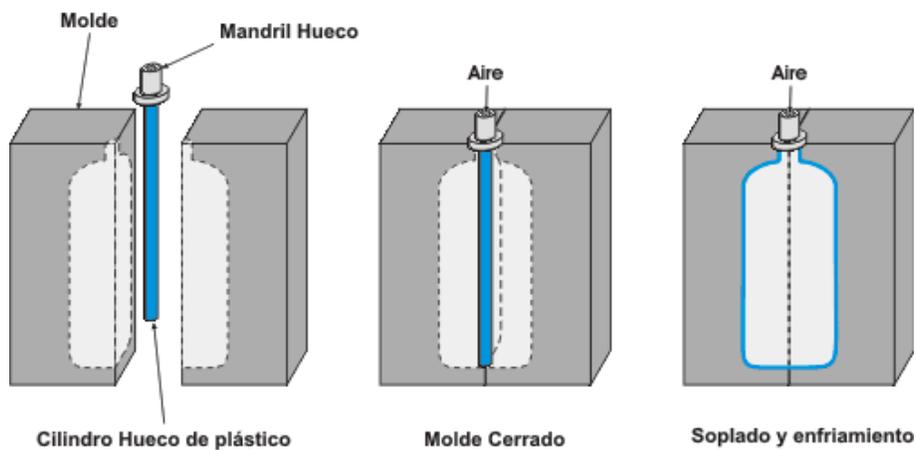


Figura 8. Moldeo por soplado.

Este proceso se compone de varias fases, la primera es la obtención del material a soplar, después viene la fase de soplado que se realiza en el molde que tiene la

geometría final, puede haber una fase intermedia entre las dos anteriores para calentar el material si fuera necesario, seguidamente se enfría la pieza y por último se expulsa. Para facilitar el enfriamiento de la pieza los moldes están provistos de un sistema de refrigeración así se incrementa el nivel productivo.⁵⁶

El moldeo por inyección-soplado consiste en la obtención de una preforma del polímero a procesar, similar a un tubo de ensayo, la cual posteriormente se calienta y se introduce en el molde que alberga la geometría deseada, en ocasiones se hace un estiramiento de la preforma inyectada, después se inyecta aire, con lo que se consigue la expansión del material y la forma final de la pieza y por último se procede a su extracción.

El moldeo por extrusión soplado es un proceso de soplado en el que la preforma es una manga tubular, conformada por extrusión, llamada párison, el cual se cierra por la parte inferior de forma hermética debido al pinzamiento que ejercen las partes del molde al cerrarse, posteriormente se sopla, se deja enfriar y se expulsa la pieza se procede con termoplásticos.

Mediante la técnica de coextrusión-soplado se consiguen productos multicapa. Esto puede interesar por diversas cuestiones como son; incluir diferentes características de permeabilidad, disminuir el costo de los materiales, al poder utilizarse materiales reciclados o de menor calidad, combinar características ópticas de los polímeros o crear efectos de colores iridiscentes.⁵⁷

4.9.3 Moldeo por compresión.

El moldeo por compresión es un método de moldeo en el que el material de moldeo, en general precalentado, es colocado en la cavidad del molde abierto. El molde se cierra, se aplica calor y presión para forzar al material a entrar en contacto con todas las áreas del molde, mientras que el calor y la presión se mantiene hasta que el material de moldeo se ha curado.

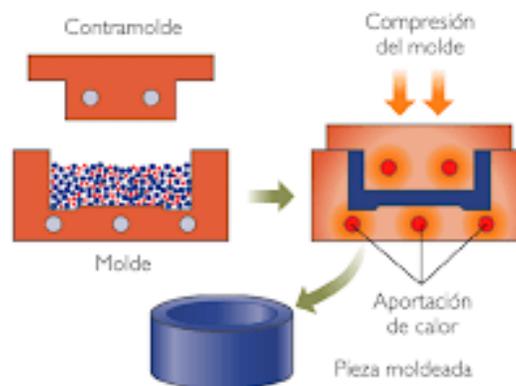


Figura 9. Moldeo por compresión.

El proceso se emplea en resinas termoestables en un estado parcialmente curado, ya sea en forma de pellets, masilla, o preformas. El moldeo por compresión es un método de alta presión, adecuado para el moldeo de piezas complejas, de alta resistencia con refuerzos de fibra de vidrio.

Los compuestos termoplásticos, aunque en menor medida, también pueden ser moldeados por compresión con refuerzos de cintas unidireccionales, tejidos, fibras orientadas al azar o de hilos cortados. La ventaja de moldeo por compresión es su capacidad para moldear piezas grandes, bastante intrincadas o complejas. Además, es uno de los métodos de más bajo costo en comparación con el moldeo por otros métodos tales como moldeo por transferencia y moldeo por inyección, por otra parte, se desperdicia poco material, dándole una ventaja cuando se trabaja con compuestos caros. Sin embargo, el moldeo por compresión a menudo proporciona productos de pobre consistencia y dificultad en el acabado, y no es adecuado para algunos tipos de piezas.⁵⁸

4.9.4 Termoformado

El termo conformado o termo formado es un proceso consiste en calentar una plancha o lámina de termoplástico semielaborado, de forma que al reblandecerse puede adaptarse a la forma de un molde por acción de presión vacío o mediante un contra molde.

El termo formado es un proceso que consiste en cvdar forma a una lámina plástica por medio de calor (120°C a 180°C) y vacío (600 a 760 mmHg) utilizando un molde o matriz (madera, resina epóxica o aluminio). Un exceso de temperatura puede "fundir" la lámina y la falta de calor o una mala calidad de vacío incurrirá en una pieza defectuosa y sin detalles definidos.

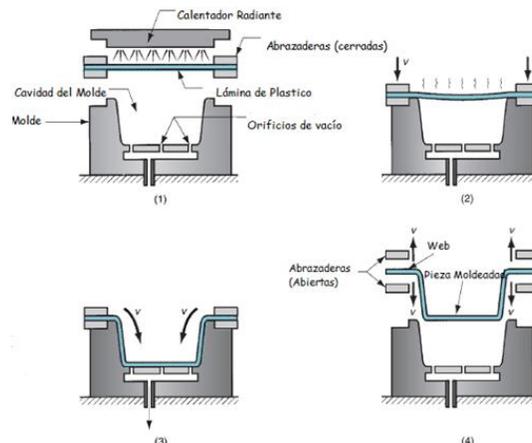


Figura 10. Moldeo por termo conformado.

A diferencia de otros procesos como la inyección, el soplado y el roto moldeado, el termo formado parte de una lámina rígida de espesor uniforme realizada por el proceso de extrusión, y permite realizar pequeñas producciones por su bajo costo en matricería llegando a ser rentable en altas producciones también.⁵⁹

En este trabajo fue la técnica de termoformado o termocompresión la que se usó para crear las películas del material biocompuesto.

Al crear un nuevo material es de gran importancia conocer las propiedades y características que este aporta, es por ello que se caracterizan las muestras bajo diferentes técnicas como las que se mencionan a continuación.

4.9.5 Ensayo de flexión.

La resistencia a flexión es la capacidad de un material de soportar fuerzas aplicadas perpendicularmente a su eje longitudinal. El objetivo del ensayo de flexión es determinar las propiedades mecánicas de los materiales relacionadas con los esfuerzos y flechas (deformaciones) en los puntos máximo y de rotura, y módulo elástico en flexión teniendo en cuenta la separación entre apoyos calculada a partir del espesor de la probeta. El ensayo de flexión se realiza en la máquina universal de ensayos, también empleada en otras pruebas como las de tracción, compresión y flexión. En este caso, es necesario cambiar los apoyos y el útil de carga. El ensayo consiste en someter una probeta, apoyada en los extremos, a una fuerza en su eje perpendicular. La norma ASTM D790 describe el procedimiento adecuado en detalle. Útiles de flexión de tres puntos y cuatro puntos se utilizan para evaluar los materiales rígidos y semirrígidos.

4.9.6 Espectroscopia de infrarrojo.

Técnica de suma importancia en la caracterización de los materiales ya que nos permite obtener información muy valiosa relacionada con la estructura e interacciones de los componentes de determinado material, como toda técnica espectroscópica se basa en la interacción de la materia con ondas electromagnéticas correspondientes a la región de infrarrojo. Las moléculas al interactuar con radiación infrarroja suelen vibrar y rotar en diferentes direcciones es decir sufren transiciones vibracionales, justamente ahí radica la diferencia con otras técnicas espectroscopias, la radiación infrarrojo no tiene la suficiente energía para ocasionar una transición electrónica como ocurre con la radiación ultravioleta y visible, sin embargo como se mencionó con anterioridad puede ocasionar vibraciones en las moléculas y a su vez hacer cambiar el momento dipolar neto de estas, es decir para que una molécula absorba en el infrarrojo es fundamental que

exista un cambio en el momento dipolar. Existen diferentes maneras en la que una molécula puede vibrar al interaccionar con la radiación IR denominados modos vibracionales de los cuales pueden distinguirse dos categorías básicas: estiramientos y flexión. En una vibración de estiramiento existe un cambio en las distancias interatómicas a lo largo del eje entre dos átomos, por el contrario, en las flexiones se modifican los ángulos entre dos enlaces y se puede dar de cuatro maneras diferentes: Tijereteo en el plano, balanceo en el plano, aleteo fuera del plano y torsión fuera del plano.⁶⁰

4.9.7 Análisis termogravimétrico.

El análisis termogravimétrico es una técnica de suma importancia que permite determinar la estabilidad térmica de un material, esta consiste en el monitoreo continuo de la masa de un determinado material con respecto a la temperatura y bajo condiciones atmosféricas controladas. El estudio se puede realizar de dos maneras: mediante un incremento lineal de la temperatura (dinámico) y a temperatura (isotérmico) constante a través del tiempo determinado.

A partir del análisis termogravimétrico se obtienen curvas de descomposición o termogramas los cuales representan gráficamente el porcentaje de masa de determinado material en función del tiempo o temperatura, dicha curva presenta regiones horizontales en donde la masa permanece constante y regiones con pendientes descendientes las cuales van a determinar la velocidad con la que el material se degrada.

Existe una variante del análisis termogravimétrico denominada termogravimetría derivativa (TGD) la cual consiste en derivar la curva sigmoideal presente en el termograma en función de la temperatura o tiempo, la derivada nos da información muy valiosa acerca de la velocidad de descomposición de un material a una determinada temperatura, la importancia del TGD radica en que nos proporciona una mejor resolución de tiempos o temperaturas en los que se produce un cambio de masa. En TGA como se mencionó con anterioridad se observan caídas o escalones mientras con el TGD se observan máximos lo que permite determinar de manera más exacta su valor. La temperatura de inflexión es una variable que se obtiene a partir del TGD y es la temperatura a la cual el material se descompone a mayor velocidad, este parámetro es de suma importancia ya que nos permite evaluar la estabilidad térmica del material.⁶¹

4.9.8 El análisis térmico diferencial o calorimetría diferencial de barrido.

Se basa en el diferencial de temperaturas entre una muestra determinada y una blanco o control el cual es térmicamente inerte, en este análisis ambas muestras

están sometidas al mismo programa de temperatura por lo que permite hacer una comparación de flujos energéticos.

Mediante esta técnica se pueden visualizar procesos de liberación de energía denominados exotérmicos y de absorción de energía llamados endotérmicos es decir se pueden determinar temperaturas de transición o cambios de fases intrínsecas del material o reacciones químicas que ocurren durante el proceso.

En la figura 7 se puede observar el termograma típico obtenido por calorimetría diferencial de barrido. En las regiones horizontales o con pendiente cero la energía suministrada al sistema es utilizada para aumentar la temperatura en ambas muestras es decir el ΔT es igual a cero, cuando sucede una transición endotérmica todo el flujo energético proporcionado por el equipo es utilizado para ocasionar la fusión del material y no para aumentar la temperatura, sin embargo el blanco debido a que no sufre transiciones sigue aumentando su temperatura por lo que equipo aumenta el flujo energético a la muestra para lograr un equilibrio térmico, cuando todo el material haya fundido se reestablecerá el flujo y el proceso se podrá visualizar mediante la formación de un pico endotérmico.

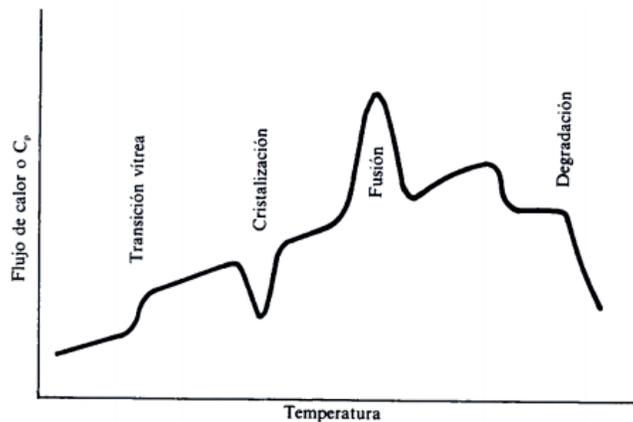


Figura 11. Termograma típico de un polímero semicristalino.⁵¹

De manera similar ocurre en las transiciones exotérmicas el material polimérico con el fin de adoptar un orden regular de sus cadenas libera energía al medio por lo que existe una disminución del flujo energético hacia la muestra, cuando el material ha culminado dicha transición el flujo se reestablece hasta estabilizar de nueva cuenta la línea base.⁶¹

5 Materiales y métodos

5.1 Materiales

- Cáscara de cacahuete (*Arachis hypogaea*), variedad Valencia a granel.
- Poli (ácido láctico) grado 4043 D, adquirido por la empresa Natureworks INC. INGEO (EEUU).
- Hidróxido de sodio marca Sigma Aldrich.
- Agua destilada

5.2 Métodos

5.2.1 Tratamiento de las cáscaras de cacahuete.

Las cáscaras se lavaron con agua para eliminar los restos de tierra, polvo y algunos otros residuos. Una vez limpias se sumergieron en una solución de hidróxido de sodio al 2%. Se mantuvieron en agitación constante por dos horas, a temperatura ambiente. Para eliminar los restos de lignina y hemicelulosa, las fibras se lavaron con agua destilada hasta obtener un pH neutro en la solución de lavado. Se dejaron secando durante dos días a 45°C en un horno de convección para eliminar los restos de agua.

Por último, se realizó la molienda de las cáscaras con una licuadora marca Oster, se tamizaron para obtener un tamaño de fibra de 0.0724 mm de diámetro.

5.2.2 Molienda del Poli (ácido láctico).

Para realizar la molienda de los pellets de PLA, lo primero que se hizo fue congelarlos durante dos días, esto con la finalidad de volverlos más frágiles. Se molieron los pellets usando un molino de cuchillas marca IKA modelo MF 10 basic, se tamizó a un tamaño de partícula de aproximadamente 0.5 mm de diámetro. Se obtuvieron 400 gramos y se secaron a 60°C durante 24 horas para eliminar el exceso de humedad.

5.2.3 Elaboración de los laminados.

Se elaboraron laminados a diferentes concentraciones de polvo de cáscara de cacahuete y poli (ácido láctico), mediante un mezclado manual. Los laminados se realizaron por termocompresión en una prensa térmica CARVER modelo 4386, ubicada en el Departamento de Polímeros y Materiales, de la Universidad de Sonora. En la tabla 4 se muestra la composición para cada uno de los laminados, a excepción del biocompuesto de 12%NT, debido a que la matriz de PLA se saturó con la fibra y no se logró fabricar el laminado.

Tabla 4. Formulación de laminados.

ID	Composición de los laminados (%)		
	PLA	Cáscara de cacahuete	Fibras con tratamiento alcalino
PLA	100	0	
5%T	95	5	✓
7.5%T	92.5	7.5	✓
10%T	90	10	✓
12%T	88	12	✓
5%NT	95	5	
7.5%NT	92.5	7.5	
10%NT	90	10	

Las formulaciones se mezclaron por agitación manual en un recipiente por 6 minutos, tomando como base un peso total de 15 gramos. Posteriormente, se esparció la mezcla sobre el molde de acero inoxidable y se procedió a su laminación con los siguientes tiempos:

Del minuto 0 al 1 se colocó el molde con la mezcla en la placa inferior de la prensa a una temperatura de 150°C (302°F), esperando la fusión del polímero. Del minuto 1 al 3 las placas de la prensa fueron aproximadas, sin ejercer presión. Del minuto 3 al 9 se incrementó lentamente la carga entre las placas de la prensa a 5000 libras, cuidando de no ejercer más presión para no derramar la mezcla. Del minuto 9 al 15 la presión y temperatura de la prensa fueron constantes. Del minuto 11 al 20 se enfrió el laminado mediante corriente de aire.

Una vez que la muestra se enfrió, se identificó y se almacenó a temperatura ambiente en bolsas de polietileno.

5.3 Caracterizaciones.

5.3.1 Absorción de agua.

Se realizó la prueba de absorción de agua en los biocompuestos elaborados, esta prueba consistió en elaborar probetas con dimensiones de 5 x 1.3 cm. Se colocaron a peso contante antes de sumergirse en recipientes con 100 ml de agua destilada por espacio de 72 h. Las probetas fueron removidas del agua y secadas cuidadosamente con papel absorbente, a diferentes tiempos de inmersión (24, 48 y 72 hrs). Las medidas de ganancia de peso se realizaron en una micro balanza. Cada formulación se ensayó por triplicado. El cambio porcentual del peso o agua absorbida fue calculado como:

$$\text{Porcentaje de absorción de humedad} = \frac{\text{Peso humedo} - \text{peso seco}}{\text{peso humedo}} \times 100$$

5.3.2 Determinación de la densidad.

La densidad de cada uno de los biocompuestos se determinó a partir de la masa y el volumen de cada una de las muestras. Se elaboraron probetas de 5 x 1.3 cm las cuales fueron secadas a 60°C en una estufa de convección de aire hasta llegar a un peso constante. Las muestras se pesaron en una micro balanza y las dimensiones de cada una de las muestras fueron determinadas por un vernier digital Mitutoyo modelo CD-6" CSX calculando así, el volumen mediante la fórmula:

$$\text{Densidad} = \frac{\text{Peso seco (gr)}}{\text{Volumen de la probeta (cm}^3\text{)}}$$

5.3.3 Ensayo de flexión.

Los biocompuestos en sus diferentes formulaciones fueron analizados mediante una prueba de flexión de tres puntos, utilizando el equipo United modelo SSTM-5KN (EE. UU.), que se encuentra en el Departamento de Polímeros y Materiales, en la Universidad de Sonora. Los ensayos se llevaron a cabo de acuerdo con el método ASTM D760, con una velocidad de 1 mm/s. Se elaboraron seis probetas de cada formulación con dimensiones de 5 x 1.3 cm según la norma, la medida del espesor

de cada muestra analizada fue empleada para calcular sus parámetros mecánicos correspondientes (esfuerzo máximo, % de elongación y módulo a flexión).

5.3.4 Espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR).

Los análisis se llevaron a cabo con un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) Perkin Elmer Modelo Spectrum GX (México), dentro de un rango espectral de 4000 a 500 cm^{-1} el cual se encuentra en el Departamento de Polímeros y Materiales, en la Universidad de Sonora. El método empleado fue el de ATR (Attenuated Total Reflection) que consistió en colocar un pedazo del biocompuesto sobre el equipo y aplicar presión en el espectrofotómetro. Se obtuvieron los espectros correspondientes de cada una de las muestras analizadas para su posterior interpretación.

5.3.5 Análisis termogravimétrico (TGA).

El análisis de la estabilidad térmica de los biocompuestos se realizó en el equipo de TGA de la marca Perkin Elmer del departamento de polímeros y materiales de la Universidad de Sonora. Se tomaron muestras de aproximadamente 5 mg de peso y se calentaron de 50°C hasta 600°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en una atmósfera inerte de nitrógeno.

5.3.6 Análisis diferencial de barrido (DSC).

El análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se llevó a cabo en un equipo TA Instruments, modelo DISCOVERY DSC, realizada por Santiago González de Cinvestav Mérida.

Entre 5 y 10 mg de muestra fueron calentados de 20°C hasta 200°C bajo atmósfera de nitrógeno, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Después se enfrió hasta 20°C a 10°C/min. El segundo calentamiento se dio a la misma velocidad hasta 200°C. De estos termogramas lo que se desea obtener son los parámetros térmicos como la temperatura de transición vítrea (T_g), entalpías de fusión (ΔH_m), cristalización antes de la fusión (ΔH_c), temperatura de cristalización (T_c) y temperatura de fusión (T_m).

5.3.7 Análisis dinámico mecánico (DMA)

El análisis dinámico mecánico (DMA) se llevó a cabo utilizando un accesorio de tres puntos, en un equipo Perkin Elmer del departamento de polímeros y materiales de la Universidad de Sonora. La determinación del módulo de almacenamiento, módulo de pérdida y tangente delta fue realizada mediante el modo de ensayo a flexión de tres puntos a frecuencia constante (1 Hz), amplitud de deformación de 15 μm , en un rango de temperaturas de 35 a 100°C y a la velocidad de calentamiento de 3°C/min.

5.3.8 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Para el análisis morfológico de la superficie de fractura se emplearon las probetas sometidas al ensayo mecánico de flexión. Este análisis se llevó a cabo en la Benemérita Universidad de Puebla, por el Doctor Efraín Rubio. Se utilizó un microscopio marca JEOL modelo JSM-7800F.

Las muestras fueron observadas a las magnificaciones de 100X, 200X y 500X a un voltaje de 20 kV.

Las muestras que se escogieron para el análisis fueron las del biocompuesto al 5% en peso de fibra de cáscara de cacahuete. Se analizaron los biocompuestos con tratamiento y sin tratamiento químico, con el fin de observar si el tratamiento presenta una mayor adherencia.

6 Resultados y Discusión

6.1 Propiedades físicas de los biocompuestos

6.1.1 Absorción de agua

Los porcentajes de absorción de agua de los biocompuestos con fibras sin tratamiento y con tratamiento se presentan en las figuras 12 y 13 respectivamente. La absorción de agua de los biocompuestos es un parámetro clave, debido a que estos valores dependen sus posibles aplicaciones, en muchos de los casos se requieren materiales con bajos valores de absorción. La hidrofiliicidad representa la característica principal del relleno (fibras), dado que las fibras naturales son de naturaleza hidrofílica, absorben la humedad de la atmósfera con mayor facilidad, provocando que el enlace de hidrógeno se rompa y los grupos hidroxilo formen un nuevo enlace hidrógeno con las moléculas de agua. Esto causa hinchamiento de las fibras naturales dentro de la matriz hidrofóbica que provoca inestabilidad dimensional, agrietamiento de la matriz y malas propiedades mecánicas.⁶²

En la figura 12 se observa que el PLA puro y el biocompuesto al 5% muestran una tendencia muy similar, la mayor absorción en ambos se da dentro de las primeras 24 horas y su absorción a las 72 horas es menor al 1 por ciento. Los biocompuestos con 7.5% y 10% mostraron una tendencia a absorber mayor humedad, esto se debe

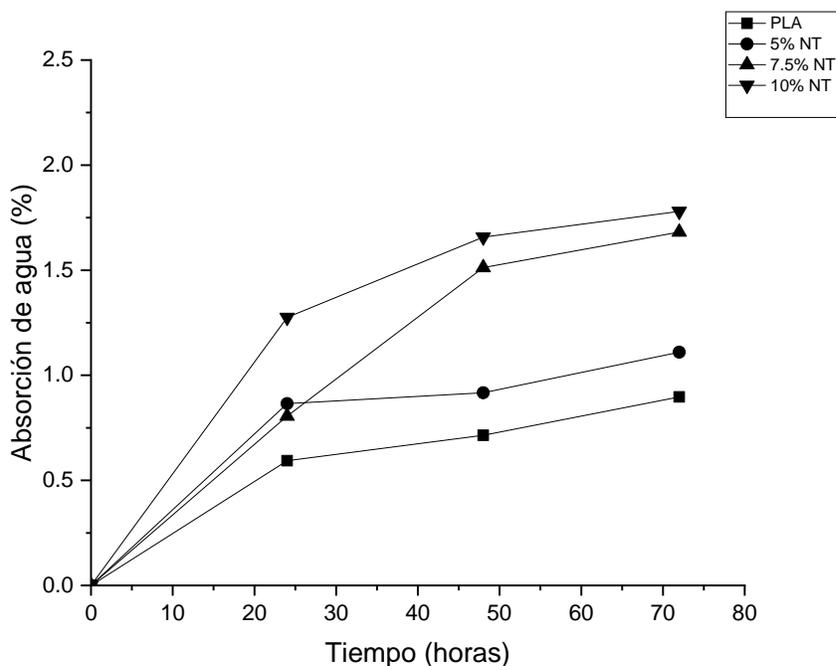


Figura 12. Valores de absorción de agua en biocompuestos elaborados con fibras de cáscara de cacahuate sin tratamiento.

a que al incrementar el contenido de fibra en la matriz aumenta su capacidad de absorber agua hasta casi el doble que el PLA puro. A pesar de que las fibras no están tratadas, el porcentaje de absorción de humedad no es tan alto, Álvarez Chávez y cols. (2017) reportaron para el biocompuesto de PLA con fibras de cáscara de nuez al 7.5% no tratada fue mayor al 2.5%⁶³, mientras que las de la fibra de cacahuate a la misma concentración fue de 1.7%.

La figura 13 corresponde a los biocompuestos de las fibras tratadas con hidróxido de sodio. Se encontró que el porcentaje de humedad si disminuyó, como se esperaba. Esto se debe a que después del tratamiento alcalino se disminuyó la presencia de hemicelulosas hidrofílicas en las fibras de la cáscara de cacahuate. Cualitativamente se observó que los biocompuestos con las fibras no tratadas se veían mucho más opacos que los que tenían fibras tratadas. Se notó que el polímero absorbió la menor cantidad de agua o humedad debido a su naturaleza hidrofóbica.

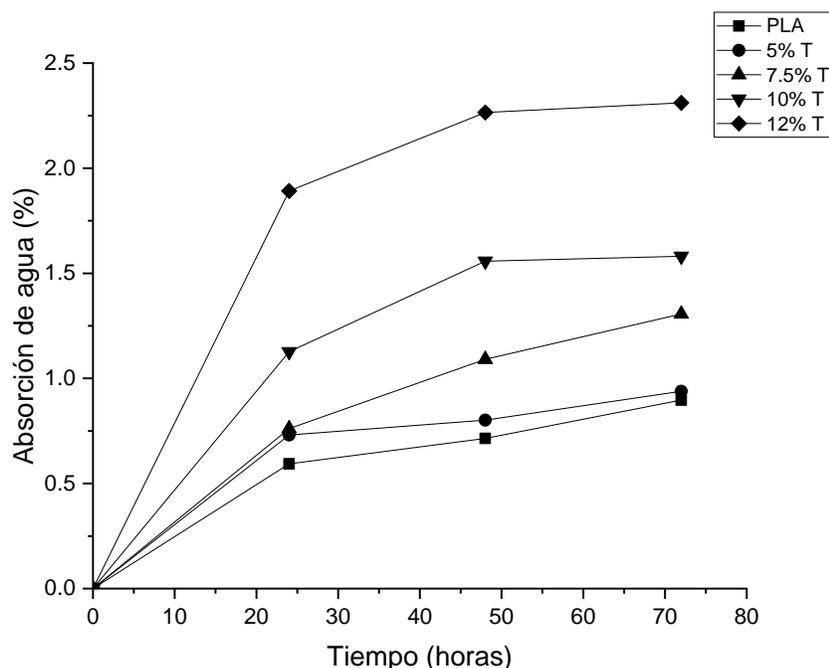


Figura 13. Valores de absorción de agua en biocompuestos elaborados con fibras de cáscara de cacahuate tratadas.

Estos datos concuerdan con Been Seok y cols. (2019) que reportaron el efecto que tiene el tratamiento alcalino sobre las fibras de la cáscara de coco, los autores encontraron que el porcentaje de absorción de agua de los biocompuestos disminuye después del tratamiento.⁶⁴

6.1.2 Densidad

La densidad de los biocompuestos se muestra en las figuras 14 y 15, donde se presentan los resultados para las fibras tratadas y no tratadas respectivamente. En la figura 14 vemos que el comportamiento es un aumento en la densidad del biocompuesto conforme aumenta la cantidad de porcentaje de fibra. La densidad teórica para el PLA es de 1.25 gr/cm^3 , experimentalmente obtuvimos una densidad de 1.22 gr/cm^3 ($p < 0.05$), la densidad teórica de las fibras de cacahuete es de 1.63 gr/cm^3 , lo cual nos hacía esperar un incremento de la densidad del biocompuesto, tal como se observa.

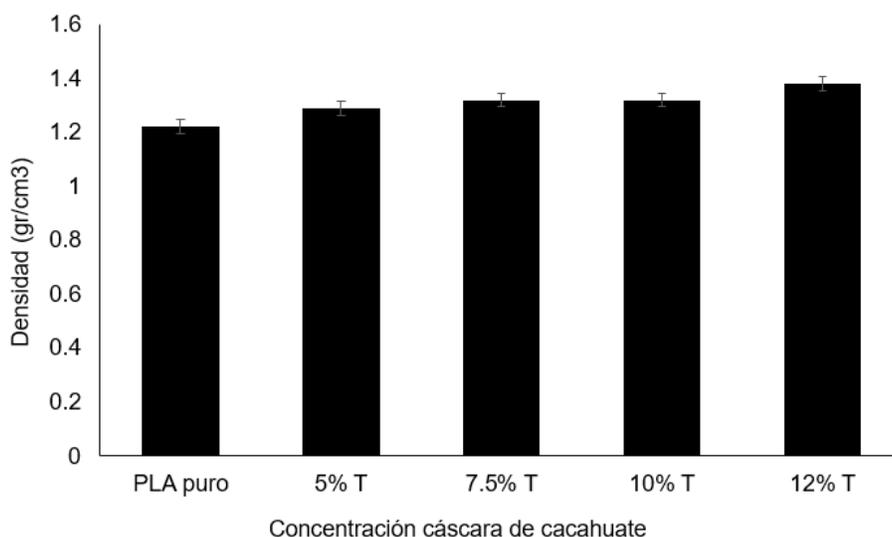


Figura 14. Densidad de los biocompuestos con fibras tratadas.

La figura 15 muestra la densidad de los biocompuestos con fibras no tratadas, en las que también se observa un incremento en la densidad conforme aumenta el contenido de fibra. El biocompuesto con el contenido de 5%NT muestra un aumento en su densidad en comparación con las de 7.5% NT y 10% NT, aunque esta diferencia no es tan significativa ($p > 0.05$), puede que sea un indicio de que al incorporar la fibra en la matriz polimérica hayan quedado micro poros con aire atrapado, lo que se refleja en ese aumento en la densidad. Para no ver afectadas sus propiedades fisicoquímicas, el proceso de secado de todos los materiales juega un papel importante, al igual que los parámetros de densidad para su posible aplicación.⁶³

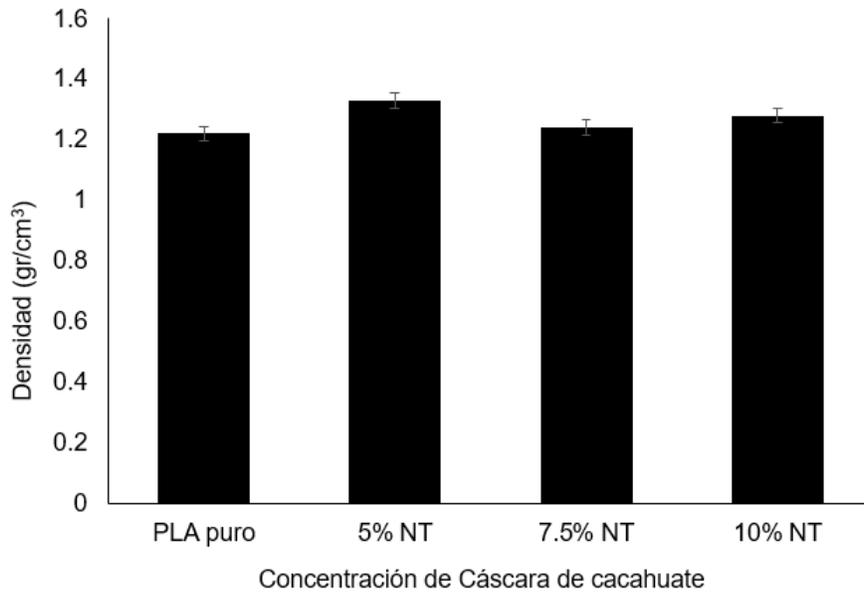


Figura 15. Densidad de los biocompuestos con fibras no tratadas.

El método de procesamiento de los materiales compuestos poliméricos por termo compresión, tiene la característica de presentar la acumulación de la matriz polimérica sobre las superficies del material compuesto (también denominado compósito) y el relleno en medio del laminado, esto se debe a la diferencia de densidades de las materias primas. Como resultado se tiene poca unión entre éstas y puede dar origen a la formación de burbujas de aire en el material compuesto y por ende, afectar la densidad total del material compuesto elaborado, similar a la observación realizada por Ghanbari y cols. (2013)⁶⁵. De igual forma, Villablanca y cols. (2012)⁶⁶ reportan que el aumento de la densidad en materiales compuestos con harina de corteza de madera, es atribuido principalmente al colapso de los volúmenes y espacios vacíos de las partículas de harina de madera, que ocurre normalmente durante el proceso de fabricación.

6.1.3 Espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier

Los espectros FTIR que se muestra en las figuras 16 y 17 revelan señales similares para ambos PLA y los biocompuestos, independientemente del uso de tratamiento, difiriendo sólo en la intensidad de las señales. Madera Santana y col.⁶⁷ propuso que esto se debe al hecho que el PLA cubrió completamente las partículas de la cáscara de cacahuete y el haz de infrarrojos solo detecta señales de la matriz de PLA.

Sin embargo, el análisis FTIR nos permitió identificar algunos de los grupos funcionales que mostraron desplazamientos en sus señales debido a la interacción entre el PLA y las fibras de cacahuete. El pico observado 2939 cm^{-1} , corresponde a los estiramientos simétricos (ν_s) y asimétricos (ν_{as}) del grupo metilo. La señal que se presenta a 1755 cm^{-1} corresponde a al estiramiento C=O del grupo carbonilo correspondiente al éster del PLA.

Otras señales que se observan entre 1500 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} , corresponden a la torsión asimétrica del metilo (1460 cm^{-1}), a los estiramientos simétricos y asimétricos del grupo metileno (1386 cm^{-1}), a la señal característica del estiramiento asimétrico del grupo éster (1190 cm^{-1}) y al estiramiento simétrico y asimétrico del anhídrido.

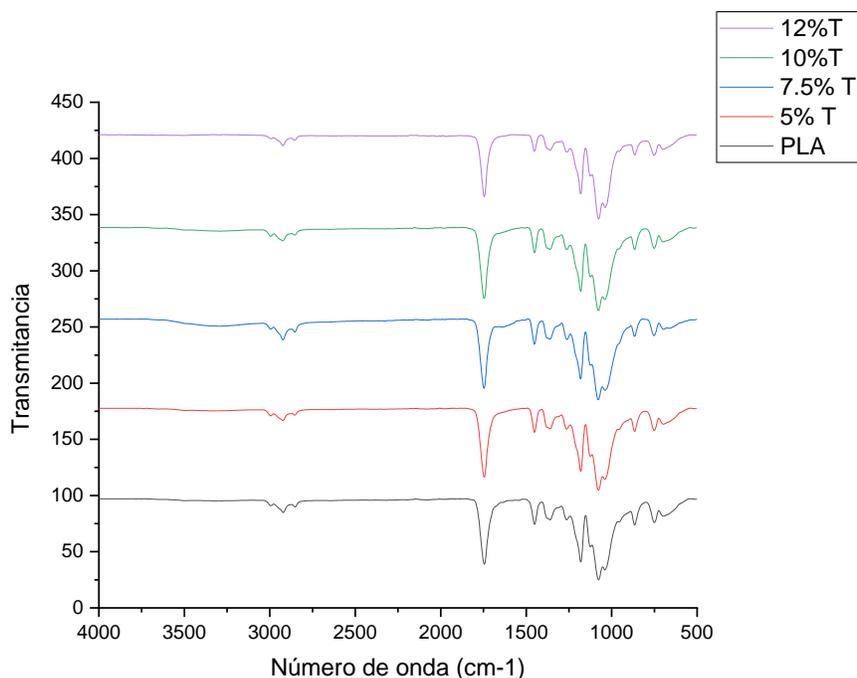


Figura 16. Espectros FTIR de los biocompuestos: a) PLA, b) 5%T, c) 7.5%T, d) 10%T, e) 12%T.

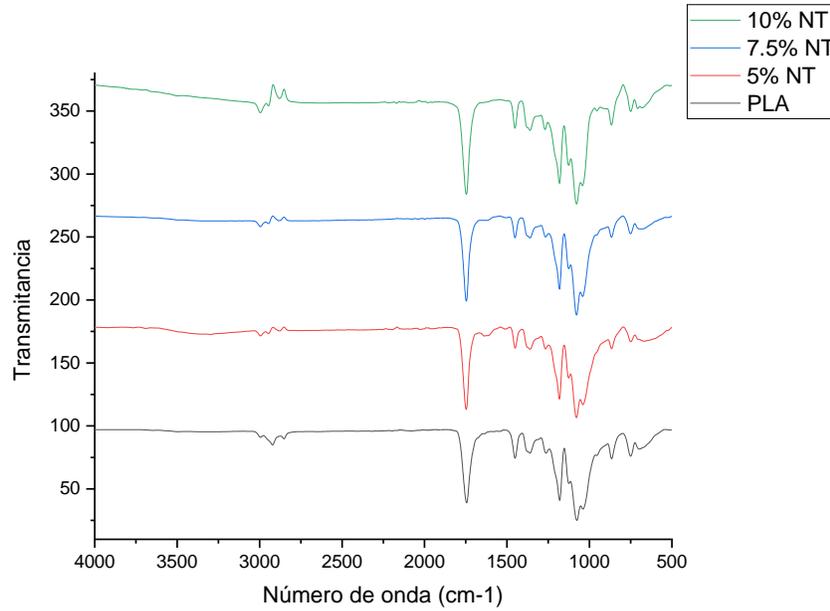


Figura 17. Espectros FTIR de los biocompuestos: a) PLA, b) 5%NT, c) 7.5%NT, d) 10%NT.

La figura 18 muestra los espectros de la cascara de cacahuate, antes y después del tratamiento alcalino en la tabla 5 se muestran las frecuencias características de la celulosa propuestas por Carrillo y col. (2004) que están presentes en los espectros de las biomásas.

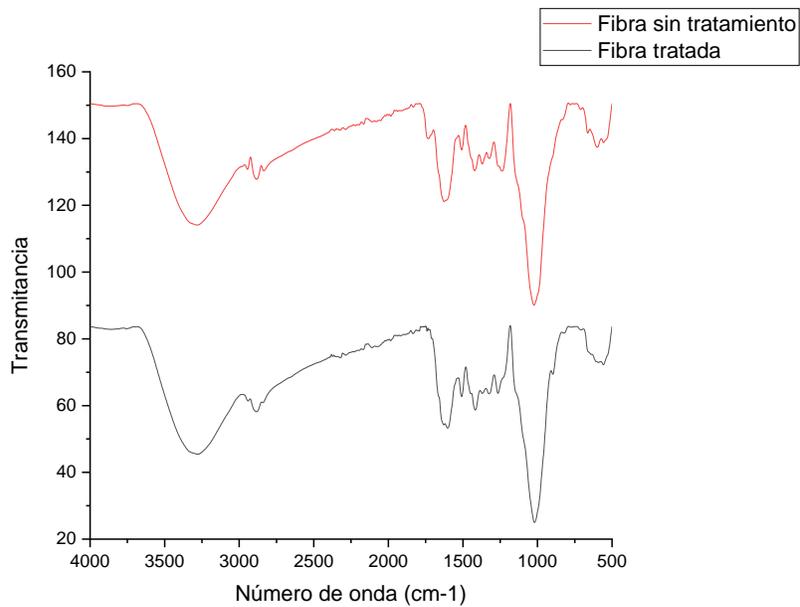


Figura 18. Espectros FTIR de las fibras de cáscara de cacahuate: a) Tratadas, b) Sin tratamiento.

Tabla 5. Frecuencias características de las celulosas.⁶⁸

Frecuencia (cm ⁻¹)	Asignación	Frecuencia (cm ⁻¹)	Asignación
3488	Estiramiento intramolecular de O-H	1420	Flexión simétrica de CH ₂
3447	Estiramiento intramolecular de O-H	1375	Flexión de C-H
3405	Estiramiento intramolecular de O-H	1335	Flexión en el plano por O-H
3350	Estiramiento intramolecular de O-H	1315	Ondeo de CH ₂
3175	Estiramiento intramolecular de O-H	1278	Flexión de C-H
2970	Estiramiento de C-H	1200	Flexión en el plano por O-H
2945	Estiramiento de C-H	1155	Estiramiento asimétrico en C-O-C
2900	Estiramiento de C-H	1111	Estiramiento asimétrico en el anillo
2853	Estiramiento asimétrico de CH ₂	1055	Estiramiento C-O
1635	-OH del agua absorbida	1035	Estiramiento C-O
1455	Flexión en el plano por O-H	890	Estiramiento C-H

Se observan señales correspondientes a compuestos celulósicos como el pico en 3313 cm⁻¹ de la alfa- celulosa. En 2868 cm⁻¹ corresponde a vibraciones simétricas y asimétricas de C-H. Las bandas en 1750 a 1600 cm⁻¹ se asignan a C=O en los carbonilos o grupos éster, o C=C presentes en las regiones aromáticas de la hemicelulosa y/o lignina. Según Yang y col. (2007), el cual no se observa para las fibras ya tratadas. En 1586 cm⁻¹ corresponde a flexión en el plano por OH. En 1425 cm⁻¹ flexión simétrica del metileno. En 1009 cm⁻¹ vibraciones de estiramiento del C-O presentes en la celulosa.

La disminución de intensidad de las bandas de absorción indicadas para la hemicelulosa y lignina demuestran que el tratamiento químico removió dichas sustancias poliméricas dejando la celulosa accesible

6.2 Propiedades mecánicas de los biocompuestos

6.2.1 Ensayo de flexión

El parámetro de la resistencia a la flexión indica el esfuerzo normal máximo requerido para producir una falla por cargas de flexión a un material. Las propiedades de flexión de un material son propiedades que definen la flexibilidad de un material o la resistencia que opone un material a ser doblado por una fuerza.

En la Tabla 6 se presentan los valores promedios para cada uno de los materiales evaluados a flexión, en la cual se pueden observar los parámetros analizados: esfuerzo máximo a flexión, resistencia a la flexión y módulo a flexión.

Los resultados obtenidos para la resistencia a la flexión de los biocompuestos con fibras tratadas de cáscara de cacahuate presentaron valores promedio superiores

en comparación al del PLA puro, a diferencia de los resultados obtenidos para las fibras sin tratamiento donde se puede observar que los valores son menores en un 17 y 7% para los biocompuestos al 7.5 y 10% respectivamente, en comparación a el PLA puro. Se ha demostrado que la resistencia a la flexión aumenta al mejorar la adhesión entre la fibra natural con la matriz polimérica, de acuerdo con lo reportado con Hong et al. 2008, para biocompuestos de fibra de yute y matriz de polipropileno.⁶⁹ Esto nos puede indicar que el tratamiento alcalino mejoró la adhesión de las fibras en la matriz de PLA.

Tabla 6. Resultados obtenidos de los ensayos mecánicos de flexión.

Laminados	Resistencia a la Flexión (Mpa)	Módulo a Flexión (GPa)
<u>Con tratamiento químico</u>		
PLA	135.21	2.71
5%	151.22	2.83
7.5%	136.05	2.80
10%	144.15	2.78
12%	139.84	2.71
<u>Sin tratamiento químico</u>		
5%	138.48	2.53
7.5%	112.46	2.13
10%	126.43	2.41

Sin embargo, a medida de que se incrementa la cantidad de fibra en el biocompuesto, la resistencia disminuye. Por lo anterior, la disminución de la resistencia de las diferentes formulaciones ha sido reportada por diferentes autores, los cuales han utilizado fibras naturales incluyendo el bambú, yute, nuez y madera Huda et al., 2006.⁷⁰ Esto da explicación del porque al aumentar la cantidad de fibra va disminuyendo la resistencia a la flexión, lo cual nos indica que esta propiedad guarda una estrecha relación con el proceso de fabricación. A pesar de ir disminuyendo este parámetro con el incremento del relleno, para las fibras con tratamiento podemos observar un aumento en la resistencia a la flexión en comparación a la matriz polimérica, como lo reportado para los biocompuestos de nylon reforzados con fibra de piña, en donde se observó que el uso del relleno mejoro esta propiedad mecánica⁷¹.

Otro parámetro importante es el módulo de flexión que nos indica que tan rígido es el material. A mayor módulo de flexión mayor rigidez presentará el biocompuesto, para este análisis se determinó que el mayor y menor módulo fueron para los biocompuestos 5% con tratamiento y 7.5% sin tratamiento respectivamente. El incremento del módulo se debe a que al incorporar las fibras se restringe el

movimiento de las cadenas de la matriz polimérica y los biocompuestos se vuelven más rígidos, de acuerdo a lo reportado por Campaña et al. 2018⁷², para biocompuestos elaborados con fibra de bambú y matriz de PLA, donde el comportamiento fue similar para los módulos de flexión, ya que al aumentar el contenido de fibra el material aumentó su rigidez.

El módulo de flexión al igual que la resistencia a la flexión mostró una disminución gradual al incrementar la cantidad de fibra en cada formulación. Estos valores variaron entre un 4% hasta un 0.2% para las formulaciones con 5 y 12% en peso de fibra tratada. Los resultados para las fibras sin tratamiento fueron diferentes, ya que estas disminuyeron entre un 6 y 21% el módulo respecto al PLA puro. Estos resultados coinciden con lo reportado en la tesis de Sánchez Diana en 2014⁷³, donde ella utilizó el mismo método de procesamiento para un biocompuesto elaborado con fibra de nuez y matriz de PLA.

Se ha observado que este efecto solo se da al usar moldeo por termo compresión, esto se debe a que en materiales compuestos por una matriz polimérica tiene la característica de acumular los rellenos entre las superficies del laminado que son ricos de la matriz polimérica, lo que resulta en que algunas veces exista una mala homogenización de los materiales y así mismo una mala calidad en sus propiedades mecánicas, Ghanbari et al., 2013.⁷⁴

6.3 Propiedades térmicas de los biocompuestos

6.3.1 Análisis termogravimétrico

Un análisis térmico se define como un grupo de técnicas en las que se monitoriza una propiedad de la muestra contra el tiempo o la temperatura en una atmósfera específica.⁷⁵ El analizador termogravimétrico (TGA) se utilizó para determinar la estabilidad térmica del PLA y cáscaras de cacahuate puro y los biocompuestos, con especial interés en la medida del peso en función de la temperatura.

En las figuras 19 y 20 se muestran los termogramas para los biocompuestos con fibras tratadas y sin tratar respectivamente en un rango de temperatura de 100 a 600°C.

En general, los termogramas de los biocompuestos han mostrado similitudes entre ellos y la pérdida de peso en todas las muestras se produjo en un solo paso. Estos termogramas mostraron una estabilidad térmica de hasta 300°C y, poco después, la temperatura inició una inflexión, que representó la temperatura de degradación de los componentes del biocompuesto y terminó a 385°C. Además, se observan en los termogramas de las formulaciones, pequeños desplazamientos con respecto a termograma de la matriz de PLA, estas variaciones se manifiestan en la temperatura de descomposición de los biocompuestos.

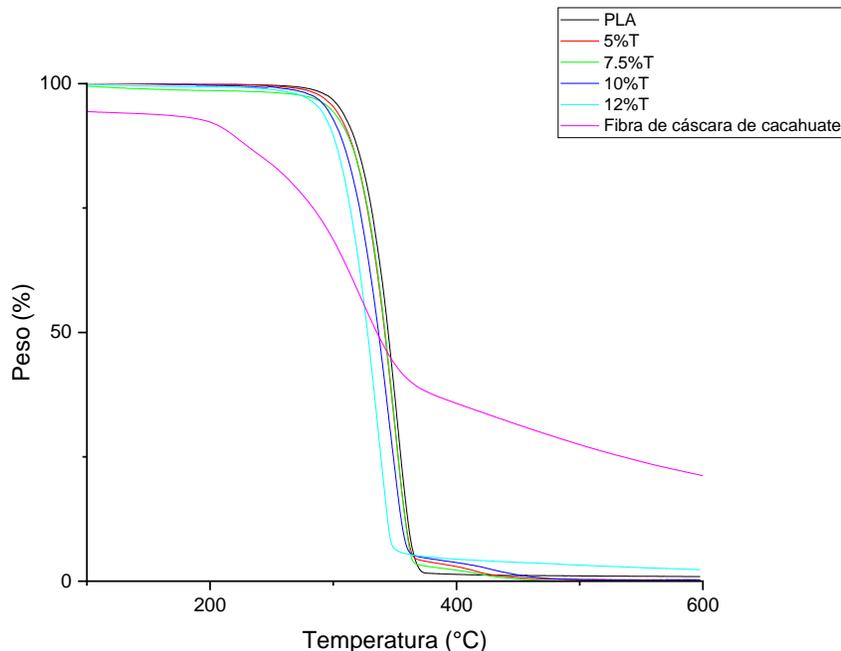


Figura 19. TGA termogramas de los biocompuestos con fibras tratadas.

Un comportamiento completamente diferente ocurre en el termograma del polvo de cascara de cacahuete pura (sin tratamiento), a diferencia del resto de los termogramas este no representa una estabilidad inicial, es decir, desde el comienzo se observa una pérdida de masa la cual se atribuye a la humedad presente.

Se considera que la transición de pérdida de masa para este termograma se da en tres pasos, la primera pérdida de peso ocurre a 100°C que se atribuye al contenido de humedad, alrededor de 5% en peso. La segunda transición está asociada con la descomposición de la hemicelulosa y otros residuos, que se da a una T_{max} de 265°C. La tercera transición está asociada con la degradación de la celulosa a T_{max} de 316°C y un residuo de ceniza del 32% en peso.^{76,77}

En ambas figuras se observa un comportamiento similar en los biocompuestos con fibras tratadas y sin tratar. Además, estas mostraron una mejora en la estabilidad térmica y un desplazamiento de la temperatura de degradación a un valor más alto, en comparación de la cáscara de cacahuete pura, aunque menor al del PLA. Esto se atribuye a la humedad de la fibra, que puede fomentar la división de los enlaces éster del PLA. Dado que la hidrólisis de las cadenas de PLA está influenciada por la humedad y la temperatura, fue posible acelerar la descomposición de PLA, especialmente durante el calentamiento y la fusión. Por lo tanto, un aumento del contenido de fibra resultó en una disminución de T_{max} de los biocompuestos, que se debió a la baja estabilidad térmica de la fibra y una gran cantidad de cadenas

hidrolizadas de PLA que posiblemente se derivaron de oligómeros, trímeros o dímeros que eran fáciles de vaporizar.⁷⁸

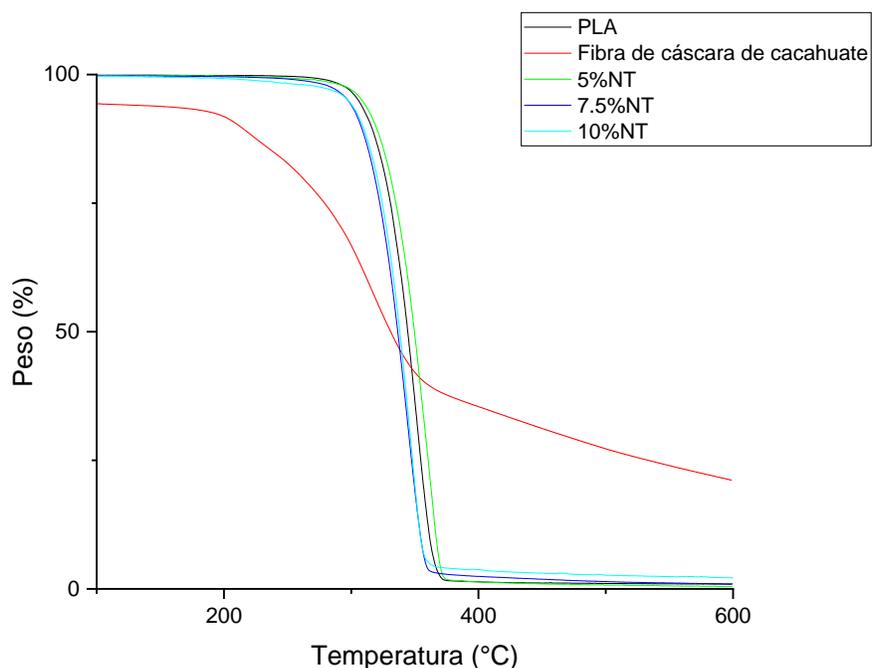


Figura 20. TGA termogramas de los biocompuestos con fibras sin tratamiento.

Nuestros resultados concuerdan con los obtenidos por Chamaiporn Yamoum et al, 2015, donde estos autores reportaron una sola degradación para los biocompuestos de fibra de cáscara de cacahuete y PLA, así mismo concuerda con el termograma de la fibra pura.³

En las figuras 21 y 22 se muestra la primera derivada de los termogramas de TGA de los biocompuestos procesados con fibras tratadas y sin tratamiento respectivamente.

Tabla 7. Valores $T_{d(max)}$ para todos los biocompuestos.

Muestra	$T_{d(max)}$
PLA	352°C
Fibra	316°C
5%T	350 °C
7.5% T	350°C
10% T	345°C
12% T	335°C
5% NT	360°C
7.5%NT	343°C
10% NT	345°C

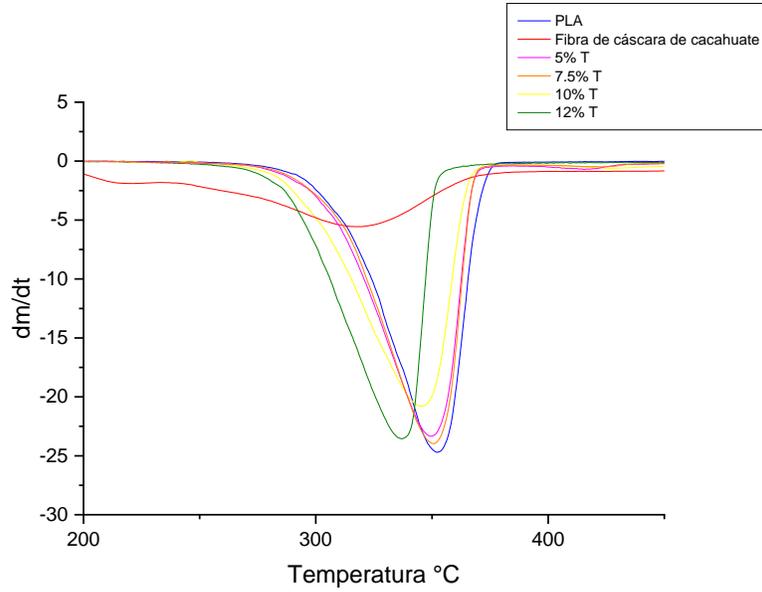


Figura 21. DTGA Termogramas de los biocompuestos con fibras tratadas.

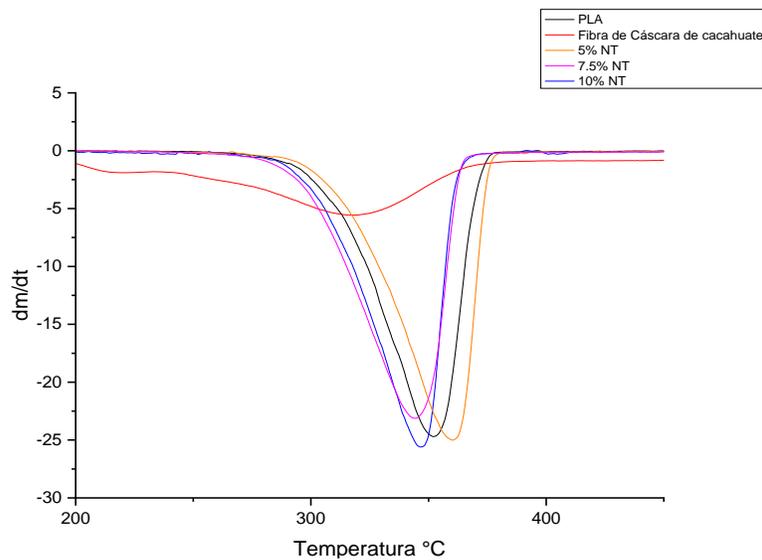


Figura 22. DTGA Termogramas de los biocompuestos con fibras sin tratamiento.

La tabla 7 muestra los valores de la $T_{d(max)}$ que también se pueden observar gráficamente. Se observa un ligero aumento en la estabilidad térmica de los

biocompuestos con las fibras tratadas, de acuerdo con Guduri et al. 2009⁷⁹, reportaron que la estabilidad térmica (temperatura a una velocidad máxima de descomposición) de las fibras de lino aumentó después de la tratamiento alcalino. También encontraron que la estabilidad térmica de las fibras de lino se basó en la concentración de álcali y tiempo de inmersión. Borchani et al. 2015,⁸⁰ reportó que la temperatura a la velocidad máxima de descomposición aumentó con el aumento de la concentración de álcali en las fibras. Reportaron que las fibras con el tratamiento alcalino mostraron una humedad más baja que las no tratadas. Liu et al.2004,⁸¹ informó una mejora en la estabilidad térmica para las fibras de hierba india después del tratamiento. Esto se debió a la eliminación de hemicelulosa y lignina después del tratamiento con NaOH.

6.3.2 Análisis diferencial de barrido

El análisis DSC se utiliza para identificar y cuantificar varios parámetros fisicoquímicos de los polímeros, como la temperatura de transición vítrea y temperatura de cristalización. En las figuras 23 y 24 se muestran los termogramas del primer y segundo calentamiento, respectivamente.

En la Tabla 8, se muestran los parámetros térmicos calculados a partir del primer y segundo calentamiento. En el primer calentamiento se observa que la temperatura de transición vítrea (T_g) de los biocompuestos que contienen fibras de cáscara de cacahuate fue ligeramente más alto que la matriz PLA; es decir, conforme aumentaba el contenido de la fibra, el valor de T_g aumentó, también dicho valor fue un poco más alto para los biocompuestos con las fibras sin tratamiento.

Un comportamiento diferente al del segundo calentamiento, donde el valor de la T_g de los biocompuestos fue menor que la del PLA puro, independiente del tratamiento. La temperatura de cristalización (T_c) se comportó de forma similar, conforme el contenido de fibra se incrementó, este parámetro disminuyó.

Para la entalpía de cristalización (ΔH_c), la matriz PLA mostró un valor más bajo en comparación con los biocompuestos. La incorporación de fibra en la matriz de PLA aumentó el valor ΔH_c , lo que indica que la fibra actúa como un agente nucleante de cristalización para la matriz PLA. Sin embargo, para los biocompuestos con 5% en peso de fibra tratada, no se mostraron valores de temperatura de cristalización en frío y entalpías de cristalización para el primer y segundo calentamiento, lo mismo ocurrió en el segundo calentamiento. Por lo tanto, la cristalización en frío puede inducir nuevos cristales imperfectos de PLA de acuerdo con picos de fusión más pobres en comparación con el de PLA.

Tabla 8. Medidas de datos térmicos obtenidos por calorimetría diferencial de barrido de los biocompuestos.

Muestra	Corrida	Tg(°C)	Tc(°C)	ΔH_c (J/g)	Tm(°C)	ΔH_m (J/g)
PLA	1	58.85	120.56	3.23	147.45	7
	2	58.77	122.57	1.22	148.19	3.15
5%T	1	59.42	122.94	-	141.36	8.17
	2	58.55	124.63	-	148.3	3.18
5%NT	1	59.79	111.06	15.44	145.86	22.47
	2	58.15	125.26	-	145.96	4.66
10%T	1	59.53	119.04	4.34	146.18	8.63
	2	58.55	124.63	2.83	148.98	4.52
10%NT	1	59.97	112.45	10.55	147.08	19.37
	2	58.52	125.82	-	148.41	4.11

En cuanto a la temperatura de fusión (T_m), el valor reportado para los biocompuestos fue menor al del PLA puro, lo que nos dice que los biocompuestos se funden a una menor temperatura que la matriz de PLA. La entalpía de fusión (ΔH_m), incremento conforme se agregó la fibra, también se observó que la entalpía de fusión fue mayor para los biocompuestos con fibras sin tratamiento.

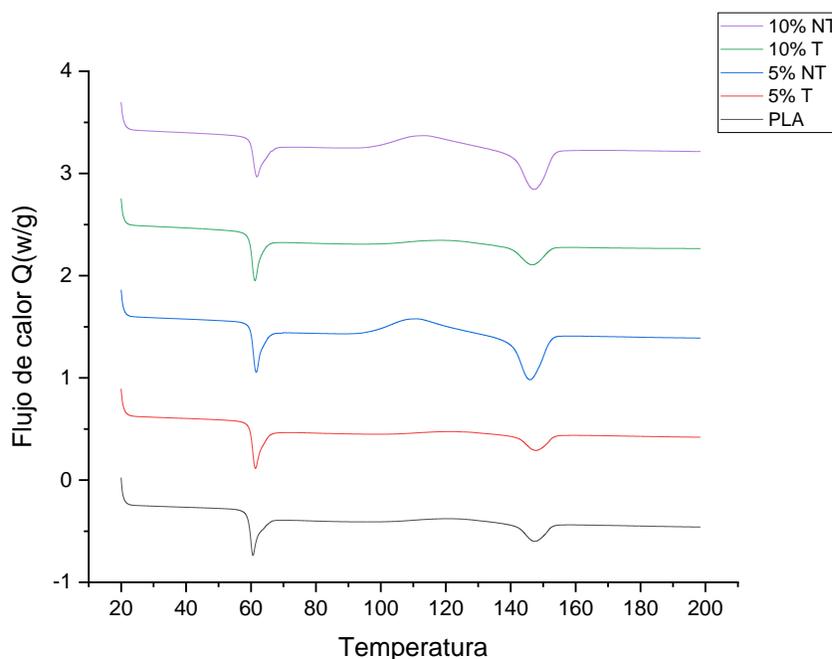


Figura 23. DSC termogramas primer calentamiento.

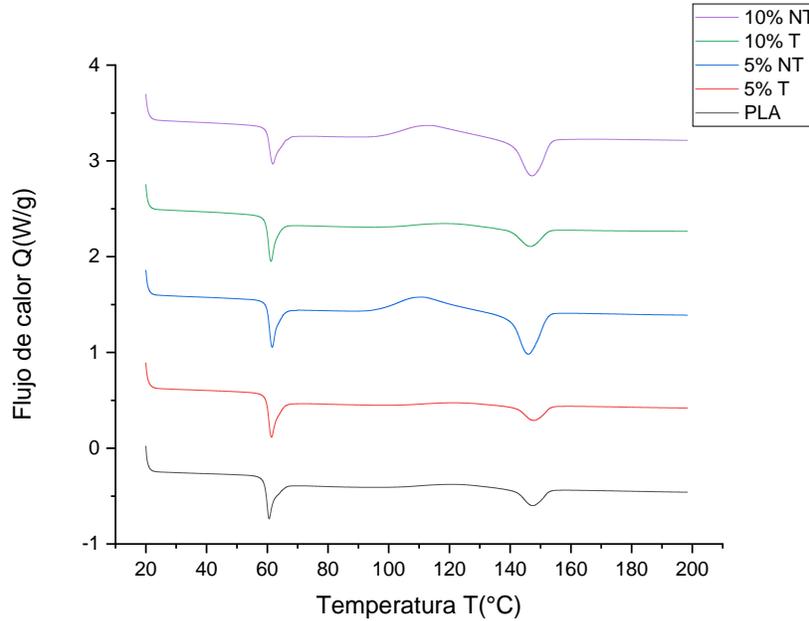


Figura 24. DSC termogramas segundo calentamiento.

Según Fortunati et al. 2010, una disminución en los valores de T_g está relacionado con la baja miscibilidad de la mezcla de polímeros⁸². Mathew et al. 2006, informó que los materiales compuestos formulados con fibras de celulosa exhiben un aumento en la T_g en comparación con la matriz PLA⁸³. Por el contrario, algunos autores han informado que los biocompuestos basados en el PLA muestran una disminución de T_g ; atribuyeron que la inclusión de biocargas produce una reducción de la movilidad de la cadena PLA⁸⁴. La temperatura de cristalización (T_c) está influenciada por el relleno, independientemente del tipo y cantidad, y es responsable de una reducción significativa de esta temperatura, ya que puede ser observado en los valores de T_c de la Tabla 8.

6.3.3 Análisis dinámico mecánico

Las propiedades mecánicas dinámicas de los biocompuestos en términos de módulo de almacenamiento (E') se muestran en las Figuras 25 y 26.

El módulo de almacenamiento es útil para estudiar la estructura molecular de las propiedades mecánicas de los biocompuestos, este parámetro es sensible a cambios básicos, por ejemplo, estructurales y unión interfacial entre la fibra y la matriz de polimérica.

Se observa que el termograma de la matriz polimérica libre de relleno, es decir 0% cáscara de cacahuete, alcanza una temperatura de inflexión más alta que el resto de las muestras, en ambos tipos de fibras. La temperatura de inflexión en el módulo de almacenamiento (Figuras 25 y 26) en la matriz de PLA en ambas figuras es de alrededor de 63°C. En cambio, el resto de los biocompuestos presentan valores aproximados de 59°C y 56°C para fibras tratadas y sin tratamiento con hidróxido de sodio. Así mismo, se observa la disminución de la temperatura de inflexión en el módulo de almacenamiento conforme se incrementa el contenido de fibra de cáscara de cacahuete. Esta disminución se puede atribuir a varios factores como son: el cambio de la interface amorfo-cristalina, la concentración y tamaño de partícula del relleno, así como el área de la superficie específica de la carga⁸⁴. Por lo anterior, estos factores son cruciales para la compatibilidad que existe entre el relleno y la matriz polimérica, existiendo consecuencias en propiedades mecánicas y térmicas del material resultante⁸⁵.

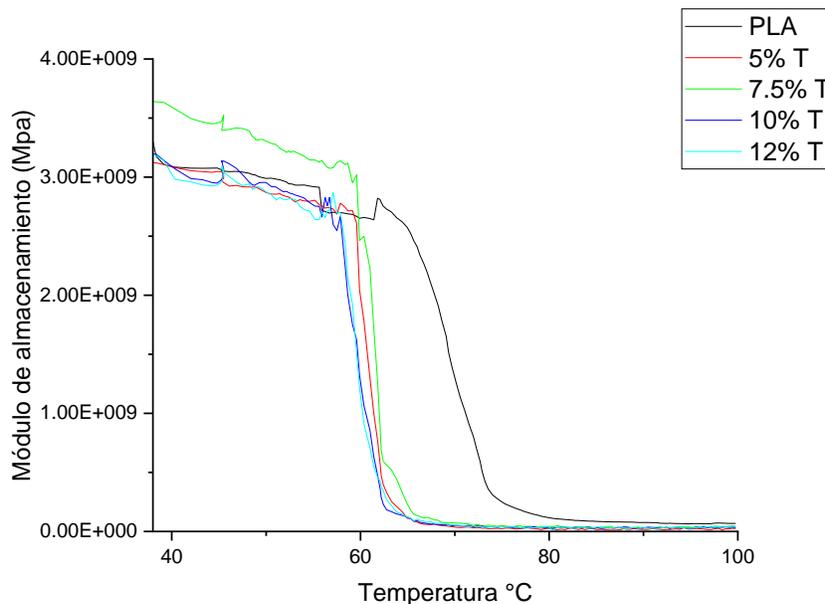


Figura 25. Comportamiento del módulo de almacenamiento para los biocompuestos con fibras tratadas.

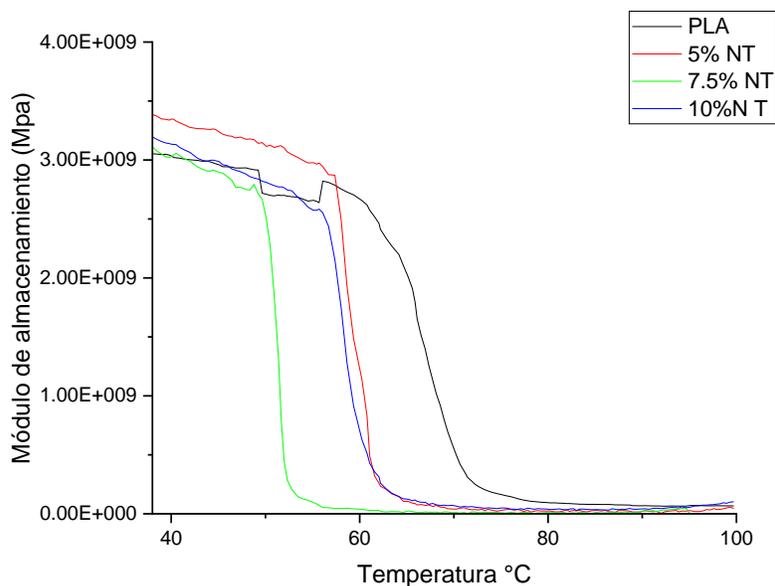


Figura 26. Comportamiento del módulo de almacenamiento para los biocompuestos con fibras no tratadas.

El módulo de pérdida (E''), a diferencia del módulo de almacenamiento que representa la parte real, éste representa la parte imaginaria y mostrará un valor máximo en su termograma, muy similar al observado en la tan delta (ángulo de desfase)⁶³, define las características viscosas del material.

En las figuras 27 y 28 se presentan los valores del módulo de pérdida, en las cuales se observa que el pico del termograma de los biocompuestos presenta un corrimiento hacia la izquierda, en comparación con el termograma de matriz polimérica (PLA). Así mismo, no se observa una disminución en la altura de los picos presentados en estos termogramas, a excepción de los biocompuestos con el 5 y 10% con fibras tratadas. Estos resultados contrastan con los biocompuestos elaborados con fibras sin tratamiento que se muestran en la figura 28, en el cual se observa un corrimiento mayor y una disminución más evidente en comparación con el termograma del PLA puro. Este comportamiento ha sido reportado por Gregorova et al. 2010⁸⁵, quienes mencionan que los materiales de relleno contribuyen a mayores pérdidas mecánicas y térmicas de biocompuestos.

El hecho que el corrimiento sea más evidente en las formulaciones elaboradas con fibras sin tratamiento se atribuye al efecto de la concentración de relleno y de cristalización fría, los cuales evitan la formación de cristales en el PLA. La rigidez de las partículas de la cáscara de cacahuate interrumpe el movimiento de las

cadena del PLA, por lo que este movimiento a gran escala alarga el rango de transición vítrea a huloso en los biocompuestos.⁸⁶

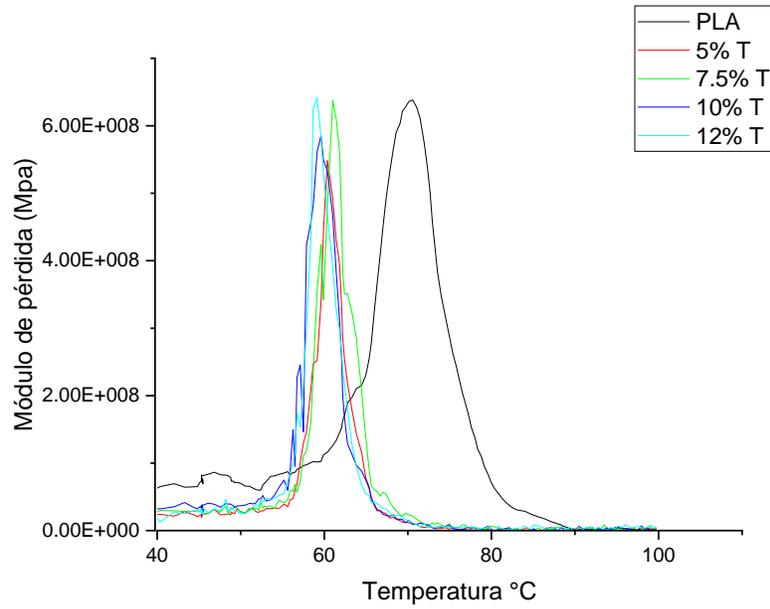


Figura 27. Comportamiento del módulo de pérdida de los biocompuestos con fibras tratadas.

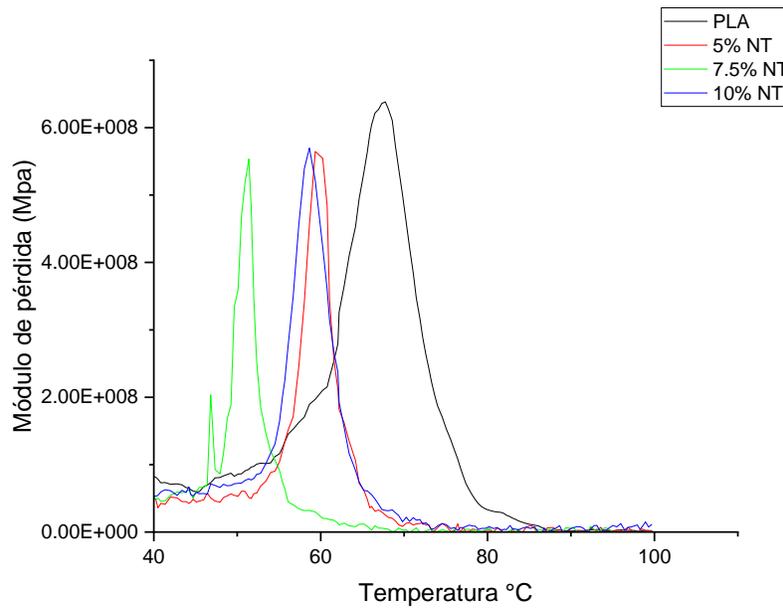


Figura 28. Comportamiento del módulo de pérdida de los biocompuestos con fibras no tratadas.

La Tan Delta es una medida de la capacidad del material para disipar el esfuerzo aplicado mediante movimientos moleculares y fricción interna (factor de amortiguamiento). En lo que respecta a los termogramas de tan Delta (Figuras 29 y 30) se pueden observar que para los biocompuestos con fibras tratadas y sin tratamiento, los termogramas menos pronunciados son los laminados elaborados únicamente con PLA.

Los biocompuestos que contienen diferentes concentraciones de la fibra de cáscara de cacahuate, tienen valores máximos mayores a los del PLA, independientemente del tratamiento. Sin embargo, estos picos se mostraron a temperaturas más bajas con respecto al de PLA entre 54 y 61°C (< 68°C). Esto se puede explicar en los mismos términos del parámetro anterior, en la capacidad de movilidad de las cadenas del PLA, así como al relajamiento molecular que tiene lugar en el biocompuesto, pero no en la matriz.⁸⁷ Comparando los resultados obtenidos en este trabajo, con los reportados con Greogorova et al. 2010.⁸⁵ Se puede observar que el comportamiento de la tan Delta en los biocompuestos elaborados con polvo de madera es similar a los elaborados con cascara de cacahuate. Estos autores mencionan que un cambio a una temperatura más alta generalmente indica una restricción en el movimiento en las moléculas por la interacción de la matriz polimérica y el relleno. Lo cual nos indica que para estos biocompuestos no se ve afectada la movilidad de las cadenas, lo cual concuerda con lo reportado con Chamaiporn Yamoum et al. 2015³, donde se mostró una mayor rigidez en la zona de transición vítrea para la matriz de PLA. Generalmente, tan Delta es la relación del módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida, lo que indica que existe una relación entre la pérdida de energía con la energía recuperable.⁸⁸

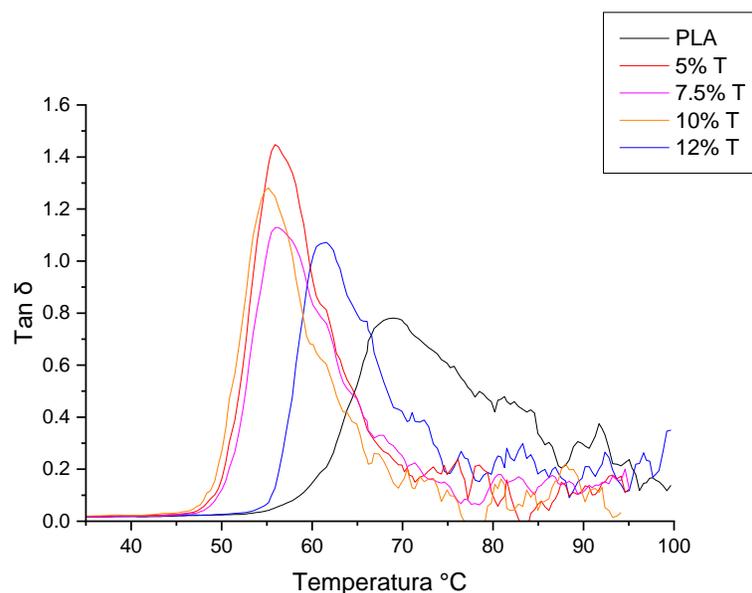


Figura 29. Comportamiento de la Tan Delta de los biocompuestos con fibras tratadas.

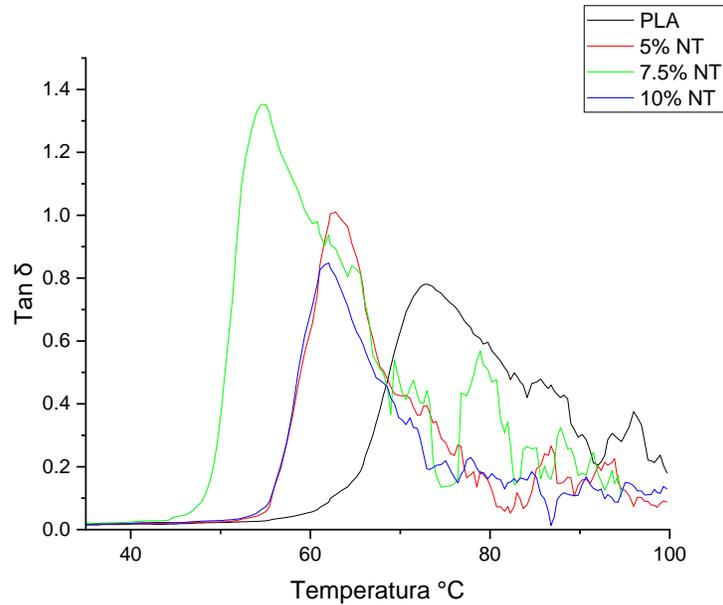


Figura 30. Comportamiento de la Tan Delta de los biocompuestos con fibras no tratadas.

6.3.4 Microscopía electrónica de barrido.

La figura 31 se muestra las micrografías por microscopía electrónica de barrido (SEM) de la superficie de fractura de los biocompuestos con 5% en peso de fibra de cáscara de cacahuete, con y sin tratamiento. En las figuras de la 31(a) a la 31(c), se observan las micrografías para el biocompuesto de fibras sin tratamiento al 5% se pueden observar las partículas de cáscara de cacahuates unidas en la matriz de PLA. Algunas de estas partículas están alejadas unas de otras, lo cual parece indicar una mala dispersión del relleno en la superficie de fractura del biocompuesto, lo que se puede asociar a que, al momento del mezclado manual de los dos polvos, estos no se mezclaran de manera homogénea.

Para tener una mejor visualización del proceso de fractura y de su efecto sobre las partículas de fibra de cáscara de nuez, éstas se señalan dentro de un círculo en las micrografías.

El análisis de la morfología de la superficie de fractura de los biocompuestos confirma que los biocompuestos muestran distribución poco homogénea a las concentraciones estudiadas (5%). Además, la fractura criogénica causada a estos biocompuestos nos ha revelado una buena adherencia interfacial entre las partículas de la fibra de cáscara de cacahuete y la matriz polimérica, ya que las partículas no se desprenden de la matriz sino que permanecen unidas en ésta.

Madera Santana et al. 2009⁸⁹, señala que la adhesión interfacial de los componentes en los materiales compuestos puede tener lugar por el amarre molecular, atracción electrostática, por reacción química y anclaje mecánico.

De acuerdo con Shah et al. 2008⁸⁷, los componentes de algunos biocompuestos no presentan una buena adherencia, lo cual en parte es atribuido al tipo de procesamiento del biocompuesto. Además, estos autores mencionan que el tamaño de partícula es una característica crucial para la adhesión de los componentes corroborando que partículas de mayor tamaño tienen mejor adhesión.

En las micrografías de la figura 31 d) a la 31 f) se muestran para los biocompuestos con 5% en peso de fibras tratadas. En estas micrografías se puede observar la buena interconexión mecánica entre el PLA y la fibra de cáscara de cacahuate. Esta interconexión se le atribuye a la aspereza que presenta la fibra. Lo anterior concuerda con Hosur et al. 2015 donde mostró un comportamiento igual con fibras de lino en una matriz de poliéster.⁹⁰

En la figura 31 f) se muestran varios vacíos que ocurren tanto en la interfase entre la matriz PLA y la fibra de cáscara de cacahuate debido a la pérdida de humedad y el oligómeros hidrolizados.

La morfología de la superficie o cambios microestructurales en las fibras naturales después del tratamiento alcalino han sido estudiados por varios investigadores utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM). Otro punto a destacar de someter las fibras naturales a un tratamiento alcalino es el aumento en el grado de rugosidad de la superficie en comparación al de las fibras no tratadas debido a la eliminación de lignina y hemicelulosa según lo informado por Punyamurthy et al. 2012, sobre fibras de abacá.⁹¹ Esta característica de rugosidad superficial, debido a la eliminación de lignina y hemicelulosa con el aumento de la concentración e inmersión de NaOH, se puede observar en la figura 31 e) en donde las fibras fueron sometidas a dicho tratamiento, también fue informado por Sinha y Rout para las fibras de yute.⁹²

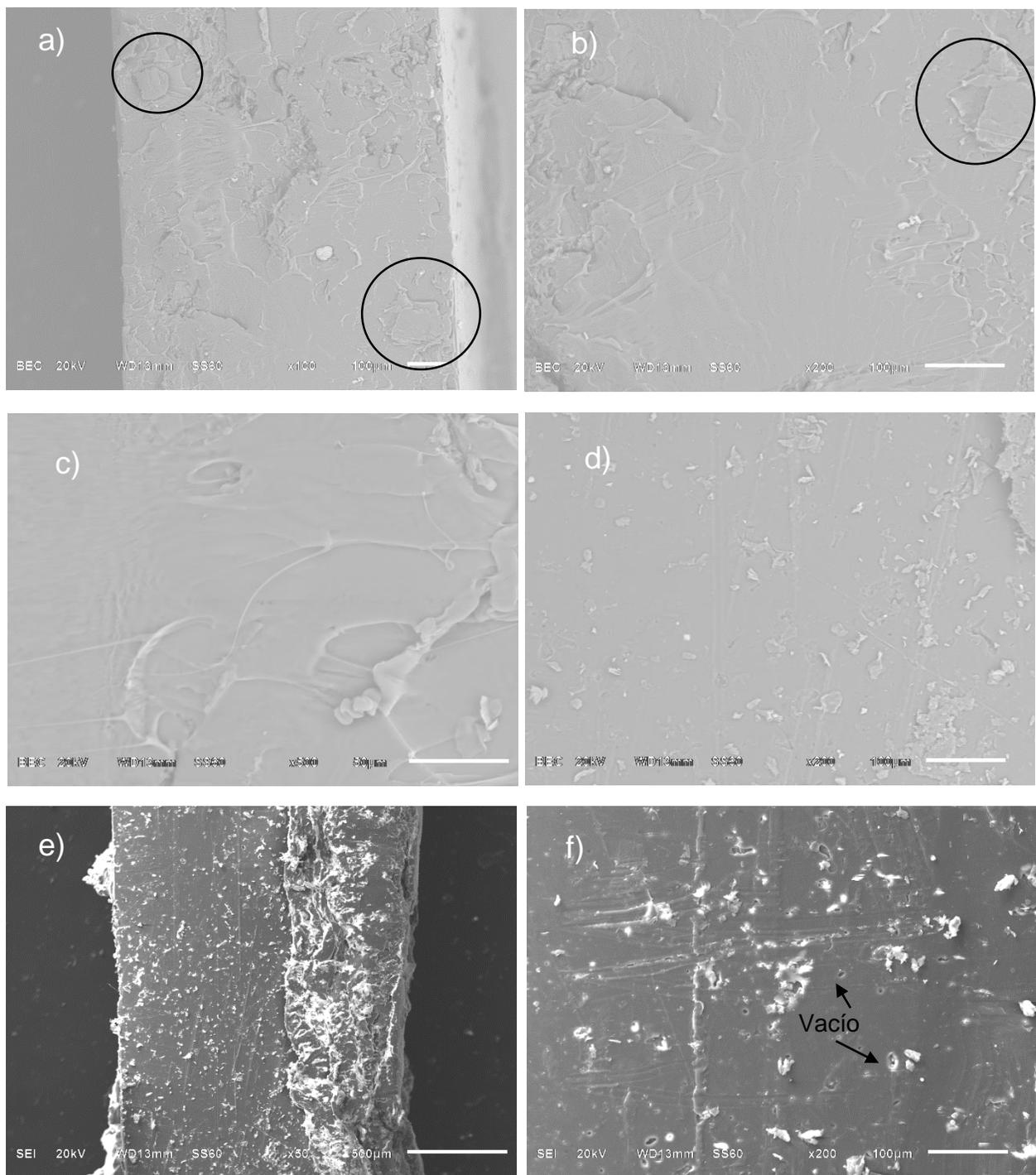


Figura 31. Morfología de superficie de fractura de los biocompuestos de PLA y fibra de cáscara de cacahuate. a) 5% NT x100, b) 5% NT x200x, c) 5% NT x500, d) 5%T x200, e) 5% T x500, f) 5% x200

7 Conclusiones

Esta investigación demostró la viabilidad de formular y de procesar biocompuestos basados en ácido poliláctico (PLA) y fibras de cascara de cacahuate (*Arachis hypogaea*), variedad Valencia empleando un tratamiento químico con hidróxido de sodio.

Los biocompuestos elaborados con fibras sin tratamiento químico solo pudieron formularse hasta una concentración ($\leq 10\%$ peso) de fibra de cascara de cacahuate. En contraste, las fibras tratadas alcanzaron una concentración de hasta 12% en peso de la fibra.

El contenido de la fibra de cáscara de cacahuate si modificó las propiedades fisicoquímicas de los biocompuestos elaborados, lo cual fue independiente del tratamiento.

Los resultados obtenidos revelan que el tratamiento alcalino si funciona como modificación superficial para dejar la celulosa más al descubierto, esto se puede ver en el análisis infrarrojo que se les hizo a las fibras de cáscara de cacahuate, las cuales confirmaron la eliminación de lignina y hemicelulosa. Esto también se pudo identificar en los diferentes análisis donde los biocompuestos elaborados con las fibras con tratamiento químico presentaron diferencias en sus propiedades. En el caso de la absorción de agua, los biocompuestos con fibras tratadas presentaron un menor porcentaje de absorción, resultado de la eliminación de hemicelulosa. Esto también ayudo a que se mejorara la adhesión entre la matriz y la fibra, lo cual se reflejó en un aumento en la resistencia a la flexión.

Los análisis de flexión, densidad y morfología nos indican una mala homogenización, que esta atribuida al tipo de procesamiento, ya que al ser un mezclado manual no se alcanza a homogenizar por completo los dos materiales, lo que provoca que se acumulen los rellenos, además de que moldeo por termocompresión propicia la formación de burbujas de aire, creando vacíos dentro de la matriz, mismos que se observan en el análisis SEM.

En cuanto a sus propiedades térmicas, se encontró una mejora en la temperatura de degradación para los biocompuestos con fibras tratadas. El análisis de calorimetría diferencia de barrido mostró un incremento de la temperatura de transición vítrea, independientemente del tratamiento de las fibras, también revelo un comportamiento de un polímero amorfo, excepto para el biocompuesto de con 10% en peso de fibras tratadas y una menor temperatura de fusión de los biocompuestos.

El análisis dinámico mecánico mostró que para el módulo de almacenamiento no afectó el tratamiento químico, solo el contenido de la cáscara de cacahuate, al igual que el módulo de pérdida y la Tan Delta. Donde a mayor cantidad de relleno, mayores pérdidas mecánicas y térmicas. En congruencia con el análisis DSC el

módulo de pérdida mostró un desplazamiento en la temperatura, impidiendo la formación de cristales y el movimiento de las cadenas.

El análisis SEM muestra buenas interconexiones entre la matriz y la fibra, se puede observar que al momento de la fractura la fibra queda bien adherida al polímero, lo cual se atribuye a la rugosidad que presentan las fibras tratadas, gracias a la eliminación de hemicelulosa y lignina.

Finalmente, la elaboración de biocompuestos a partir de cáscara de cacahuate y PLA pueden ser considerados amigables con el medio ambiente por ser un material totalmente biodegradable y que las cáscaras de cacahuate son de los desechos agroindustriales más grande. Cabe señalar, que los resultados de la caracterización en los distintos análisis son similares a los de biocompuestos elaborados a partir de polvo de madera, lino, yute y cáscara de nuez, debido a la similitud en su composición química.

8 Perspectivas y recomendaciones

Para este proyecto de tesis se recomienda que en futuros trabajos se hagan análisis de degradación, pudieran ser en cámara de degradación acelerada y en degradación bajo composta. Otra recomendación sería analizar otro tipo de tratamiento químico para comparar cuál aporta mejores propiedades a los biocompuestos.

Otra recomendación sería que también se utilice cámara de mezclado para incrementar el porcentaje en peso de la fibra dentro de la matriz. También se pudiera emplear el método de moldeo por extrusión, esto con el fin de sacarle un mayor provecho a este tipo de biocompuestos.

Referencias

1. Reza Cordova M, Prayudha B. Occurrence and abundance of microplastics in coral reef sediment: a case study in Sekotong, Lombok-Indonesia Pool to pool organic matter flow in coastal ecosystem View project Carbon Mangrove View project. *researchgate.net*. Published online 2018. doi:10.5281/zenodo.1297719
2. Geyer R, Jambeck JR, Law KL. *Production, Use, and Fate of All Plastics Ever Made.*; 2017. Accessed February 10, 2021. <http://advances.sciencemag.org/>
3. Yamoum C, Magaraphan R. Effect of peanut shell content on mechanical, thermal, and biodegradable properties of peanut shell/polylactic acid biocomposites. *Polym Compos*. 2017;38(4):682-690. doi:10.1002/pc.23627
4. Petruccioli, M., Raviv, M., Di Silvestro, R. y Dinelli,... - Google Scholar. Accessed February 10, 2021. https://scholar.google.com/scholar?hl=en&as_sdt=0%2C5&q=Petruccioli%2C+M.%2C+Raviv%2C+M.%2C+Di+Silvestro%2C+R.+y+Dinelli%2C+G.+2011.+Agriculture+and+Agro-Industrial+Wastes%2C+Byproducts%2C+and+Wastewaters%3A+Origin%2C+Characteristics%2C+and+Potential+in+B
5. Fasina OO. Physical properties of peanut hull pellets. *Bioresour Technol*. 2008;99(5):1259-1266. doi:10.1016/j.biortech.2007.02.041
6. Faruk O, Bledzki AK, Fink H-P, Sain M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. *Prog Polym Sci*. 2012;37:1552-1596. doi:10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003
7. Burrola-Núñez H, Herrera-Franco PJ, Soto-Valdez H, et al. Aprovechamiento de fibras tejidas de yute como material de refuerzo en biocompuestos de ácido poliláctico//Use of jute woven fibers as reinforcement material in polylactic acid biocomposites. *Biotecnia*. 2019;22(1):67-73. doi:10.18633/biotecnia.v22i1.1126
8. Química MS-E, 2009 undefined. Química verde: un nuevo enfoque para el cuidado del medio ambiente. *Elsevier*. Accessed February 10, 2021. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0187893X18300442>
9. Mwaikambo LY, Ansell MP. Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization Investigation of the Performance of Cotton Woven Fabrics View project Chemical Modification of Hemp, Sisal, Jute, and Kapok Fibers by Alkalization. *Artic J Appl Polym Sci*. 2002;84(12):2222-2234. doi:10.1002/app.10460
10. Zhou H, Lawrence J, biomaterialia SB-A, 2012 undefined. Fabrication aspects of PLA-CaP/PLGA-CaP composites for orthopedic applications: a review. *Elsevier*. Accessed February 10, 2021. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1742706112000475>

11. Torres-Huerta A, ... DP-R-EP, 2014 undefined. Comparative assessment of miscibility and degradability on PET/PLA and PET/chitosan blends. *Elsevier*. Accessed February 10, 2021. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305714003681>
12. Sorrentino A, Gorrasi G, Vittoria V. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Elsevier*. doi:10.1016/j.tifs.2006.09.004
13. Rojo-Nieto E, Martínez TM. *Basuras Marinas, Plásticos y Microplásticos Orígenes, Impactos y Consecuencias de Una Amenaza Global.*; 2017. Accessed February 11, 2021. <https://accedacris.ulpgc.es/handle/10553/56275>
14. Eriksen M, Lebreton LCM, Carson HS, et al. Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. *PLoS One*. 2014;9(12). doi:10.1371/journal.pone.0111913
15. Hartley B, Thompson R, bulletin SP-M pollution, 2015 undefined. Marine litter education boosts children's understanding and self-reported actions. *Elsevier*. Accessed February 11, 2021. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X14007334>
16. Gall SC, Thompson RC. The impact of debris on marine life. *Elsevier*. Published online 2015. doi:10.1016/j.marpolbul.2014.12.041
17. Ryan, P.G., 2015. A brief history of marine litter... - Google Scholar. Accessed February 11, 2021. https://scholar.google.com/scholar?hl=en&as_sdt=0%2C5&q=Ryan%2C+P.G.%2C+2015.+A+brief+history+of+marine+litter+research.+In+M.+Bergman+n.%2C+L.+Gutow.%2C+%26+M.+Klages+%28Eds.%29%2C+Marine+Anthropogenic+Litter%2C+pp.+1-25.&btnG=
18. Barreiros JP, Raykov VS. Lethal lesions and amputation caused by plastic debris and fishing gear on the loggerhead turtle *Caretta caretta* (Linnaeus, 1758). Three case reports from Terceira Island, Azores (NE Atlantic). *Mar Pollut Bull*. 2014;86:518-522. doi:10.1016/j.marpolbul.2014.07.020
19. Villada HS, Acosta HA, Velasco RJ. *BIOPOLÍMEROS NATURALES USADOS EN EMPAQUES BIODEGRADABLES BIOPOLYMERS NATURALS USED IN BIODEGRADABLE PACKAGING REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA*. Accessed February 11, 2021. <https://revistas.unicordoba.edu.co/index.php/temasagrarios/article/view/652>
20. Farah S, Anderson DG, Langer R. Physical and Mechanical Properties of PLA, and Their Functions in Widespread Applications-A Comprehensive Review. *Adv Drug Deliv Rev*. 2016;107:367-392. doi:10.1016/J.ADDR.2016.06.012
21. Infante-Alfaro A. *INSTITUTO TECNOLÓGICO DE COSTA RICA ESCUELA DE QUÍMICA CARRERA DE INGENIERÍA AMBIENTAL.*; 2017. Accessed February 17, 2021. <https://repositoriotec.tec.ac.cr/handle/2238/9363>

22. Brito GF, Agrawal P, Araújo EM, Mélo TJA. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *ufcg.edu.br*. 2011;(2):127-139. Accessed February 17, 2021. www.braskem.com.br
23. Avérous L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. *J Macromol Sci - Polym Rev*. 2004;44(3):231-274. doi:10.1081/MC-200029326
24. Bordes P, Pollet E, Science LA-P in P, 2009 undefined. Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems. *Elsevier*. Accessed February 17, 2021. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670008000993>
25. Ray S, science MB-P in materials, 2005 undefined. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. *Elsevier*. Accessed February 17, 2021. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642505000320>
26. Balakrishnan H, Hassan A, Wahit M, Design AY-M&, 2010 undefined. Novel toughened polylactic acid nanocomposite: mechanical, thermal and morphological properties. *Elsevier*. Accessed February 17, 2021. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306910000816>
27. Lopes M, Jardini A, Engineering RMF-P, 2012 undefined. Poly (lactic acid) production for tissue engineering applications. *Elsevier*. Accessed February 17, 2021. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705812029414>
28. Madhavan Nampoothiri K, Rajendran Nair N, Pappy John R. Article in Bioresource Technology. *Elsevier*. Published online 2010. doi:10.1016/j.biortech.2010.05.092
29. Vink ETH, Ra'bagora' bago KR, Glassner DA, Gruber PR. Applications of life cycle assessment to NatureWorks TM polylactide (PLA) production. *Elsevier*. doi:10.1016/S0141-3910(02)00372-5
30. Jacobsen S, Fritz H-G, Degée P, Dubois P, Jérôme R. *New Developments on the Ring Opening Polymerisation of Polylactide 1*. Accessed February 17, 2021. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669099000539>
31. Norazlina H, Kamal Y. Graphene modifications in polylactic acid nanocomposites: a review. *Springer*. 2015;72(4):931-961. doi:10.1007/s00289-015-1308-5
32. John R, Anisha G, advances KN-B, 2009 undefined. Direct lactic acid fermentation: Focus on simultaneous saccharification and lactic acid production. *Elsevier*. Accessed February 17, 2021. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0734975008001067>
33. Badia J, Strömberg E, Ribes-Greus A, Karlsson S. ASSESSING THE MALDI-TOF MS SAMPLE PREPARATION PROCEDURE TO ANALYZE THE INFLUENCE OF THERMO-OXIDATIVE AGEING AND THERMO-

- MECHANICAL DEGRADATION ON POLY (LACTIDE). *Eur Polym J.* 47(7):1416-1428. doi:10.1016/j.eurpolymj.2011.05.001
34. Auras R, Harte B, Selke S. An overview of polylactides as packaging materials. *Macromol Biosci.* 2004;4(9):835-864. doi:10.1002/mabi.200400043
 35. Lunt J. *Large-Scale Production, Properties and Commercial Applications of Polylactic Acid Polymers.* Vol 59.; 1998. Accessed February 17, 2021. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391097001481>
 36. Politécnico Nacional México Reyes-Cruz I. Determinación de esfuerzos en materiales compuestos de matriz metálica mediante el MEF. *redalyc.org.* Accessed February 23, 2021. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=61448036003>
 37. John M, polymers ST-C, 2008 undefined. Biofibres and biocomposites. *Elsevier.* Accessed February 23, 2021. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861707002974>
 38. Pothan L. *Natural Fibre Reinforced Polymer Composites: From Macro to Nanoscale.*; 2009. Accessed February 23, 2021. https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=ePrIUEIYA4gC&oi=fnd&pg=PA1&dq=Thomas,+S.+and+L.A.+Pothan,+Natural+Fibre+Reinforced+Polymer+Composites+from+Macro+to+Nanoscale.+1+ed.+2009,+USA:+Old+City+Publishing,+Inc.&ots=MAH4qwk0hG&sig=UTQ7NDzyHm7Do6sL_qxrAYyDNwA
 39. Lilholt H, Madsen B. Natural composites: Cellulose fibres and the related performance of composites. *Int J Mater Eng Innov.* 2014;5(2):100-111. doi:10.1504/IJMATEI.2014.060326
 40. Kabir M, Wang H, Lau K, Engineering FC-CPB, 2012 undefined. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. *Elsevier.* Accessed April 6, 2021. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836812002922>
 41. Smith WF., Hashemi J, Presuel-Moreno F. *Foundations of Materials Science and Engineering.*; 2006. Accessed February 23, 2021. http://sutlib2.sut.ac.th/sut_contents/H97858.pdf
 42. Bessadok A, Marais S, Gouanvé F, ... LC-C science and, 2007 undefined. Effect of chemical treatments of Alfa (*Stipa tenacissima*) fibres on water-sorption properties. *Elsevier.* Accessed February 23, 2021. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S026635380600159X>
 43. Kalia S, Kaith BS, Kaur I. Pretreatments of Natural Fibers and their Application as Reinforcing Material in Polymer Composites-A Review. *Wiley Online Libr.* 2009;49(7):1253-1272. doi:10.1002/pen.21328
 44. Guerrero V, Pontón P, ... AT-... de C y, 2013 undefined. Materiales compuestos de matriz poliéster reforzados con fibras naturales y sintéticas.

journal.espe.edu.ec. Accessed September 9, 2021.
<https://journal.espe.edu.ec/ojs/index.php/cienciaytecnologia/article/view/112>

45. Guerrero Colín J., Trejo Márquez M, Moreno Lara J, Lira Vargas A., Pascual Bustamante S. Extracción De Fibra De Los Desechos Agroindustriales De Cacahuete, Para Su Aplicación En El Desarrollo De Alimentos. *Investig y Desarro en Cienc y Tecnol Aliment.* 2016;1(2):806-812.
46. Eileen Susana Carrillo Pedraza D, Ma Araceli Hernández Ramírez D, Diana Bustos Martínez Dra Ma Elena Rodríguez Cantú Dra Susana López Cortina D. *Síntesis de Nanopartículas Derivadas de Biopolímeros Extraídos de Biomasa Por Métodos Térmicos.*; 2015. Accessed February 23, 2021. <http://eprints.uanl.mx/9397/>
47. Renovables N. Autor : Jaime Damián Jaramillo Jaramillo Director : Dr . José María Valarezo García Mg . Sc. Published online 2019.
48. Burrola-Núñez H, Herrera-Franco PJ, Rodríguez-Félix DE, Soto-Valdez H, Madera-Santana TJ. Surface modification and performance of jute fibers as reinforcement on polymer matrix: an overview. *J Nat Fibers.* 2019;16(7):944-960. doi:10.1080/15440478.2018.1441093
49. Ouajai S, Hodzic A, Shanks RA. Morphological and grafting modification of natural cellulose fibers. *J Appl Polym Sci.* 2004;94(6):2456-2465. doi:10.1002/app.21191
50. Mwaikambo L, science MA-J of applied polymer, 2002 undefined. Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. *Wiley Online Libr.* 2002;84(12):2222-2234. doi:10.1002/app.10460
51. Bledzki A, Mamun A, ... ML-G-E polymer, 2008 undefined. The effects of acetylation on properties of flax fibre and its polypropylene composites. *core.ac.uk.* doi:10.3144/expresspolymlett.2008.50
52. Hwang B, Kim B, Lee J, ... JB-16 th I, 2007 undefined. Physical parameters and mechanical properties improvement for jute fiber/polypropylene composites by maleic anhydride coupler. *iccm-central.org.* Accessed October 5, 2021. https://www.iccm-central.org/Proceedings/ICCM16proceedings/contents/pdf/MonG/MoGA1-05sp_kimbs224654p.pdf
53. Ichazo M, Albano C, Gonzalez J, structures RP-C, 2001 undefined. Polypropylene/wood flour composites: treatments and properties. *Elsevier.* Accessed October 5, 2021. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263822301000897>
54. Kalaprasad G, Francis B, Thomas S, et al. Effect of fibre length and chemical modifications on the tensile properties of intimately mixed short sisal/glass hybrid fibre reinforced low density polyethylene composites. *Polym Int.* 2004;53(11):1624-1638. doi:10.1002/PI.1453

55. Pagés P, Carrasco F, Gómez-Pérez J, Afinidad OS-, 2010 undefined. *Procesado Del Ácido Poliláctico (PLA) y de Nanocompuestos PLA/Montmorillonita En Planta Piloto: Estudio de Sus Cambios Estructurales y de Su Estabilidad Térmica*. Accessed April 6, 2021. <https://www.raco.cat/index.php/afinidad/article/view/269088>
56. Valera YA. Rediseño de piezas plásticas para el tractor VENIRAN. Published online 2011. Accessed October 5, 2021. <https://repositorio.uho.edu.cu/handle/uho/5832>
57. Richardson y Lokensgard. *Industria del Plástico*,... - Google Scholar. Accessed October 5, 2021. https://scholar.google.com/scholar?hl=en&as_sdt=0%2C5&q=Richardson+y+Lokensgard.+Industria+del+Plástico%2C+Plástico+industrial.+Editorial+Par+aninfo+año+2000.&btnG=
58. Rosato D, Rosato D, Rosato M v. *Plastic Product Material and Process Selection Handbook*.; 2004. Accessed October 5, 2021. <https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=IC937z02PJEC&oi=fnd&pg=PP1&dq=plastic+engineer+handbook&ots=lgU0eyvofC&sig=q0QjKRJXMAAdP453A8bMOkCG6GXI>
59. Handbook JT-APE, 2017 undefined. *Thermoforming*. Elsevier. Accessed October 5, 2021. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978032339040800016X>
60. Guillermina Volonté Pablo Quiroga M. *Análisis Farmacéutico FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Libros de Cátedra*.; 2013. Accessed April 6, 2021. www.editorial.unlp.edu.ar
61. Navarro-Baena I, Sessini V, Dominici F, stability LT-... degradation and, 2016 undefined. *Design of biodegradable blends based on PLA and PCL: From morphological, thermal and mechanical studies to shape memory behavior*. Elsevier. Accessed April 6, 2021. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391016300969>
62. Muthukumar C, Ishak MR, Leman Z, Sapuan SM. A review on the characterization of natural fibres and their composites after alkali treatment and water absorption Article in *Polymers for Advanced Technologies* . Elsevier. 2017;46(3):119-136. doi:10.1080/14658011.2017.1298550
63. Esquer J. Characterization of Extruded Poly (lactic acid)/ Pecan Nutshell Biocomposites. 2017;2017:13-17.
64. Rawatan Alkali terhadap Pencirian Struktur K, Terma dan Keupayaan Serapan Air bagi Komposit Polimer Serabut Sabut Kelapa BEEN SEOK YEW D, Muhamad M, Bahri Mohamed S, Hoon Wee F. Effect of Alkaline Treatment on Structural Characterisation, Thermal Degradation and Water Absorption Ability of Coir Fibre Polymer Composites. *Sains Malaysiana*. 2019;48(3):653-659. doi:10.17576/jsm-2019-4803-19

65. Ghanbari A, Mehrab •, • M, Ashori A. Wood Plastic Composite Panels: Influence of the Species, Formulation Variables and Blending Process on the Density and Withdrawal Strength of Fasteners. *Springer*. Published online 2013. doi:10.1007/s10924-013-0634-7
66. Villablanca CM, ... HPW-MC y, 2012 undefined. Propiedades físicas y mecánicas de compuestos de polietileno reciclado y harinas de corteza y madera de *Pinus radiata* fabricados mediante moldeo por. *scielo.conicyt.cl*. Accessed May 11, 2021. https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?pid=S0718-221X2012000100002&script=sci_arttext
67. Madera-Santana TJ, Freile-Pelegrín Y, Encinas JC, Ríos-Soberanis CR, Quintana-Owen P. Biocomposites based on poly(lactic acid) and seaweed wastes from agar extraction: Evaluation of physicochemical properties. *J Appl Polym Sci*. 2015;132(31):1-8. doi:10.1002/app.42320
68. Carrillo F, Colom X, Sunol J, Journal JS-EP, 2004 undefined. Structural FTIR analysis and thermal characterisation of lyocell and viscose-type fibres. *Elsevier*. Accessed May 11, 2021. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305704001715>
69. Hong C, Kim N, Kang S, et al. Mechanical properties of maleic anhydride treated jute fibre/polypropylene composites. *Taylor Fr*. 2008;37(7):325-330. doi:10.1179/174328908X314334
70. Huda MS, Drzal LT, Misra M, Mohanty AK. Wood-fiber-reinforced poly(lactic acid) composites: Evaluation of the physicomechanical and morphological properties. *J Appl Polym Sci*. 2006;102(5):4856-4869. doi:10.1002/APP.24829
71. Nopparut A, Amornsakchai T. Influence of pineapple leaf fiber and it's surface treatment on molecular orientation in, and mechanical properties of, injection molded nylon composites. *Polym Test*. 2016;52:141-149. doi:10.1016/j.polymertesting.2016.04.012
72. Campaña O, Politécnica VG-R, 2018 undefined. Caracterización Mecánica y Térmica de Ácido Poliláctico (PLA) Reforzado con Polvo de Bambú (PB). *scielo.senescyt.gob.ec*. Accessed October 12, 2021. http://scielo.senescyt.gob.ec/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1390-01292018000400017
73. Morales YG. Universidad de sonora. Published online 2009.
74. Ghanbari A, Madhoushi M, the AA-J of P and, 2014 undefined. Wood plastic composite panels: Influence of the species, formulation variables and blending process on the density and withdrawal strength of fasteners. *Springer*. Published online 2013. doi:10.1007/s10924-013-0634-7
75. Brown M, Gallagher P. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Applications to Inorganic and Miscellaneous Materials.*; 2003. Accessed October 13, 2021.

<https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=28h4K9NTvR8C&oi=fnd&pg=PP1&dq=M.+E.+Brown,+“Handbook+of+thermal+analysis+and+calorimetry,”+in+Elsevier+Science+B.+V,+vol.+1,+2003.&ots=xIXOhtR6pF&sig=hza6y8KntYALZ3GSWGt3Zh5tX4M>

76. Goriparthi B, Suman K, Science NR-CPAA, 2012 undefined. Effect of fiber surface treatments on mechanical and abrasive wear performance of polylactide/jute composites. *Elsevier*. Accessed October 13, 2021. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X12001649>
77. Yamoum C, Materials RM-J of B, 2013 undefined. Thermal Behaviors and Mechanical Properties of Polylactic Acid-Bagasse Composite Film. *ingentaconnect.com*. Accessed October 13, 2021. <https://www.ingentaconnect.com/contentone/asp/jbmb/2013/00000007/00000005/art00012>
78. Zhao Y, Cheung H, Lau K, Xu C, stability DZ-... degradation and, 2010 undefined. Silkworm silk/poly (lactic acid) biocomposites: Dynamic mechanical, thermal and biodegradable properties. *Elsevier*. Accessed October 13, 2021. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391010003095>
79. Guduri B, Semosa H, ICCM YM-P of 17th, 2009 undefined. Green composites from woven flax fiber and bio-copolyester. *iccm-central.org*. Accessed October 13, 2021. http://iccm-central.org/Proceedings/ICCM17proceedings/Themes/Materials/NATURAL_FIBRE_COMPOSITES/D9.14_Guduri.pdf
80. Borchani K, Carrot C, Cellulose MJ-, 2015 undefined. Untreated and alkali treated fibers from Alfa stem: effect of alkali treatment on structural, morphological and thermal features. *Springer*. 2015;22(3):1577-1589. doi:10.1007/s10570-015-0583-5
81. Liu W, Mohanty A, Drzal L, ... PA-J of M, 2004 undefined. Effects of alkali treatment on the structure, morphology and thermal properties of native grass fibers as reinforcements for polymer matrix composites. *search.proquest.com*. Accessed October 13, 2021. <https://search.proquest.com/openview/03547ec6485f26ed9b1896300507759/1?pq-origsite=gscholar&cbl=2043599>
82. Fortunati E, Armentano I, ... AI-PD and, 2010 undefined. Development and thermal behaviour of ternary PLA matrix composites. *Elsevier*. Accessed October 19, 2021. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391010001059>
83. Mathew AP, Oksman K, Sain M. The effect of morphology and chemical characteristics of cellulose reinforcements on the crystallinity of polylactic acid. *J Appl Polym Sci*. 2006;101(1):300-310. doi:10.1002/APP.23346
84. Sperling L. *Introduction to Physical Polymer Science*.; 2005. Accessed

October 19, 2021.
https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=GMVqDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR15&dq=L.+H.+Sperling,+“Glass-rubber+transition+behavior,”+in+Introduction+to+Physical+Polymer+Science,+Wiley,+4th+edition,+2005.&ots=Kyzx9h5hIF&sig=CT-9BHElpTiN7_eYa0qO4utOgFc

85. Gregorova A, Hrabalova M, Kovalcik R, Wimmer R. Surface modification of spruce wood flour and effects on the dynamic fragility of PLA/wood composites. *Polym Eng Sci.* 2011;51(1):143-150. doi:10.1002/PEN.21799
86. Schoff CK. Dynamic mechanical analysis. *CoatingsTech.* 2008;5(10):44. doi:10.1201/9780429190308/DYNAMIC-MECHANICAL-ANALYSIS-KEVIN-MENARD-NOAH-MENARD
87. Shah BL, Selke SE, Walters MB, Heiden PA. Effects of wood flour and chitosan on mechanical, chemical, and thermal properties of polylactide. *Polym Compos.* 2008;29(6):655-663. doi:10.1002/PC.20415
88. Chandrasekar M, Ishak M, Plastics SS-, and R, 2017 undefined. A review on the characterisation of natural fibres and their composites after alkali treatment and water absorption. *Taylor Fr.* 2017;46(3):119-136. doi:10.1080/14658011.2017.1298550
89. Madera-Santana T, Misra M, ... LD-PE, 2009 undefined. Preparation and characterization of biodegradable agar/poly(butylene adipate-co-terephthalate) composites. *Wiley Online Libr.* 2009;49(6):1117-1126. doi:10.1002/pen.21389
90. Hosur M, Maroju H, Jeelani S. Comparison of effects of alkali treatment on flax fibre reinforced polyester and polyester-biopolymer blend resins. *Polym Polym Compos.* 2015;23(4):229-242. doi:10.1177/096739111502300404
91. Punyamurthy R, Sampathkumar D, ... CS-, 2012 undefined. Effect of alkali treatment on water absorption of single cellulosic abaca fiber. *ojs.cnr.ncsu.edu.* 2012;7(3):3515-3524. Accessed October 21, 2021. http://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_07_3_3515_Punyamurthy_SSB_Alkali_Absorption_Abaca_Fiber
92. Sinha E, Rout SK. Influence of fibre-surface treatment on structural, thermal and mechanical properties of jute fibre and its composite. *Bull Mater Sci.* 2009;32(1):65-76. doi:10.1007/S12034-009-0010-3

Anexos

Participación en el XIV Coloquio Bienal en ciencia de materiales 2021.

The certificate is issued by the University of Sonora, Division of Engineering, and the Department of Polymer and Materials Research. It recognizes Blanca Esther Avila Pérez and José Carmelo Encinas Encinas for their presentation at the XIV Biennial Meeting in Materials Science, held virtually via Zoom in Hermosillo, Sonora, Mexico, from March 10-12, 2021. The presentation topic is 'CHARACTERIZATION OF BIOCOMPOUNDS BASED ON NATURAL FIBERS OF PEANUT SKIN AND PLA'. The certificate is signed by Dra. Teresa Del Castillo Castro, Head of the Department, and Martín Antonio Encinas Romero, Director of the Division.

LA UNIVERSIDAD DE SONORA
A través de la División de Ingeniería
y el Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales

XIV Coloquio BIENAL
EN CIENCIA DE MATERIALES
Responsabilidad Social en Ciencia de Materiales

UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE INGENIERÍA
FOLIO DE20/000533

Aprobado por el H. Consejo Divisivo de Ingeniería, en sesión del día 18 de octubre de 2020, Acto 364

Otorga la presente
CONSTANCIA

a Blanca Esther Avila Pérez y José Carmelo Encinas Encinas

Por la presentación de la ponencia:

CARACTERIZACIÓN DE BIOCOMPUESTOS BASADOS EN FIBRAS NATURALES DE CÁSCARA DE CACAHUATE Y PLA

en el XIV Coloquio Bienal en Ciencia de Materiales, "Responsabilidad Social en la Ciencia de Materiales", efectuado en modalidad virtual a través de la plataforma Zoom en Hermosillo, Sonora, México del 10-12 de marzo de 2021.

Teresa Del Castillo Castro
Dra. Teresa Del Castillo Castro
Jefa del Departamento

Martín Antonio Encinas Romero
Martín Antonio Encinas Romero
Director de la División