

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



DESARROLLO SUSTENTABLE DE UN COMPOSITO A PARTIR DE
RESIDUOS DE PAPEL, ZEOLITA Y POLIESTIRENO CON
APLICACIÓN EN LA INDUSTRIA CERÁMICA

Por

JUAN FRANCISCO HERNÁNDEZ VÁZQUEZ

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS con Orientación en
Química Analítica Ambiental

Diciembre, 2022

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México



Dra. María Guadalupe Sánchez Angulano

Directora



Dr. Antonio Alberto Zaldívar Cadena

Co-Director



Dra. Perla Elizondo Martínez

Co-Directora

**Desarrollo Sustentable de un Composito a Partir de Residuos de Papel,
Zeolita y Poliestireno con Aplicación en la Industria Cerámica**

Aprobación de la Tesis:



DRA. MARÍA GUADALUPE SÁNCHEZ ANGUIANO

Presidente



DRA. LAURA HINOJOSA REYES

Secretario



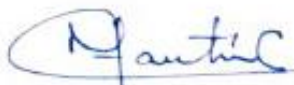
DR. LUIS ARTURO OBREGÓN ZÚÑIGA

Vocal



DRA. MARÍA CONCEPCIÓN GARCÍA LÓPEZ

Suplente



DRA. MARÍA ELENA CANTÚ CÁRDENAS

Sub-Directora de Posgrado

**Desarrollo Sustentable de un Composito a Partir de Residuos de Papel,
Zeolita y Poliestireno con Aplicación en la Industria Cerámica**

Revisión de la Tesis:



DRA. MARÍA GUADALUPE SÁNCHEZ ANGUIANO

Asesor



DRA. LAURA HINOJOSA REYES

Comité tutorial



DR. LUIS ARTURO OBREGÓN ZÚÑIGA

Comité tutorial



DRA. MARÍA CONCEPCIÓN GARCÍA LÓPEZ

Comité tutorial



DRA. MARÍA ELENA CANTÚ CÁRDENAS

Sub-Directora de Posgrado

DIRECCIÓN DE TESIS

Desarrollo Sustentable de un Composito a Partir de Residuos de Papel, Zeolita y
Poliestireno con Aplicación en la Industria Cerámica



DRA. MARÍA GUADALUPE SÁNCHEZ ANGUIANO

Director



DR. ANTONIO ALBERTO ZALDÍVAR CADENA

Co-Director



DRA. PERLA ELIZONDO MARTÍNEZ

Co-Director

RESUMEN

Juan Francisco Hernández Vázquez Fecha de Graduación: Diciembre, 2022

Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: Desarrollo sustentable de un compuesto a partir de residuos de papel, zeolita y poliestireno con aplicación en la industria cerámica

Número de páginas: 87	Candidato para el Grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Química Analítica Ambiental
-----------------------	--

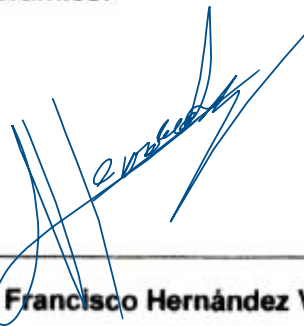
Área de Estudio: Química Analítica Ambiental y Polímeros

Propósito y Método del Estudio:

En el presente proyecto se llevó a cabo la síntesis de un compuesto a base de celulosa, estireno y zeolita mediante un proceso de polimerización en masa. Se prepararon una serie de compuestos con diferente proporción de celulosa: 1, 5 y 10% en peso, manteniendo el estireno constante en 90% en peso. Las técnicas de caracterización como FTIR revelaron que los grupos funcionales OH de celulosa reaccionan con estireno, observándose en la incorporación de celulosa en el copolímero. El análisis por DSC mostró que al aumentar la cantidad de zeolita en el compuesto se logra un efecto positivo en la estabilidad térmica y en la dureza Shore D, obteniendo valores de 88 para los compuestos entre 80 y 90% de estireno. Con la síntesis de estos materiales compositos se abren posibilidades para la fabricación de materiales cerámicos utilizando residuos de papel y zeolita, aprovechando por otro lado las propiedades físicas que los compositos presentan. El composito se sometió a pruebas de compresión obteniendo como resultado mayor resistencia promedio (560.92 kg/cm^2) en comparación con el poliestireno (356.55 kg/cm^2) y con el composito celulosa (440.18 kg/cm^2). La resistencia del material composito, en conjunto con la estabilidad térmica, le confiere características para ser utilizado como material cerámico.



Dra. Ma. Guadalupe Sánchez Anguiano



LQI Juan Francisco Hernández Vázquez

DEDICATORIA

A mi bella novia, mi prometida Fernanda G. Garza, le dedico mis años de trabajo y esfuerzo. Una promesa a muy poco de ser cumplida; terminar este proyecto para ir a buscar oportunidades y darte lo que te mereces y más, lo mejor para ti.

Tu valentía, carácter y fortaleza han sido para mí el mejor ejemplo de que hay que luchar y ser constantes cuando se tienen grandes objetivos en la vida.

Mis logros futuros ya tienen tu nombre, tú eres quien me enseñó el mundo real, el mundo para el que tenemos que estar preparados y no en la fantasía que a muchos les gusta vivir. Gracias por ser tú misma y dar lo mejor de ti.

¡Para ti, mi único y gran amor...bonita!

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada (número de beca 791314).

Mi agradecimiento a la Universidad Autónoma de Nuevo León y a la Facultad de Ciencias Químicas, en especial al Laboratorio de Química Industrial del Centro de Laboratorios Especializados de la F.C.Q., fueron muchas las horas de trabajo, aprendizaje y grandes amistades.

Agradezco especialmente a mi asesora la Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano por todo el apoyo brindando durante el desarrollo de mi trabajo de investigación.

A mi novia Fernanda le agradezco haber estado a mi lado día y noche, tantos desvelos con un buen café y sus bellas palabras eran mi motivación para dar un paso más y ser mejor.

Muy agradecido con mis compañeras de generación. Jessi y Kari que siempre tuvieron gran disposición y me apoyaron en distintas ocasiones. Puedo decir con certeza que cuando al fin nos vimos frente a frente, luego del modo online por pandemia, fue “un antes y un después”. Michelle y Yuli también les agradezco por compartir su motivación y comentarios. ¡Por supuesto las reuniones muy alegres y las retas de Smash que nos unieron por completo, hicimos match!

Agradezco al personal de los distintos laboratorios de Posgrado que me apoyaron con análisis para llevar a cabo el presente trabajo.

FINANCIAMIENTO

El presente trabajo de investigación fue financiado por

El Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) mediante el proyecto titulado: "Desarrollo Sustentable de un Composito a Partir de Residuos de Papel, Zeolita y Poliestireno con Aplicación en la Industria Cerámica" Número de beca 791314.

Por el apoyo brindado a la investigación científica de este trabajo por parte del Laboratorio de Química Industrial de la Facultad de Ciencias Químicas UANL, bajo la dirección de la Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano

ÍNDICE DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1	17
1. INTRODUCCIÓN.....	17
CAPÍTULO 2	21
2.....	MARCO TEÓRICO
.....	21
2.1. Producción de papel en México	21
2.2. Efectos de la contaminación por papel	23
2.3 Polímeros.....	25
2.4. Materiales cerámicos	27
2.6.1 Materiales cerámicos porosos	28
2.5. Materiales compositos	29
2.5.1 Información general de materiales compositos.....	30
2.5.3 Compositos de gran difusión	35
2.5.4 Compositos de alto rendimiento	35
2.6 ANTECEDENTES	39
2.7 ANÁLISIS CRÍTICO	41
2.8 APORTACIÓN CIENTÍFICA	44
CAPÍTULO 3.....	44
3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	44
3.1 HIPÓTESIS.....	44
3.2 OBJETIVOS.....	44

3.2.1 Objetivo general.....	44
3.2.2 Objetivos específicos	44
CAPÍTULO 4	45
4. MATERIALES Y MÉTODOS	45
4.1 Equipos y reactivos.....	45
4.1.1 Equipos.....	45
4.1.2 Reactivos	46
4.2 PARTE EXPERIMENTAL	47
4.2.1 Caracterización de materia prima	47
4.2.2 Condiciones experimentales.....	48
4.2.3 Síntesis del composito	48
4.2.4 Análisis del monómero residual	50
4.2.5 Espectroscopía de infrarrojo	51
4.2.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	51
4.2.7 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	52
4.2.8 Difracción de rayos X (DRX).....	52
4.2.9 Fisisorción de Nitrógeno	52
4.2.10 Caracterización del composito	53
4.2.11 Propiedades mecánicas.....	53
4.2.12 Disposición de los residuos generados.....	54
CAPÍTULO 5	54

5.....	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
.....		54
5.1	Caracterización de materia prima	54
5.2	Espectroscopía de infrarrojo por transformadas de Fourier	55
5.3	Síntesis del composito	60
5.4	Análisis de monómero de estireno residual	62
5.5	Caracterización del composito	65
5.5.1	Calorimetría diferencial de barrido	65
5.5.2	Microscopía electrónica de barrido	68
5.5.3	Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS)	70
5.5.4	Análisis de fisisorción de nitrógeno método BET	73
5.5.5	DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	76
5.6	Ensayo de propiedades mecánicas	78
5.6.1	Determinación de dureza	78
CAPÍTULO 6	¡Error! Marcador no definido.	
6.....	CONCLUSIONES	
.....		85
CAPÍTULO 7	¡Error! Marcador no definido.	
7.....	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	
.....		88

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Lista de reactivos	46
Tabla 2. Relación de los componentes para la síntesis del composito papel-estireno-zeolita.	49
Tabla 3. Contenido de humedad en materia prima.	55
Tabla 4. Vibraciones infrarrojas (cm^{-1}) de la celulosa.	57
Tabla 5. Vibraciones infrarrojas (cm^{-1}) del composito papel:estireno (1:33).	60
Tabla 6. Composición y dureza de los compositos.	61
Tabla 7. Estireno residual en compositos MR-024 y MR-030.	63
Tabla 8. Estireno residual en compositos MR-049 a MR-054. ¡Error! Marcador no definido.	
Tabla 9. Transiciones térmicas de celulosa, zeolita y composito.	66
Tabla 10. Elementos de composito papel:estireno:zeolita	71
Tabla 11. Elementos de composito celulosa:estireno:zeolita.....	72
Tabla 12. Elementos de zeolita.....	72
Tabla 13. Parámetros de análisis fisisorción para zeolita.	74
Tabla 14. Parámetros de análisis fisisorción para composito 1:42:10	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Formación de radicales libres de PBO. Fuente: <i>Polymer composite materials: A comprehensive review (2021)</i>	27
Figura 2. Estructura de la pared celular vegetal en biomasa lignocelulósica que consiste en lignina, hemicelulosa y celulosa (Adaptado de Ref. [97]).	31
Figura 3. Diagrama esquemático de los compuestos PS/RC de una emulsión acuosa de pickering polimerización. (a) precursores RC (fibras verdes) y estireno (amarillo), (b) perlas RC/PS después de la polimerización, y (c) compuesto RC/poliestireno películas. Fuente: <i>Regenerated cellulose-dispersed polystyrene composites enabled via Pickering emulsion polymerization (2019)</i>	34
Figura 4. Formulación de materiales compositos. Fuente: <i>Polymer composite materials: A comprehensive review (2021)</i>	36
Figura 5. Principales materiales de refuerzo. Fuente: <i>Polymer composite materials: A comprehensive review (2021)</i>	38
Figura 6. Reacción química propuesta entre estireno y los grupos funcionales de la celulosa para la formación del composito celulosa:estireno.	43
Figura 7. Mecanismo de polimerización para la formación del composito papel-estireno vía radicales libres. Fuente: <i>Polymer composite materials: A comprehensive review (2021)</i>	49
Figura 8. Espectro FT-IR de celulosa microcristalina (línea roja) y celulosa extraída del papel de desecho (línea negra).	56
Figura 9. Espectro FT-IR de composito papel:estireno (1:33)	58

Figura 10. Espectro FTIR compositos papel:estireno.....	59
Figura 11. Curva de calibración de estireno de 5 a 50 ppm. ... ¡Error! Marcador no definido.	
Figura 12. Curva de calibración de estireno de 20 a 520 ppm.	62
Figura 13. Cinética de polimerización.....	65
Figura 14. Curvas DSC a) celulosa, b) composito, c) poliestireno y d) zeolita en atmósfera de N ₂	67
Figura 15. Micrografías para los materiales: a) Composito celulosa:estireno:zeolita, b) composito papel:estireno:zeolita, c) y d) zeolita.....	69
Figura 16. Espectro de rayos X del composito papel:estireno:zeolita (1:18:1)	70
Figura 17. Isotherma de zeolita	74
Figura 18. Isotherma del composito papel:estireno:zeolita (1:42:10).	75
Figura 19. Difractograma de a) celulosa, b) composito papel:estireno:zeolita (1:18:1) y c) composito celulosa:estireno:zeolita (1:18:1).	77
Figura 20. Gráfico de dureza Shore D vs. contenido de estireno.	79

NOMENCLATURA

Å	Ángstrom
CO ₂	dióxido de carbono
h	hora
mA	miliampere
NaOH	hidróxido de sodio
ONG	Organización No Gubernamental
PIW	residuos de la industria del papel
PS	poliestireno
°C	grados Celcius
CMC	carboximetilcelulosa
DP	grado de polimerización
kV	kilo vatio
mL/min	mililitros por minuto
N ₂	nitrógeno molecular
PE	polietileno
PP	polipropileno

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad existen graves problemas ambientales debido al crecimiento de la población, lo que genera un incremento en la utilización de recursos naturales, con la subsecuente contaminación del ambiente y la desaparición de especies animales y vegetales. Entre esos problemas resalta la deforestación, problema en el cual desde hace varios años se encuentran inmersas las grandes ciudades, y que está llegando a niveles preocupantes en las áreas verdes. La deforestación se define como el cambio permanente de una cubierta dominada por árboles hacia una carente de ellos [1]. Entre sus principales consecuencias están la pérdida de la biodiversidad y de los servicios ambientales que prestan los bosques y las selvas: forman y retienen los suelos (evitando la erosión), favorecen la infiltración del agua al subsuelo, purifican el agua y el aire y son reservorio de una gran biodiversidad. Además, los bosques y selvas son fuente de bienes de consumo tales como la madera, leña, alimentos, productos forestales no maderables (alimentos, fibras, medicinas, entre otros). De acuerdo con información de la Comisión Nacional Forestal (CONAFOR), tan solo en el año 2018 se tuvo una tasa de deforestación bruta anual de 166,337 hectáreas [2].

Además de lo anterior, el papel es uno de los productos obtenidos a partir de la tala de árboles; con lo cual se da pie a otra problemática que es la cantidad enorme de desechos de papel generados. Durante el 2019 México ocupó el quinto lugar a nivel internacional por índice de reciclaje de papel y cartón, y el número trigésimo segundo por índice de recolección. Alrededor del 87% de las materias primas utilizadas para fabricar productos de papel y cartón son fibras secundarias, fibras

acopiadas después de su consumo. El consumo aparente de papel es 6,837,000 toneladas anuales, de las cuales tan solo se acopian 3,223,000 toneladas anuales (aproximadamente 45%) [3].

Por otro lado, consecuentemente al crecimiento de las áreas metropolitanas, existe también consumo excesivo de materiales de concreto para la construcción. Estos materiales son obtenidos con la explotación de las llamadas pedreras. Estas agravan la problemática por los contaminantes que arrojan al aire y el uso constante de dinamita, con la cual también generan fallas geológicas. Por si fuera poco, debido a las pedreras existen repercusiones graves en la salud de los habitantes, particularmente en quienes padecen enfermedades cardio-respiratorias y cáncer pulmonar. Durante los últimos años se ha reconocido la importancia de realizar estudios de contaminación en las principales Áreas Metropolitanas de México, ya que existe evidencia científica que estas áreas han presentado graves problemas de contaminación, como es el caso del Área Metropolitana de Monterrey [4].

Además de la alternativa que nos brinda la actividad de reciclar, debemos enfocarnos en el desarrollo de nuevos materiales a partir de los materiales de desecho como el papel, que ya hemos mencionado para la obtención de compositos.

Los compositos han jugado un papel importante a lo largo de la historia de la humanidad. Son materiales formados normalmente por dos constituyentes. En algunos casos está presente un componente fuerte y rígido, a menudo en forma alargada, incrustado en un componente más suave y flexible formando la matriz. La matriz es importante para proteger a las fibras de la degradación ambiental y daños mecánicos, para mantener las fibras juntas y transferir la carga sobre ellas. Por ejemplo, la madera está formada por cadenas fibrosas de moléculas de celulosa en

una matriz de lignina. Algunas características clave de estos materiales compuestos son la resistencia a la corrosión, flexibilidad, durabilidad, peso ligero y resistencia. Los compuestos están presentes en nuestro día a día como productos que se utilizan en construcciones, aplicaciones médicas, aceite y gas, transporte, deportes, aeroespacial y muchos más [5].

Algunos autores han realizado compuestos a base de poliestireno y zeolita como adsorbentes en matrices acuosas para la separación de petróleo [113]. Además de adsorbentes elaborados a partir de poliestireno, presenta una gran ventaja la fabricación de compuestos con poliestireno, ya que es un polímero termoplástico y sus propiedades físicas y mecánicas son aprovechadas para diversas aplicaciones, como la fabricación de madera plástica u otros materiales para la construcción.

Otro de los materiales que se aprovechan para el desarrollo de este proyecto son los desechos de zeolita. Las zeolitas son aluminosilicatos de metales alcalinos o alcalino-térreos predominantemente de sodio y calcio. Las zeolitas naturales presentan como características relevantes estructura microporosa que le confiere propiedades adsorbentes y una gran capacidad de intercambio catiónico, debido a un desequilibrio de cargas que es función de la relación Si y Al. Las propiedades más relevantes de las zeolitas naturales son: porosidad, adsorción e intercambio iónico. Las zeolitas están formadas por canales y cavidades regulares y uniformes de dimensiones moleculares (3 a 13 nm) que son medidas similares a los diámetros cinéticos de una gran cantidad de moléculas. Este tipo de estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande con relación a su superficie externa. La IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) reconoce tres tipos de poros atendiendo a su tamaño (Sing *et al.* 1985) [6]: Si son mayores de 50 nm se conocen como macroporos, si su diámetro está

comprendido entre 2 y 50 nm se trata de mesoporos y si son menores de 2 nm, como es el caso de los poros de las zeolitas, son microporos. Cuando la distancia entre dos superficies es suficientemente corta, los potenciales de adsorción se suman, de forma que una molécula situada en el interior del poro se ve atraída por toda la superficie del poro aumentando la fuerza con la que se ve atraída. Es decir, a medida que disminuye el tamaño del poro más profundo se hace el pozo de potencial. En el caso de que el poro sea suficientemente ancho las moléculas se irán adsorbiendo, formando una monocapa a una distancia determinada de la superficie (distancia de adsorción), y a medida que aumenta la cantidad adsorbida el adsorbato se ordena en capas sucesivas (llenado en multicapas) (Gregg y Sing, 1967) [7].

En este trabajo de investigación se desarrolló un material a partir de residuos de papel y zeolita en combinación con estireno para obtener un composito con propiedades físicas y características mecánicas que nos permiten utilizarlo como material cerámico.

Con la preparación de este composito se estarán sentando las bases para generar productos a partir de materiales de desecho de papel, con el fin de disminuir el consumo de madera natural y de materiales como el concreto, y el aprovechamiento de las zeolitas. Se pretende que su utilidad sea en paneles de pared, mosaicos, muebles y paredes para interiores de casas habitación.

CAPÍTULO 2

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Producción de papel en México

El papel es un producto de fibras vegetales tratadas mecánica o químicamente que son afieltradas, es decir, unidas entre sí después de un amplio proceso industrial.

La fabricación de la celulosa y del papel en México se remonta alrededor del año 500 D.C. en que los mayas inventaron, y posteriormente los aztecas mejoraron, su proceso a base de corteza de higuera. El primer molino para fabricar papel en nuestro país y en América, data de fines del siglo XVI recién terminada la conquista de México, como queda constatado por hallazgos recientemente efectuados en la población de Culhuacán, en la Cd. de México [8].

La primera planta de fabricación de celulosa obtenida de papel dentro del concepto moderno se establece a finales del siglo XX en San Rafael, Estado de México [8].

En México se ha fabricado celulosa como materia prima para la fabricación de papel, con materiales tales como: paja de trigo, de avena y de arroz, fuste de coco, copetes de piña, bagazo de caña y de mezcal, desperdicios de henequén, de lino, de lechuguilla, borra de algodón, yuca y otras palmas, maderas, bambú, desperdicios de papel y de cartón, entre otros.

En la actualidad se fabrica papel a partir de madera, de bagazo de caña y de también desde el mismo desecho de papel y de cartón, quedando en desuso el resto de los materiales mencionados por razones económicas, de calidad y de disponibilidad [8].

Antes de entrar en materia de utilización de consumos de fibras, es importante destacar que la Industria de la celulosa y del papel en México, ha realizado cuantiosas inversiones de capital en investigaciones e infraestructura a efecto de incrementar de manera importante el reciclado de fibras secundarias y la utilización de bagazo de caña, aprovechando con ello materiales previamente desechados.

Actualmente la industria productora de papel en México requiere del orden de 6,822,000 toneladas de fibra para la producción de 5,956,000 toneladas de papel de acuerdo con datos del 2018 [8].

De esta mezcla total de material fibroso para la fabricación de los diferentes tipos de papel, el 88.4% correspondió a fibras secundarias, evidenciándose de esta manera la contribución que hace esta Industria en materia ambiental, además el restante 11.6% de material fibroso utilizado para la producción de papel corresponde a fibras vírgenes, aporte importante adicional que se hace a la protección ambiental [8].

Reciclar papel y cartón es primordial para economizar energía, evita la contaminación de los cuerpos de agua y salva los bosques. Es de apreciarse el justo valor de la utilización de fibras secundarias para la fabricación de papel. Toda vez que cada tonelada de papel fabricado con materias primas recicladas, evita la tala equivalente a 19 árboles aptos, el uso de energía equivalente a 2000 litros de petróleo crudo, y la saturación de los pocos confinamientos o tiraderos de residuos sólidos existentes; por cada tonelada de papel reciclado se libran 2.3 m³ de espacio en los escasos tiraderos de residuos sólidos existentes en nuestro país , por lo que adquiere mayor relevancia las más de seis millones de toneladas de fibras secundarias aprovechadas como materia prima durante 2018.

Para lograr estos niveles de aprovechamiento, la industria de la celulosa debe captar el papel usado antes de que se contamine al mezclarse con otros residuos, con el apoyo de la sociedad, del Gobierno y de Organizaciones de recicladores. Esta industria del reciclado ha contribuido a desarrollar y estructurar las actividades de recolección, separación y comercialización de los desperdicios que se aprovechan como materia prima y del papel, además de realizar adaptaciones técnicas e inversiones importantes dentro del proceso de producción de papel. Para 2013, México alcanzó el cuarto lugar entre los países recicladores más importantes del mundo, con un Índice de utilización de fibras secundarias del 88%.

2.2. Efectos de la contaminación por papel

La producción de papel es una de las actividades industriales con mayor impacto negativo para el medio ambiente. Su proceso de fabricación, distribución y consumo implica la sobreexplotación de recursos naturales que son nocivos para la naturaleza. Por cada kilo de papel producido se emiten alrededor de 3.3 kg de CO₂ equivalente. Sin embargo, además de la emisión de CO₂, la fabricación de papel implica otros daños medioambientales.

De acuerdo con un reporte de Environmental Paper Network, el consumo de papel alcanza niveles insostenibles y globalmente está incrementando de manera estable. Recientemente excedió los 400 millones de toneladas anuales a nivel global [21].

El uso de papel a escala mundial produce una serie de efectos en el medio ambiente, entre los cuales se destaca que el primer paso para producir papel consiste en la extracción de celulosa, la cual se encuentra en la madera de los árboles, principalmente en pinos los situados en bosques.

De acuerdo a la ONG ambientalista *Greenpeace*, el origen de estas fibras se encuentra dividido de la siguiente manera: 54% proviene de bosques secundarios, el 17% se encuentra en bosques primarios o “vírgenes” y el 29% de plantaciones forestales. Lo que significa que los bosques son la fuente principal de materia prima para producir papel, sobre todo los bosques primarios con alto valor ecológico [22].

De igual manera, la destrucción de bosques y la sustitución de ecosistemas, ha tenido repercusiones en la fauna, y es que muchas especies se encuentran en peligro de extinción debido al daño a su hábitat, luchando a diario por su supervivencia; dando como resultado que la biodiversidad de nuestros ecosistemas se ve altamente afectada.

Dicho esto, es importante recordar que tanto la destrucción de bosques como la sustitución de ecosistemas son solo el resultado del proceso inicial de producción de papel: la obtención de celulosa.

Otra de las consecuencias medioambientales durante el proceso de fabricación de papel es la emisión del dióxido de carbono (CO₂).

Luego de varios ciclos de reciclaje, cuando el papel ya no cumple con ciertas características para ser reutilizado, es llevado a los vertederos o rellenos sanitarios o se procede a la incineración de este. Es esta última actividad la que continúa con el impacto ya que se generan gases de efecto invernadero. Aunque México ocupa un lugar importante a nivel mundial en el índice de reciclaje de papel y cartón tan solo representa el 45% de la producción generada. Esto significa que el 55% restante no es reciclado y se sigue llevando a los vertederos o es incinerado [22].

2.3 Polímeros

Los polímeros son macromoléculas que están constituidas por unidades repetitivas (monómeros), en algunos casos, el crecimiento repetitivo es de forma lineal (asemejando los eslabones de una cadena) o de manera ramificada que dan como resultado estructuras tridimensionales. Cuando el crecimiento de la macromolécula se da por un solo tipo de monómero, el polímero se denomina homopolímero, si las cadenas son formadas por dos monómeros de diferente naturaleza química, el resultado es un copolímero [23].

El número de unidades repetitivas o monómeros que componen la cadena polimérica determinan la longitud de dicha cadena; el número de unidades monoméricas se denomina grado de polimerización (DP), dicha información es para determinar la masa molecular del material polimérico y su grado de polimerización [23].

Para la obtención de materiales poliméricos se pueden emplear distintas reacciones de polimerización que básicamente son mecanismos como adición, condensación, apertura de anillo, de coordinación, entre otras. Para la fabricación de un polímero que se va a utilizar en aplicaciones generales como pinturas, impermeabilizantes y madera plástica, se utiliza alguno de estos procesos industriales: suspensión, emulsión, solución o en masa.

La polimerización en masa permite producir polímeros en un reactor con la única presencia del monómero(s), iniciador y, si el caso lo amerita, atmósfera inerte. Este método de fabricación se desarrolla mediante polimerización vía radicales libres, y propicia que el grado de polimerización aumente linealmente con el tiempo; la transferencia de calor y el incremento de la viscosidad de la mezcla aumenta rápidamente desde el inicio de la reacción.

La polimerización en cadena iniciada por radicales libres generalmente se puede dividir en tres pasos: iniciación, propagación y terminación. En el paso de iniciación, la molécula iniciadora se disocia en dos radicales, que luego se combinan con moléculas de monómero, creando nuevos radicales, que comienzan la propagación (Figura 1). En la etapa de propagación, se agregan nuevas moléculas de monómero al radical y por lo tanto, la cadena del polímero crece, hasta que una reacción de terminación lo detiene. La terminación de los radicales puede ocurrir por combinación o desproporción. El método de polimerización en masa ofrece un alto rendimiento y costos reducidos de purificación del producto final. Entre los materiales que se producen comúnmente por este método están: polietileno (PE) polipropileno (PP), poliestireno (PS) [23].

El desarrollo de materiales poliméricos ha presentado un fuerte auge en la búsqueda de alternativas con mejoras en sus propiedades mecánicas, dichas características pueden manipularse por medios químicos o físicos, que van desde la alteración de la cristalinidad hasta el agregado de plastificantes [24,25].

Los aditivos son compuestos químicos que regularmente se usan en los polímeros fabricados en masa, uno de los aditivos mas comunes son los plastificantes. Estos aditivos imparten flexibilidad al actuar eficazmente como un "lubricante interno", la plastificación logra que la copolimerización y/o la mezcla de polímeros cambie un material rígido por uno flexible. La ruta de plastificación no es útil para ciertas aplicaciones de poliestireno (PS), ya que el PS no es tan compatible con los plastificantes, sin embargo, diversos estudios señalan el desarrollo de una buena compatibilidad del poliestireno con plastificantes base acrilatos, con los cuales se han logrado mejoras en las propiedades mecánicas del poliestireno [26-28].

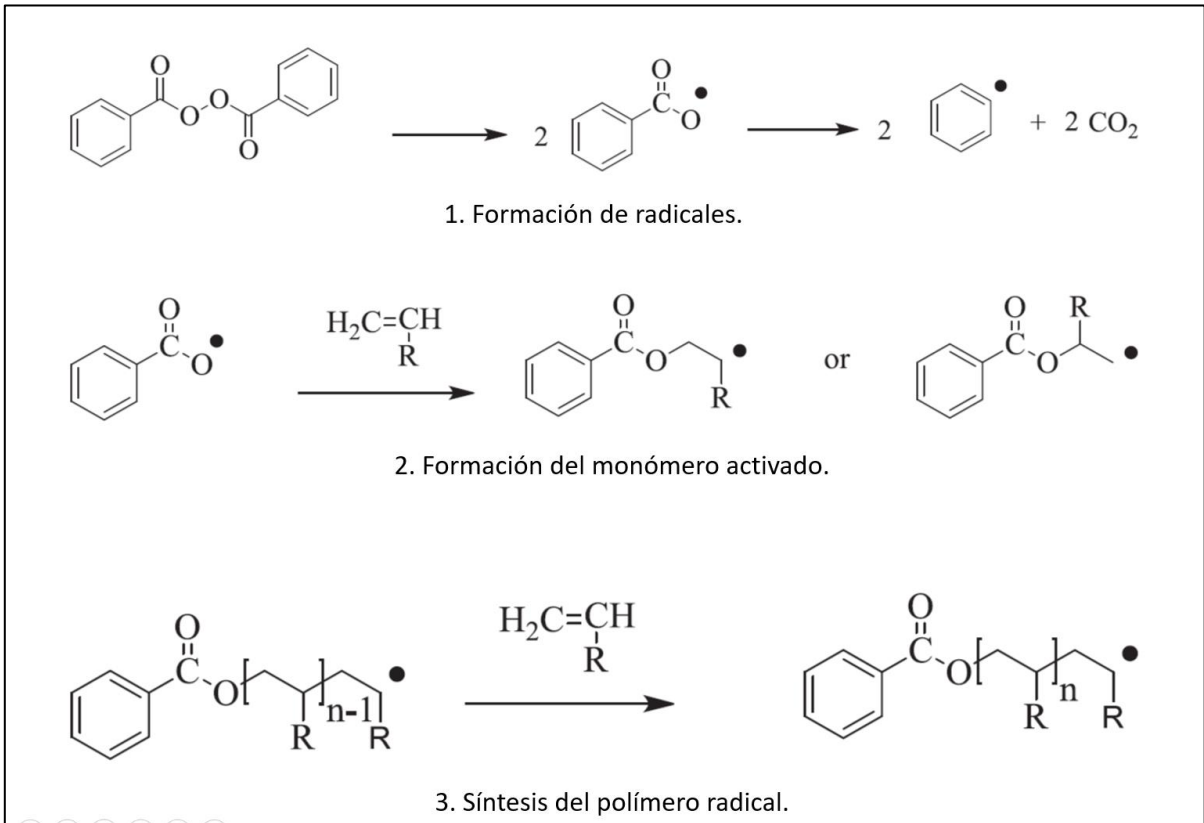


Figura 1. Mecanismo de polimerización por formación de radicales libres a partir del peróxido de benzoilo. Fuente: *Polymer composite materials: A comprehensive review* (2021).

2.4. Materiales cerámicos

Hoy en día, la investigación y el desarrollo de materiales compuestos metálicos, cerámicos, poliméricos y biomateriales han progresado a un alto nivel de participación y sofisticación. Esto está relacionado con el hecho de que una parte cada vez mayor de la población mundial necesita materiales de bajo costo, duraderos y amigables con el ambiente [29].

Un material cerámico es aquel constituido por sólidos inorgánicos metálicos o no metálicos que ha sido fabricados mediante tratamiento térmico. Las cerámicas tradicionales están compuestas de arcilla, sin embargo en la actualidad existen numerosos materiales cerámicos de diferente composición que tienen muchas

aplicaciones, por ejemplo en la industria aeronáutica y en medicina [30]. La pasta cerámica más básica es el barro común o barro rojo, que está formado por silicatos de aluminio procedentes de la descomposición de otras rocas primarias y puede tener diferentes impurezas como óxido de hierro. Para obtener objetos de cerámica a partir del barro es imprescindible un horno que caliente el material a alta temperatura [31]. Los materiales cerámicos pueden incluir en su composición átomos metálicos como el hierro o el aluminio, que les proporcionan propiedades específicas dependiendo del tipo y cantidad del metal incrustado en su estructura. Los materiales cerámicos avanzados se fabrican a base de materias primas de alta pureza y composición química controlada. El procesado de estos materiales cerámicos especiales está sujeto a un control preciso, de tal forma que el producto final cuenta con una microestructura definida que asegura una alta fiabilidad para el fin para el que se ha diseñado, por ejemplo, en medicina para huesos y articulaciones artificiales o implantes dentales. Las propiedades de estos materiales solo se consiguen después de un tratamiento térmico en el que se somete el material original a alta temperatura, lo cual le confiere las características que se desean obtener [31].

Las propiedades de los materiales cerámicos cubren un amplio intervalo de necesidades como mejores propiedades mecánicas, térmicas, ópticas, eléctricas, magnéticas y químicas [111].

2.6.1 Materiales cerámicos porosos

Puede considerarse como regla general que la conductividad térmica de los materiales porosos disminuye a medida que la porosidad aumenta [110]. Los poros en los materiales cerámicos se deben en especial a las condiciones de proceso

empleadas. La presencia de poros implica generalmente una resistencia mecánica baja. Al combinar de forma apropiada las materias primas y las técnicas de proceso, es posible obtener cerámicas porosas con alta resistencia mecánica y química, así como alto poder refractario y uniformidad estructural, con propiedades térmicas favorables para una aplicación específica. Existen varios métodos para obtener una cerámica porosa. Uno de los primeros métodos desarrollados utilizado ampliamente en la actualidad, consiste en la incorporación de productos orgánicos en el soporte cerámico que se eliminan durante la fase de cocción, dejando poros cuyo tamaño se relaciona con el tamaño de las partículas orgánicas.

2.5. Materiales compósitos

El material compuesto se define como el ensamblaje de dos o más materiales, teniendo el material final propiedades superiores a las propiedades de cada uno de los materiales constituyentes [49-54]. Los materiales compósitos ahora se denominan comúnmente como arreglos de refuerzo (también llamados rellenos) que están incrustados en una matriz [55-57]. La matriz asegura la cohesión y orientación de la carga. Además es posible transmitir a la carga los esfuerzos a los que se somete el compuesto. Los materiales obtenidos son muy heterogéneos y a menudo anisotrópicos [58-60]. La naturaleza de la matriz y la carga, la forma y proporción de carga, la calidad de la interface y el proceso de producción utilizado son todos los parámetros que pueden influir en las propiedades del compuesto [61-66]. La matriz y el refuerzo puede ser metálico, cerámico o plástico, lo que hace posible prever una multitud de combinaciones [67-70]. El material compuesto se compone en el caso general de una o más fases discontinuas distribuidas en una fase continua. En el caso de varias fases discontinuas de diferente naturaleza, se

dice que el composito es híbrido [71-73]. La fase continua se llama matriz y la fase discontinua se llama refuerzo o reforzante de material. La inserción de refuerzos de buena resistencia a la tracción, de módulos muy altos en matriz polimérica, permite mejorar las propiedades mecánicas y cualidades térmicas [74-84]. La ventaja de los compositos con una matriz de polímero es el proceso de fabricación que permite la producción de piezas de forma compleja incluyendo su menor densidad [85-88]. Los materiales compositos se clasifican según el tipo de matriz en tres categorías: orgánicos, minerales y metálicos. Entre los compuestos orgánicos, se encuentran el cartón (resinas y fibras de celulosa), llantas laminadas (caucho, acero, resinas, fibra de vidrio, carbono y boro) y reforzados plásticos (resinas y fibras cortas) [71,89-92]. Entre los compositos minerales encontramos hormigón (cemento y arena), compositos carbono-carbono (carbón y fibras de carbón) y compositos cerámicos (cerámicas y fibras cerámicas) [93]. Y finalmente entre los compositos metálicos se encuentra el aluminio/fibras de boro y aluminio/carbono fibras [94-96].

2.5.1 Información general de materiales compositos

El uso de fibras naturales como refuerzos en polímeros y materiales compuestos ha atraído mucha atención debido a la preocupación por el deterioro ambiental. Las fibras de nano celulosa han generado un gran interés como fuente de relleno de tamaño nanométrico debido a su muy buena propiedad mecánica [93]. El rango de diámetros de las microfibrillas de 2 a 20 nm y su longitud puede alcanzar varias decenas de micras dependiendo de su origen, por lo que tienen una alta relación de aspecto y una capacidad de carga significativa. Polímeros naturales y polímeros sintéticos se han utilizado como matrices incluyendo almidón, butirato de acetato de celulosa, poli(vinil cloruro) y epoxi a base de agua, etc. La mayoría de los compuestos han mostrado una mejora significativa en propiedades físicas [93].

Con el objetivo de reducir el impacto sobre el medio ambiente, el uso de biomateriales a base de espumas con inclusión de fibras de celulosa o un polímero puede ser una viable alternativa, que puede reducir los costos del proceso de reciclaje. La espuma es un sistema disperso de gas y líquido utilizado extensivamente como un medio de suspensión para producir estructuras de diferentes materias primas como polímeros, metales, polvos cerámicos y materiales fibrosos [94].

La mayoría de las paredes celulares de las plantas consisten en celulosa, hemicelulosas y lignina (Figura 2), donde la lignina se presenta alrededor de 10 a 25% y actúa como aglomerante entre la celulosa y componentes de hemicelulosas. Es la lignina la que confiere la rigidez y fuerza con su función vinculante y da protección a la pared celular. Los otros dos componentes principales de la pared celular vegetal: celulosa y hemicelulosa representan alrededor del 35 al 50% y del 20 al 35% de peso seco de biomasa lignocelulósica, respectivamente.

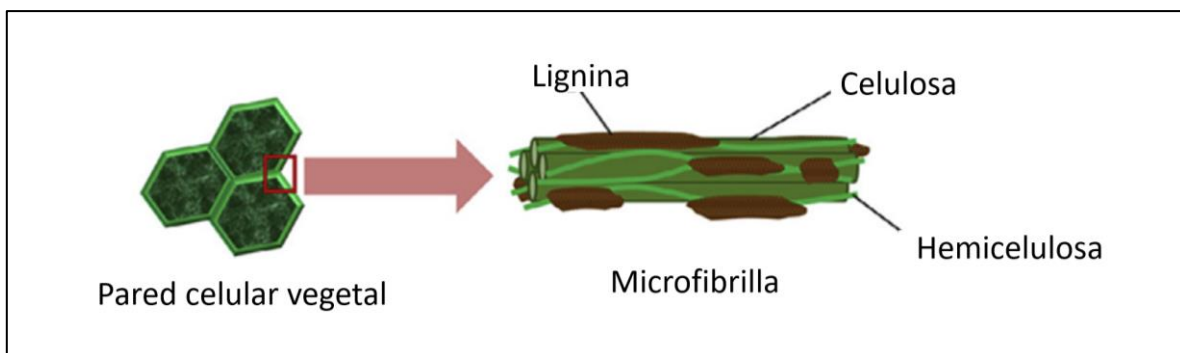


Figura 2. Estructura de la pared celular vegetal en biomasa lignocelulósica que consiste en lignina, hemicelulosa y celulosa (Adaptado de Ref. [97]).

La celulosa es un polisacárido lineal con unidades repetitivas de unidades de celobiosa (disacárido D-glucosa), unidas por enlace β -1,4. Con la presencia de puentes de hidrógeno intramolecular o intermolecular entre unidades de glucosa

adyacentes en la misma cadena o cadenas diferentes, a través de los grupos hidroxilo abiertos presentes en unidades de monómero de glucosa [88, 89]. La hemicelulosa presente en la pared de la célula vegetal, son en su mayoría xilanos y glucomananos que son monómeros de pentosa y hexosa y unidos por cadenas cortas o ramificadas.

Las fibras naturales están hechas de fuentes vegetales, animales y minerales. Por ejemplo, la fibra de diferentes semillas, fibra de tallo, fibra de hoja, etc.

Las fibras sintéticas generalmente se producen a partir de materiales sintéticos como los petroquímicos. Además, la celulosa natural también se utiliza para fabricar algunos tipos de fibras sintéticas, como rayón, modal y Lyocell. La celulosa puede ser regenerada por varios procesos como el proceso de cupro-amonio y también se puede modificar como acetato de celulosa en fibras [98].

Los materiales compuestos (llamados composites en este documento) se utilizan ampliamente en muchas aplicaciones, como automotriz, construcción, embalaje, etc. por su combinación de excelente rigidez y resistencia junto con su baja densidad. En los últimos años, las fibras naturales han llamado mucho la atención como una alternativa a las fibras de vidrio tradicionales en compuestos comerciales materiales. Las fibras naturales tienen muchas ventajas, como sostenibilidad, renovabilidad, reciclabilidad, amplia disponibilidad, baja densidad, biodegradabilidad y, por último, pero no menos importante, bajo costo; ventajas que ofrecen mayor oportunidad para desarrollar una nueva clase de compuestos ligeros estructurales de bajo peso y respetuosos con el medio ambiente. Recientemente la identificación de nano-tamaño o microfibrillas de celulosa aumenta las opciones de fibras y expande su uso debido a sus excelentes propiedades mecánicas en compuestos [99].

Modificando la celulosa, la química de la superficie afecta negativamente las propiedades mecánicas del compuesto final, debido a la pérdida efectiva de la formación de enlaces de hidrógeno de grupos hidroxilo. Para evitar esta pérdida de rendimiento mecánico, se han desarrollado un enfoque de emulsión *pickering* para preparar composites de polímero-celulosa. La celulosa regenerada se utiliza como emulsionante para ayudar en la disolución monomérica en el solvente huésped, seguida de la evaporación del solvente orgánico para formar un compuesto uniforme y bien disperso. Se ha utilizado un *pickering* similar como enfoque de emulsión para preparar ácido poliláctico (PLA) reforzado con celulosa, que son compuestos formados por prensado en caliente de la mezcla a 180 °C, y el compuesto resultante exhibió cristalización superior, resistencia mecánica y transparencia óptica [100]. Previamente algunos investigadores se centraron usar nanocelulosa altamente cristalina que induce rigidez a la estructura final [100]. Recientemente también se ha encontrado que regenerando la celulosa con un bajo grado de cristalinidad también puede impartir excepcionales propiedades mecánicas a los huéspedes poliméricos. Específicamente la celulosa regenerada sirve como un agente de nucleación efectivo en la matriz de PLA y promueve la cristalización de este polímero [100].

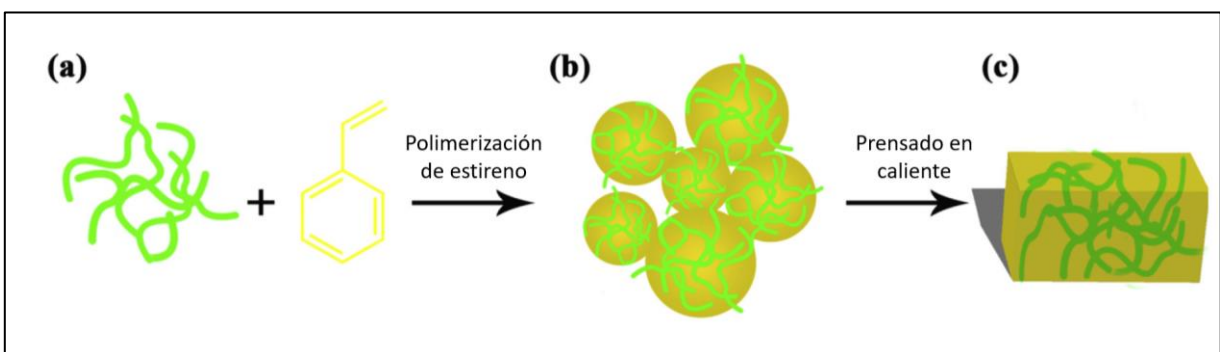


Figura 3. Diagrama esquemático de los compuestos PS/RC de una emulsión acuosa de pickering polimerización. (a) precursores RC (fibras verdes) y estireno (amarillo), (b) perlas RC/PS después de la polimerización, y (c) compuesto RC/poliestireno películas. Fuente: *Regenerated cellulose-dispersed polystyrene composites enabled via Pickering emulsion polymerization* (2019).

El refuerzo de la matriz de biopolímero y fibras ha mejorado las propiedades mecánicas de los compositos [101-104].

2.5.2 Rellenos en los compositos

Bajo el nombre general de relleno se designa cualquier sustancia inerte, que añadido al polímero base, permite modificar las propiedades mecánicas, eléctricas o térmicas, para mejorar el aspecto superficial, o bien simplemente para abaratar el precio del material resultante [105-107]. Los materiales termoestables siempre están contenidos en rellenos de varios tipos y formas, a menudo hasta en cantidad de hasta 60%. Para un polímero dado, la elección del relleno se determina de acuerdo con las modificaciones buscadas para el objeto terminado. Sin embargo, las sustancias que pueden utilizarse como rellenos plásticos deben primero satisfacer cierto número de requisitos como:

- Compatibilidad con la resina base: no toxicidad, ausencia de coloración, inercia y neutralidad química, estabilidad al calor y a la luz, baja absorción de agua, sin influencia en la estabilidad del polímero o su color.
- Humectabilidad, buena distribución de polvos en la matriz polimérica o adhesión de las fibras al polímero base.
- Uniformidad de calidad y tamaño de grano.
- Baja acción abrasiva.

2.5.3 Compositos de gran difusión

Los composites de gran difusión son los más comunes, generalmente fabricados de fibra de vidrio y resina de poliéster insaturada o fenólica. Constituyen más del 95% de la producción y el consumidor más importante es la industria del transporte (automóvil, ferroviaria), así como la industria eléctrica [32, 33].

2.5.4 Compositos de alto rendimiento

Los componentes son principalmente resinas epoxi reforzadas con vidrio de partícula grande especialmente de carbono o aramida. Los principales componentes de la formulación de materiales compuestos son matrices, fibras y aditivos o cargas (Figura 4), respectivamente [33].

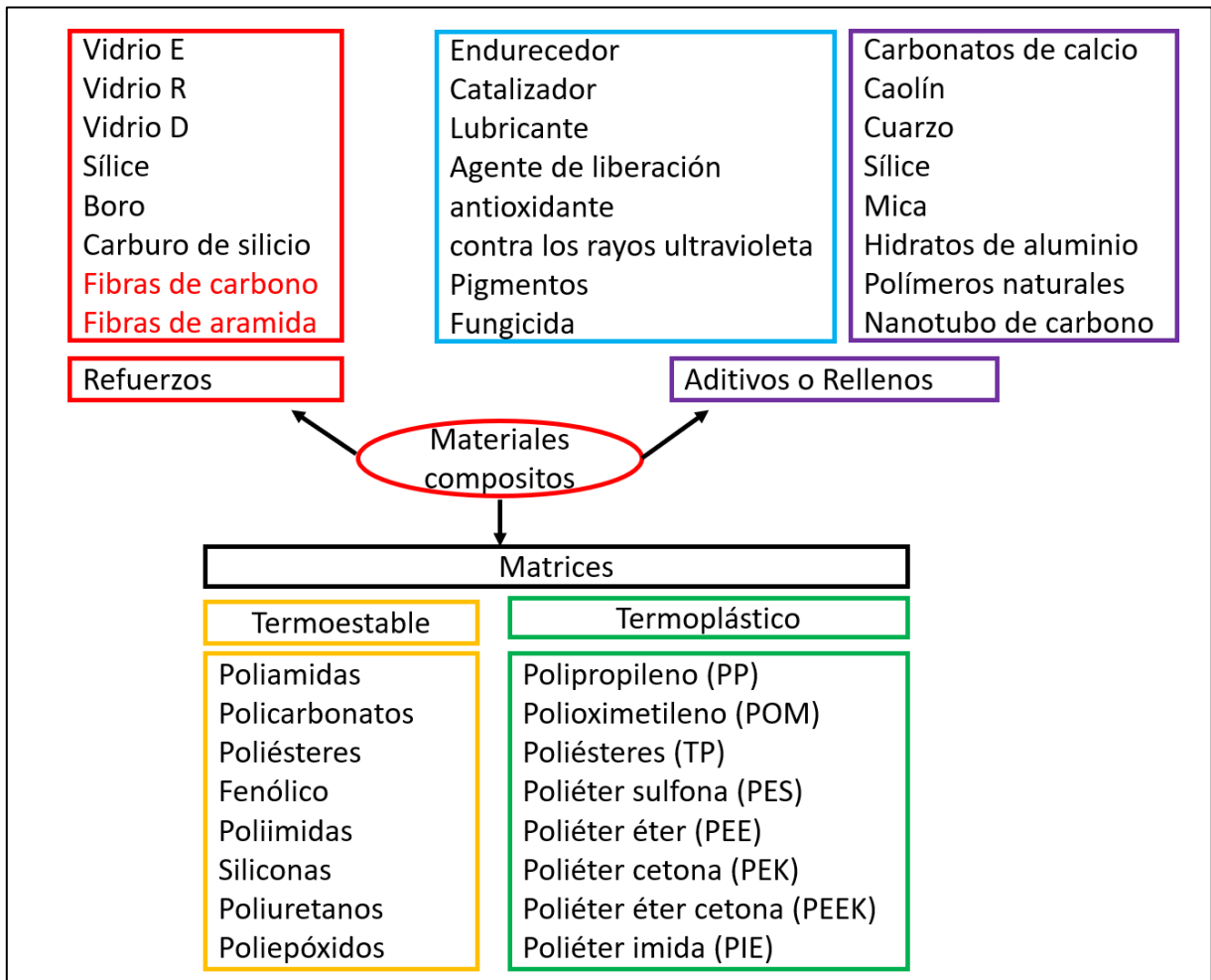


Figura 4. Formulación de materiales compositos. Fuente: *Polymer composite materials: A comprehensive review* (2021).

La matriz puede ser del tipo termoplástico, termoestable y/o elastómero. El objetivo de la matriz es unir las fibras de refuerzo, distribuir las restricciones, proporcionar resistencia química a la estructura y dar la forma deseada al producto final [34,35,36]. La elección de la matriz depende del uso para el que se va a utilizar el material compuesto. Los materiales compositos, tal como se definen en el contexto de este estudio, se han limitado deliberadamente a los formados por matrices orgánicas.

Las matrices de polímeros termoplásticos están en forma de cadenas lineales que pueden transformarse en estado fundido. En la mayoría de los procesos de fabricación las matrices termoplásticas se calientan y luego se moldean, inyectan, extruyen o termoforman antes de ser enfriado para que el producto terminado conserve su forma. Esta operación es reversible. Hoy en día hay muchos tipos de termoplásticos con una amplia gama de propiedades interesantes. Se pueden hacer tan flexibles como el caucho, tan rígidos como el metal y concreto, o tan transparentes como el vidrio, para usar en muchos productos. Ellos no se oxidan, tienen alta resistencia a la corrosión y son excelentes aislantes térmicos y eléctricos. Por su ligereza, alta mecánica fuerza y resistencia a los efectos del medio ambiente, los termoplásticos son un material ideal para muchas aplicaciones.

El refuerzo constituye el esqueleto que proporciona la resistencia mecánica (resistencia a la tracción y rigidez). Es por definición, de naturaleza filamentosa (fibra orgánica o inorgánica) pasando de la partícula alargada a la fibra continua [37,38].

La más utilizada es la fibra de vidrio que representa más del 95% de aplicaciones, Además la fibra de aramida (Kevlar) también es de gran interés [39,40]. En general en una estructura compuesta (anisotrópica), las fibras funcionan bien a la tracción, pero en comparación con las estructuras metálicas (isotrópicas), el comportamiento a la compresión es mas débil y la resistencia al cizallamiento también lo es. Además, los refuerzos más utilizados son en forma de fibras o formas derivadas (Figura 5).

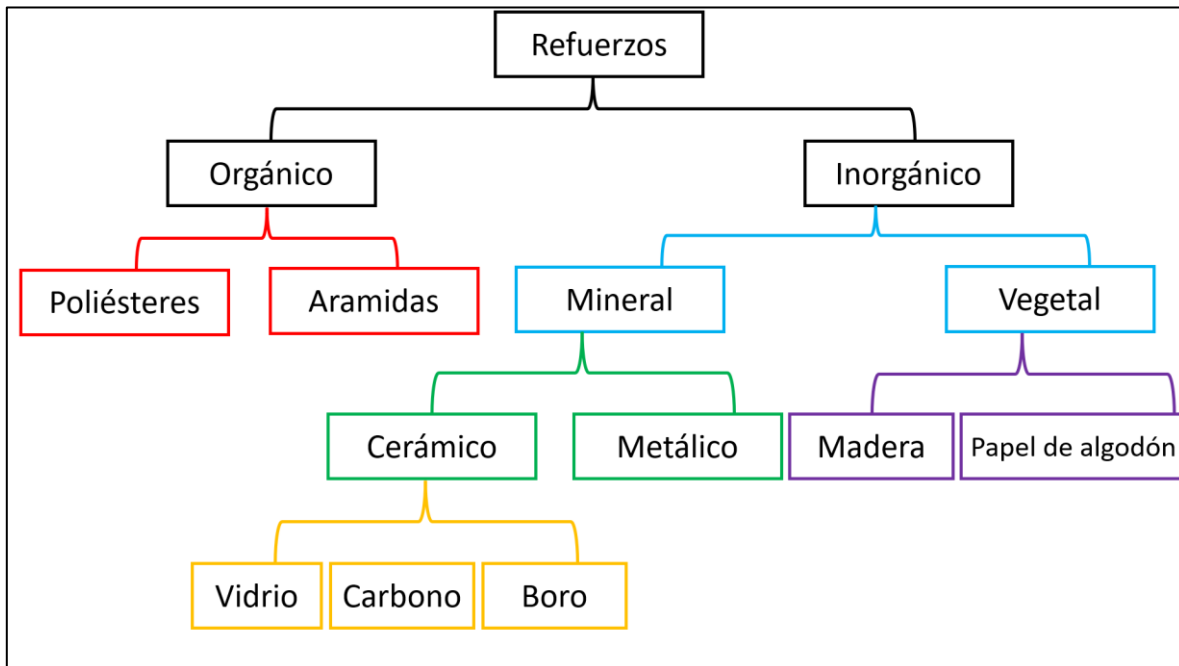


Figura 5. Principales materiales de refuerzo. Fuente: *Polymer composite materials: A comprehensive review* (2021).

Las cargas de celulosa se utilizan como cargas para resinas termoestables (fenoplastos y aminoplastos). Las ventajas de estos materiales celulósicos son su bajo costo y su baja densidad [33].

Algunos polímeros fabricados a nivel industrial bajo el proceso de polimerización en masa, resultan inestables en las propiedades más importantes; principalmente en propiedades térmicas y mecánicas, induciendo la degradación de los polímeros aún bajo condiciones “suaves” de uso. Para inhibir o retardar las reacciones responsables de la degradación se les incorpora a los materiales aditivos denominados estabilizadores, clasificados según su modo de acción (antioxidantes y agentes anti-UV) [44]. A diferencia de los biopolímeros (celulosa y almidón), los polímeros sintéticos son generalmente resistentes a los microorganismos. Sin embargo, cuando se combinan con moléculas más cortas (plastificantes y lubricantes), el ataque biológico provoca efectos indeseables [33].

2.6 ANTECEDENTES

Los residuos generados por la industria como la pulpa y el papel (PIW) tienen una composición compleja (aditivos + 60% celulosa aproximadamente) y un alto contenido de agua. El PIW contiene muchos componentes orgánicos y actualmente estos residuos son tratados mediante el uso de técnicas convencionales de incineración o los confinan directamente al vertedero, por estos métodos no solo se emiten gases de efecto invernadero nocivos, sino también se contamina el suelo y las aguas subterráneas. [9] Además de contener algunos compuestos orgánicos, el PIW contiene una gran cantidad de componentes inorgánicos. Este material inorgánico se considera como residuo peligroso y nocivo para el sistema de agua, el medio ambiente y la salud humana [10].

Joshi G. *et al.* en su trabajo funcionalizaron químicamente a los residuos de papel para sintetizar carboximetilcelulosa. Primero el papel se sometió a tratamiento de destintado, obteniendo rendimiento de 80%. La pulpa destintada se convirtió en carboximetilcelulosa (CMC) mediante alcalinización seguida de eterificación utilizando NaOH y ClCH₂COONa en medio alcohólico. Las características reológicas de una solución acuosa entre 1 y 3% del producto CMC optimizado, mostraron comportamiento pseudoplástico no newtoniano. Se realizaron estudios de espectroscopía de infrarrojo (FTIR), resonancia magnética nuclear (RMN) y microscopía electrónica de barrido (SEM) para caracterizar el producto CMC. El papel usado es una potencial materia prima para la producción de Na-CMC soluble en agua para una variedad de aplicaciones. Esto podría lograr una reducción de costos de inversión y materias primas con la disminución de la demanda de materias primas competitivas y convencionales como fibras de algodón y pulpa de madera para productos celulósicos modificados [11].

Refiriéndonos a hora a los biocompositos, estos son materiales formados por una matriz, comúnmente resina orgánica termoestable que puede ser poliestireno, y un refuerzo de fibras naturales. La fase de matriz está formada por polímeros derivados de recursos renovables y no renovables. Además las biofibras son componentes principales de los biocompositos. Durante las últimas décadas, los biocompositos se han utilizado ampliamente en materiales de construcción, autopartes, decoración industrial e interior debido a sus propiedades mecánicas, resistencia al ácido y álcali, resistencia a la corrosión y fácil procesamiento [12].

Debido a que los principales componentes de la materia orgánica en PIW son similares a fibras naturales, se espera que el PIW se utilice como una materia prima alternativa para la preparación de biocompositos. Por otro lado, la calcita y el caolín se componen en gran parte de carbonato de calcio que puede mejorar eficazmente las propiedades mecánicas de los biocompositos, y proporcionar una base para la utilización de PIW como relleno para preparar biocompositos [13, 14].

Zhang *et al.* reciclaron PIW y lo utilizaron como relleno para preparar compuestos verdes basados en polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE) y polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE) a través de extrusión y moldeo por inyección. Los compuestos resultantes se caracterizaron por espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X (DRX), calorimetría diferencial de barrido (DSC), termogravimetría, tensión, análisis mecánico dinámico y micro mecánico. Los resultados mostraron que la adición de PIW promovió la cristalización y mejoró la estabilidad térmica de LLDPE, HDPE y UHMWPE. Las propiedades de tracción de LLDPE, HDPE y UHMWPE mejoraron significativamente como resultado de la adición de PIW. El análisis mecánico dinámico reveló que la adición de PIW

aumentó la rigidez y elasticidad de LLDPE, HDPE y UHMWPE. La utilización de PIW peligrosos en este estudio no solo evita la contaminación secundaria, sino que también genera compuestos verdes con mejores propiedades térmicas y mecánicas [15].

Vinod *et al.* trabajaron con una serie de compuestos biológicos con el fin de obtener materiales que puedan sustituir a los existentes. Los compuestos que desarrollaron incluyen biofibras, biopelículas, biopolímeros y biocompositos [16]. Ilyas, R. menciona el interés reciente que tienen las líneas de investigación, tanto para la industria como para el mundo académico, por el desarrollo de nuevos materiales biodegradables a partir de biocompositos y materiales basados en polímeros, y que tengan usos en distintas áreas [17].

En 2020, Venkatarajan *et al.*, desarrollaron un polímero reforzado con fibra de celulosa natural como alternativa para la disminución de las fibras naturales. Mencionan que el material polimérico obtenido presenta un rendimiento bueno en comparación con fibras sintéticas [108].

2.7 ANÁLISIS CRÍTICO

El tratamiento de los desechos de pulpa y papel tiene presentes a compuestos orgánicos e inorgánicos que son perjudiciales para la salud. Esto conlleva a un problema más grave si estos compuestos no son removidos en su totalidad.

Lo antes mencionado se traduce en el aumento del uso de recursos. Por ello es necesario el aprovechamiento de los residuos generados, en este caso, de la industria del papel y los residuos de zeolita para formar materiales que sean utilizables.

En el 2019 se reportaron trabajos donde se obtienen biocompositos a partir de madera y plástico a partir de distintos tipos de cáscara. Estos materiales tienen propiedades excelentes tales como resistencia mecánica, dureza y flexibilidad. El trabajo del autor nos demuestra la compatibilidad de mezclar las fibras de las cáscaras en una matriz de plástico para la obtención de compositos.

He M. *et al.* formaron biocompositos a partir de desecho de papel, ya que las fibras de este son similares a la materia orgánica de las fibras naturales. Su trabajo nos brinda evidencia de la factibilidad de sintetizar biocompositos a partir de desechos de papel.

Vinod *et al.* con su trabajo señalaron la importancia del desarrollo de nuevos biocompositos debido a sus ventajas y que son útiles para reemplazar materiales sintéticos y peligrosos. Mencionan que el desarrollo de este tipo de compuestos mejorará la sostenibilidad al reducir el desperdicio, los vertederos y las emisiones tóxicas. Esto nos conduce a un ambiente más verde y limpio.

En el trabajo de Zindani *et al.* [33] se observa la importancia de incorporar materiales de relleno a la matriz polimérica para obtener compositos con propiedades mecánicas distintas a las del polímero por sí mismo. Se utiliza fibras de celulosa dado su bajo costo y por su baja densidad.

Por lo antes mencionado, en la presente investigación se llevó a cabo la síntesis de un material compuesto (composite) haciendo reaccionar celulosa extraída de papel de desecho con estireno y zeolita. Mediante reacción de polimerización en masa, se presume que la reacción ocurre entre los grupos funcionales OH de celulosa y los dobles enlaces del estireno, cuando este ha formado cadenas cortas, es decir, antes de que forme homopolímero. La formación del producto o la reacción se

llevará a cabo en los poros de la zeolita, mismos que actuarán como microreactores de polimerización en masa. Y así obtener un compuesto con propiedades mecánicas adecuadas (ensayos de resistencia mecánica) que le confieran características de alta dureza y resistencia, las cuales le permitan al composite aplicarlo como material cerámico.

En la Figura 6 se representa la reacción que teóricamente ocurre entre estireno y celulosa. Estos dos compuestos reaccionan térmicamente en presencia de un iniciador y zeolita, que como se indicó líneas arriba, funciona como medio de reacción debido a la presencia de los poros.

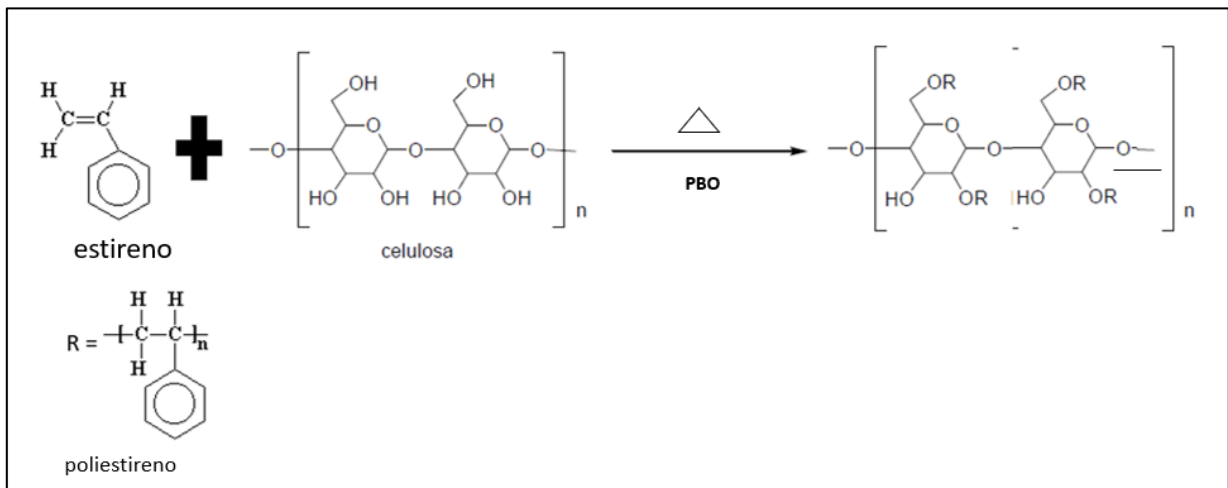


Figura 6. Reacción química propuesta entre estireno y los grupos funcionales de la celulosa para la formación del compuesto celulosa:estireno.

2.7 APORTACIÓN CIENTÍFICA

Un nuevo composito sintetizado a partir de estireno, celulosa obtenida de papel reciclado y zeolita; el cual tiene aplicación en la industria cerámica.

CAPÍTULO 3

3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 HIPÓTESIS

El composito celulosa-estireno se forma a partir de una polimerización en masa dentro de los poros de la zeolita, generando un material con aplicación en la industria cerámica.

3.2 OBJETIVOS

3.2.1 Objetivo general

Sintetizar un material composito a partir de desechos de papel, zeolita y poliestireno.

3.2.2 Objetivos específicos

1. Caracterizar el papel y la zeolita mediante las técnicas Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y fisisorción de nitrógeno.

2. Evaluar a nivel laboratorio las condiciones de temperatura y tiempo de reacción entre la celulosa del papel y estireno en presencia de zeolita.
3. Determinar el monómero residual por medio de HPLC.
4. Caracterizar el composito obtenido mediante DRX, Fisisorción, FT-IR, DSC y SEM.
5. Medir propiedades mecánicas: dureza y resistencia mecánica por compresión.

CAPÍTULO 4

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Equipos y reactivos

4.1.1 Equipos

- Calorímetro diferencial de barrido. – Laboratorio de materiales, FCQ
- Microscopio electrónico de barrido. – Laboratorio de Posgrado, FCQ
- Espectrofotómetro IR. – Laboratorio de Análisis Instrumental, FCQ
- Difracción de Rayos X. – Laboratorio de Servicios Profesionales, FCQ
- Cromatografía de Líquidos de Alta Presión. Laboratorio de Química Industrial, FCQ
- Analizador de fisisorción de nitrógeno marca Horiba SA9600. – Laboratorio de Sustentabilidad de los Procesos del Petróleo, FCQ
- Durómetro. -Instituto de Ingeniería Civil, FIC
- Máquina de pruebas de compresión. – Instituto de Ingeniería Civil, FIC

4.1.2 Reactivos

Para la síntesis del material se utilizaron reactivos de la marca Sigma-Aldrich grado reactivo, material de desecho como papel y zeolita, y para cromatografía de líquidos se utilizó agua y metanol grado HPLC, en la Tabla 1 se presenta una lista de reactivos.

Tabla 1. Lista de reactivos

Reactivo (pureza)	Marca
Estireno (99.9%)	Sigma- Aldrich
Peróxido de benzoílo (98.0%)	Sigma- Aldrich
Celulosa microcristalina (L, 95.0%)	Sigma- Aldrich
Zeolita de desecho	N/A
Papel de desecho	N/A
Agua HPLC	CTR Scientific
Metanol HPLC (MeOH, >99.9%)	CTR Scientific
Hidróxido de sodio pellets (99%)	CTR Scientific
Ácido nítrico 69%	CTR Scientific

4.2 PARTE EXPERIMENTAL

4.2.1 Caracterización de materia prima

El papel de desecho se caracterizó por FT-IR. Posteriormente se analizó el contenido de humedad y contenido de cenizas.

Es importante determinar el contenido de celulosa en el papel para proceder a los cálculos de la reacción estequiométrica entre celulosa y estireno.

La celulosa del papel fue extraída mediante la técnica Kurschner-Höffer. Para realizar dicha técnica, se colocó 3 g de papel y una mezcla de etanol:ácido nítrico (5:1). Se calentó con reflujo durante 1.5 h.

Pasado el tiempo de reflujo, el producto sólido se filtró y se lavó con agua desmineralizada. El sólido se llevó de nuevo al equipo de reflujo y en esta ocasión se puso en contacto con una solución de NaOH 0.4 N durante 1 h. Se lavó el producto con agua desmineralizada y se secó en estufa a 105 °C durante 24 h.

El contenido de celulosa en el papel se calculó por la diferencia en peso del papel inicial y el peso del producto seco obtenido.

La zeolita de desecho se sometió a un proceso de secado en estufa a 105 °C durante 4 h y posteriormente se caracterizó por DRX, SEM y fisisorción.

La determinación de humedad se hizo a 105 °C por 2 h en estufa de secado.

4.2.2 Condiciones experimentales

Las mejores condiciones para la reacción papel-estireno se determinaron haciendo cuatro pruebas exploratorias, en las cuales solo se varió la temperatura a 80 y 90 °C, a 2 y 4 h de reacción.

4.2.3 Síntesis del composito

La síntesis del composito se llevó a cabo mediante la polimerización en masa utilizando como reactivos estireno y papel de desecho adicionando zeolita. Se usó peróxido de benzoilo como iniciador.

Al terminar el tiempo definido por el experimento en cuestión, el material final obtenido es considerado como el composito.

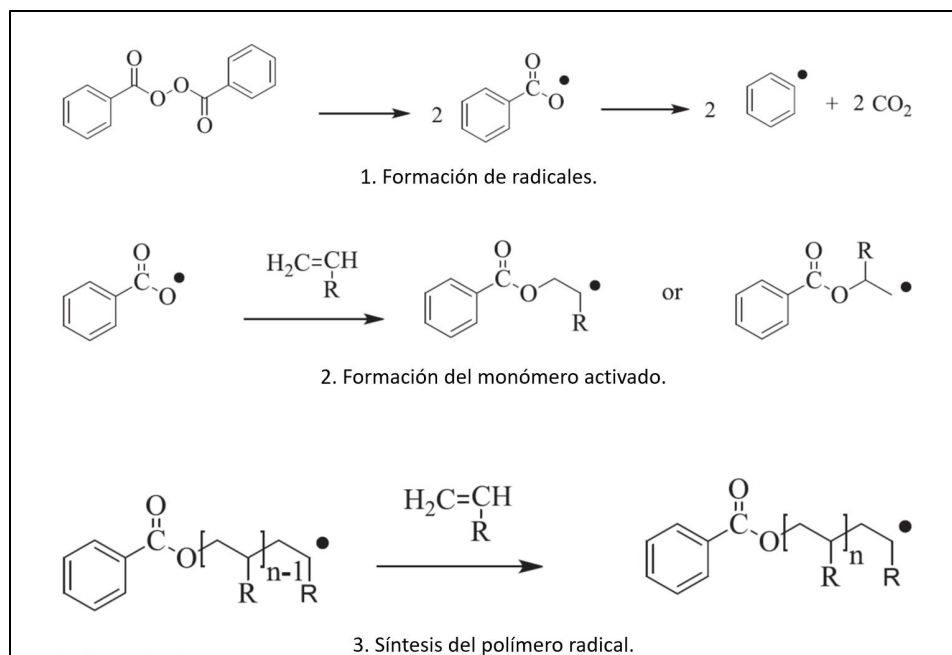


Figura 7. Mecanismo de polimerización para la formación del compuesto papel-estireno vía radicales libres. Fuente: Polymer composite materials: A comprehensive review (2021).

Se empleó peróxido de benzoilo ($C_{14}H_{10}O_4$) como iniciador al 1% p/p, en relación con la cantidad total de la mezcla de reacción. Se realizaron experimentos variando la relación de papel y estireno, manteniendo la relación 1:1 (papel:zeolita) en algunos, de tal manera que la cantidad total de los reactivos iniciales fue 5 g. Los experimentos se desarrollaron manteniendo constantes el tiempo a dos horas, la temperatura a 90 °C y agitación de 1200 rpm. En la Tabla 2 se presenta la relación de papel, estireno y zeolita utilizadas en cada experimento.

Tabla 2. Relación de los componentes para la síntesis del compuesto papel-estireno-zeolita.

Experimento	Papel	Estireno	Zeolita
1	1*	1	0
2	1*	1	1
3	1	2	1
4	1*	4	0
5	1*	5	0
6	1	18	0
7	1	18	1
8	1	12	1
9	1	33	1
10	1	33	0
11	1	42	0

12	1	42	10
13	1*	7	0
14	1*	12	3

*celulosa en polvo grado reactivo

Al finalizar el tiempo de reacción, los compositos fueron enfriados lentamente en el mismo baño de agua con el fin de evitar grietas debido al choque térmico. Posteriormente fueron caracterizados de acuerdo con las técnicas mencionadas en la sección 4.1.

4.2.4 Análisis del monómero residual

Al composito obtenido se le determinó el contenido de monómero residual por medio de Cromatografía de Líquidos de Alta Presión (HPLC). Se generó una curva de calibración utilizando como estándar estireno grado reactivo de alta pureza (>99%).

0.5 g de la muestra triturada de composito y cribada por malla #30, se dispersó en 10 mL de metanol con agitación, el metanol se separó del composito por filtración. El estireno residual se disolvió en metanol. Luego la solución resultante se analizó mediante HPLC en equipo marca Young Lin modelo YL910 HPLC con detector UV, columna SUPELCOSIL LC-18-DB fase reversa de acero inoxidable de 25 cm x 4.6 mm con matriz de silica gel y tamaño de partícula de 5 μm , poro 120 Å y superficie de 170 m²/g. Como fase móvil se utilizó la mezcla metanol: agua (65:35); el flujo utilizado fue 1 mL/min con un volumen de inyección de 25 μL , y longitud de onda de detección de 254 nm.

4.2.5 Espectroscopía de infrarrojo

Los grupos funcionales del material se identificaron usando un espectrómetro FT-IR Nicolet S10, y pastilla de diamante. Se colocó la muestra sólida en polvo tamizada con malla #30, se realizó un barrido de 400 a 4000 cm^{-1} antes y después de cada modificación del polímero. Mediante esta técnica se observó la presencia o ausencia de bandas características de cada uno de los grupos funcionales del polímero en cada una de las etapas de síntesis.

4.2.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite obtener micrografías tridimensionales debido a que tiene una alta resolución y una gran profundidad de campo. En las micrografías se aprecia la microestructura de las muestras detallando de manera extraordinaria sus características morfológicas y topográficas [46].

Esta técnica se basa en hacer incidir sobre la muestra un haz de electrones, dicha radiación logra “arrancar” de la superficie del material electrones que son detectados por un transductor que nos permite hacer una observación de la morfología del material. Empleando esta técnica se determinó la morfología y tamaño de partícula de los materiales sintetizados. Para lo cual se empleó el equipo marca JEOL modelo JSM-6701-F a 10kV de aceleración y spot-size de 50, las muestras se fijaron sobre placas de aluminio de 9 mm^2 .

4.2.7 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica para el análisis térmico que evalúa el efecto de la temperatura sobre la variación de la capacidad calorífica (C_p) de un material. Se toma una muestra de una masa conocida y se le somete a diferente temperatura para luego analizar los cambios que se producen en su capacidad calorífica a medida que se modifica el flujo de calor. Esto permite detectar transiciones como temperatura de fusión, transiciones vítreas y cambios de fase.

El comportamiento térmico de los compuestos se determinó en un calorímetro de barrido diferencial (DSC) modelo DSC 8000 de la marca PERKIN-ELMER. El análisis se llevó a cabo con 10 mg de muestra, rampa de temperatura desde 25 °C hasta 400 °C, velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 30 mL/min.

4.2.8 Difracción de rayos X (DRX)

El análisis de la fase cristalina por DRX en polvo se realizó a temperatura ambiente utilizando un difractómetro de rayos X modelo PANALytical de EMPYREAN, con una longitud de onda $\text{Cu-K}\alpha_1$ de 1.5406 Å, 40 kV y 40 mA. La medición se realizó dentro de la escala 2-theta de 5 ° a 70 ° con un tamaño de paso de 0.025 °.

4.2.9 Fisisorción de Nitrógeno

El análisis de fisisorción de nitrógeno fue desarrollado por Langmuir, en esta técnica se generan datos de adsorción del nitrógeno, midiendo en el equilibrio, el volumen

de N₂ adsorbido o desorbido a 77 K como una función de presión relativa P/P_0 (presión adsorbato en equilibrio/presión saturada en equilibrio) [26].

La temperatura de desgasificación por vacío de la muestra es de 120 °C durante 5 horas. Para el análisis del área superficial del material compuesto y zeolita, se utilizó el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) a partir de las isotermas de adsorción con N₂ obtenidas en el equipo Tristar II 3020.

4.2.10 Caracterización del compuesto

El compuesto obtenido se caracterizó por medio de las siguientes técnicas:

- Dureza Shore D
- DRX
- Fisisorción de nitrógeno (BET)
- FT-IR
- SEM
- DSC

4.2.11 Propiedades mecánicas

Una vez analizado mediante las técnicas FT-IR, DSC, DRX y fisisorción de nitrógeno, el compuesto se sometió a las siguientes pruebas de resistencia mecánica dureza y compresión.

Se sometió el material a prueba mecánica de compresión de acuerdo con la norma NMX-C-036-ONNCCE-2013 [18].

Para llevar a cabo las pruebas de compresión, el composito y el poliestireno se trituran luego de ser sintetizados. Esto con el fin de homogeneizar el tamaño de partícula previo al calentamiento y obtener los cubos de 5 cm de lado para dichas pruebas.

Para el moldeo del composito se sometió el polvo obtenido a 180 °C por 24 h. El enfriamiento del material se realizó con rampa de enfriamiento de 1 °C/min para evitar la formación de grietas en el material composito.

4.2.12 Disposición de los residuos generados

La reacción de polimerización en masa no genera productos secundarios.

Una vez terminado el proceso de evaluación los materiales, se disponen de manera segura en los recipientes de residuos sólidos orgánicos no halogenados.

CAPÍTULO 5

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización de materia prima

En la Tabla 3 se presentan el resultado del contenido de agua en el papel de desecho, la zeolita y la celulosa que se utilizó como estándar. El análisis se realizó por triplicado en cada una de las muestras, mostrando el promedio de los tres análisis. Conocer la cantidad de agua contenida en la materia prima es importante, principalmente en la zeolita, ya que si se encuentra en mayor cantidad de 3.0%, sería necesario que a la zeolita previamente eliminara el agua mediante calentamiento, porque de lo contrario sería probable que durante la reacción de

formación del composito, el agua interfiera formando burbujas y/o huecos en el composite, al ser expulsada en el proceso de calentamiento.

Tabla 3. Contenido de humedad en materia prima.

Muestra	Humedad (%)
Papel molido	2.6
Zeolita	3.2
Celulosa microcristalina	3.6

Por otro lado, mediante la técnica Kurschner-Höffer se determinó el contenido de celulosa en el papel de desecho. Se realizó la prueba por duplicado obteniendo como promedio 55% p/p de celulosa en el papel. Aunque la reacción se lleva a cabo directamente con la celulosa del papel, es necesario conocer el contenido de la misma, precisamente porque la hipótesis señala que la reacción se lleva a cabo entre los grupos OH de la celulosa y los dobles enlaces de cadenas cortas de poliestireno.

5.1.1 Espectroscopía de infrarrojo

Los espectros FTIR de la celulosa extraída del papel de desecho y la celulosa microcristalina utilizada como estándar se muestran en la Figura 8. Ambos espectros muestran básicamente los mismos grupos funcionales, celulosa microcristalina (línea roja), celulosa extraída del papel (línea negra) con sus respectivos enlaces (stretch "s" y bend "b"). En la Tabla 4 se presenta el valor en cm^{-1} de las principales señales. En vista de que ambos espectros son muy similares

entre sí, se comprueba que con la técnica Kurschner-Höffer se extrajo celulosa con una alta pureza, es decir no contiene lignina ni hemicelulosa, por lo que 55% de celulosa es el parámetro que se tomará en cuenta para la reacción con estireno y zeolita. Aunque esta cantidad de celulosa varía de lote a lote en el papel de desecho, así como varía también en el tipo de papel; como punto de partida sabemos que el papel gris contiene alrededor de 55% de celulosa, con este tipo de papel se continuó trabajando en la síntesis del composite.

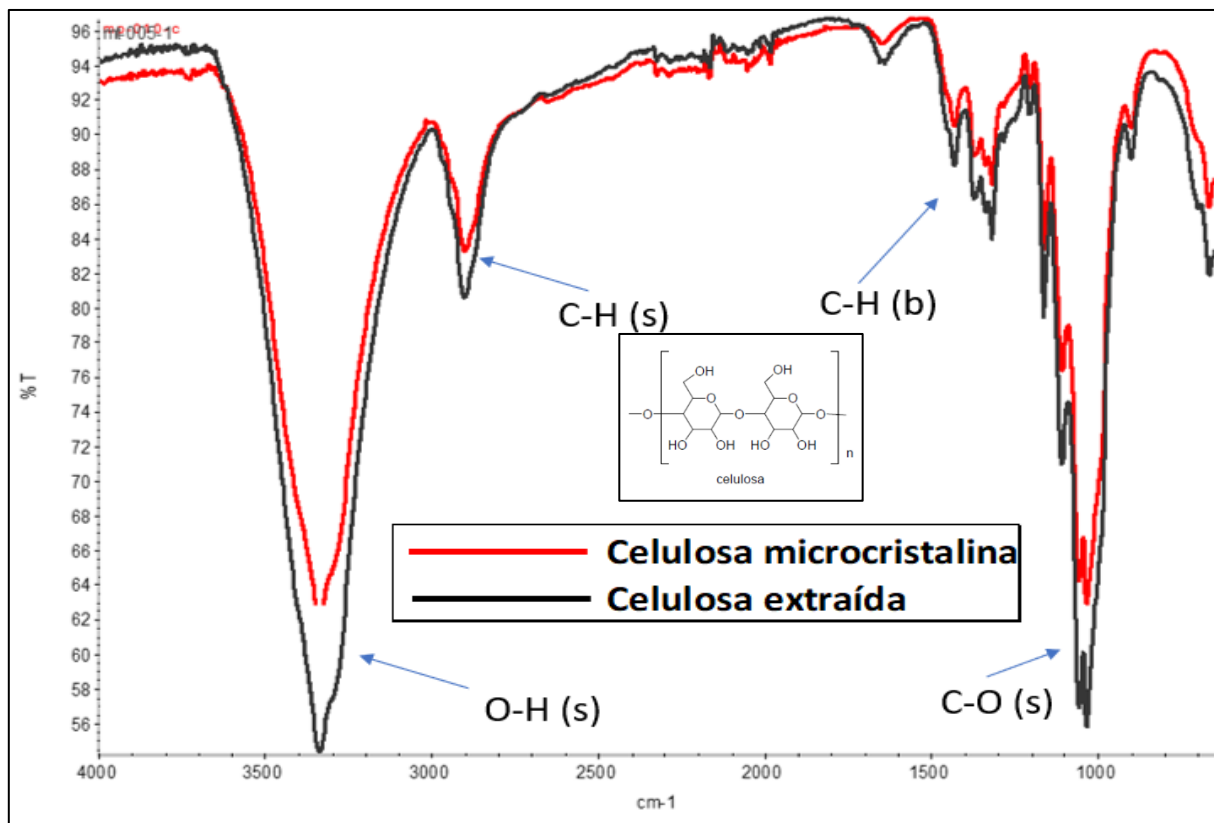


Tabla 4. Grupos funcionales presentes en la estructura de la celulosa.

Banda	Número de onda (cm⁻¹)
O-H (s)	3329
C-H (s)	2907
C-H (b)	1423
C-O (s)	1035

Para evidenciar el cambio en las señales correspondientes a los grupos funcionales de la celulosa y estireno, se analizaron los compositos mediante espectroscopía IR. En la Figura 9 se presenta el espectro IR correspondiente al composito papel:estireno en relación 1:33 (experimento 10). En dicho espectro se observa la ausencia de la banda correspondientes a los grupos OH que aparecen en el espectro de la celulosa. Lo cual es una evidencia clara de que dichos grupos OH han reaccionado durante el proceso de formación del composito.

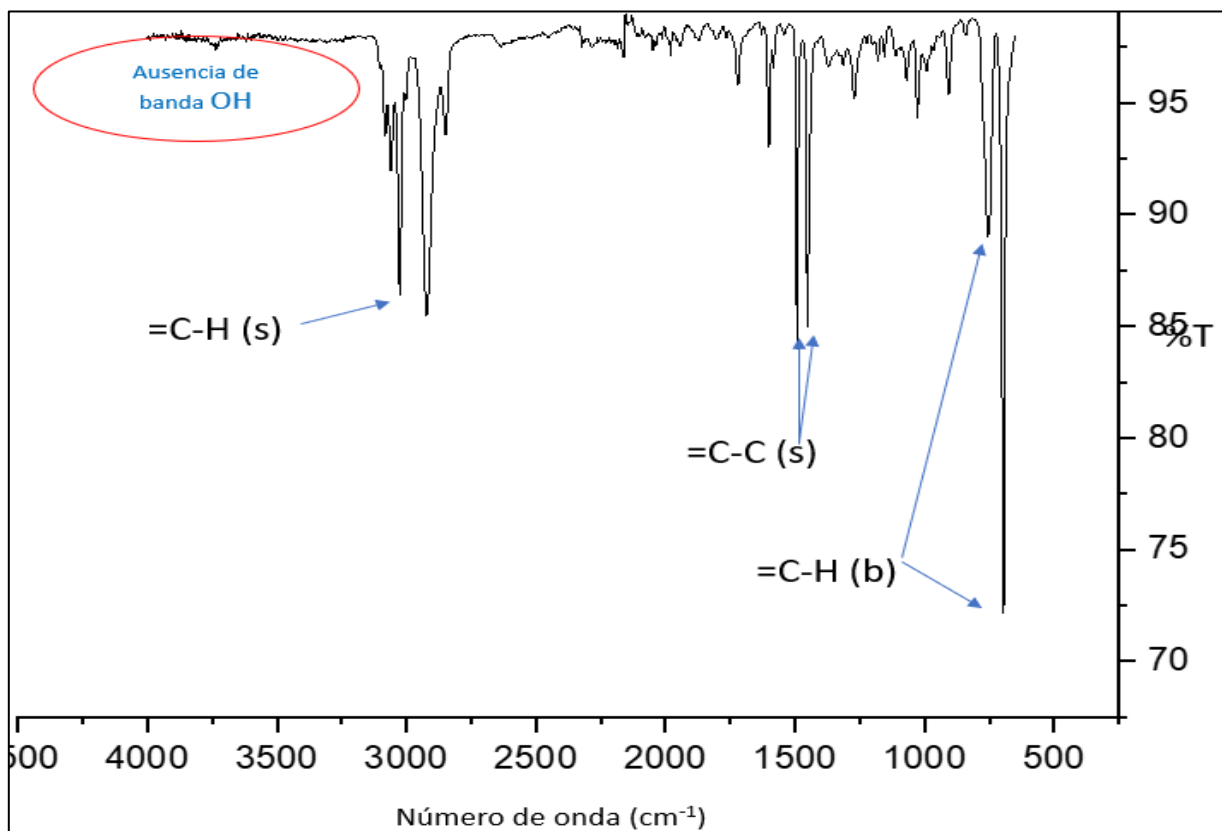


Figura 9. Espectro FT-IR de experimento 10 composito papel:estireno (1:33).

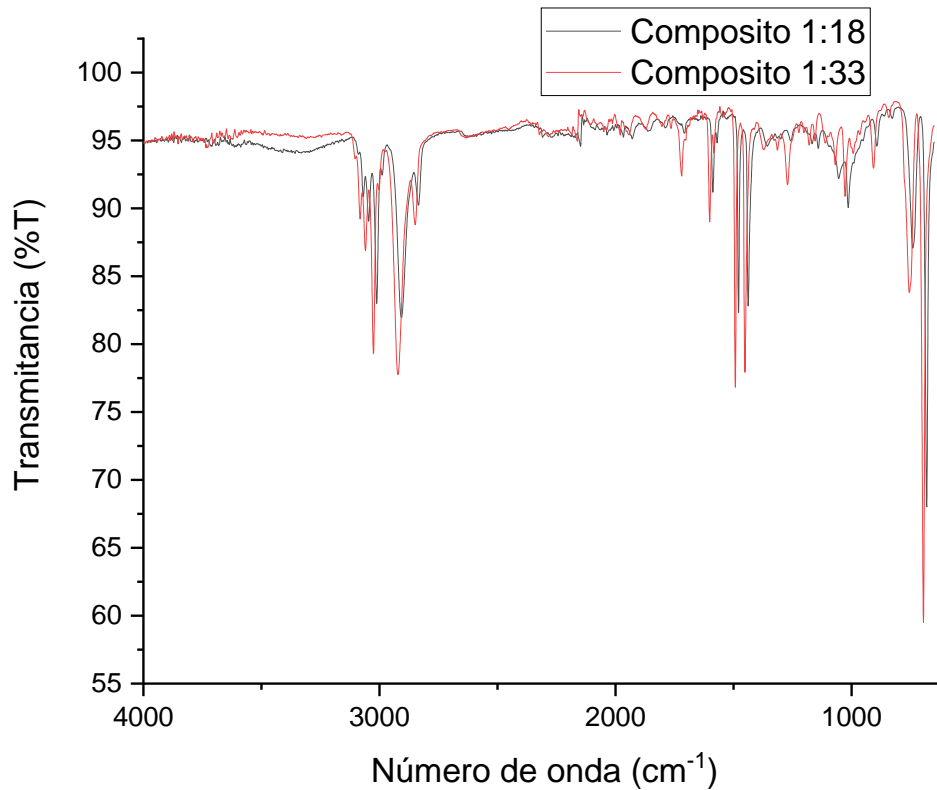


Figura 10. Espectro FTIR experimentos 6 y 10.

En la Figura 10 se muestran dos espectros de composites con preparados con diferente proporción de celulosa:estireno, con el fin de evidenciar que la celulosa reacciona completamente con el estireno mediante asociación de los grupos OH; mientras que el estireno, al reaccionar con los dobles enlaces, mantiene residuo de grupos C=C, señal que aparece en 1643 cm^{-1} . La intensidad de esta banda, que es muy pequeña, sugiere que la mayoría de los dobles enlaces reaccionan durante la formación del composite. Sin embargo, mediante esta técnica no se demuestra totalmente que los dobles enlaces tomaron parte de la reacción, para este efecto se tomará en cuenta los resultados de otras técnicas analíticas que se discutirán mas adelante. En la Tabla 5. se muestra la señal de longitud de onda en las que aparecen los grupos señalados arriba, los estiramientos de enlaces de carbonos vinílicos es

posible también que se deba a la presencia de estireno residual en el composito obtenido. Para analizar el estireno residual se realizó análisis por medio de HPLC.

Tabla 5. Grupos funcionales presentes en la estructura del composito papel:estireno (1:33).

Banda	Número de onda (cm⁻¹)
=C-H (s)	3000 -3100
-C=C- (s)	1643
-C=C- (s)	1494
=C-H (b) mono	747
=C-H (b) mono	698

5.2 Síntesis del composito

Tal como se mencionó en la metodología, se llevaron a cabo diferentes experimentos variando la proporción papel:estireno:zeolita, a los productos obtenidos se les realizó prueba de dureza Shore D. El valor de dureza obtenido en cada uno de los compositos se presenta en la Tabla 6.

Tabla 6. Composición y dureza de los compositos.

Experimento	11	12	7	13	14
Fuente de celulosa	Papel	Papel	Papel	Celulosa	Celulosa
Relación celulosa:estireno:zeolita	1:42:0	1:42:10	1:18:1	1:7:0	1:12:3
Dureza Shore D	60	60	82	70	70

Se han descartado los experimentos 3 y 8 debido a que el gran volumen de papel complica la homogeneización de la mezcla de reacción. El papel absorbe el poliestireno impidiendo la formación de un sólido firme.

Los experimentos 9, 10, 11 y 12 se hicieron con mayor cantidad de estireno. Se han descartado debido a que contienen más del 90% de estireno y muy poco papel de desecho, lo cual no ayuda al objetivo inicial del proyecto que es utilizar el papel de desecho para generar un producto útil. Además, la dureza requerida para que el composito esté clasificado como plástico súper duro debe ser dureza a partir de 80.

De los experimentos 6 y 7 se elige trabajar con el de composición 1:18:1 ya que tiene dureza de 82 y la relación papel: zeolita es 1:1. Este composito elegido (composito p 1:18:1) por su dureza y facilidad integrar los componentes de reacción es al que se le realizará las pruebas mecánicas.

Los experimentos 1, 2, 13 y 14 se sintetizaron utilizando celulosa polvo grado reactivo. Esto facilitó la homogeneización entre el estireno y zeolita, por ello se pudo disminuir la cantidad de estireno en el composito. Sin embargo, los compositos con celulosa grado reactivo se usan para comparación en dureza y análisis de monómero residual.

A los compositos que se sintetizaron utilizando el papel como fuente de celulosa los llamaremos "composito p". Por otro lado, los compositos con celulosa grado reactivo los llamaremos "composito c".

5.3 Análisis de monómero residual

El estireno es un compuesto tóxico cuya presencia no es deseable en un producto que se pretende utilizar en fabricación de muebles y/o paredes interiores; por otro lado, la presencia de este componente en el producto final da indicios de la efectividad de la reacción de polimerización. Se realizó un análisis de monómero residual en los compositos con el fin de evidenciar la presencia o no de este compuesto, para tal efecto se realizó una curva de calibración con estireno desde 20 hasta 520 ppm. En la Figura 11 se presenta la curva de calibración obtenida bajo las condiciones de análisis reportadas en la misma Figura.

Los resultados obtenidos con la curva generada se muestran en las Tablas 7 y 8.

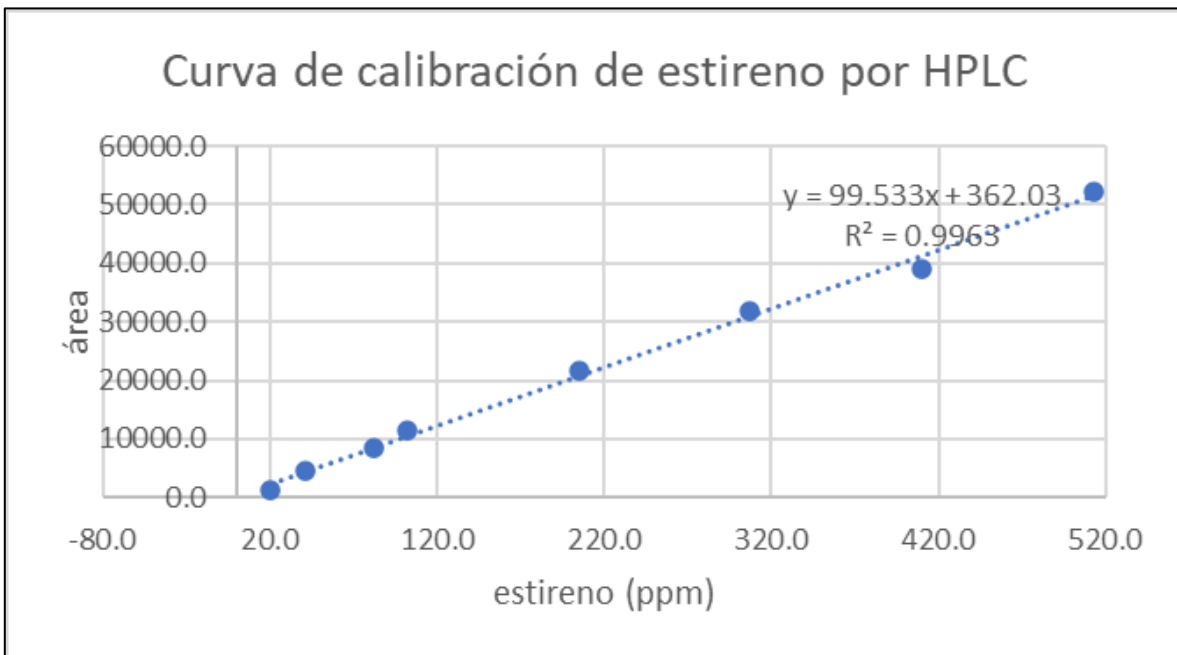


Figura 11. Curva de calibración de estireno de 20 a 520 ppm. Columna SUPELCOSIL LC-18-DB. Fase móvil mezcla metanol: agua (65:35); flujo 1 mL / min, volumen de inyección 25 µL.

LOD: 36.1 ppm

LOQ: 120.2 ppm

Tabla 7. Estireno residual en experimentos 1-4.

Composito	Estireno (ppm)	Relación (celulosa:estireno:zeolita)
Experimento 1	502.5	1:1:1
Experimento 2	134.0	1:1:0
Experimento 5	4169	1:4:0
Experimento 6	2970	1:5:0

La diferencia entre ambos experimentos es la incorporación de zeolita. Con ello se pretende determinar si al incorporar zeolita disminuye la cantidad de estireno residual.

El experimento 1, que contiene zeolita, presenta mayor estireno residual que el experimento 2. Esto se atribuye a que al contener mayor cantidad de sólidos en la mezcla de reacción se dificultó la homogeneización y disminuye la agitación. Por lo tanto, en el experimento 2 hay mayor interacción entre el estireno y celulosa favoreciendo la reacción y disminuyendo el estireno residual.

Con los experimentos 3 y 4 también se puso de manifiesto que la heterogeneidad del medio juega un papel muy importante específicamente en la síntesis de los compositos. Cabe mencionar que estos 2 experimentos se realizan utilizando celulosa en polvo grado reactivo. Aunque se integra fácil el estireno y la celulosa,

luego de 40 min de reacción, la viscosidad del medio aumenta e impide que la agitación continúe de manera homogénea. Esto explicaría el valor de estireno residual por encima de las 2000 ppm.

Para el análisis de monómero residual se hace la dilución de la muestra para que entre en el rango de la curva de calibración y se cuantifique de manera confiable.

Con los resultados expuestos en secciones anteriores, se concluyó que la formación del composito es lo que prevalece sobre la formación del poliestireno, reforzado también por el valor relativo de alta dureza Shore. En estos experimentos no se utilizó zeolita, por lo que se concluye también que la reacción entre los grupos OH de la celulosa y el estireno ocurre independientemente de la zeolita, aportando los poros que sirven como medio de reacción.

Con base a los experimentos realizados, y con el fin de minimizar la dificultad técnica en la agitación del medio de reacción, se decidió trabajar en adelante utilizando la relación 1:18:1 (celulosa, estireno y zeolita). El análisis de estireno residual se llevó a cabo en este composito sintetizado con papel residual y con celulosa estándar, bajo las mismas condiciones cromatográficas indicadas líneas arriba. Al finalizar las dos horas de reacción el estireno residual desaparece casi completamente del medio. En la gráfica de la Figura 13 se muestra el comportamiento en la reacción del estireno con respecto al tiempo de reacción, tal como se señaló previamente, el estireno reacciona en su totalidad bajo las condiciones establecidas en el composito 1:18:1. La velocidad de reacción es rápida en los primeros 50 minutos, como es de esperarse, disminuye de manera drástica hasta el final, cabe señalar que después del proceso de síntesis continúa el proceso de moldeo, en el cual se utiliza calentamiento a 90 °C; por lo cual se presume que el estireno residual

desaparecería completamente del composite antes de su aplicación como producto final.

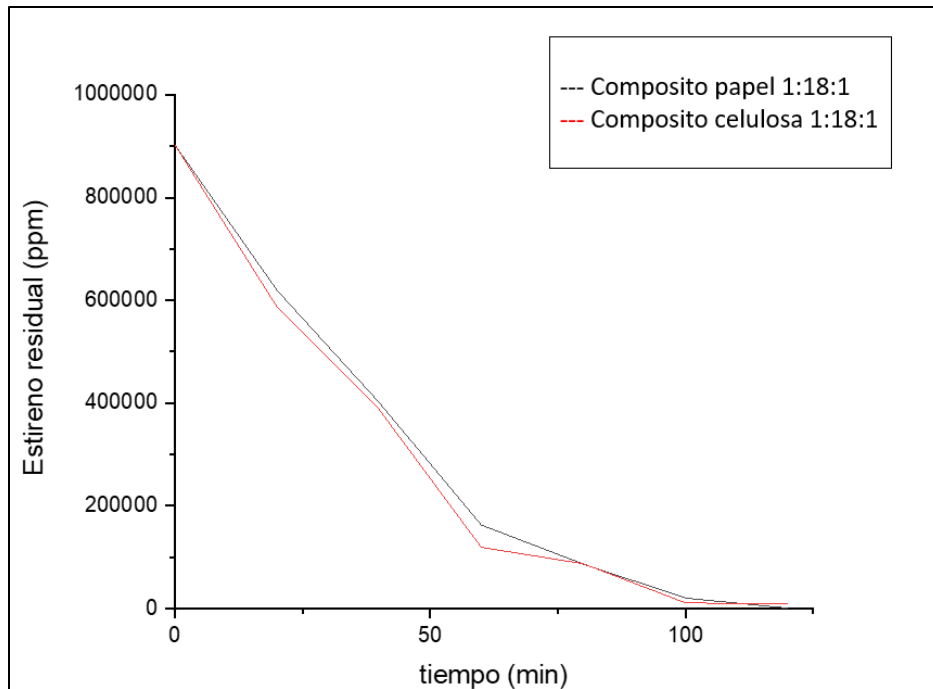


Figura 13. Desaparición de estireno a lo largo del tiempo en el composito p y composito c 1:18:1 (experimento 6).

5.4 Caracterización del composito

5.4.1 Calorimetría diferencial de barrido

Como se indicó en párrafos anteriores, la síntesis del composito a nivel laboratorio presenta una dificultad técnica para incorporar los materiales y que reaccionen eficientemente. De todas la relaciones celulosa:estireno:zeolita desarrolladas, la relación 1:18:1 fue una de las que presentó menor dificultad y por lo tanto mayor homogeneidad en la síntesis. Por lo tanto, se decidió trabajar en adelante con esta

relación de componentes y los resultados que se discuten serán de ese composito en particular, a menos que se indique otra cosa. Además se sintetizó poliestireno (PS, homopolímero) para utilizarlo como testigo en las propiedades y análisis determinados a los composites.

Las propiedades térmicas del PS, compositos y celulosa se caracterizaron por DSC. La Tabla 9 resume los resultados de transición vítrea (T_g); como es de esperarse, la celulosa no presenta T_g debido que es un polímero natural, estable térmicamente y además de estructura cristalina, por lo que la fusión ocurre a 307 °C. Bajo las condiciones de síntesis del PS, el material presenta alto valor de T_g , mientras que la fusión se sale del rango de análisis establecido, por lo que se supone que funde arriba de 400 °C. Con respecto al composito, este sí presenta temperatura de fusión dentro del rango de análisis, térmicamente no tiene las mismas propiedades que el PS ni que la celulosa, indicando que la asociación química genera un compuesto nuevo, en vista de que la presencia de zeolita modifica solo un poco el valor numérico de las transiciones, apoya la teoría de que este componente se utiliza solamente para que el crecimiento de cadenas se lleve a cabo dentro de sus poros.

Tabla 9. Transiciones térmicas de celulosa, zeolita y composito. De 25 °C a 400 °C, velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno con flujo de 30 mL/min.

Material	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
Celulosa	---	307.6	-22.68
Poliestireno	158	---	---
Zeolita	---	---	---
Composito p con zeolita (1:18:1)	133	376.6	-32.36

Composito p sin zeolita (1:18:0)	129	366	-2.59
-------------------------------------	-----	-----	-------

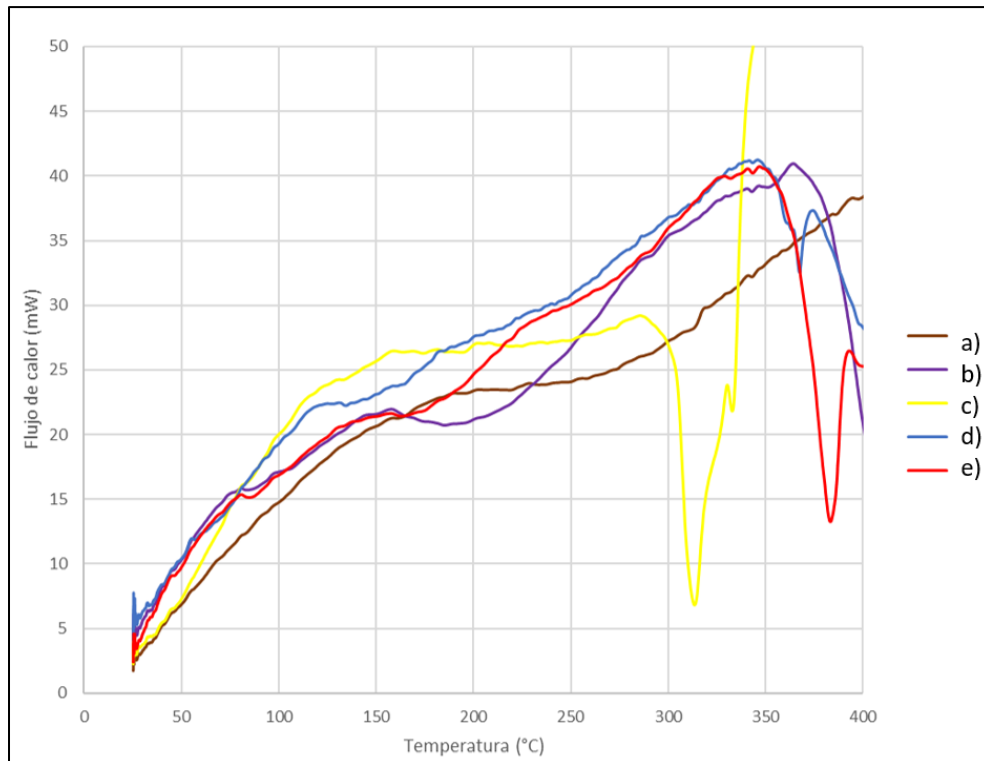


Figura 14. Curvas DSC a) zeolita, b) poliestireno, c) celulosa, d) composito p sin zeolita y e) composito p con zeolita de N₂.

En la Figura 14 se presentan los termogramas, los cambios tanto en la temperatura de transición vítrea (T_g) como en la temperatura de fusión (T_m) se generan debido a cambios estructurales en las cadenas poliméricas. Los parámetros termodinámicos (ΔH_m) involucrados en cada una de las transiciones térmicas de igual manera se modifican para cada uno de los polímeros, lo cual implica que existen diferencias en la energía involucrada en cada una de las transiciones

térmicas, esto es derivado a las diferencias estructurales en las cadenas poliméricas, ya que al incrementarse la rigidez de esta será necesario aplicar mayor energía para llevar a cabo las transiciones de fase [47]. La temperatura de transición vítrea está directamente relacionada con las propiedades del material. Esto quiere decir que al aumentar la Tg también se tendrá un aumento en las propiedades mecánicas del material [47]. Aunque es sabido que la zeolita no presenta este tipo de cambios, se analizó con esta técnica con el fin de utilizarla como testigo, con la ausencia de transiciones térmicas se comprueba que las obtenidas en el resto de los materiales son valores confiables.

5.4.2 Microscopía electrónica de barrido

La Figura 15 muestra micrografías donde se observa la morfología de composito sintetizado con celulosa microcristalina (a), composito con papel de desecho (b) y zeolita (c, d). Ambos compositos de papel y celulosa corresponden a la relación celulosa:estireno:zeolita (1:18:1).

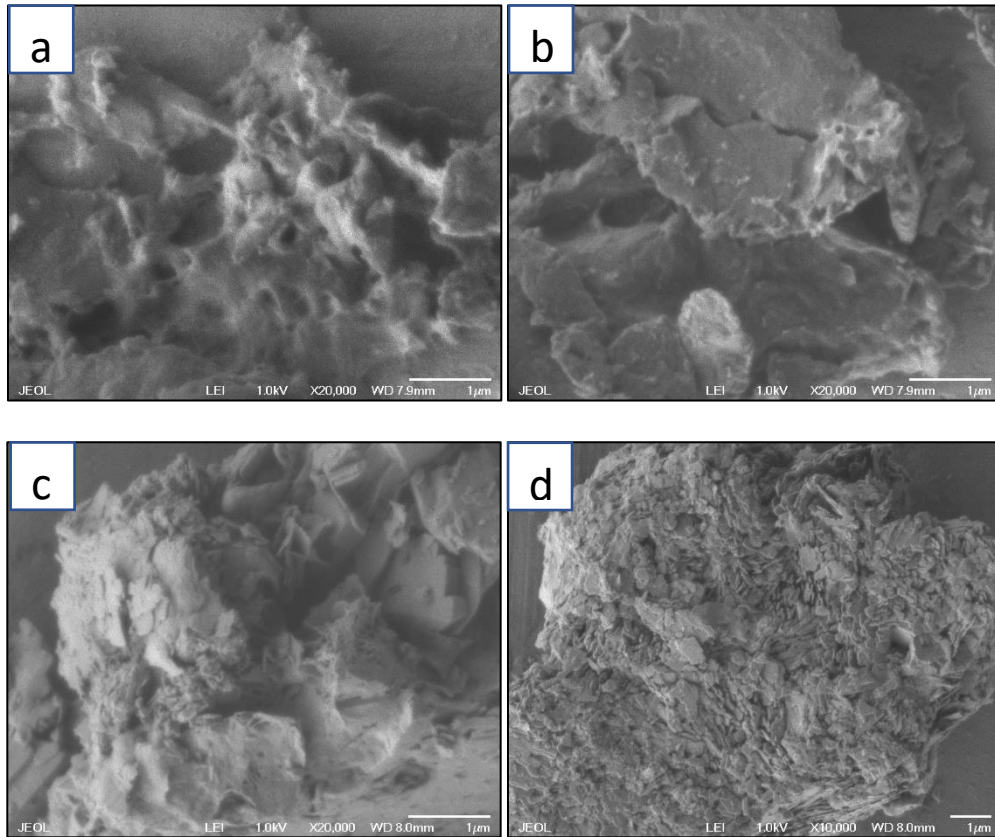


Figura 15. Micrografías de los materiales: a) Composite p 1:18:1, b) composite c 1:18:1, c) y d) zeolita.

La superficie de los composites preparados con papel de desecho y celulosa microcristalina es muy diferente. La primera es muy irregular, mientras que el sintetizado con celulosa tiene áreas lisas, esto es de esperarse, ya que la celulosa utilizada como estándar es microcristalina, polvo de partícula pequeña. Por otro lado, la superficie de la zeolita también es de forma irregular y porosa. En la micrografía de la Figura 19d es fácil observar la presencia de poros que desaparecen al formar el composite. Watanabe *et al.*, reportaron en su trabajo una serie de micrografías que pertenecen a un composite sintetizado por polimerización en emulsión. Debido a la técnica que utiliza se obtienen partículas definidas con forma esférica y distribución homogénea [48].

5.4.3 Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS)

En la Figura 16 se muestra el espectro de rayos X de energía dispersiva, la composición elemental del composito papel:estireno:zeolita (1:18:1) consiste en oxígeno, silicio, potasio y calcio. Los detalles de la cantidad de elementos se muestran en la Tabla 10. La muestra del composito fue soportada en una lámina de aluminio, por lo que aparece este componente en gran cantidad.

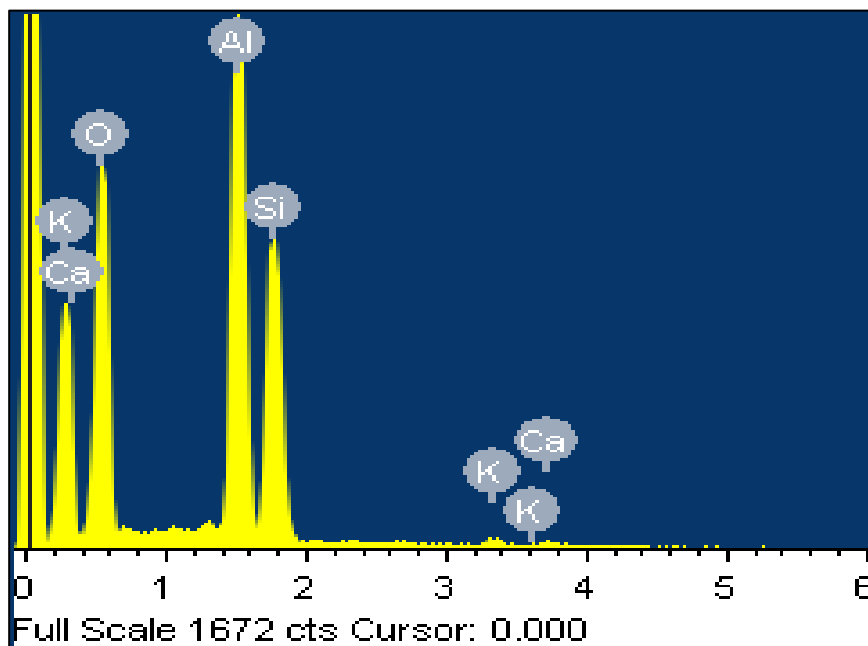


Figura 16. Espectro de rayos X del composito p (1:18:1)

De acuerdo a los datos mostrados en la Tabla 10, hay diferencia entre la cantidad de silicio cuando el compuesto es sintetizado con papel y cuando es sintetizado a partir de celulosa estándar. El valor de 36.69% de silicio en el compuesto papel se atribuye a que se trata de un análisis puntual. La presencia de los elementos Ca y K se atribuyen a sales inorgánicas contenidas en el papel ya que es un material de desecho. El resultado semicuantitativo de los elementos correspondientes al compuesto sintetizado con celulosa microcristalina se muestran en la Tabla 11, como era de esperarse, no hay presencia de elementos ajenos a la composición debido a que no se utilizó papel de desecho. La presencia de Fe en la zeolita (Tabla 12), se atribuye a contaminación por procesos previos ya que el contenido es 11.38% en peso. La zeolita que se utilizó es de desecho. De acuerdo con la relación obtenida entre silicio y oxígeno se sugiere que la zeolita utilizada es la clinoptilolita y esta zeolita mencionada no contiene Fe en su estructura química [109].

Tabla 10. Elementos de compuesto papel:estireno:zeolita 1:18:1

Compuesto 1:18:1 (papel:estireno:zeolita)		
Elemento	% peso	% atómico
O	58.3	71.77
Si	36.69	25.73
K	2.74	1.38
Ca	2.27	1.12
Total	100	100

Tabla 11. Elementos de composito celulosa:estireno:zeolita 1:18:1

Composito 1:18:1 (celulosa:estireno:zeolita)		
Elemento	% peso	% atómico
C	76.91	82.69
O	19.25	15.54
Si	3.84	1.77
Total	100	100

Tabla 12. Elementos de zeolita

Zeolita		
Elemento	% peso	% atómico
O	52.63	69.17
Si	34.14	25.55
K	1.85	0.99
Fe	11.38	4.28
Total	100	100

5.4.4 Fisisorción de nitrógeno: método BET

Mediante el método BET para fisisorción de nitrógeno se obtuvo la isoterma de la zeolita, la cual se muestra en la Figura 17. En la Tabla 13 se muestran los resultados derivados de dicha Figura, el área superficial resultó $20.1352 \text{ m}^2/\text{g}$, este valor es similar al reportado por Luna A., *et al.* en su trabajo “Caracterización de clinoptilolita natural y modificada con Ca^{2+} por distintos métodos fisicoquímicos, para su posible aplicación en procesos de separación de gases” donde reporta un área superficial de $27.0 \text{ m}^2/\text{g}$ para clinoptilolita [109].

Se analizó también el composito con la relación papel:estireno:zeolita (1:42:10), en lugar de la composición 1:18:1 ya que el experimento se realizó antes. El composito 1:42:10 funde en la celda de análisis, por lo que para experimentos posteriores no se caracterizan con esta técnica.

La isoterma de adsorción desorción obtenida para este composito corresponde también al tipo IV, lo que corresponde al tamaño de mesoporo en la estructura del composito (Figura 18). Se muestra en la Tabla 14 los parámetros relacionados con la isoterma de adsorción del composito.

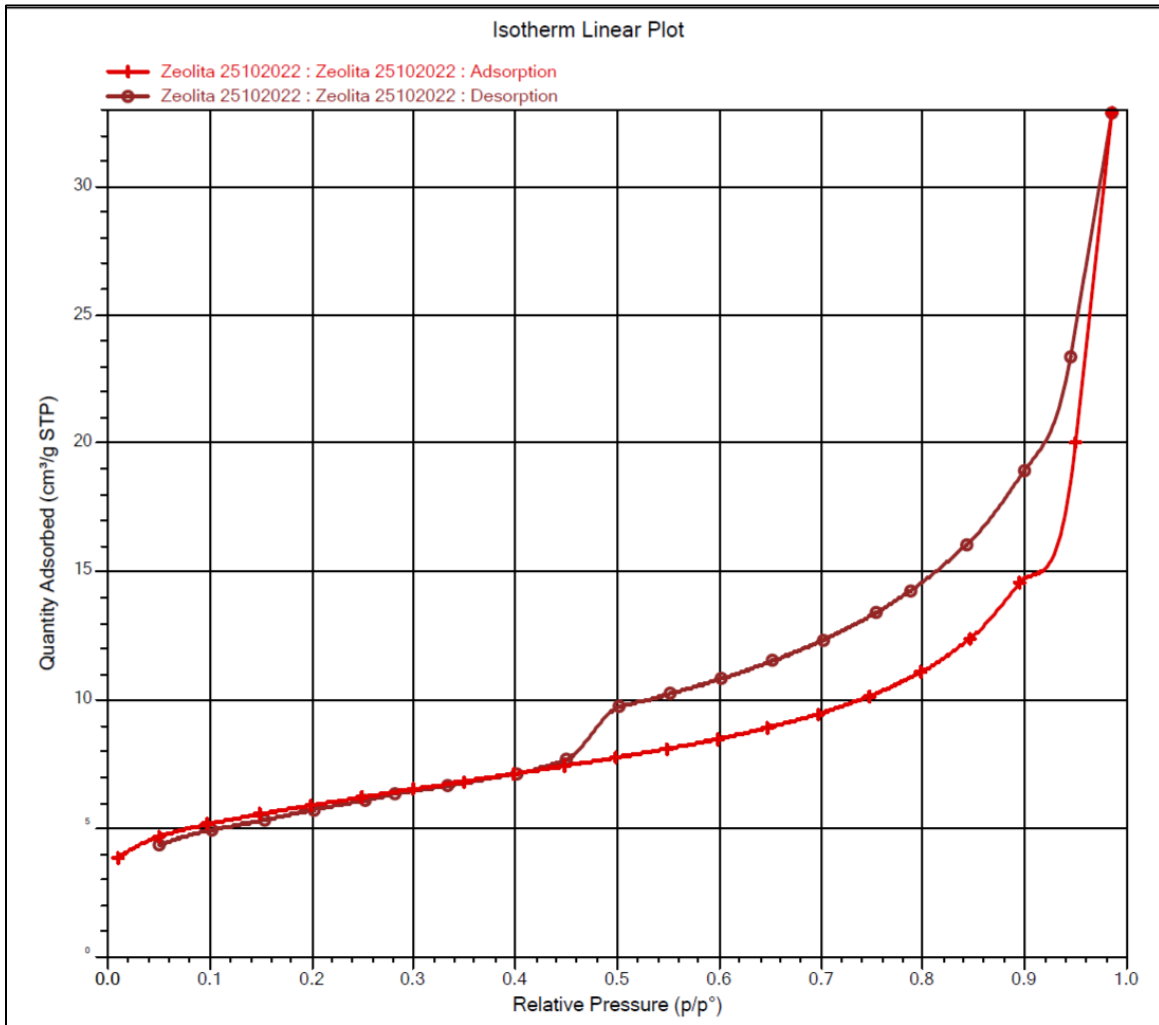


Figura 17. Isotherma de zeolita de desecho.

Tabla 13. Parámetros de análisis fisisorción para zeolita de desecho.

Parámetro	Resultado
Tipo de isoterma	IV
Área superficial (método BET)	20.1352 m ² /g
Tamaño de poro	10.2189 nm
Volumen de poro	0.050832 cm ³ /g
Tipo de poro	Mesoporo

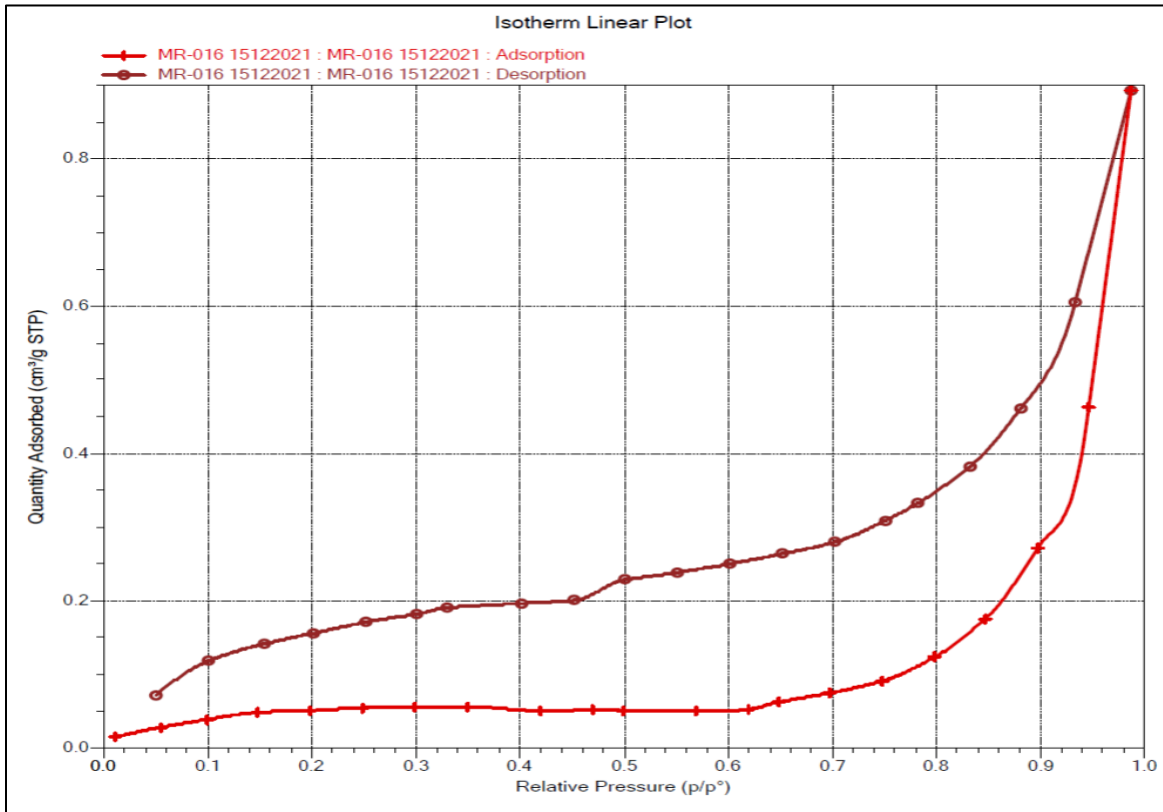


Figura 18. Isotherma del compuesto papel:estireno:zeolita (1:42:10).

Tabla 14. Parámetros de análisis fisisorción para compuesto 1:42:10

Parámetros	Resultado
Tipo de isoterma	IV
Área superficial (método BET)	0.1802 m ² /g
Tamaño de poro	11.46358 nm
Volumen de poro	0.001380 cm ³ /g
Tipo de poro	Mesoporo

De acuerdo con el valor obtenido de área superficial de 0.1802 m²/g el compuesto no adsorbe ya que para considerar que el material es adsorbente el valor de área

superficial debe ser por lo menos $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$. En el composito disminuye el área superficial en comparación con la zeolita. Por lo tanto, la porosidad disminuye en el material composito y esta característica favorece a la resistencia mecánica del material cerámico sintetizado y además apoya la teoría de que los poros de la zeolita se ocupan con el poliestireno-celulosa que reaccionan dentro de ellos [110].

5.4.5 Difracción de rayos X

La Figura 19 muestra los patrones de difracción del composito sintetizado en relación 1:18:1. Se observa que el composito no muestra señal de picos de difracción agudos entre 35° y 40° , esto nos dice que el composito es en su mayoría estructuralmente un material amorfo, esto se apoya al observar el difractograma de la celulosa microcristalina, la cual presenta picos de difracción característico de un material cristalino. Aún así, al preparar el composito con la misma celulosa, hay pérdida de la cristalinidad (Figura 19c); en ambos difractogramas: b) y c), hay una ligera señal de zonas cristalinas.

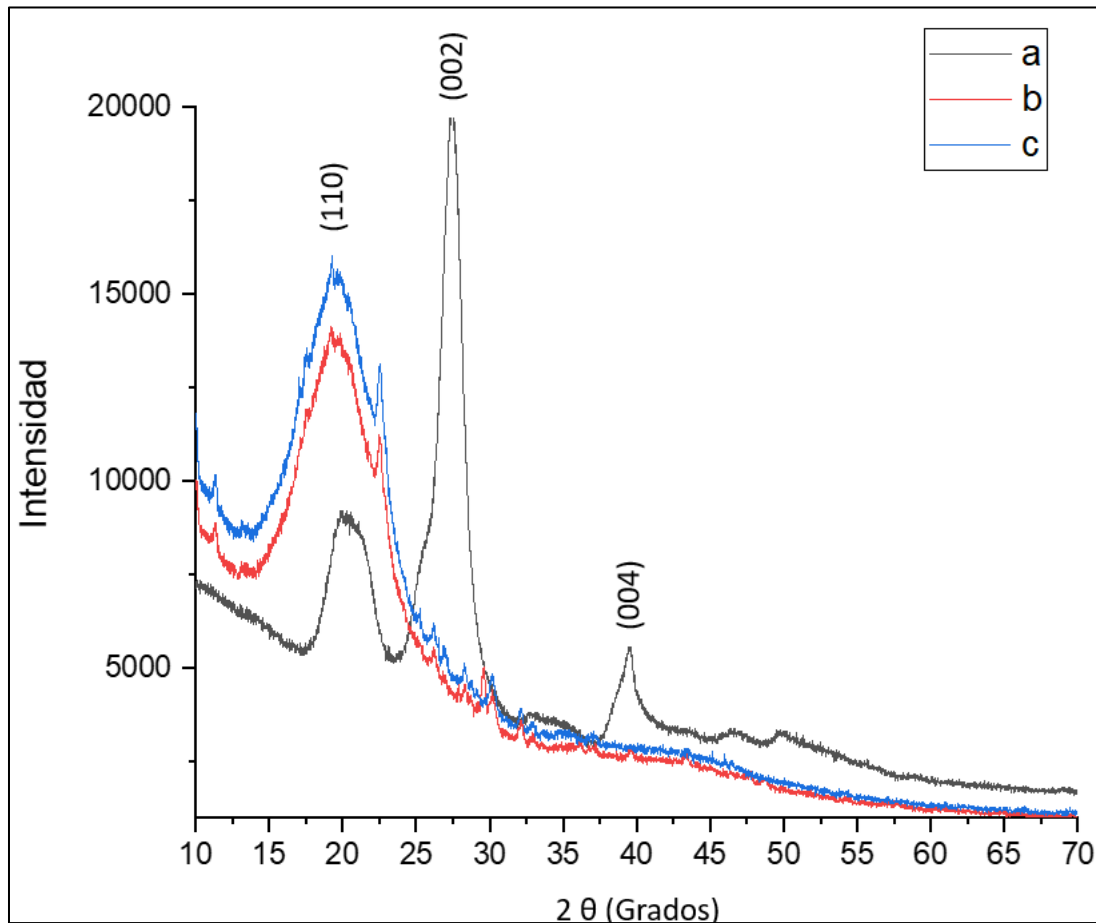


Figura 19. Difractograma de a) celulosa, b) compuesto p (1:18:1) y c) compuesto c (1:18:1).

En el trabajo de referencia de Neves M. *et al.* 2019 se reportaron las principales señales para celulosa microcristalina en 2θ , los picos fueron: 14.8° , 16.5° , 22.4° . Las señales de reflexión en el difractograma indican la existencia de una muestra cristalina, sin observarse un crecimiento preferencial de alguna familia de los planos cristalográficos. Dichos valores se asemejan a los valores obtenidos mediante el difractograma experimental de la celulosa microcristalina usada para uno de los compositos en este trabajo [112].

5.6 Ensayo de propiedades mecánicas

5.6.1 Determinación de dureza

Las muestras se prepararon en forma de probetas cuadradas de 2.0 cm de lado por 1.0 cm de altura, con el fin de determinar la dureza Shore D de acuerdo con la norma ASTM D 2240; las mediciones se realizaron por triplicado tomando puntos en distintas áreas sobre la superficie de la probeta. Como se ilustra en la Figura 20 los resultados indicaron que los compuestos con mayor contenido de estireno presentan mayor dureza, cercano al valor del poliestireno como homopolímero. Esto indica que entre mayor sea el contenido de celulosa en el composito la dureza disminuye, resultado esperado, ya que la celulosa cuando proviene del papel es un material amorfo.

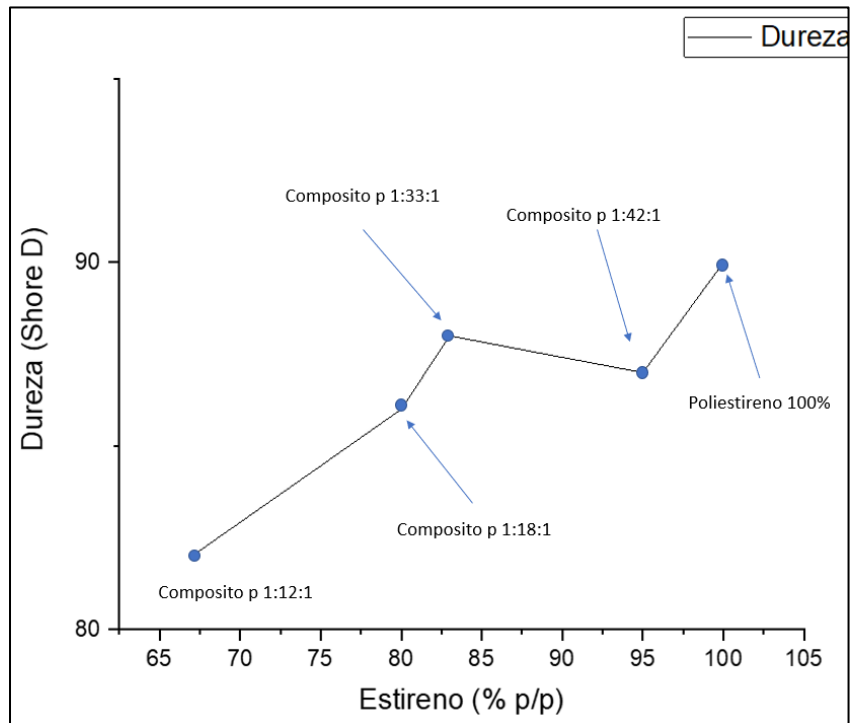


Figura 20. Gráfico de dureza Shore D vs. contenido de estireno.

Observamos en la Figura 20 que se presenta una tendencia de aumento en la dureza del material composito al incrementar el contenido de estireno, con este valor de dureza los compositos sintetizados están clasificados como plásticos extraduros (Dureza shore D > 80). Sin embargo, como se sabe el poliestireno por si mismo es un material duro y quebradizo, es necesario añadir aditivos para diversas aplicaciones que involucren el moldeo de este material. Mientras que una de las ventajas que se vislumbra de los compositos estudiados en esta investigación, es su alta dureza y el hecho de no ser quebradizos, ya que el papel hace las veces de aditivo “plastificante”.

Al aumentar el contenido de papel en el composito, y por lo tanto disminuir el contenido de estireno, se obtiene un material poroso y ligero similar al cartón con dureza inferior a 60 en la escala Shore D. Esto puede ser de interés si lo que se

busca es un material ligero y que sirva como aislante térmico o acústico, ya que la mayor parte del material está compuesto por papel.

5.6.2. Pruebas de compresión

Las muestras de composito y poliestireno se moldearon en molde de acero, con medidas de 5.0 cm cuadrados. En la Figura 21 se muestra el material antes del proceso de curado.



Figura 21. Molde de acero con polvo de composito p 1:18:1 en su interior. Previo al calentamiento en horno.

Una vez entrecruzado el material por medio de calentamiento, los cubos fueron extraídos de los moldes, en la Figura 22 se muestran los cubos que se someten a las pruebas de resistencia a la compresión, clasificándolos por grupos de tres. En la hilera superior se muestran los cubos del homopolímero a), en la hilera del inciso

b) los compositos preparados con celulosa microcristalina e inciso c los preparados con papel de desecho. En la Figura 23 se presenta una imagen del equipo con la muestra antes de medir la resistencia a la compresión.

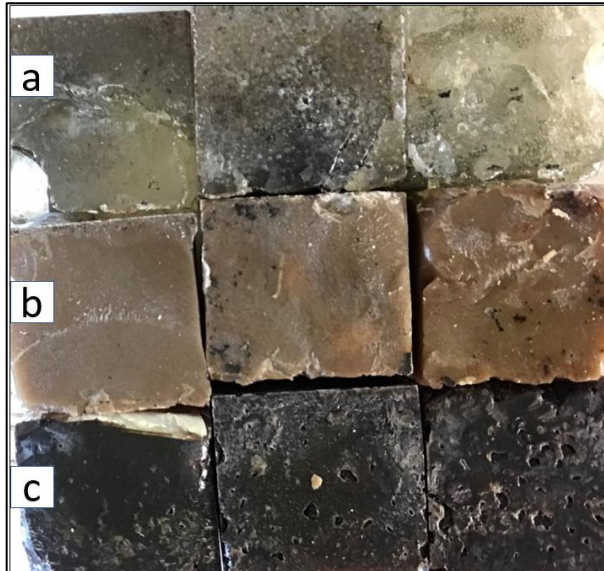


Figura 22. Cubos de a) poliestireno, b) compuesto celulosa y c) compuesto papel.



Figura 23. Muestra de referencia en la máquina de ensayos de compresión.

Debido a la naturaleza del material, la contracción del mismo durante el proceso de enfriamiento después del moldeo es inevitable, por lo que la medida final varía en diferente proporción de acuerdo con los componentes del material. En la Tabla 15 se presentan las medidas finales obtenidas en los cubos, así como el resultado de la resistencia a la compresión. Esta prueba se realizó por triplicado en cada uno de los materiales: poliestireno (material de referencia), composito papel:estireno:zeolita y composito celulosa:estireno:zeolita.

Tabla 15. Resistencia a compresión de materiales compósitos.

Material	#	Lado 1 (cm)	Lado 2 (cm)	Área (cm²)	Carga (kg)	σ (kg/cm²)
Poliestireno (referencia)	1	5.10	5.10	26.01	8324	320.03
	2	4.90	4.90	24.01	11920	496.46
	3	4.70	4.80	22.56	5711	253.15
Composito c celulosa:estireno:zeolita (1:18:1)	4	5.00	5.00	25.00	12048	481.92
	5	5.10	5.90	30.09	1169	386.14
	6	4.60	4.90	22.54	10199	452.48
Composito p papel:estireno:zeolita (1:18:1)	7	5.00	4.60	23.00	11484	499.30
	8	5.10	5.00	25.50	15055	590.39
	9	4.50	4.80	21.60	12810	593.06

La densidad aparente promedio del material composito papel:estireno:zeolita (1:18:1) es 1.00 g/cm³. Los cubos de poliestireno y de composito celulosa presentan

una densidad similar. Para efectos de este proyecto se ha considerado que los tres materiales son de densidad 1.00 g/cm³.

En la Tabla 16 se muestran dos referencias de fabricantes de materiales para la construcción, en la cual encontramos el valor de resistencia para cada material probado bajo la NMX-C-036-ONNCCE-2013.

Tabla 16. Materiales de construcción comerciales [114, 115].

Material	Resistencia (kg/cm²)
Adoquín rectangular	250-350
Block estructural	100

El block fabricado con el composito presenta resistencia a la compresión similar al adoquín, propiedad que, independientemente de la alta dureza que también presentó, le infiere posible utilidad en la construcción de pared interior, como “madera plástica” en la fabricación de muebles o en otras aplicaciones.

De acuerdo con las referencias consultadas, esta propiedad de mayor resistencia a la compresión está favorecida por las fibras de celulosa contenidas en el papel que se utilizó como material de partida. Se cree que al formarse una red de fibras de celulosa en conjunto con el poliestireno formado se obtienen cadenas de polímero más grandes y por lo tanto le confiere mayor resistencia. Para este estudio no se

contó con el análisis por GPC para confirmar esto, debido a que es un material termoestable y por lo tanto insoluble en THF. Sin embargo, con base en la referencia de otros autores que han trabajado con fibras de papel para formar compositos [13] es posible que la unión de fibras en el polímero aumente la resistencia.

Comparando el valor de resistencia de los materiales de construcción de la Tabla 16., el material composito papel:estireno:zeolita (1:18:1) tiene mayor resistencia a la compresión.

Una de las ventajas de este material composito ya se mencionó, que es la resistencia con mayor valor. Otra gran ventaja es la ligereza del producto, ya que el concreto tiene una densidad aparente de 1.58 kg/dm^3 , mientras que la densidad del composito es 1.00 g/cm^3 .

CONCLUSIONES

Se sintetizó un nuevo material compuesto a partir de papel de desecho, estireno y zeolita, utilizando la técnica de polimerización en masa, vía radicales libres sin control de atmósfera inerte.

Con el resultado de estireno residual se determinó que el tiempo de reacción es de 2 horas a 90 °C, debido a que en este tiempo el estireno residual reacciona casi en su totalidad.

Mediante espectroscopia infrarroja se observa la ausencia de la banda OH de celulosa en 3329 cm^{-1} . Los grupos funcionales de la celulosa son el enlace principal con las cadenas de estireno en crecimiento.

Los resultados del DSC mostraron modificaciones en el comportamiento térmico de los compuestos, lo cual implica un ordenamiento en las cadenas poliméricas del material, esto se corroboró con los resultados de los análisis por DRX, donde se observó la disminución de la cristalinidad de los compuestos al aumentar el contenido de estireno y zeolita. Además, se observó que la Tg resultó 160 °C, esa temperatura sugiere que el material es termoestable.

Las imágenes SEM indicaron que el papel se incorporó con el polímero y la zeolita, perdiendo su morfología de hojuelas (zeolita), cubriendo la superficie de la zeolita, observándose como un material con superficie amorfa, el material es menos poroso en comparación a la zeolita de partida.

Por medio de la técnica de fisisorción de nitrógeno se determinó el tamaño de poro del compuesto y el área superficial. Este material compuesto presenta menor área superficial, respecto a la zeolita, lo cual se traduce a menor número de poros, lo

cual demuestra que los poros se ocuparon con el composite al ocurrir la reacción en ellos.

Con base en la serie de experimentos realizados se encontró que la relación 1:18:1 (papel:estireno:zeolita) presentó dureza por encima de 80 en escala Shore D. Además, de tener máximo 90% de estireno en su composición y facilidad para lograr homogeneizar la mezcla de reacción.

El composite se sometió a pruebas de compresión obteniendo como resultado mayor resistencia promedio (560.92 kg/cm^2) en comparación con el poliestireno (356.55 kg/cm^2) y con el composite celulosa (440.18 kg/cm^2). La resistencia del material composite, en conjunto con la estabilidad térmica, le confiere características para ser utilizado como material cerámico.

El composite resultante tiene la ventaja de fabricarse con materiales de desecho, aprovechando dichos materiales en la fabricación de productos con aplicación industrial.

TRABAJO A FUTURO

Para futuros trabajos se sugiere que al material compuesto papel:estireno:zeolita (1:18:1) se le realicen pruebas de resistencia al ataque ácido, pruebas en cámara de intemperismo, ensayos de absorción de agua, entre otras. Además, si disponen de tecnología distinta al material utilizado en laboratorio se pueden hacer pruebas aumentando la proporción de papel ya que en este trabajo la mayor cantidad de papel a utilizar fue la relación 1:18 (papel:estireno) dado el volumen de papel que no permitió la incorporación adecuada ni homogeneización de la mezcla de reacción.

Para evitar las contracciones durante el vaciado y solidificación de las muestras es necesario un precalentamiento de los moldes y eliminar la primera serie vaciada sobre los moldes con la finalidad de homogeneizar la temperatura de los moldes. Se debe modificar el vaciado y/o alimentación de los moldes con risers (alimentadores) de tal forma que se pueda controlar la contracción del compuesto.

REFERENCIAS

1. FAO
<http://www.fao.org/forest-resources-assessment/2020/es> recuperado el 01/04/2021
2. CONAFOR (2020)
Estimación de la tasa de deforestación bruta en México para el periodo 2001-2018 mediante el método de muestreo
3. CÁMARA DEL PAPEL
<http://www.canipeec.org.mx/woo/xtras/EVENTOS/Residuos%2014mar13/CAMARA%20DEL%20PAPEL.pdf> recuperado el 01/04/2021
4. CENTRO MARIO MOLINA (2019)
Análisis de la contaminación por PM_{2.5} en la ciudad de Monterrey, Nuevo León, enfocado a la identificación de medidas estratégicas de control.
[http://aire.nl.gob.mx/docs/reportes/An%C3%A1lisis de la Contaminaci%C3%B3n PM_{2.5} Monterrey.pdf](http://aire.nl.gob.mx/docs/reportes/An%C3%A1lisis%20de%20la%20Contaminaci%C3%B3n%20PM2.5%20Monterrey.pdf) recuperado el 01/04/2021
5. Tsai, S.W. y Hahn, H. T. *An Introduction to Composite Materials*. Cambridge University Press, NY, 3rd, 2019, p. 1
6. Sing, K.S.W, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol y T. Siemieniewska, Reporting Physisorption for gas/solid systems. *Pure Appl. Chem.* 57 (4) 603-619 (1985).
7. Gregg, S. J. y K.S.W. Sing. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, Londres, England (1967).
8. CÁMARA DEL PAPEL
<https://camaradelpapel.com.mx/historia-del-papel.php> consultado el 16 de junio del 2022

9. Schneider, M., Romer, M., Tschudin, M., Bolio, H., (2011). Sustainable cement production present and future. *Cement and Concrete Research* 41, 642e650. [http://dx.doi.org/ 10.1016/j.cemconres.2011.03.019](http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.019). recuperado el 01/04/2021
10. Mäkela, M., Watkins, G., Pöykiö, R., Nurmesniemi, H., Dahl, O., (2012). Utilization of steel, pulp and paper industry solid residues in forest soil amendment: relevant physicochemical properties and heavy metal availability. *Journal of Hazardous Materials*. 208, 21-27.
11. Ashrafi, O., Yerushalmi, L., Haghghat, F., (2015). Wastewater treatment in the pulp and paper industry: a review of treatment processes and the associated greenhouse gas emission. *Journal of Environmental Management*. 158, 146-157.
12. Joshi, G., Naithani, S., Varshney, V., Bisht, S.S., Rana, V., Gupta, P., (2014). Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose from office waste paper: a greener approach towards waste management. *Waste Management*. 38, 33-40.
13. Zhang, Q., Li, Y., Cai, H., Lin, X., Yi, W., Zhang, J., (2019). Properties comparison of high-density polyethylene composites filled with three kinds of shell fibers. *Results Physics*. 12, 1542-1546.
14. Essabir, H., Bensalah, M.O., Rodrigue, D., Bouhfid, R., el kacem Qaiss, A., (2017). A comparison between bio- and mineral calcium carbonate on the properties of polypropylene composites. *Construction and Building Materials* 134, 549-555.

15. He, M., Cho, B.-U., Won, J.M., (2016). Effect of precipitated calcium carbonated cellulose nanofibrils composite filler on paper properties. *Carbohydrate Polymers*. 136, 820e825
16. Zhang, Q., Khan, M., Lin, X., Yi, W. y Lei, H. (2020) Green-composites produced from waste residue in Pulp and paper industry: A sustainable way to manage industrial wastes. *Journal of Cleaner Production*, 262, 121251
17. Vinod, A., Sanjay. M., Suchart. S. y Jyotishkumar., (2020) Renewable and Sustainable Biobased Materials: An Assessment on Biofibers, Biofilms, Biopolymers and Biocomposites. *Journal of Cleaner Production*, 120978. doi:10.1016/j.jclepro.2020.120978
18. Ilyas, R. A., & Sapuan, S. M. (2020). Biopolymers and Biocomposites: Chemistry and Technology. *Current Analytical Chemistry*, 16(5), 500–503. doi:10.2174/157341101605200603095311
19. DOF
https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5305391&fecha=03/07/2013 recuperado el 01/04/2021
20. <https://www.docusign.mx/blog/medio-ambiente#:~:text=Su%20proceso%20de%20fabricaci%C3%B3n%2C%20distribuci%C3%B3n,%E2%80%94o%20di%C3%B3xido%20de%20carbono%E2%80%94>. Consultado el 15 de junio del 2022
21. THE STATE OF THE GLOBAL PAPER INDUSTRY 2018
https://environmentalpaper.org/wp-content/uploads/2018/04/StateOfTheGlobalPaperIndustry2018_FullReport-Final-1.pdf consultado el 08 de junio del 2022.

22. GUÍAS PARA UN CONSUMO RESPONSABLE DE PRODUCTOS FORESTALES <http://archivos.es.greenpeace.org/espana/Global/espana/report/other/el-papel.pdf>
consultado el 08 de junio del 2022.
23. Odian, G. *Principle of Polymerization*; Fourth.; Jhon Wiley & Sons, Inc., Publication: Hoboken, New Jersey, 2004; ISBN 0-471-27400-3.
24. Jairam, S.; Bucklin, R.; Correll, M.; Sakthivel, T.S.; Seal, S.; Truett, J.; Tong, Z.; Arcos Solis, Y.; Mexicana, R.; Url, S. (2016) High value lignin derivatives, polymers & and copolymers, and use thereof in thermoplastic, thermoset and composite applications. *US Pat. Appl.* 29, 1–12.
25. Praharaj Bhatnagar, M.; Mahanwar, P. (2020). Investigating the compatibility of thermoplastic polyester elastomer/high-density polyethylene blends and its effect on the horizontal flame propagation. *Plast. Rubber Compos.* 49, 66–78.
26. Tortosa, K.; Smith, J.A.; Cunningham, M.F. (2001) Synthesis of polystyrene-block-poly(butyl acrylate) copolymers using nitroxide-mediated living radical polymerization in miniemulsion. *Macromol. Rapid Commun.* 22, 957–961.
27. Victor, P.A.; Gonçalves, S.B.; Machado, F. (2017) Styrene/Lignin-Based Polymeric Composites Obtained Through a Sequential Mass-Suspension Polymerization Process. *J. Polym. Environ.* 26, 1–20.
28. Xu, N.; Cao, J.; Lu, Y. (2016). The electrospinning of the copolymer of styrene and butyl acrylate for its application as oil absorbent. *Springerplus* 5.
29. Heimann, RB (2021). *Nitruro de silicio, un material cerámico casi ideal para aplicaciones médicas.* *Cerámica*, 4(2), 208–223.
30. Black, J. T.; Kohser, R. A. (2012). *DeGarmo's materials and processes in manufacturing.* Wiley. p. 226. ISBN 978-0-470-92467-9.

- 31.↑ Carter, C. B.; Norton, M. G. (2007). *Ceramic materials: Science and engineering*. Springer. pp. 3& 4. ISBN 978-0-387-46271-4.
32. Hsissou, R., Seghiri, R., Benzekri, Z., Hilali, M., Rafik, M., & Elharfi, A. (2021). *Polymer composite materials: A comprehensive review*. *Composite Structures*, 262, 113640
] Hsissou R, Elharfi A. Rheological behavior of three polymers and their hybrid composites (TGEEBA/MDA/PN), (HGEMDA/MDA/PN) and (NGHPBAE/MDA/ PN). *J King Saud Univ - Sci* 2020;32:235–44.
33. Zindani D, Kumar K.(2019). An insight into additive manufacturing of fiber reinforced polymer composite. *Int J Lightweight Mater Manuf* 2:267–78.
34. Thomason J. (2020). A review of the analysis and characterisation of polymeric glass fibre sizings. *Polym Test* 85:106421
35. Arabpour A, Shockravi A, Rezania H, Farahati R.(2020). Investigation of anticorrosive properties of novel silane-functionalized polyamide/GO nanocomposite as steel coatings. *Surf Interfaces* 18:100453.
36. Zheng S, Bellido-Aguilar DA, Hu J, Huang Y, Zhao X, Wang Z. (2019). Waterborne bio-based epoxy coatings for the corrosion protection of metallic substrates 2019/ 11/01/. *Prog Org Coat* 136:105265.
37. Ahmadijokani F, Shojaei A, Dordanihaghighi S, Jafarpour E, Mohammadi S, Arjmand M. (2020) Effects of hybrid carbon-aramid fiber on performance of nonasbestos organic brake friction composites. *Wear*.
38. Yuan H, Zhang S, Lu C, He S, An F. (2013). Improved interfacial adhesion in carbon fiber/ polyether sulfone composites through an organic solvent-free polyamic acid sizing. *Appl Surf Sci* 279:279–84.

39. Siakeng R, Jawaid M, Ariffin H, Sapuan S, Asim M, Saba N. (2019). Natural fiber reinforced polylactic acid composites: a review. *Polym Compos* 40:446–63.
40. Chee SS, Jawaid M, Sultan MTH, Alothman OY, Abdullah LC. (2019). Thermomechanical and dynamic mechanical properties of bamboo/woven kenaf mat reinforced epoxy hybrid composites. *Compos B Eng* 163:165–74
41. Sauer M, Shiozawa H, Ayala P, Ruiz-Soria G, Liu X, Chernov A. (2013). Internal charge transfer in metallicity sorted ferrocene filled carbon nanotube hybrids. *Carbon* 59:237–45.
42. Sijercic E, Leung PT. (2016). Effects of surface charge on the anomalous light extinction from metallic nanoparticles, *Opt Commun* 370:198–202.
43. Souza PR, Nunes CS, Freitas AR, Belinato JR, Pilau EJ, Fajardo AR. (2020). Sub- and supercritical D-limonene technology as a green process to recover glass fibres from glass fibre-reinforced polyester composites. *J Cleaner Prod* 254:119984.
44. Masselot V, Benkhalifa H, Cuvelier G, Bosc V. (2020). Rheological properties of stabilizers at low temperatures in concentrated sucrose solutions. *Food Hydrocolloids* 103:105691.
45. Suciayati, S. W., Manurung, P., Sembiring, S., & Situmeang, R. (2021). *Comparative study of Cladophora sp. cellulose by using FTIR and XRD. Journal of Physics: Conference Series, 1751, 012075.* doi:10.1088/1742-6596/1751/1/012075
46. Ramesh, M., Deepa, C., Rajeshkumar, L., Tamil Selvan, M., & Balaji, D. (2021). Influence of fiber surface treatment on the tribological properties of

Calotropis gigantea plant fiber reinforced polymer composites.

Polymer Composites, 42(9), 4308–4317. doi:10.1002/pc.26149

47. Saxena, P., Shukla, P., & Gaur, M. (2020). *Thermal analysis of polymer blends and double layer by DSC. Polymers and Polymer Composites*, 096739112098460. doi:10.1177/0967391120984606
48. Watanabe, R., Izaki, K., Yamamoto, K., & Kadokawa, J. (2021). *Preparation of Nanochitin/Polystyrene Composite Particles by Pickering Emulsion Polymerization Using Scaled-Down Chitin Nanofibers. Coatings*, 11(6), 672. doi:10.3390/coatings11060672
49. Dagdag O, Safi Z, Hsissou R, Erramli H, El Bouchti M, Wazzan N. (2019). Epoxy prepolymers as new and effective materials for corrosion inhibition of carbon steel in acidic medium: computational and experimental studies. *Sci Rep* 9:1–14.
50. Khalil HA, Tehrani M, Davoudpour Y, Bhat A, Jawaid M, Hassan A. (2013). Natural fiber reinforced poly (vinyl chloride) composites: a review. *J Reinf Plast Compos*;32:330–56.
51. Hsissou R, About S, Seghiri R, Rehioui M, Berisha A, Erramli H. (2020). Evaluation of corrosion inhibition performance of phosphorus polymer for carbon steel in [1M] HCl: computational studies (DFT, MC and MD simulations). *J Mater Res Technol* 9:2691–703.
52. Dagdag O, Hsissou R, El Harfi A, Safi Z, Berisha A, Verma C. (2020). Epoxy resins and their zinc composites as novel anti-corrosive materials for copper in 3% sodium chloride solution: experimental and computational studies. *J Mol Liq* 315:113757.

53. Hsissou R, Dagdag O, About S, Benhiba F, Berradi M, El Bouchti M. (2019). Novel derivative epoxy resin TGETET as a corrosion inhibition of E24 carbon steel in 1.0 M HCl solution. Experimental and computational (DFT and MD simulations) methods. *J Mol Liq* 284:182–92.
54. Hsissou R, About S, Safi Z, Benhiba F, Wazzan N, Guo L. (2021). Synthesis and anticorrosive properties of epoxy polymer for CS in [1 M] HCl solution: electrochemical, AFM, DFT and MD simulations. *Constr Build Mater* 270:121454.
55. van de Werken N, Tekinalp H, Khanbolouki P, Ozcan S, Williams A, Tehrani M. (2020). Additively manufactured carbon fiber-reinforced composites: state of the art and perspective. *Addit Manuf* 31:100962.
56. Asim M, Saba N, Jawaid M, Nasir M, Pervaiz M, Alothman OY. (2018). A review on phenolic resin and its composites. *Curr Anal Chem* 14:185–97.
57. Hsissou R, About S, Berisha A, Berradi M, Assouag M, Hajjaji N. (2019). Experimental, DFT and molecular dynamics simulation on the inhibition performance of the DGDCBA epoxy polymer against the corrosion of the E24 carbon steel in 1.0 M HCl solution. *J Mol Struct* 1182:340–51.
58. Amrollahi S, Ramezanzadeh B, Yari H, Ramezanzadeh M, Mahdavian M. (2019). Synthesis of polyaniline-modified graphene oxide for obtaining a high performance epoxy nanocomposite film with excellent UV blocking/antioxidant/anti-corrosion capabilities. *Compos B Eng* 173:106804.
59. Rod KA, Nguyen M-T, Elbakhshwan M, Gills S, Kutchko B, Varga T. (2019). Insights into the physical and chemical properties of a cement-polymer composite developed for geothermal wellbore applications. *Cem Concr Compos* 97:279–87.

60. Le Guen MJ, Newman RH, Fernyhough A, Emms GW, Staiger MP. (2016). The damping–modulus relationship in flax–carbon fibre hybrid composites. *Compos B Eng* 89:27–33.
61. Nagarajan B, Arshad M, Ullah A, Mertiny P, Qureshi AJ. (2019). Additive Manufacturing ferromagnetic polymers using stereolithography – materials and process development. *Manuf Lett* 21:12–6.
62. Nobile MR. (2011). Rheology of polymer–carbon nanotube composites melts. Woodhead Publishing. p. 428–81.
63. Zhou W, Kou Y, Yuan M, Li B, Cai H, Li Z. (2019). Polymer composites filled with core@double-shell structured fillers: effects of multiple shells on dielectric and thermal properties. *Compos Sci Technol* 181:107686.
64. Asim M, Jawaid M, Nasir M, Saba N. (2018). Effect of fiber loadings and treatment on dynamic mechanical, thermal and flammability properties of pineapple leaf fiber and kenaf phenolic composites. *J Renewable Mater* 6:383–93.
65. Venkateshwaran N, Elayaperumal, A. (2010). Banana fiber reinforced polymer composites-a review. *J Reinf Plast Compos* 29:2387–96.
66. Khalil HA, Jawaid M, Bakar AA. (2011). Woven hybrid composites: water absorption and thickness swelling behaviours. *BioResources* 6:1043–52.
67. Devnani GL, Sinha S. (2019). Effect of nanofillers on the properties of natural fiber reinforced polymer composites. *Mater Today: Proc* 18:647–54.
68. Chen J, Gao X. (2019). Thermal and electrical anisotropy of polymer matrix composite materials reinforced with graphene nanoplatelets and aluminum-based particles. *Diam Relat Mater* 100:107571.

69. Cheng Q, Jiang H, Li Y. (2020). Effect of fiber content and orientation on the scratch behavior of short glass fiber reinforced PBT composites. *Tribol Int* 146:106221.
70. Li Y, Yi X, Yu T, Xian G. (2018). An overview of structural-functional-integrated composites based on the hierarchical microstructures of plant fibers. *Adv Compos Hybrid Mater* 1:231–46.
71. Ahmadijokani F, Shojaei A, Dordanihaghighi S, Jafarpour E, Mohammadi S, Arjmand M. (2020). Effects of hybrid carbon-aramid fiber on performance of nonasbestos organic brake friction composites. *Wear*.
72. Arabpour A, Shockravi A, Rezanian H, Farahati R. (2020). Investigation of anticorrosive properties of novel silane-functionalized polyamide/GO nanocomposite as Steel coatings. *Surf Interfaces* 18:100453.
73. Dong Z-J, Zhou T, Luan H, Williams RC, Wang P, Leng Z. (2019). Composite modification mechanism of blended bio-asphalt combining styrene-butadiene-styrene with crumb rubber: a sustainable and environmental-friendly solution for wastes. *J Cleaner Prod* 214:593–605.
74. Das P, Tiwari P. (2019). Thermal degradation study of waste polyethylene terephthalate (PET) under inert and oxidative environments. *Thermochim Acta* 679:178340.
75. Datsyuk V, Trotsenko S, Trakakis G, Boden A, Vyzas-Asimakopoulos K, Parthenios J. (2020). Thermal properties enhancement of epoxy resins by incorporating polybenzimidazole nanofibers filled with graphene and carbon nanotubes as reinforcing material. *Polym Test* 82:106317.

76. El Gouri M, El Bachiri A, Hegazi SE, Rafik M, El Harfi A. (2009). Thermal degradation of a reactive flame retardant based on cyclotriphosphazene and its blend with DGEBA epoxy resin. *Polym Degrad Stab* 94:2101–6.
77. Hsissou R, Bekhta A, El Harfi A. (2018). Synthesis and characterization of a new epoxy resin homologous of DGEBA: diglycidyl bis disulfide carbon ether of bisphenol A. *J Chem Technol Metall* 53:414–21.
78. Hsissou R, Bekhta A, El Harfi A. (2017). Viscosimetric and rheological studies of a new trifunctional epoxy pre-polymer with noyan ethylene: Triglycidyl Ether of Ethylene of Bisphenol A (TGEEBA). *J. Mater. Environ. Sci* 2017;8:603–10.
79. Hsissou R, Bekhta A, Elharfi A, Benzidia B, Hajjaji N. (2018). Theoretical and electrochemical studies of the coating behavior of a new epoxy polymer: hexaglycidyl ethylene of methylene dianiline (HGEMDA) on E24 steel in 3.5% NaCl. *Port Electrochim Acta* 36:101–17.
80. Hsissou R, Benassaoui H, Benhiba F, Hajjaji N, El Harfi A. (2017). Application of a new trifunctional epoxy prepolymer, triglycidyl ethylene ether of bisphenol A, in the coating of E24 steel in 3.5% NaCl. *J Chem Technol Metall* 2017;52:431–8.
81. Hsissou R, Benzidia B, Hajjaji N, Elharfi A. (2018). Elaboration and electrochemical studies of the coating behavior of a new nanofunctional epoxy polymer on E24 steel in 3.5% NaCl. *Port Electrochim Acta* 36:259–70.
82. Hsissou R, Benzidia B, Hajjaji N, Elharfi A. (2018). Elaboration and electrochemical studies of the coating behavior of new pentafunctional epoxy polymer (pentaglycidyl ether pentabispheol phosphorus) on E24 carbon steel in 3.5% NaCl. *J Chem Technol Metall* 53:898–905.

83. Hsissou R, El Bouchti M, Elharfi A. (2017). Elaboration and viscosimetric, viscoelastic and rheological studies of a new hexafunctional polyepoxide polymer: hexaglycidyl ethylene of methylene dianiline. *J Mater Environ Sci* 8:4349–61.
84. Hsissou R, El Harfi A. (2018). Elaboration and rheological study of a new trifunctional polyepoxide macromolecular binder. *J Chem Technol Metall* 53:170–6.
85. Tarhini AA, Tehrani-Bagha AR. (2019). Graphene-based polymer composite films with enhanced mechanical properties and ultra-high in-plane thermal conductivity. *Compos Sci Technol* 184:107797.
86. Vaggar GB, Kamate SC. (2019). Thermal property characterization for enhancement of thermal conductivity of hybrid polymer composites. *Mater Today*.
87. Wu H, Drzal LT. (2016). Multifunctional highly aligned graphite nanoplatelet-polyether imide composite in film form. *Mater Chem Phys* 182:110–8.
88. Zhang T, Sun J, Ren L, Yao Y, Wang M, Zeng X. (2019). Nacre-inspired polymer composites with high thermal conductivity and enhanced mechanical strength *Compos A Appl Sci Manuf* 121:92–9.
89. Hsissou R, Benhiba F, About S, Dagdag O, Benkhaya S, Berisha A. (2020). Trifunctional epoxy polymer as corrosion inhibition material for carbon steel in 1.0 M HCl: MD simulations, DFT and complexation computations. *Inorg Chem Commun* 115:107858.
90. Mehra N, Mu L, Ji T, Yang X, Kong J, Gu J. (2018). Thermal transport in polymeric materials and across composite interfaces. *Appl Mater Today* 12:92–130.

91. Okafor PA, Singh-Beemat J, Iroh JO. (2015). Thermomechanical and corrosion inhibition properties of graphene/epoxy ester–siloxane–urea hybrid polymer nanocomposites 2015/11/01/. *Prog Org Coat* 88:237–44.
92. Arroub H, Hsissou R, Elharfi A. (2020). Investigation of modified chitosan as potential polyelectrolyte polymer and eco-friendly for the treatment of galvanization wastewater using novel hybrid process. *Results Chem.* 2:100047
93. Lu, J., Wang, T., & Drzal, L. T. (2008). *Preparation and properties of microfibrillated cellulose polyvinyl alcohol composite materials. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 39(5), 738–746.*
94. Nechita, P., & Năstac, S. (2017). *Foam-formed cellulose composite materials with potential applications in sound insulation. Journal of Composite Materials, 52(6), 747–754.*
95. Sharma, A., Thakur, M., Bhattacharya, M., Mandal, T., & Goswami, S. (2019). *Commercial Application of Cellulose Nano-composites - A review. Biotechnology Reports, e00316.*
96. Wu, R.-L., Wang, X.-L., Li, F., Li, H.-Z., & Wang, Y.-Z. (2009). *Green composite films prepared from cellulose, starch and lignin in room-temperature ionic liquid. Bioresource Technology, 100(9), 2569–2574.*
97. P. Phanthong, P. Reubroycharoen, X. Hao, G. Xu, G. Abudula, G. Guan. (2018). Nanocellulose: extraction and application, *Carbon Resour. Convers.* 1, 32–44.
98. D. Lavanya, P.K. Kulkarni, M. Dixit, P.K. Raavi, V.K.L. Naga, Sources of cellulose and their applications – a review, *Int. J. Drug Formul. Res.* 2 (2011)
99. Samir M, Alloin F, Dufresne A. *Biomacromolecules* 2005;6(2):612-26.

100. Jiang, Y., Zhang, Y., Ding, L., De La Cruz, J. A., Wang, B., Feng, X., ... Sui, X. (2019). *Regenerated cellulose-dispersed polystyrene composites enabled via Pickering emulsion polymerization. Carbohydrate Polymers, 115079.*
101. R.A. Ilyas, S.M. Sapuan, M.R. Ishak, E.S. Zainudin. (2018). Water transport properties of bionanocomposites reinforced by sugar palm (*Arenga Pinnata*) nanofibrillated cellulose, *J. Adv. Res. Fluid Mech. Therm. Sci. J.* 51 234e246
102. A. Nazrin, S.M. Sapuan, R.A. Ilyas. (2018). Thermoplastic starch blended poly(lactic) acid for Food packaging application : mechanical properties, in: *6th Postgraduate Seminar on Natural Fiber Reinforced Polymer Composites, Serdang, , pp. 79e84.*
103. M.D. Hazrol, S.M. Sapuan, R.A. Ilyas, Electrical and surface resistivity of polymer composites : a review, in: *6th Postgraduate Seminar on Natural Fiber Reinforced Polymer Composites 2018, Serdang, Selangor, 2018, pp. 44e47.*
104. R. Syafiq, S.M. Sapuan, R.A. Ilyas. (2018). Starch-based polymer film incorporated with antimicrobial plant essential oil : a review, in: *6th Postgraduate Seminar on Natural Fiber Reinforced Polymer Composites 2018, Serdang, Selangor, pp. 74e78*
105. Sauer M, Shiozawa H, Ayala P, Ruiz-Soria G, Liu X, Chernov A, et al. Internal charge transfer in metallicity sorted ferrocene filled carbon nanotube hybrids. *Carbon* 2013;59:237–45.

106. Sijercic E, Leung PT. Effects of surface charge on the anomalous light extinction from metallic nanoparticles 2016/07/01/. Opt Commun 2016;370:198–202.
107. Souza PR, Nunes CS, Freitas AR, Belinato JR, Pilau EJ, Fajardo AR, et al. Sub- and supercritical D-limonene technology as a green process to recover glass fibres from glass fibre-reinforced polyester composites. J Cleaner Prod 2020;254:119984
108. Venkatarajan, S., & Athijayamani, A. (2020). An overview on natural cellulose fiber reinforced polymer composites. Materials Today: Proceedings. doi:10.1016/j.matpr.2020.09.773
109. <https://www.scielo.org.mx/pdf/sv/v28n1/1665-3521-sv-28-01-00005.pdf> consultado el 11 de diciembre del 2022.
110. <https://www.qualicer.org/recopilatorio/ponencias/pdfs/0063309s.pdf> consultado el 11 de diciembre del 2022
111. <https://www.uv.es/uimcv/Castellano/ModuloMatCeramicos/Unidad%201.pdf> consultado el 09 de diciembre del 2022
112. Motta Neves, R., Ornaghi, H. L., Zattera, A. J., & Campos Amico, S. (2019). *The influence of silane surface modification on microcrystalline cellulose characteristics. Carbohydrate Polymers, 115595.* doi:10.1016/j.carbpol.2019.115595
113. Ajenifuja, E., Alayande, S. O., Aromolaran, O. A., Ajao, J. A., Dare, E. O., Msagati, T. A. M., & Ajayi, E. O. B. (2017). Equilibrium kinetics study of electrospun polystyrene and polystyrene-zeolite fibres for crude oil-water separation. Journal of Water Process Engineering, 19, 253–259. doi:10.1016/j.jwpe.2017.08.010

114. https://www.carolinablock.com.mx/wp-content/uploads/2021/02/Ficha_Tecnica_adoquin_rectangular.pdf consultado el 01 de febrero de 2023.
115. <https://tabicel.com/wp-content/uploads/2020/09/Ficha-Comercial-Block-Estructural-100-1.pdf> consultado el 01 de febrero de 2023.