



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO  
FACULTAD DE QUÍMICA



COMPOSITOS ELABORADOS CON RESINA DE RECICLO Y FIBRAS DE DESECHO:  
PROPIEDADES MECÁNICAS Y EVALUACIÓN DE LA CONSTANTE DIELECTRICA

---

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
**MAESTRO EN CIENCIAS DE MATERIALES**

PRESENTA:

I.Q. ANGEL MARTINEZ LOPEZ

DIRIGIDA POR:

DR. GONZALO MARTINEZ BARRERA  
DR. ENRIQUE VIGUERAS SANTIAGO

TOLUCA; ESTADO DE MEXICO, ENERO DEL 2018

# ÍNDICE

CAPITULO 1 ANTECEDENTES	
1.1. Introducción	5
1.2. Materiales compuestos	7
1.3. Fibras de la celulosa	8
1.3.1. Celulosa reciclada de envases de tetra pak®	12
1.4. Resina de poliéster Insaturado (UPR)	12
1.5. Radiación ionizante	16
1.5.1. Radiación Gamma aplicada a celulosa	
1.5.2.1. Propiedades mecánicas de la celulosa sin irradiar e irradiadas	24
1.5.2. Radiación Gamma aplicada a resina de poliéster insaturado	26
1.5.3. Radiación Gamma aplicada a materiales compuestos de UPR con fibras	29
1.6. Constante dieléctrica	30
1.6.1. Constante dieléctrica de la celulosa y de la resina de poliéster insaturada	30
CAPITULO 2 HIPOTESIS Y OBJETIVOS	
CAPITULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	
2.1. Materiales	32
2.1.1. Fibras de celulosa	32
2.1.2. Resina de poliéster insaturado	32
2.2. Procedimiento experimental	33
2.2.1. Preparación de la celulosa	34
2.2.2. Preparación de la resina poliéster	34
2.2.3. Elaboración del compuesto : resina y fibras	34
2.3. Irradiación de los compuestos de resina y fibras de celulosa	35
2.4. Espectroscopia infrarroja (FTIR)	35
2.5. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	36
2.6. Difracción de rayos X (DRX)	36
2.7. Ensayos mecánicos	36
2.8. Medición del comportamiento dieléctrico	37
CAPITULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
3.1. Difracción de Rayos X de las fibras de celulosa sin irradiar e irradiadas	38
3.2. Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)	40
3.2.1. Espectroscopía FT-IR de celulosa reciclada de envases Tetra Pak	40
3.2.2. Espectroscopía FT-IR de celulosa reciclada e irradiada	41
3.2.3. Espectroscopía FT-IR de resina poliéster irradiada	44
3.3. Imágenes SEM de celulosa sin irradiar e irradiada	47

3.4. Propiedades mecánicas de los materiales compuestos	. . . . .	49
3.4.1. Resistencia a la tensión	. . . . .	49
3.4.2. Resistencia a la flexión	. . . . .	53
3.5. Propiedades mecánicas del composito irradiado de resina y fibras de celulosa	. . . . .	56
3.5.1. Esfuerzo – deformación en flexión de las mezclas irradiadas con 5% de fibras	. . . . .	56
3.5.2. Módulo en flexión de las mezclas irradiadas con 5% de fibras	. . . . .	58
3.5.3. Esfuerzo – deformación en tensión de las mezclas irradiadas con 5% de fibras	. . . . .	59
3.5.4. Módulo en tensión de las mezclas irradiadas con 5% de fibras	. . . . .	61
3.6. Propiedades dieléctricas del composito de resina+fibras de celulosa	. . . . .	63
3.6.1. Comportamiento de las propiedades dieléctricas de la resina y fibras de celulosa	. . . . .	63
3.6.2. Comportamiento dieléctrico de composito en función del porcentaje de fibras agregadas	. . . . .	64
3.6.3. Comportamiento de las propiedades dieléctricas de la resina y fibras de celulosa irradiadas	. . . . .	66
3.6.4. Comportamiento de las propiedades dieléctricas de la resina y fibras de celulosa irradiadas en función al porcentaje de fibras	. . . . .	68
3.6.5. Comportamiento de las propiedades dieléctricas y mecánicas	. . . . .	71

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Estructura de la celulosa	9
Figura 1.2. Estructura cristalina de la celulosa	9
Figura 1.3. Espectro de rayos X de la celulosa	10
Figura 1.4. Espectro infrarrojo de la celulosa	11
Figura 1.5. Resina de poliéster insaturado	14
Figura 1.6 Representación de dos dimensiones del curado de un polímero termoestable	15
Figura 1.7. Proceso de polimerización del poliéster por radicales libres	15
Figura 1.8. Efectos de la radiación gamma en términos de número atómico	17
Figura 1.9. Difractograma de celulosa sin irradiar e irradiada	18
Figura 1.10. Imágenes SEM de celulosa irradiada y sin irradiar	19
Figura 1.11. Radicales formados por la radiación gamma	20
Figura 1.12. Descomposición radical I a radical III	21
Figura 1.13. Transformación química de los radicales I, II y III	22
Figura 1.14. Espectro FT-IR de celulosa irradiada	23
Figura 1.15. Termograma de fibras de celulosa	24
Figura 1.16. Curvas de esfuerzo- deformación de fibras de celulosa regenerada, en comparación con fibras de lino y vidrio	25
Figura 1.17. Esfuerzo en tensión de un material compuesto de matriz termoplástica en función del porcentaje	26
Figura 1.18. Representación de las reacciones durante la polimerización de UPR por radiación gamma	28
Figura 1.19. Imagen tomada bajo polarizadores cruzados de polímero cristalino	30
Figura 2.1. Representación esquemática del proceso experimental	33
Figura 2.2. Fibras de celulosa de embaces tetra pak	34
Figura 2.3. Procedimiento para la obtención de material mediciones dieléctricas	36
Figura 3.1. Espectro de las fibras de celulosa recicladas sin irradiar e irradiadas	39
Figura 3.2. Índice de cristalinidad de fibras de celulosa recicladas sin irradiar e irradiadas.	40
Figura 3.3. Espectro FT-IR de la celulosa reciclada de envases de Tetra Pak.	41
Figura 3.4. Espectro FT-IR de la celulosa reciclada sin irradiar e irradiada	42
Figura 3.5. Espectro FT-IR de la celulosa sin irradiar e irradiada en la región 3650-2850 cm <sup>-1</sup>	42
Figura 3.6. Espectro FT-IR de la celulosa en la región 1450-1400 cm <sup>-1</sup>	43
Figura 3.7. Espectro FT-IR de la celulosa en la región 950-890 cm <sup>-1</sup> .	44
Figura 3.8. Espectro FT-IR de la resina sin irradiar e irradiada	45
Figura 3.9. Espectro FT-IR de la resina poliéster en la región 1100 – 850 cm <sup>-1</sup>	47
Figura 3.10. Imágenes SEM de fibras de celulosa sin irradiar e irradiadas.	48
Figura 3.11. Imágenes SEM de fibras de celulosa sin irradiar e irradiadas	48
Figura 3.12. Resistencia a la tensión de mezclas resina y fibras de celulosa.	50
Figura 3.13. Módulo de Young en tensión de mezclas de resina y fibras de celulosa.	51

Figura 3.14. Imágenes SEM de mezclas de resina y diferentes concentraciones de fibras de celulosa.	. . .	52
Figura 3.15. Comportamiento de las fracturas conforme al porcentaje de fibras agregadas.	. . .	53
Figura 3.16. Resistencia a la flexión de mezclas resina y fibras de celulosa	. . .	54
Figura 3.17. Imágenes SEM de mezclas de resina y diferentes concentraciones de fibras de celulosa	. . .	54
Figura 3.18. Módulo en flexión de mezclas de resina y fibras de celulosa	. . .	55
Figura 3.19. Comportamiento de la fractura en probetas de 10 cm de longitud sometidas a esfuerzos de flexión.	. . .	55
Figura 3.20. Esfuerzo vs. Deformación en flexión de mezclas resina+fibras de celulosa.	. . .	56
Figura 3.21. Esfuerzo y deformación en flexión de mezclas irradiadas de resina+fibras de celulosa.	. . .	57
Figura 3.22. Módulo en flexión de mezclas resina+fibras de celulosa.	. . .	58
Figura 3.23. Curvas esfuerzo-deformación en tensión de mezclas resina+fibras de celulosa	. . .	59
Figura 3.24. Esfuerzo y deformación en flexión de mezclas irradiadas de resina+fibras de celulosa	. . .	60
Figura 3.25. Módulo en tensión de mezclas resina+fibras de celulosa.	. . .	61
Figura 3.26. probetas de resina sin irradiar he irradiadas	. . .	61
Figura 3.27. Comportamiento dieléctrico de la celulosa y resina poliéster	. . .	62
Figura 3.28. Composito de resina + fibras a 1.5Ghz	. . .	63
Figura 3.29. Comportamiento de la perdida dieléctrica y tangente $\delta$ del composito resina + fibras	. . .	64
Figura 3.30. Comportamiento individual de la constante dieléctrica de la resina y celulosa irradiadas	. . .	65
Figura 3.31. Micrografías de las fibras de celulosa	. . .	66
Figura 3.32. Constante dieléctrica a dosis fijas de radiación y porcentaje de fibras	. . .	67
Figura 3.33. Módulo de perdida dieléctrica y $\tan \alpha$	. . .	68
Figura 3.34. Comportamiento dieléctrico – mecánico	. . .	69

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Bandas características de la celulosa	. . .	11
Tabla 1.2. Propiedades mecánicas de las resinas	. . .	13
Tabla 1.3. Efectos de la radiación sobre las propiedades fisicoquímicas de la celulosa	. . .	23
Tabla 2.1. Sistema recomendado para resinas poliéster basado en cobalto y peróxido	. . .	32
Tabla 2.2. Características iniciales de la resina descritas para el número de lote de identificación	. . .	33
Tabla 2.3. Desarrollo de material compuesto utilizando distintas cantidades de fibras	. . .	35
Tabla 3.1. Bandas de IR características de la celulosa reciclada y comercial	. . .	
Tabla 3.2. Bandas de IR características de resina de poliéster en stock y resina comercial	. . .	

---

# CAPÍTULO 1

## ANTECEDENTES

---

### 1.1. Introducción

El acelerado proceso de urbanización y la demanda creciente de alimentos envasados, han provocado la necesidad de utilizar envases de cartón multicapa, conocidos como Tetra Pak. Actualmente, en México se generan 76 millones de toneladas por día de desechos sólidos, de los cuales el 38% pertenece al cartón, entre ellos los envases multicapa; estos tardan 30 años en degradarse, debido a los materiales que lo componen: polietileno, aluminio, y cartón [1, 2].

Los envases Tetra Pak pueden ser reciclados, siendo la celulosa el principal material de reciclaje; sin embargo, tiene ciertas limitaciones para ser incorporada nuevamente al mercado; como lo señala la norma mexicana NMX-N-107-SCFI-2010 que establece el contenido mínimo de fibra reciclada que puede ser incorporada a ciertos materiales. No obstante, por cada 1,000 kg de celulosa tratada de los envases de desecho se obtienen 750 kg para ser convertidos en papel sanitario [3].

Por otra parte, las ventas de resinas poliméricas en México en 2013 fueron por 19 mil millones de dólares, dentro de los cuales las resinas poliéster representan 1,530 millones de dólares. El aumento anual promedio de consumo de las resinas poliéster es de 18% [4]. Aumento que va a la par con la generación de desechos en su estado líquido, proveniente de residuos depositados en líneas de procesos, unidades de depósitos y de transporte.

La disposición final de las resinas de poliéster de desecho se lleva a cabo mediante: a) Procesos de recuperación, b) Destrucción o confinamiento y c) Reutilización. Las dos primeras opciones representan elevados costos en comparación de la tercera. Este tipo de resinas por su carácter termoestable son difíciles de degradar, y deben ser dispuestas de forma correcta y evitar la emisión de estireno, considerado como cancerígeno [1].

Los materiales compuestos reforzados se utilizan comúnmente para reemplazar materiales convencionales tales como: madera, cerámicos o metales. Un elevado porcentaje de plásticos reforzados se fabrican utilizando como matriz polímeros termoestables y como agente reforzante fibras sintéticas. Nuevas formulaciones y diferentes métodos de procesamiento de materiales compuestos reforzados están continuamente siendo desarrollados [1-3]. Por ejemplo, el de las resinas de poliéster insaturado, que por su versatilidad en diversas aplicaciones y su facilidad de incorporar distintos refuerzos, han permitido obtener materiales compuestos con adecuadas propiedades mecánicas.

Para la selección de fibras se deben considerar algunas características fundamentales: 1) Menor peso, 2) Bajo contenido de humedad, 3) Permeabilidad, y 4) Rendimiento. Las fibras más utilizadas son las de vidrio, debido a su ligereza y versatilidad, pero su manufactura conlleva costos; a diferencia de las fibras naturales, por ejemplo: las fibras de coco, palma, cáñamo, yute, bambú [2, 5, 6].

El uso de fibras de celulosa como refuerzos en resina de poliéster, no ha sido estudiado. Algunas de las ventajas de las fibras de celulosa, sobre otros materiales de refuerzo, son: muy bajo costo, baja densidad y elevada flexibilidad durante el procesamiento. Durante el mezclado, es recomendable realizar una adecuada dispersión de la celulosa en la resina.

Se requiere obtener la mayor compatibilidad posible; primordialmente de los grupos hidroxilos (OH) de la celulosa con la resina. Lo cual, en principio puede lograrse mediante la aplicación de radiación gamma sobre la celulosa. En algunos estudios, se han evidenciado las modificaciones de la estructura química y su compatibilidad con matrices poliméricas, mejorando su permeabilidad. En el caso de la resina poliéster, la aplicación de radiación gamma incrementa el grado de reticulación (polimerización) del remanente de estireno a través de los dobles enlaces presentes [7-9].

En este trabajo, fibras de celulosa obtenidas del reciclado de envases de Tetra Pak, se utilizarán para reforzar resina de poliéster insaturado de desecho; con la finalidad de mejorar las propiedades mecánicas y de cuantificar la capacidad dieléctrica. Tal reforzamiento está basado en la aplicación de radiación gamma.



## **1.2. Materiales compuestos**

En la actualidad se ha puesto de manifiesto la necesidad de producir materiales compuestos con propiedades mejoradas. Estos materiales son la unión no química de dos o más materiales, con propiedades distintas a las de los materiales originales. Los componentes de los materiales compuestos deben ser posibles de identificar por medios físicos cuando estos incorporan elementos macroscópicos [5].

En un material compuesto se pueden identificar a una matriz (fase continua) y algún tipo de refuerzo (fase discreta); La matriz contribuye con un conjunto de propiedades y su función es mantener unidos a los refuerzos, transferir la carga aplicada a los refuerzos y proteger a los refuerzos de la degradación (provocada por la abrasión o el medio ambiente). Por su parte, los refuerzos aportan un conjunto de propiedades diferentes, soportando la tensión mecánica del composito [5].

La matriz (metálica, polimérica o cerámica) es el material mayoritario y contiene al refuerzo, este último puede estar en forma de partículas, láminas o fibras. En términos generales, la estructura y las propiedades de los materiales compuestos dependen de las características de sus componentes por separado y de su compatibilidad. Con los materiales compuestos se mejoran propiedades como resistencia mecánica, rigidez, rendimiento a altas temperaturas, resistencia a la corrosión, dureza o conductividad con valores mayores que los materiales originales.

Los materiales compuestos reforzados con fibras son los más conocidos, debido a los altos valores que presentan sus propiedades mecánicas. La fase discreta consta de fibras, partículas o una combinación de ambas con diferentes tamaños en diámetro (en micras) y en longitud (hasta de cm). Entre los principales atractivos de usar fibras se encuentran su alta resistencia, ser continuas o discontinuas y poder orientarse dentro de la matriz [5].

Con diámetros pequeños los compositos presentan resistencias más altas; ya que las fibras se anclan con mayor fuerza en la matriz, y disminuye la probabilidad de encontrar defectos en la estructura, los cuales son los principales responsables de la aparición de grietas.

Diversos tipos de fibras orgánicas naturales son potencialmente útiles para la elaboración de materiales reforzados, como el algodón, lino, yute y henequén. Las fibras orgánicas a diferencia de las sintéticas (como las de vidrio) tienen diversas ventajas como: muy bajo costo, baja densidad, y ser biodegradables. Cabe mencionar que la producción de compositos con fibras naturales es limitada, pero

esta podría aumentar con el tiempo, con base en el mejoramiento de las características y desempeño de las fibras.

Las fibras de plantas naturales o biofibras se han usado en el pasado como un material de reforzamiento. En las plantas, la *celulosa* se encuentra en forma de microfibras en las paredes celulares, organizadas ya sea de manera unidireccional o como una malla entretejida, sus diámetros son por lo general de micras. Estas microfibras están asociadas a una matriz conformada principalmente de lignina y hemicelulosa [15,16].

El poliéster es un polímero termoestable obtenido por polimerización por condensación, es utilizado como matriz en materiales compuestos. El poliéster es diluido en un monómero vinílico (estireno), el cual reacciona para formar una red tridimensional. En el proceso de su reticulación, una cantidad de estireno queda suspendida y no reacciona, así como contenido de humedad.

En algunos estudios (Romero, 2003) se han utilizado fibras naturales, como la celulosa; las cuales presentan baja compatibilidad con la matriz polimérica; razón por la cual se han propuesto métodos para mejorarla, como la modificación mediante tratamientos químicos, o bien mediante el injerto de un polímero compatible con ambos materiales. Por un lado, se tienen a las fibras naturales con carácter hidrofílico polar y por otro a la resina de carácter hidrofóbico apolar.

El objetivo es obtener uniones químicas en la interfase; de esta manera cuando el composito sea sometido a un esfuerzo, este será transmitido desde la matriz polimérica hacia las fibras naturales.

### **1.3. Fibras de celulosa**

Con la excepción del algodón, los principales componentes de las fibras naturales son: celulosa, hemicelulosa y lignina; y en menor concentración pectina, ceras y sustancias solubles en agua.

La celulosa es la sustancia orgánica más abundante y el principal componente de las plantas leñosas y de las fibras naturales. Las plantas contienen 33% de celulosa mientras que la madera contiene 50% y el algodón 90%. Las fibras son un constituyente esencial de los tejidos vegetales, cuya función es dar resistencia a los mismos.

La celulosa es un polisacárido con estructura  $(C_6H_{10}O_5)_{200}$ . Se forma por condensación lineal mediante la unión de moléculas de  $\beta$ -glucopiranososa mediante

enlaces  $\beta$ -1,4-O-glucosídico (Figura 1). Al hidrolizarse totalmente se obtiene glucosa. Las moléculas de celulosa lineales están unidos lateralmente por enlaces de hidrógeno; contienen en su estructura tres hidroxilos de alcohol (-OH) que forman uniones de hidrógeno con su estructura (intra-molecular), con otra celulosa (inter-molecular), o bien con grupos hidroxilos provenientes del aire [1, 12 , 13].

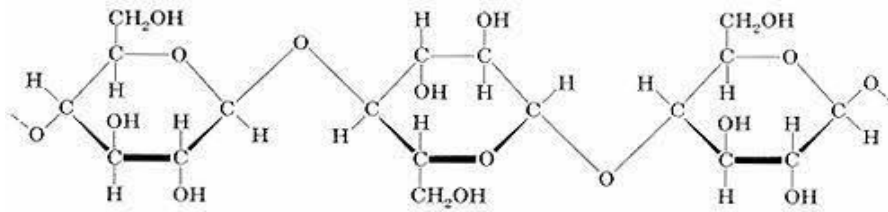


Figura 1.1. Estructura molecular de la celulosa [5].

El grado de cristalinidad de la celulosa es uno de los parámetros estructurales más importante para la evaluación de sus propiedades físicas y mecánicas. Cuando se incrementa la cristalinidad de las regiones amorfas, aumenta la rigidez de las fibras de celulosa, pero la flexibilidad disminuye (Figura 1.2).

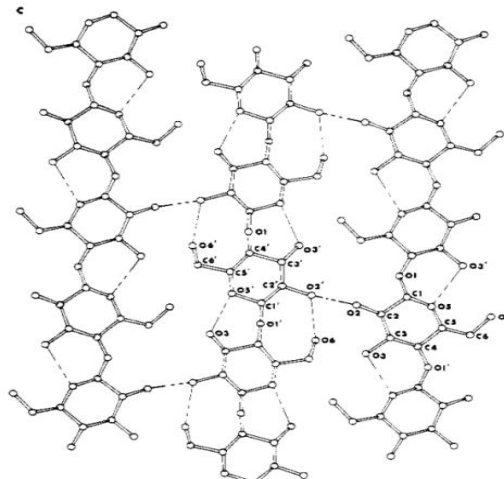


Figura 1.2. Estructura cristalina de la celulosa [11].

El porcentaje de cristalinidad es de 72% y el resto se atribuye a la hemicelulosa y otros componentes. El tamaño promedio de los cristales varía conforme al origen de las fibras; por ejemplo celulosa obtenida del plátano presenta como tamaño 4.46 nm, mientras que la extraída del algodón 5.2 nm.

De acuerdo al patrón de difracción de rayos-X de la celulosa (Figura 1.3), se observan cuatro bandas características  $2\theta$  a:  $15.4^\circ$ ,  $16.2^\circ$ ,  $22.4^\circ$  y  $34.6^\circ$ , que corresponden a la celulosa, así como a la hemicelulosa y lignina, estas últimas localizadas entre las microfibrillas. La hemicelulosa se considera amorfa aunque aparenta estar orientada en la misma dirección de las fibrillas de celulosa. La lignina es amorfa e isotrópica.

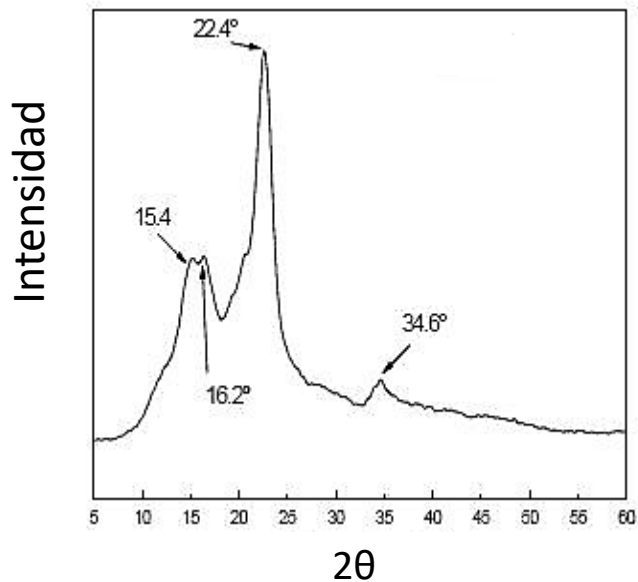


Figura 1.3. Espectro de Rayos X de la celulosa [12].

Se ha reportado (Kolpak, 1976) que los cristales de la celulosa tienen una estructura de tipo monocónica. Esta cristalinidad se debe a la conformación de las cadenas y al empaquetamiento de las cadenas adyacentes. En general, los cristales están conectados uno a otro por zonas amorfas desorientadas.

En la Figura 1.4 se muestra el espectro infrarrojo de fibra de celulosa. Se observan las bandas de absorción características. Las cuales se enumeran en la Tabla 1. La región de  $1700$  a  $800\text{ cm}^{-1}$  se relaciona con la estructura de las fibras.

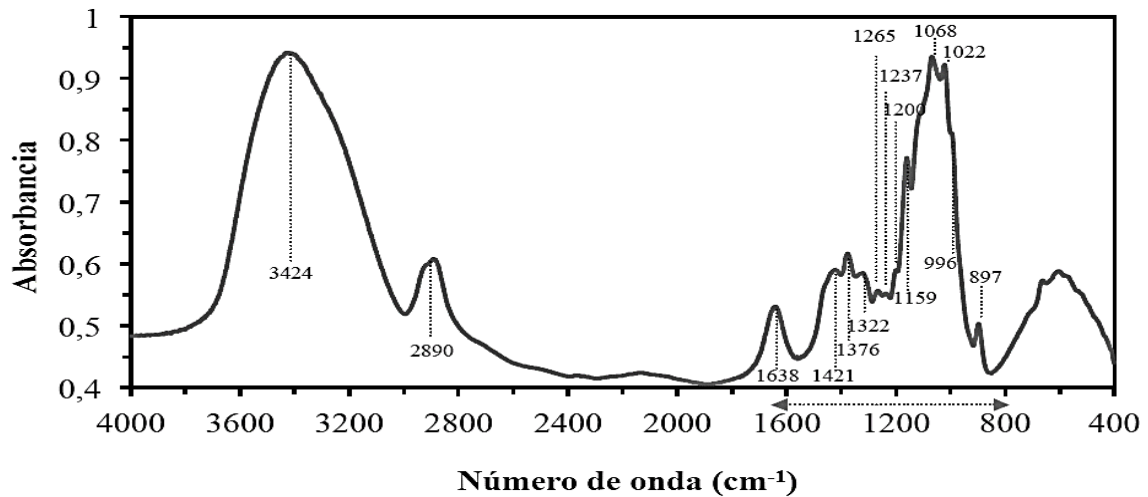


Figura 1.4. Espectro infrarrojo de celulosa [16].

Tabla 1.1. Bandas de absorción características de fibra de celulosa.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3424	Tensión OH
2890	Tensión CH
1638	OH (agua absorbida)
1421	Deformación CH <sub>2</sub>
1376	Flexión CH
1322	Aleteo CH <sub>2</sub>
1159	Tensión asimétrica COC
1068	Tensión CO
1022	Tensión CO

La celulosa sintetizada por las plantas tiene una producción anual de 10<sup>6</sup> millones de toneladas. De esta producción 100 millones de toneladas de pulpa se utilizan como materia prima en la producción de papel [1, 10-12].

### **1.3.1. Celulosa reciclada de envases de Tetra Pak**

De los materiales de desecho que contienen celulosa se encuentran los envases multicapa de Tetra Pak®; los cuales se componen de: papel (75%), polietileno de baja densidad (20%) y de aluminio (5%). Estos envases se reciclan mediante: a) la fabricación de aglomerados, como el TECTÁN<sup>MR</sup>, b) la separación de los componentes del envase a través del proceso denominado hidro-pulpeado [14].

En el hidro-pulpeado se vierten en un estanque los envases de Tetra Pak junto con agua; posteriormente mediante agitación continua las cuchillas de corte separan las fibras de papel y las capas delgadas de polietileno y aluminio. Por diferencia de densidades se separa la celulosa que queda suspendida en el agua, del polietileno-aluminio; estos últimos son retenidos por una serie de filtros que dejan pasar el agua y la celulosa. En términos generales el proceso de hidro-pulpeado no modifica considerablemente la estructura de la celulosa; la cual se clasifica en: a) celulosa de fibra corta (hardwood pulp) con longitudes de 0.7 a 1.8 mm, y b) celulosa de fibra larga (softwood pulp) con longitudes de 2.5 a 4.5 mm.

Una línea de hidro-pulpeado, puede recuperar hasta el 98% de las fibras de papel de los envases multicapas. Una línea consiste de la zona de repulpeado, la zona de criba, el limpiador centrífugo y la unidad de dispersión. El polietileno y aluminio es aprovechado para generar vapor y secar la celulosa [1,3, 12].

Cabe mencionar que las fibras de celulosa de alta calidad se utilizan en la producción de papel, toallas de papel y papel para escribir. En la degradación de la celulosa o la ligno-celulosa se producen un gran número de compuestos oxigenados solubles o insolubles en agua. El contenido de agua de las fases acuosas es alta; en estas se presentan sustancias químicas valiosas, como los compuestos fenólicos.

Algunos materiales compuestos han sido elaborados incorporando celulosa, con el fin de mejorar las propiedades mecánicas. Por ejemplo: a) la resistencia a la flexión se mejora incorporando fibras de celulosa proveniente de papel de desecho; b) la resistencia a la tracción se mejora con la adición de fibras de papel reciclado [14].

### **1.4. Resina de Poliéster Insaturado (UPR: Unsaturated Polyester Resin)**

Los polímeros se pueden clasificar atendiendo a diversos criterios como su origen, morfología, comportamiento térmico, grado de reticulación, etc. Una de las clasificaciones más importantes toma en cuenta el comportamiento y la procesabilidad frente al calor; obteniéndose polímeros termoplásticos o termoestables.

Los polímeros termoestables, comúnmente denominados “resinas”, son aquellos que necesitan de un agente externo (catalizador) para cambiar su estructura molecular; una vez producidos no puede volver a su estado anterior, a diferencia de los polímeros termoplásticos, que cambian irreversiblemente bajo la influencia de calor, luz, de agentes fotoquímicos y de agentes químicos.

Las resinas de poliéster insaturado UPR son polímeros termoestables y presentan una amplia gama de aplicaciones en los materiales compuestos.

De acuerdo con su origen químico, las resinas se clasifican en: a) Resinas de poliéster ortoftálicas; b) resinas de poliéster isoftálicas; c) resinas poliéster isoftálicas con neopentil glicol (ISO-NPG); d) resinas vinil éster; y d) resinas bisfenólicas. Las propiedades de estas resinas se muestran en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Propiedades mecánicas de resinas [Cartas técnicas] .

Tipo	Dureza Barcol	Resistencia a la Tensión (MPa)	Módulo de Tensión (GPa)	Elongación (%)	Resistencia a la Flexión (MPa)	Módulo de Flexión (GPa)	Resistencia a la Compresión (MPa)
Ortoftálica	-	55	3.45	2.1	80	3.45	-
Isoftálica	40	75	3.38	3.3	130	3.59	120
BPA fumarato	34	40	2.83	1.4	110	3.38	100
Cloréndico	40	20	3.38	-	120	3.93	100
Vinil Ester	35	80	3.59	4.0	140	3.72	-

Las resinas se obtienen por diferentes rutas de síntesis. En términos generales se obtienen por la reacción de glicoles con ácidos o anhídridos insaturados, dando como resultado cadenas lineales y/o ramificadas, las cuales presentan insaturaciones alifáticas, que son susceptibles de un posterior entrecruzamiento de las cadenas poliméricas.

La resina de poliéster insaturado del tipo ortoftálica está formada por cinco uniones: propilenglicol + ácido fumárico + propilenglicol + ácido ortoftálico + propilenglicol (Figura 1.5).

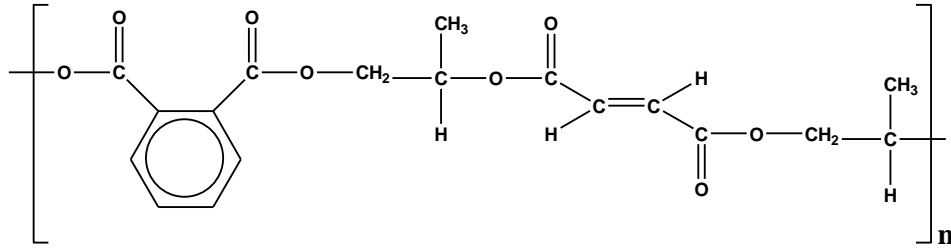


Figura 1.5. Resina de poliéster insaturado [16].

Por lo general, las resinas se disuelven en estireno para proporcionar una solución que tendrá una viscosidad entre 200 y 2000 cp.

El curado de polímeros termoestables es a veces complejo e incluye varias etapas, la química del proceso de curado empieza con el proceso reactivo de entrecruzamiento, en el cual las cadenas poliméricas reaccionan entre sí y junto con un agente de entrecruzamiento forman macromoléculas orientadas en todas las direcciones y con numerosos enlaces covalentes entre ellas. Es decir, se establece un crecimiento lineal de las cadenas que pronto empiezan a ramificarse y posteriormente a entrecruzarse (Figura 1.6).

La transformación, que ocurre rápidamente y de forma irreversible, en la que el material pasa desde un estado de líquido-viscoso hasta un estado de gel elástico, que marca el inicio de la aparición del retículo, suele llamarse punto de gel. La gelificación es característica de los polímeros termoestables y depende de la funcionalidad y reactividad. Después de la gelificación, la reacción continúa hasta la formación de un retículo infinito, con un aumento sustancial de la densidad de entrecruzamiento y de la temperatura de transición vítrea.

Otro fenómeno distinto de la gelificación y que puede ocurrir durante el curado es la vitrificación de las cadenas que están creciendo. Esta transformación, desde un estado de líquido-viscoso o de gel elástico a un estado vítreo, empieza a ocurrir cuando la temperatura de transición vítrea de las cadenas en crecimiento o del retículo, coincide con la temperatura de curado [16].



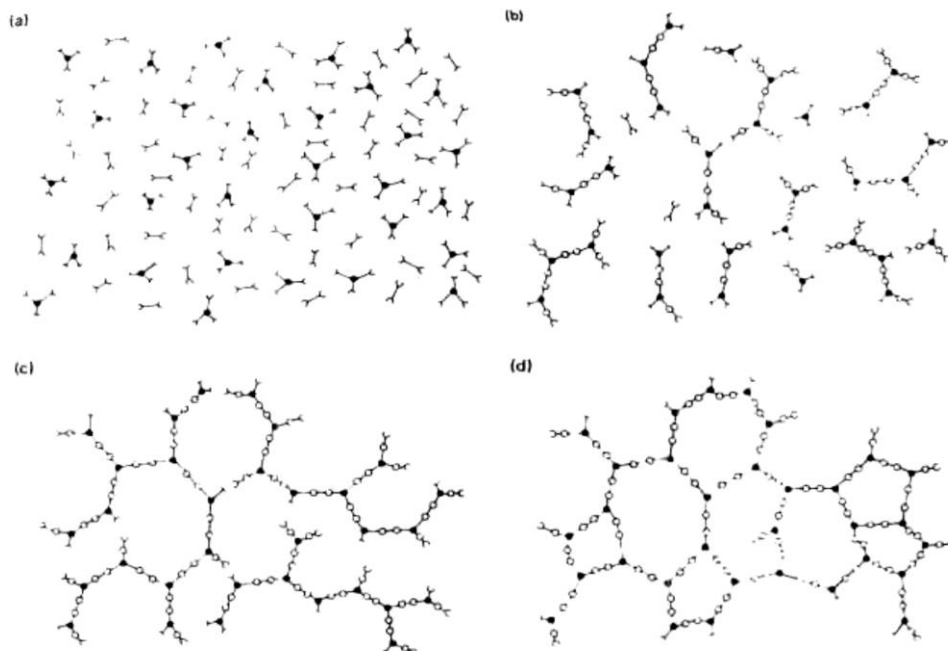


Figura 1.6. Representación en dos dimensiones del curado de un polímero termoestable: a) Monómeros, b) crecimiento lineal y ramificación por debajo del punto de gel, c) formación de un gel, reticulación incompleta, y d) curado total [27].

Las resinas de poliéster insaturado mantienen dobles enlaces en su cadena tras la polimerización entre el estireno y el poliéster, a través de un iniciador radical (Figura 1.7). Acompañados de un monómero vinílico (estireno) que disuelve los poliésteres, se suelen mantener de forma estable hasta su aplicación.

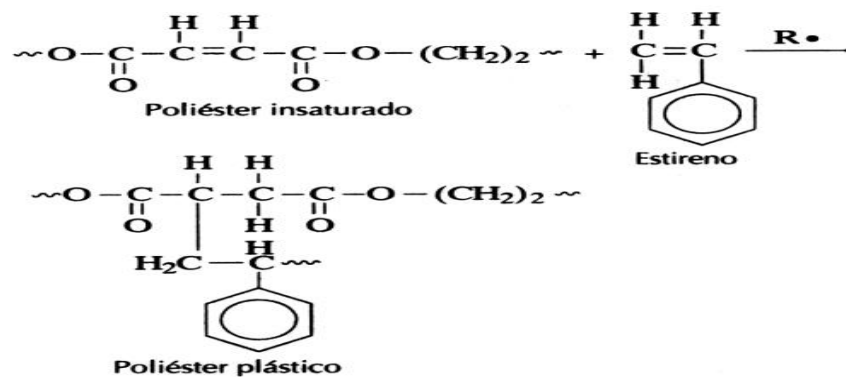


Figura 1.7. Proceso de polimerización del poliéster por radicales libres [16].

## 1.5. Radiación ionizante

La radiación gamma ( $\gamma$ ) es un tipo de radiación electromagnética producida por la des-excitación de un nucleón de un nivel excitado a otro de menor energía y en la desintegración de isótopos radiactivos. Se produce generalmente por elementos radioactivos o procesos subatómicos como la aniquilación de un par positrón-electrón.

La energía electromagnética o haz de partículas se propaga en el vacío o en un medio material, a partir de un foco emisor. La radiación electromagnética presenta características con comportamiento corpuscular y ondulatorio (naturaleza dual).

Debido a las altas energías que poseen, los rayos gamma constituyen un tipo de radiación ionizante capaz de penetrar en la materia más profundamente que la radiación alfa o beta. Pueden atravesar varios centímetros de un sólido, o cientos de metros de aire, sin sufrir ningún proceso ni afectar la materia que cruzan. No obstante, al no tener carga son frenados lentamente por ionización al atravesar un material, sufren además otros mecanismos de interacción energética que al final los hacen desaparecer [45].

Los fotones de la radiación gama interactúan con la materia y causan ionización de tres maneras diferentes:

1. Los fotones de energía más baja interactúan sobre todo mediante el efecto fotoeléctrico, por lo que el fotón cede toda su energía a un electrón que entonces abandona el átomo o molécula. El fotón desaparece. Cada tipo de interacción esta en función de la energía del fotón y del número atómico del absorbente, como se puede observar en la Figura 1.8.
2. Los fotones de energía intermedia interactúan fundamentalmente mediante el efecto Compton, en virtud de la cual el fotón y un electrón colisionan esencialmente como partícula. El fotón continúa su trayectoria en una nueva dirección con su energía disminuida mientras que el electrón liberado parte con la energía entrante.
3. La producción de pares solo es posible con fotones cuya energía es superior a 1.02 MeV, sin embargo con esta energía el efecto Compton predomina, por lo que la producción de pares predomina con energías más altas. El fotón desaparece, y en su lugar aparece una pareja electrón-positrón (este fenómeno sólo ocurre en la proximidad de un núcleo, por consideraciones de conservación del momento cinético y de la energía).

La energía cinética total del par electrón-positrón es igual a la energía del fotón menos la suma de las energías de la masa residual de electrón y positrón (1,02 MeV). Estos electrones y positrones energéticos se comportan entonces como radiación ionizante directa. A medida que pierde energía cinética, un positrón puede llegar a encontrarse con un electrón, y las partículas se aniquilarán entre sí. Entonces se emiten dos fotones de 0,511 MeV (por lo general) desde el punto de aniquilación, a 180 grados uno de otro.

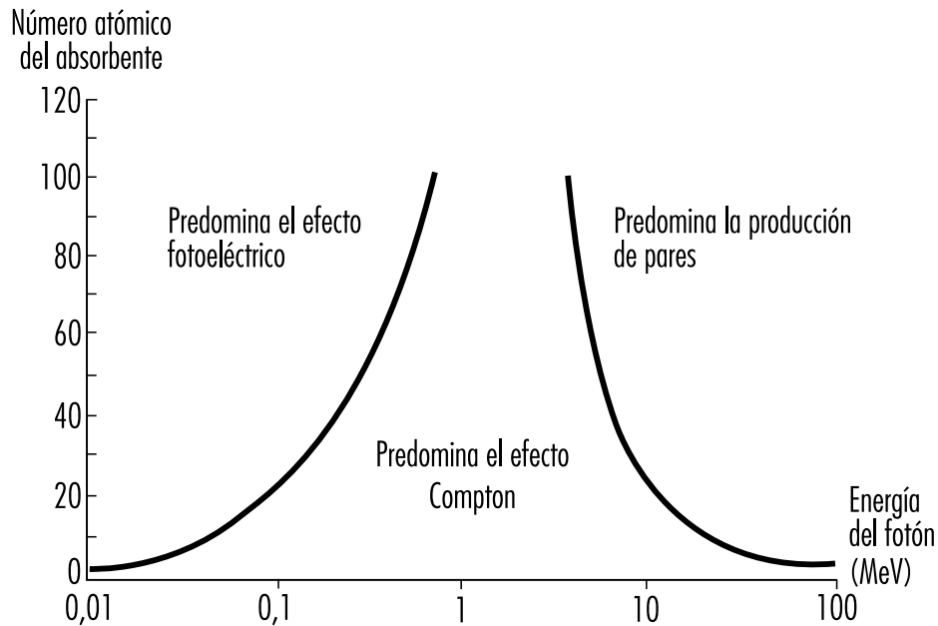


Figura 1.8. Efectos de la radiación gamma en términos de número atómico [45].

La dosis de radiación es la cantidad de energía de radiación absorbida por el material a su paso. Su unidad de medida es el Gray (Gy). Anteriormente se utilizaba otra unidad, el rad (1 Gy = 100 rads; 1 kGy = 1000 Gy).

### 1.5.1. Radiación Gamma aplicada a celulosa

Los primeros estudios de la aplicación de la radiación gamma en celulosa se enfocaron sobre los contenidos de lignocelulosa y la solubilidad de los azúcares. En celulosa se han estudiado los efectos en: 1) el grado de cristalinidad, 2) la degradación, y 3) la reticulación.

El *grado de cristalinidad* de la celulosa disminuye 50% cuando se aplican dosis entre 20 y 120 kGy; porcentaje que permanece estable hasta los 300 kGy; mientras que a dosis más altas (300 kGy a 4,500 kGy) la disminución es mayor. La pérdida total de cristalinidad se establece para dosis de  $1.9 \times 10^6$  KGy.

Estudios en celulosa [11,12, 13], muestran: a) *Degradación* entre 6 y 12%, a través del rompimiento de cadenas a dosis de 31.6 kGy; b) degradación del 82%, para dosis arriba de 1.7 MGy, y c) degradación total a dosis arriba de 6.55 MGy. Es decir, cuanto mayor es la dosis de radiación, mayor es la degradación de la celulosa.

La polimerización de la celulosa comienza a una dosis de 1Gy, y va disminuyendo por encima de los 10 kGy. Por otra parte, se observan cambios en la gravedad específica y en la constante de red hasta 1 MGy. En el caso de la lignina no se observan cambios hasta los 31.6 kGy; pero si degradación de un 15% a 19 MGy.

En la celulosa, la radiación gamma provoca cambios en la densidad y en la viscosidad intrínseca, manifestada por la pérdida de peso atribuida a la ruptura de cadenas. En la figura 1.9, se observan las bandas características de la celulosa irradiada, a:  $14.7^\circ$ ,  $16.5^\circ$  y  $22.4^\circ$  correspondientes a los planos cristalográficos (101) y (202). Los cuales difieren de los encontrados para celulosa sin irradiar ( $15.4^\circ$ ,  $16.2^\circ$  y  $22.4^\circ$ ). La irradiación gamma causa disminución en la intensidad de las bandas, que se relaciona principalmente con la reducción del tamaño de los cristales de celulosa.

En general, los rompimientos de enlace causados por la radiación gamma se efectúan al azar a lo largo de cada cadena molecular (independientemente de cristalinidad), tanto en las regiones amorfas como en las cristalinas; generando degradación a través de la reducción en el tamaño de los cristales .

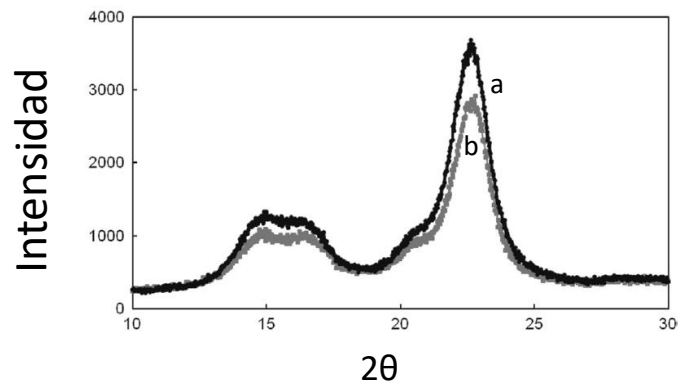


Figura 1.9. Celulosa sin irradiar (a), e irradiada (b) [12].

Estudios de microscopía electrónica muestran que en fibras de *celulosa sin irradiar* se presentan zonas amorfas a lo largo de su longitud, que interrumpen la cristalinidad. Estas zonas permiten la penetración de sustancias químicas en las microfibras. [1].

A una dosis de radiación gamma de 8 kGy, se ha observado en la celulosa la generación de radicales libres, los cuales se posicionan a lo largo de las capas exteriores de la celulosa; provocando la disminución de las regiones cristalinas. Es decir, la radiación gamma genera la ruptura progresiva de cadenas; lo que hace incrementar las zonas cristalinas y amorfas, y el número de microgrietas; mostrando reducción en el tamaño de los cristalitos.

En la Figura 1.10 se observan los cambios producidos por la radiación gamma en la celulosa, se aprecian la fractura de las fibras, llevada a cabo en los dominios cristalinos. La longitud de los cristalitos se reduce hasta en una quinta parte conforme se incrementa la irradiación.

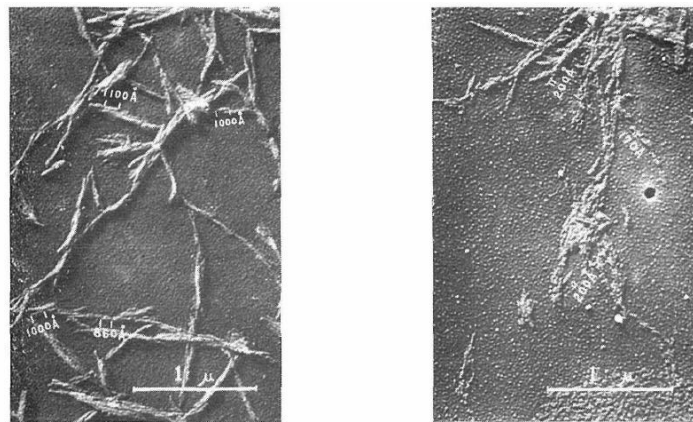


Figura 1.10. Imágenes SEM de a) celulosa sin irradiar, y b) celulosa irradiada [12].

En la celulosa, también se presentan cambios químicos, como el incremento en los grupos carbonilo y carboxilo a través de la generación de radicales libres (detectados mediante resonancia de espín electrónica), así como cambios en el éster de ácido fórmico.

Es posible obtener deshidrogenación y la destrucción de las unidades de anhidroglucosa mediante la oxidación y depolimerización oxidativa de la celulosa; procesos mediante los cuales se produce hidrógeno, oxixelulosa de carácter ácido, productos gaseosos de carbono y otras especies [12].

Más aún, la celulosa después de ser irradiada contiene gran cantidad de xilosa, arabinosa, ácido glucurónico y glucosa, esto debido a la transformación de componentes de hidratos de carbono [11,14].

En la Figura 1.11, se muestran las posibilidades de obtener distintos tipos de radicales libres en la celulosa, cuando se somete a radiación gamma. Los cuales pueden ser cuantificados mediante las técnicas de: 1) Doble resonancia electrónica nuclear (ENDOR) y 2) resonancia de spin electrónica (ESR simple, duplicada y triplicada).

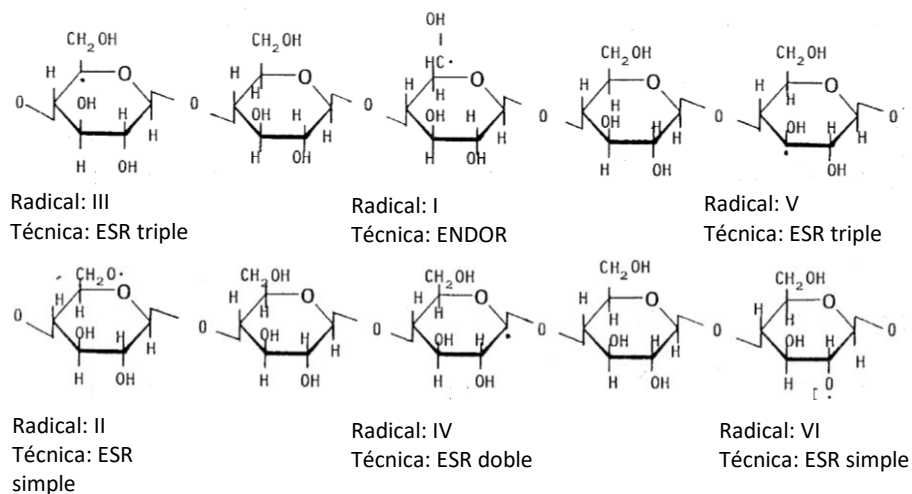


Figura 1.11. Radicales formados por la radiación gamma.

En la Figura 1.12 se muestran los mecanismos de transformación de la celulosa basada en radicales tipo I, II y III. Los mecanismos presentados en las figuras 1.12 y 1.17 corresponden a la celulosa irradiada en estado sólido; el mecanismo de pérdida de energía por la radiación provoca ionización inicial para la formación de electrones energéticos dentro de las moléculas de celulosa, como se puede observar en la figura 12 radical. El principal mecanismo de esta transferencia de energía es el efecto Compton. La localización rápida de la energía de algunos de estos electrones en la molécula de celulosa da como resultado la despolimerización oxidativa de las moléculas .

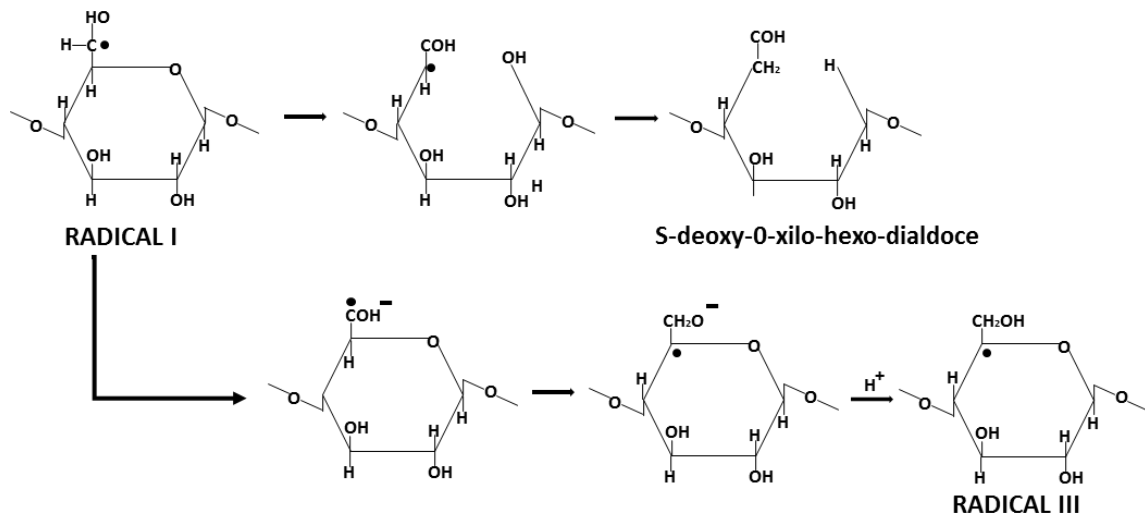


Figura 1.12. Descomposición radical I a radical III

La transferencia de energía provocada por la radiación en la celulosa considera un número de sucesos basados en la ionización, primero de electrones de alta energía que posteriormente inicien una ionización adicional, que haga que estos electrones secundarios pasen a través del volumen de la celulosa; o bien electrones que se degradan a energías inferiores a las requeridas para la interacción con átomos de la celulosa.

Los radicales que se muestran en la figura 1.13 tienden a estar presentes en la celulosa tanto irradiada como a temperatura ambiente. Se forman radicales transitorios anteriores para producir estos radicales relativamente estables. A partir de la información disponible sobre la radiación de carbohidratos, los esquemas de reacción para la celulosa se pueden deducir.

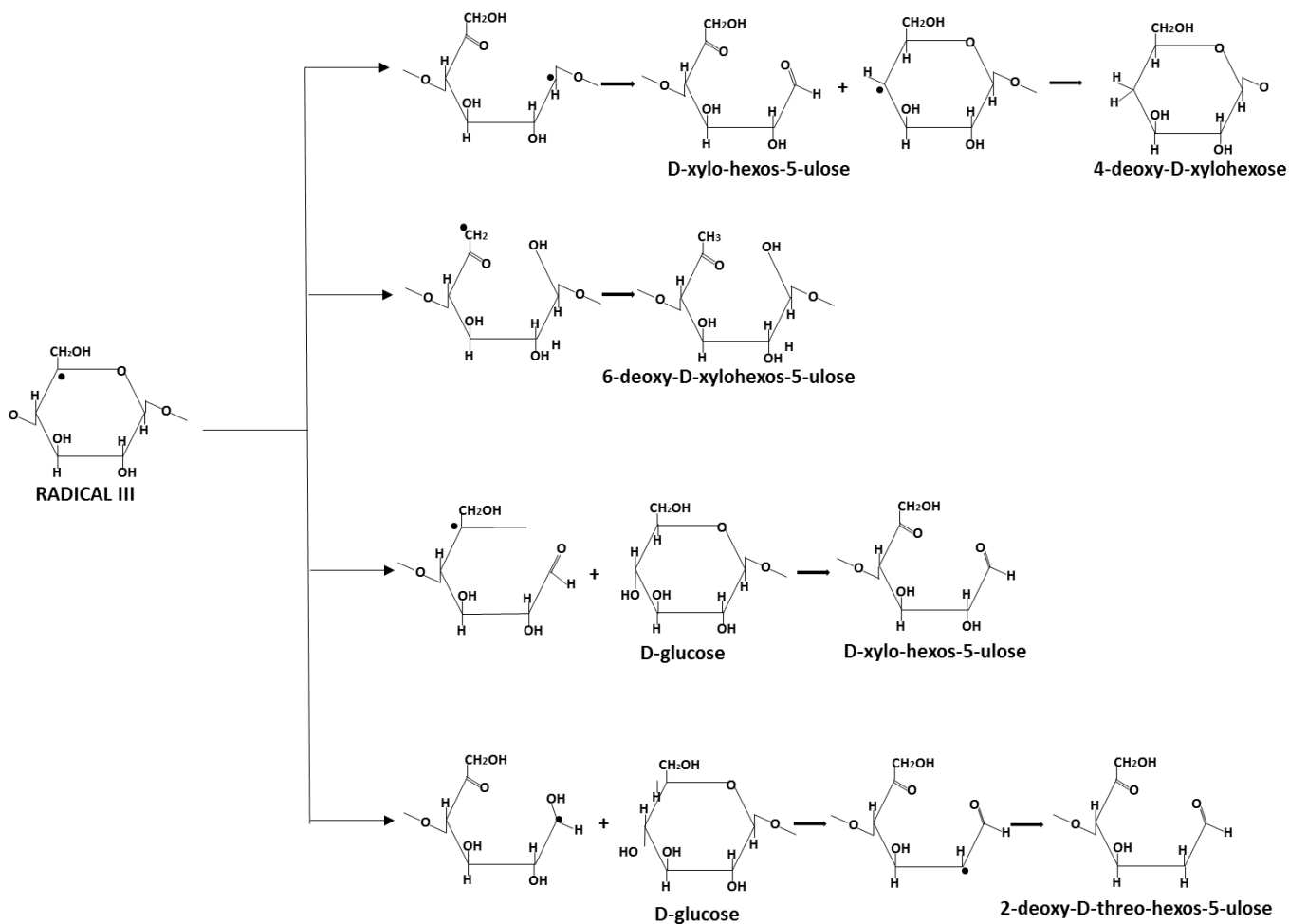


Figura 1.13. Transformación química de los radicales I, II y III

Después de la irradiación gamma se generan especies químicas a través de la formación de radicales libres; las cuales pueden ser monitoreadas mediante espectroscopía FT-IR (Figura 1.14). Se observa la formación de los grupos carboxilo y carbonilo, así como de oxixelulosa. Se genera una pequeña banda a 5.75 micras correspondiente al enlace C=O atribuida a ambos grupos carbonilo y carboxilo.



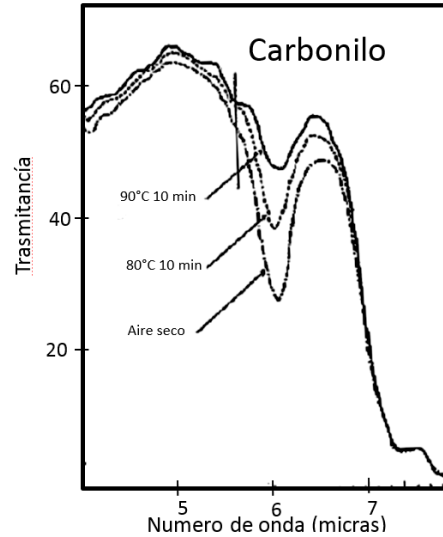


Figura 1.14. Espectro FT-IR de celulosa irradiada [2].

Tabla 1.3. Efectos de la radiación sobre las propiedades fisicoquímicas de la celulosa [23].

<b>Dosis (kGy)</b>	<b>DP celulosa</b>	<b>Índice de cristalinidad (%)</b>	<b>Grupos carbonilos (mol/kg)</b>	<b>Grupos carboxilos (mol/kg)</b>
<b>0.0</b>	4,400	76	0.00	0.002
<b>0.83</b>	3,100	-	0.01	0.002
<b>8.3</b>	880	75	0.05	0.005
<b>42</b>	320	-	0.22	0.015
<b>83</b>	210	77	0.36	0.023
<b>417</b>	79	-	1.30	0.070
<b>833</b>	56	77	2.66	0.139

El comportamiento térmico de celulosa sin irradiar e irradiada se muestra en la Figura 1.15. Para la celulosa sin irradiar se observa una pérdida de masa (relacionada con la pérdida de humedad), menor al 10% hasta los 250°C; pero cuando es irradiada la temperatura aumenta a los 300°C. A temperaturas mayores hasta de 350°C, acontece el proceso de degradación de la mayor parte de la celulosa. Finalmente, a temperaturas superiores a 350°C se completa la descomposición de la celulosa.

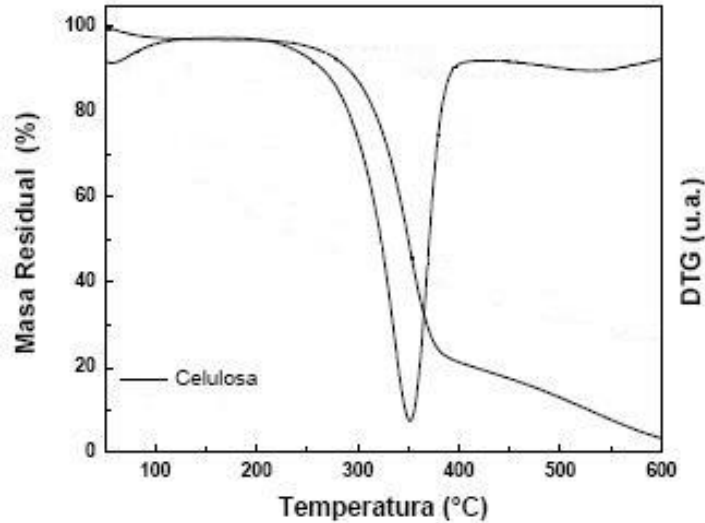


Figura 1.15. Termograma de fibras de celulosa [23]

### 1.5.2.1. Propiedades mecánicas de las celulosa sin irradiar e irradiada

Las fibras de celulosa cuentan con la ventaja de ser naturales, totalmente renovables y biodegradables. Debido a sus adecuadas propiedades mecánicas, se han incrementado las investigaciones sobre el uso de celulosa como refuerzo de compuestos poliméricos. Se han estudiado fibras de celulosa regeneradas, que se producen por la disolución de la pulpa en un disolvente y posterior hilado celulosa recuperada de materiales de desecho disponible una vez llevado a cabo procesos de separación y purificación, así como de fibras vírgenes obtenidas de maderas. Este tipo de interés ha aumentado tal como se documentan en trabajos recientes en distintas áreas de aplicación [23,29] .

En cuanto al refuerzo de los materiales compuestos de matriz polimérica se presenta mejoramiento en las propiedades de resistencia, rigidez y tenacidad. El ensayo de tracción de las fibras de celulosa ha sido desarrollado desde los años 50, en este se han estudiado la micro-mecánica de fuerzas muy pequeñas.

La respuesta de las fibras de celulosa a las tensiones mecánicas varía dependiendo del tipo de fibra y de la estructura química presentes (Figura 1.16). Además de las propiedades mecánicas básicas de la fibra, la interacción de la fibra y el polímero de la matriz en términos de adhesión son cruciales para el rendimiento del compuesto. Aunque las resinas termoestables suelen mostrar una buena adhesión, los termoplásticos a menudo no son compatibles con la celulosa, que es altamente hidrofílica debido a los grupos OH accesibles, debido a su hidrofobicidad. Por lo

tanto, la modificación superficial de las fibras celulósicas se realiza con el fin de mejorar la adhesión a matrices.

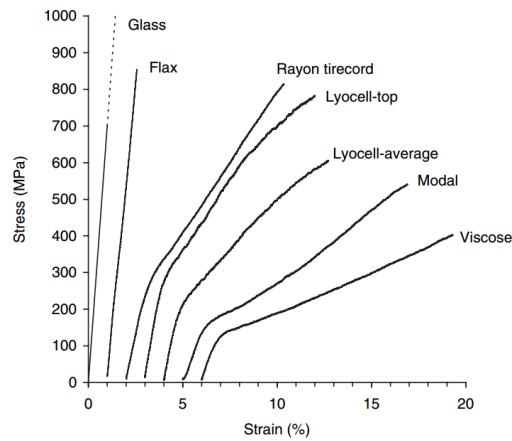


Figura 1.16. Curvas de esfuerzo-deformación de fibras de celulosa regenerada, en comparación con la fibra de lino y de vidrio[33].

La curva tensión-deformación de las fibras dependen de su origen y tratamientos que estas tengan, como se puede apreciar en la figura 1.17. Los biocompuestos presentan mejores propiedades mecánicas por la incorporación de microfibrillas. Ejemplo de ello, es el efecto de las microfibras de celulosa en las propiedades mecánicas de compuestos termoplásticos. Se encontró que las microfibras tenían un efecto positivo sobre las propiedades mecánicas de los compuestos incluso a cargas de fibra bajas. Para mejorar la compatibilidad de los materiales biocompuestos se ha utilizado radiación gamma, a través de la modificación en la superficie interfacial [5,6].

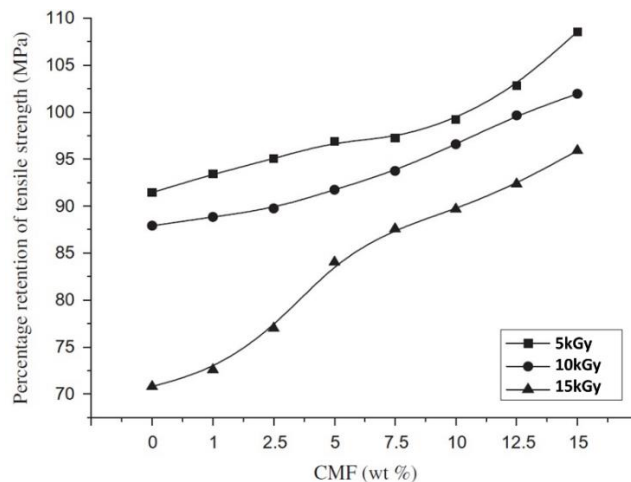


Figura 1.17. Esfuerzo en tensión de un material compuesto de matriz termoplástica en función del porcentaje [23].

La figura 1.17 muestra el comportamiento de un material compuesto con fibras de celulosa, irradiado entre 5 y 15 kGy. Se puede observar que el contenido de fibras aumenta sus propiedades mecánicas, mayoritariamente cuando se irradian a 5 kGy, es decir a dosis mayores se presenta decaimiento en las propiedades mecánicas. Este comportamiento se ha atribuido al grado de depolimerización que la radiación genera en el polímero. A dosis que van de 400 a 850 kGy, la estructura cristalina no se ve considerablemente afectada.

### **1.5.2. Radiación Gamma aplicada a resina de poliéster insaturado**

Cuando se someten polímeros a la acción de radiación ionizante, se producen efectos físicos y químicos que dependen de la dosis aplicada y de la naturaleza misma de los polímeros. Es bien conocido que la radiación gamma provoca tres tipos de modificación en los polímeros: degradación (scission), entrecruzamiento (cross-linking) e injerto (grafting), los cuales pueden ser controlados mediante una adecuada dosis de radiación [2].

La ventaja de trabajar con polímeros es su gran sensibilidad a cambios en los enlaces químicos; obteniéndose materiales con propiedades diferentes en: cristalinidad, densidad, coeficiente de expansión térmica, módulo de elasticidad, permeabilidad, así como la resistencia a la corrosión, a la abrasión y a disolventes.

Los cambios en las propiedades de un polímero después de la irradiación, se deben primeramente a la reordenación geométrica de su estructura de enlace. Algunas propiedades mecánicas se pueden explicar en función de la rigidez de las cadenas que tiende a evitar que estas se deslicen sobre otras como consecuencia de la orientación de las cadenas laterales, induciendo un cierto grado de cristalinidad.

En el caso de las resinas de poliéster insaturado, la liberación de estireno residual crea problemas al medio ambiente y a la salud. Una ruta alternativa de curado es la radiación gamma; la cual tiene muchas ventajas sobre los métodos convencionales de curado, como la disminución de aditivos, manipulación a bajas temperaturas, y sobre todo la tasa de reticulación se puede controlar mediante la variación de dosis [8, 9].

Con respecto a las resinas de poliéster insaturado modificadas mediante la irradiación gamma, se observan primordialmente: a) cambios en el contenido de estireno libre, y b) continuidad del proceso de polimerización, debido a la formación de radicales libres que reticulan el estireno libre, se llega a una polimerización completa.

La iniciación por radiación gamma proporciona una homólisis del doble enlace del monómero, resultando en un mecanismo de reacción vía radicales libres; mientras que la iniciación química (la que se emplea en la mayoría de las industrias), se consigue con iniciadores, sustancias que pueden provocar tanto la homólisis como la heterólisis del doble enlace [2,5,6].

La reacción de entrecruzamiento de las UPR mediante radiación gamma es compleja, ya que intervienen diferentes procesos reactivos simultáneamente. El proceso de curado tiene lugar en tres etapas: la iniciación, la propagación y la terminación. Los radicales libres generados por los rayos gamma, en un primer instante reaccionan con el inhibidor, el cual se agota después de reaccionar con todos los radicales formados.

En la etapa de propagación o iniciación, los radicales libres generados por los rayos gamma se originan al romper los dobles enlaces de las moléculas presentes en el poliéster y en el estireno, y éstos pueden reaccionar bien con el estireno presente o bien con el poliéster y, a partir de aquí, las cadenas de polímero irán creciendo y entrecruzándose, según tres posibles procesos reactivos: copolimerización estireno-poliéster, homopolimerización del estireno y homopolimerización del poliéster.

En la etapa de terminación, existen múltiples procesos reactivos, pues todos los radicales libres presentes en el medio pueden recombinarse, finalizando así el crecimiento de las cadenas. La terminación del crecimiento del polímero tiene lugar por medio de alguna de las reacciones denominadas de agotamiento, desproporción y acoplamiento o transferencia de cadena. También el aumento de la viscosidad en el medio y la vitrificación pueden contribuir a la terminación del proceso reactivo.

En la Figura 1.18 se resumen todas las posibles reacciones que pueden tener lugar durante la copolimerización estireno-poliéster insaturado; en donde S y E son las moléculas de estireno y de poliéster, respectivamente [8].

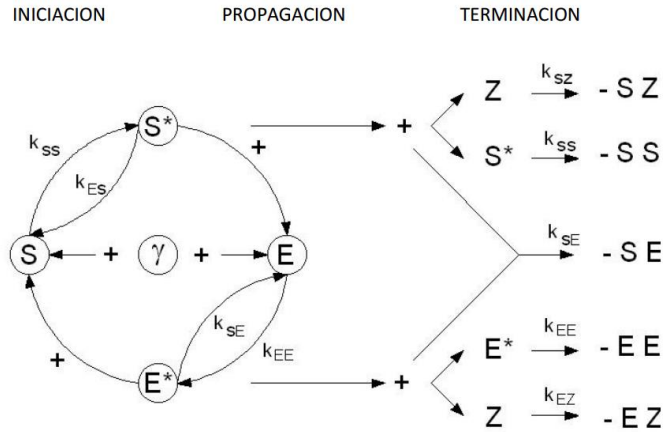


Figura 1.18. Representación de las reacciones durante la polimerización de UPR por radiación gamma [8].

Existen tres tipos de reacciones: I) homopolimerización del estireno, II) copolimerización del estireno con los C=C del poliéster, y III) homopolimerización de los C=C del poliéster. Estas reacciones pueden clasificarse en cuatro tipos: 1) entrecruzamiento intermolecular (ciclación) entre cadenas de poliéster con o sin estireno como agente entrecruzante [E-Sn-E' y E-E']; 2) entrecruzamiento intramolecular en una cadena de poliéster con o sin estireno como agente entrecruzante [E-Sn-E y E-E]; 3) ramificación de las cadenas de poliéster con estireno [E-Sn]; y 4) homopolimerización del estireno libre con formación de poliestireno [S-S].

No todas las reacciones contribuyen a la formación del retículo tridimensional. Mediante las reacciones [E-Sn-E' y E-E'] se forma un retículo macroscópico a través de la conexión entre cadenas de poliéster adyacentes; las reacciones [E-Sn-E y E-E] aumentan la densidad de entrecruzamiento y reducen el tamaño de enroscamiento de las cadenas de poliéster, pero no contribuyen a la formación del retículo; la reacción [E-Sn] consume el monómero entrecruzador y podría aumentar ligeramente el tamaño del enroscamiento, aunque no contribuye a la formación del retículo; y en la reacción [S-S] se forma polímero soluble que no participa en la formación del retículo. Aunque todas estas reacciones tienen un efecto similar en la cinética de curado, sólo las reacciones [E-Sn-E' y E-E'] contribuyen a la formación del retículo.

Cabe mencionar que durante la reticulación de la resina, es posible la existencia de monómero de estireno sin reaccionar y la existencia de cadenas de poliéster insaturado libres con o sin ramificaciones de estireno sin formar parte del retículo.

Es decir, no se alcanza una conversión completa debido a las características de la reacción en curso.

### **1.5.3. Radiación Gamma aplicada a materiales compuestos de UPR con fibras**

La radiación gamma se ha utilizado en materiales compuestos para mejorar la compatibilidad entre la matriz polimérica y los refuerzos, por medio de modificaciones estructurales y superficiales de ambos componentes.

Se han llevado a cabo diferentes procedimientos: a) la irradiación de fibras (en presencia de aire), con el fin de generar radicales y modificaciones superficiales, de tal manera que las fibras incrementen la posibilidad de la formación de enlaces y una interacción más completa con la matriz, antes de elaborar el composito; b) irradiación de fibras impregnadas de aditivo, con el fin de posibilitar la unión a través de la interface entre las fibras y la matriz; c) irradiación directa de compositos de matriz polimérica y fibras, con el fin de producir una reticulación completa de la matriz polimérica. Para estos compositos, los resultados muestran que a dosis relativamente bajas la reticulación es efectiva, además de que las fibras son retenidas como cargas, resultando un composito con cierta flexibilidad, mayor resistencia mecánica, altamente homogéneo, con un alto grado a la solubilidad en disolventes y una disminución de su capacidad de hinchamiento [2, 15].

### **1.6. Constante Dieléctrica**

La espectroscopia dieléctrica es una técnica no destructiva, y permite cuantificar las propiedades dieléctricas de un material compuesto con base en la concentración, polarización y conductividad de los materiales presentes. La capacidad dieléctrica es la propiedad de un material para polarizarse y almacenar carga.

La elección de un polímero para cierta aplicación dependerá de sus propiedades eléctricas, resistividad, rigidez dieléctrica, constante dieléctrica y de la variación con la temperatura y la frecuencia del campo eléctrico aplicado. La relajación dieléctrica es uno de los métodos más adecuados para estudiar la dinámica de las cadenas poliméricas.

La polarización es la suma de los momentos dipolares (inducidos y permanentes) por unidad de volumen. La polarización puede ser electrónica, si se origina por el desplazamiento de las nubes electrónicas provocado por el campo eléctrico, esta respuesta es casi instantánea; también puede acontecer polarización atómica, si

corresponde al desplazamiento de los átomos. Se establece un momento dipolar permanente para los enlaces químicos entre diferentes átomos. Ambas polarizaciones, la electrónica y la atómica, se dan en dieléctricos no polares [6-16].

En la polarización dipolar o de orientación, debida a la orientación de los momentos dipolares permanentes en la dirección del campo eléctrico, el tiempo para producirse es mucho mayor. Esta polarización depende de la movilidad de los dipolos en el material.

Muchos polímeros con momentos de enlace no muestran momento dipolar molecular, debido a la simetría, es decir, los momentos de enlace se contrarrestan y el momento dipolar total es nulo. Otros polímeros tienen unidades repetitivas con momentos dipolares permanentes, los cuales pueden estar situados sobre la cadena principal; o bien polímeros con momentos dipolares perpendiculares a la cadena principal y polímeros con momentos dipolares situados en grupos laterales con cierta libertad de rotación.

### **1.6.1. Constante Dieléctrica de la celulosa y de la resina de poliéster insaturada**

Las resinas de poliéster se han estudiado mediante espectroscopia dieléctrica y análisis térmico diferencial (DTA); con lo cual es posible hacer el seguimiento de la reticulación completa. En el transcurso de la polimerización, las fases cambian continuamente, lo cual puede ser visualizado como un cambio continuo de la distribución del tiempo de relajación dieléctrica. Es importante cubrir un rango de frecuencias superior a 100 KHz para cubrir toda la banda del espectro [6,16].

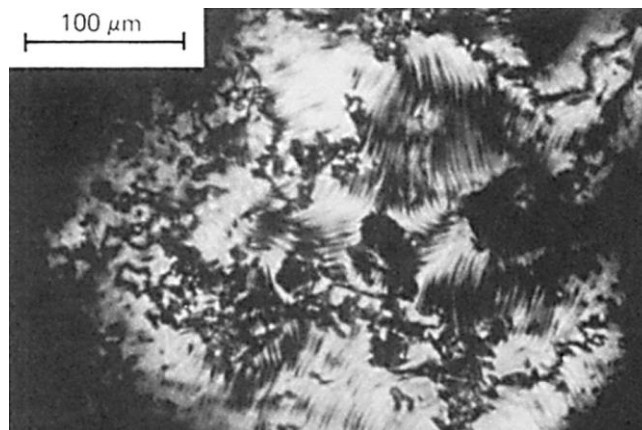


Figura 1.19. Imagen tomada bajo polarizadores cruzados de polímero cristalino[39].



La medición de la constante dieléctrica y la pérdida en el intervalo de las transiciones de fase están dominadas por la polarización interracial de Maxwell-Wagner

En la celulosa, se ha estudiado la relación que existe entre la estructura química y la morfología, con la permitividad y la pérdida dieléctrica. Se ha encontrado que la densidad no es un parámetro que influya en la respuesta dieléctrica; pero si la estructura química; que influye además en la polarización, la pérdida dieléctrica y el transporte de carga. El aumento del contenido de lignina y hemicelulosa no afectan a la parte real de la permitividad de manera significativa, pero si a las pérdidas dieléctricas.

---

# CAPÍTULO 2

## HIPOTESIS Y OBJETIVOS

---

### **1. HIPÓTESIS**

Mediante la modificación por radiación gamma de las propiedades fisicoquímicas de resina poliéster de desecho y de la celulosa de reciclado de envases de Tetra Pak®, es posible obtener un material compuesto con incremento en las propiedades mecánicas y estudio de la constante dieléctrica.

### **2. OBJETIVO GENERAL**

Evaluar los efectos de la radiación gamma en las propiedades fisicoquímicas y dieléctricas de materiales compuestos de resina de poliéster de desecho y de celulosa de reciclado de envases de Tetra Pak®.

---

---

# CAPÍTULO 3

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

---

En este capítulo se mencionan los materiales y procedimientos utilizados en la elaboración de las muestras para su caracterización. Los materiales son celulosa y resinas poliéster. Además de la mención de los equipos y las condiciones de ensayo para la caracterización.

### 2.1. Materiales

#### 2.1.1 Celulosa

La celulosa fue obtenida de envases Tetra Pak de distintos productos, jugos, leche y otros, mediante un proceso de hidropulpeado. La pasta es procesada mediante un proceso de secado y en calidad de fibras. La celulosa es proporcionada en cartón tipo kraf compactado con un grosor de 1.2 cm en placas de .5 x 1 m. tonalidad color ostión con algunas trazas visibles de material y tinta

#### 2.1.2. Resina de poliéster insaturado.

La resina que se empleó en este trabajo fue una resina de uso general con el nombre comercial de POLYLITE 33915-15 proporcionada por la empresa REICHHOLD QUIMICA DE MEXICO S.A. DE C.V. ubicada en Atlacomulco Estado de México, Polylite 33915-15 es una resina poliéster no saturada disuelta en estireno, ortoftálica, de reactividad baja, viscosidad media y sin pre-acelerar. Se pueden promover con cobalto para obtener un sistema de curado a temperatura ambiente mediante la adición de Peróxido de Metil Etil Cetona consultando la tabla 1.

Tabla 2.1. Sistema recomendado para resina poliéster basado en cobalto y peróxido.

	Mínimo	Máximo
% de Naftenato u Octoato de Cobalto al 6%	0.1	1.0
% de Peróxido de Metil Etil Cetona	0.8	2.5

Las características de la resina pueden ser verificadas mediante técnicas convencionales estandarizadas donde se pueden verificar datos como: % de no volátiles, viscosidad y condiciones iniciales en el proceso de reticulación (tabla 2), tiene una variación en estas condiciones iniciales de 8% por cada 6 meses hasta perder sus propiedades fundamentales a lo largo de 1.5 años que es el tiempo máximo permitido en almacén.

Tabla 2.2. Características iniciales de la resina descritas para el número de lote de identificación.

DETERMINACIÓN	MÉTODO	ESPECIFICACIÓN	RESULTADO
% NO VOLATILES	RQMPEA-0041	64 - 67	65.39
VISC. BKF LVF 3/60 @25°C	RQMPEA-0002	400 - 600	570
COLOR GARDNER	RQMPEA-0020	1 MÀXIMO	<1
NÚMERO ÀCIDO EN SOLUCIÓN	RQMPEA-0026	20.5-32.5	26.6
TIEMPO DE GEL (MINUTOS) **	RQMPEA-0066	10 - 12	10'08"
TIEMPO DE CURADO (MINUTOS)**	RQMPEA-0066	17 - 24	19'30"
TEMP. DE EXOTERMIA (°C)**	RQMPEA-0066	155 - 180	158
ESTABILIDAD @ 105°C (HORAS)	RQMPEA-0118	5 MÍNIMO	>5

## 2.2. Procedimiento Experimental

### 2.2.1. Preparación de la celulosa

La celulosa en presentación kraft fue fragmentada manualmente en porciones más pequeñas para facilitar el proceso de molienda misma que se llevó acabo en un molino de martillos por un lapso de 5 minutos y en porciones pequeñas ya que el material aumenta su volumen en el proceso (figura 1b, 1c). La celulosa molida se colocó en una estufa a aproximadamente 25 a 30 °C por 5 días para eliminar humedad, los materiales fueron etiquetados y separados en pequeñas porciones para su caracterización y modificación.



Figura 2.1. Fibras de celulosa de envases Tetra Pak a) papel kraft, b) molida y c) resina reticulada para su modificación.

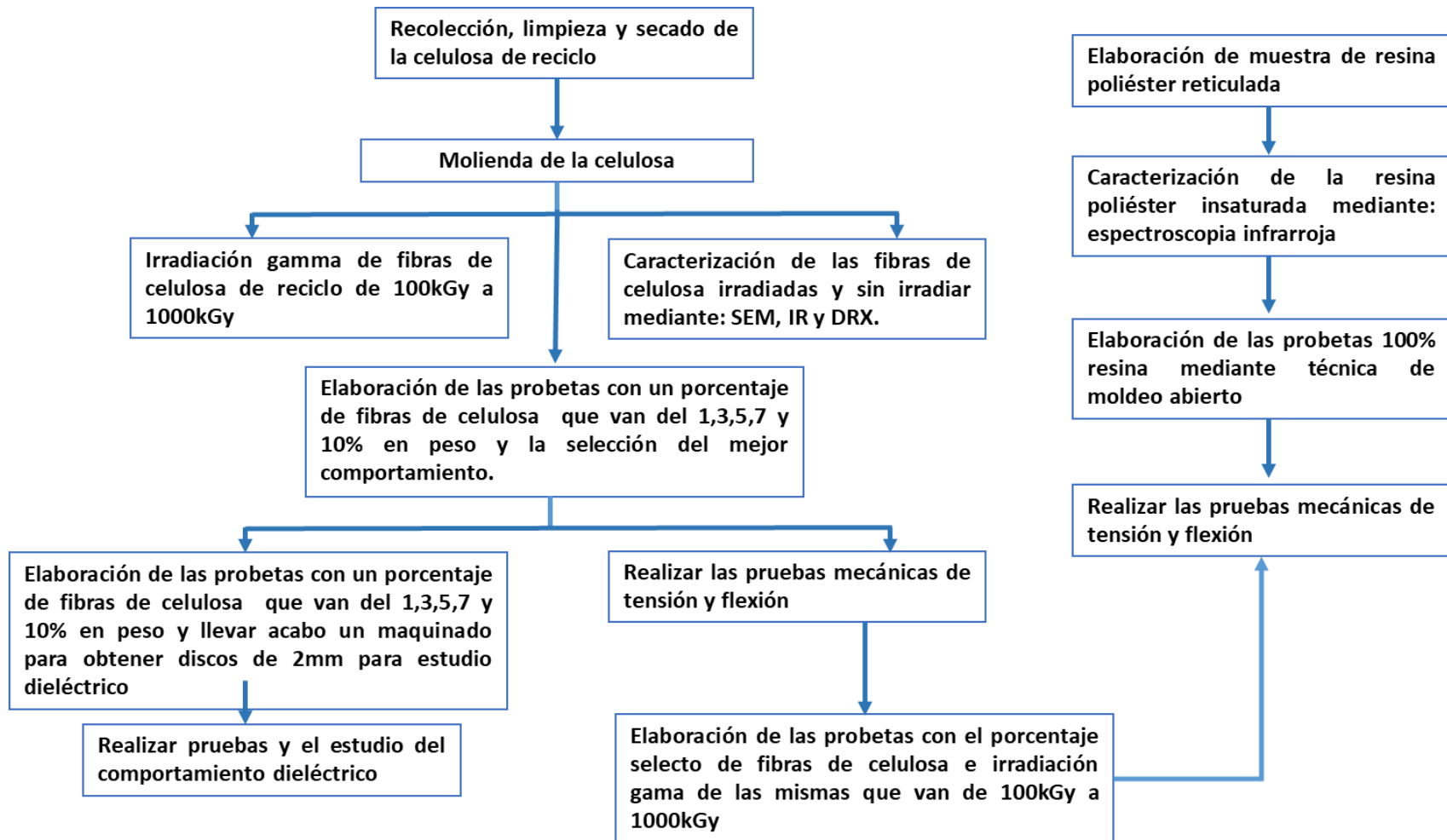


Figura 2.2. Representación esquemática del procedimiento experimental

### 2.2.2. Resina poliéster

La resina de poliéster insaturada fue promovida mediante la adición de 0.015 % de cobalto al 6%; su polimerización se llevó a cabo mediante la adición de 1.5% de peróxido de etil metil cetona a 16°C. Se elaboraron muestras cilíndricas con un diámetro de 5 mm y 4 mm de espesor.

### 2.2.3. Elaboración del compuesto: resina y fibras

En una primera etapa se realizaron pruebas de dispersión de fibras para conocer la concentración óptima a la cual las fibras se distribuyen homogéneamente en la resina. Se mantuvo una concentración de 20 g. de resina y se fueron adicionando las fibras. La concentración óptima de fibras de celulosa fue del 10% con respecto a la cantidad de fibras agregadas y la manipulación de la mezcla. En la tabla 3 se muestran los porcentajes de inicio que se utilizaron para su preparación determinando que las proporciones de material reciclado podrían ser de 1 a 10 % en peso del material.

Tabla 2.3. Desarrollo de material compuesto utilizando distinta cantidad de fibras.

<b>Celulosa (%)</b>	<b>Observaciones</b>
1	Buena dispersión
5	Buena dispersión
10	Ligero aumento de aglomeración
15	Se aglomera

Se promovió la cantidad de 250gr de resina, posteriormente se atemperó el material a 30°C para poder llevar a cabo la mezcla con las fibras y facilitar así su dispersión, una vez realizada la mezcla el material se sella y se coloca por 24 horas en la estufa a 25°C para permitir impregnación con el material y eliminar la mayor cantidad de

aire capturado por el material en el proceso de mezclado. Se catalizó el material y se vació en moldes aproximados de 5mm de diámetro semejantes a la figura 1c

### **2.3. Irradiación de los compuestos de resina y fibras de celulosa**

Tanto las fibras de celulosa como la resina se depositaron en bolsas, las cuales fueron etiquetadas con cinta adhesiva para su tratamiento con radiación gamma. Se irradiaron a dosis de hasta 1000 kGy (1 MGy), en intervalos de 100 kGy; en un irradiador Gammabeam 651 PT de la compañía NORDION con lápices de cobalto 60 ( $^{60}\text{Co}$ ) con vida media de 5.2 años. Localizado en el Instituto Nacional Investigación Nucleares (ININ).

### **2.4. Espectroscopia infrarroja**

La caracterización se realizó para cuantificar los cambios en los grupos funcionales de la resina poliéster después de ser irradiados. Se realizó utilizando una muestra en polvo de 0.5 g; en un espectrofotómetro infrarrojo con aditamento ATR en el intervalo de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  de la marca Nicolet, modelo Avatar 360, localizado en el laboratorio de investigación y desarrollo de materiales avanzados.

### **2.5. Microscopia electrónica de barrido**

La caracterización de la morfología se realizó mediante microscopía electrónica de barrido en un microscopio electrónico de barrido, marca JEOL modelo JSM, en el modo de electrones secundarios a 30 kV de aceleración.

### **2.6. Difracción de rayos X**

La cuantificación de la estructura cristalina de las muestras sin irradiar e irradiadas se llevó a cabo en un Difractómetro marca BRUKER D8 ADVANCE con una potencia de 30 kV con ventana de  $10\text{-}55^\circ$ , y velocidad de  $0.5^\circ/\text{min}$ . Las muestras fueron tamizadas con el fin de obtener partículas de tamaños muy pequeños, para disminuir los efectos sobre la línea base del equipo. La cantidad de celulosa examinada fue de 2 mg.

## 2.7. Ensayos Mecánicos

El procesamiento de los materiales sigue cuidadosamente la descripción anterior tanto del sistema de promoción y catálisis de la resina así como la metodología para la elaboración del material compuesto.

En la elaboración de las probetas se siguieron las normas ISO 527 Y 178 para materiales plásticos, se empleó moldes de acero inoxidable y material desmoldante estándar. Una vez realizada la mezcla con el proceso ya descrito se vertió el material en los moldes; una vez vertido se colocó una placa de vidrio para distribuir el material adecuadamente en los bordes y eliminar algunas de las fallas más comunes en la elaboración de estos materiales pasa aproximadamente 25 minutos desde el moldeo se retira la placa con las probetas y se coloca una placa adicional para evitar que la probeta se deforme y se coloca por 15 minutos en una estufa para un proceso de post-curado de aproximadamente 15 minutos a 60°C, se retira y se deja el material 24 horas antes de retirar de las placas y eliminar los contornos filosos que se generan en el proceso figura 2c.

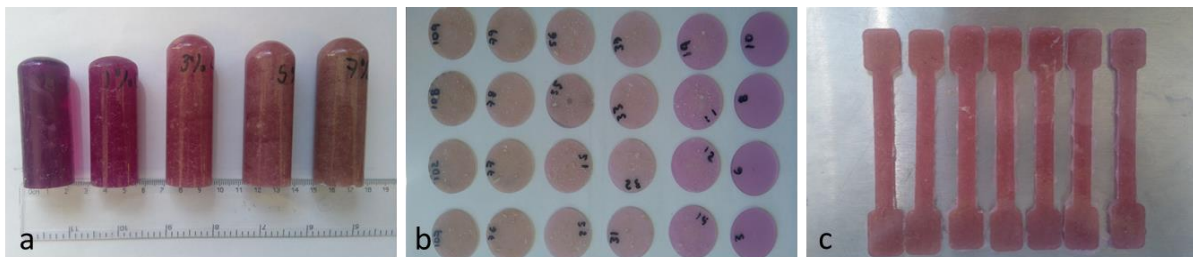


Figura 2. a) Probetas con distintas concentraciones, b) muestras para determinaciones dieléctricas y c) probetas ISO 527.

### *Ensayo de tensión*

El ensayo a tensión fue realizado en una máquina universal INSTRON modelo 3366, localizada en el Centro Regional de Ingeniería Toluca (TREC). El ensayo se realizó a temperatura ambiente, con humedad relativa de 50% y una velocidad controlada de 50 mm/min; conforme a la norma ISO 527 (fig.3.4). El ensayo se realizó a probetas de los tres tipos de materiales sin irradiar e irradiadas.

### *Ensayo de flexión*

El ensayo a flexión fue realizado en una máquina INSTRON modelo 366, localizada en el Centro Regional de Ingeniería Toluca (TREC). El ensayo se realizó a



temperatura ambiente, una humedad relativa de 50%, y utilizando una velocidad controlada de 50 mm/min de acuerdo a la norma ISO 178.

## **2.8. Medición del comportamiento dieléctrico**

Los materiales para obtener estas muestras fueron procesadas de igual manera que las probetas, el material fue vertido en tubos de vidrio de un diámetro de 20mm por un largo de 150mm, el desmolde de las probetas se realizó 24 horas después y se dejó en reposo 1 semana. Una vez cumplido el tiempo el material se maquinó en un torno para obtener pequeños discos con un grosor aproximado de 1.5 a 2 mm promedio. Las probetas fueron realizadas con una concentración de 1, 3, 5, 7 y 10% en peso respectivamente.

---

# CAPÍTULO 4

## DISCUSIÓN RESULTADOS

---

En el siguiente apartado se estudian las características de la celulosa, resina y el material compuesto, mediante Difracción de Rayos-X, espectroscopía FT-IR, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), además de las propiedades mecánicas y del comportamiento dieléctrico.

### **3.1. Difracción de Rayos X de las fibras de celulosa sin irradiar e irradiadas**

En la figura 3.1 se muestran los espectros de Rayos X de las fibras de celulosa obtenidas del reciclamiento de los envases de Tetra Pak, sin irradiar e irradiadas a 500 kGy y 1,000 kGy. Los bandas de difracción se observan a  $15.8^\circ$ ,  $22.9^\circ$  y  $34.8^\circ$   $2\theta$  correspondientes a la celulosa I. Después de aplicar dosis de irradiación de 500 kGy y 1,000 kGy, los bandas a  $15.8^\circ$  y  $22.9^\circ$   $2\theta$  muestran reducción en la intensidad, lo que es indicativo de la disminución del grado de cristalinidad.

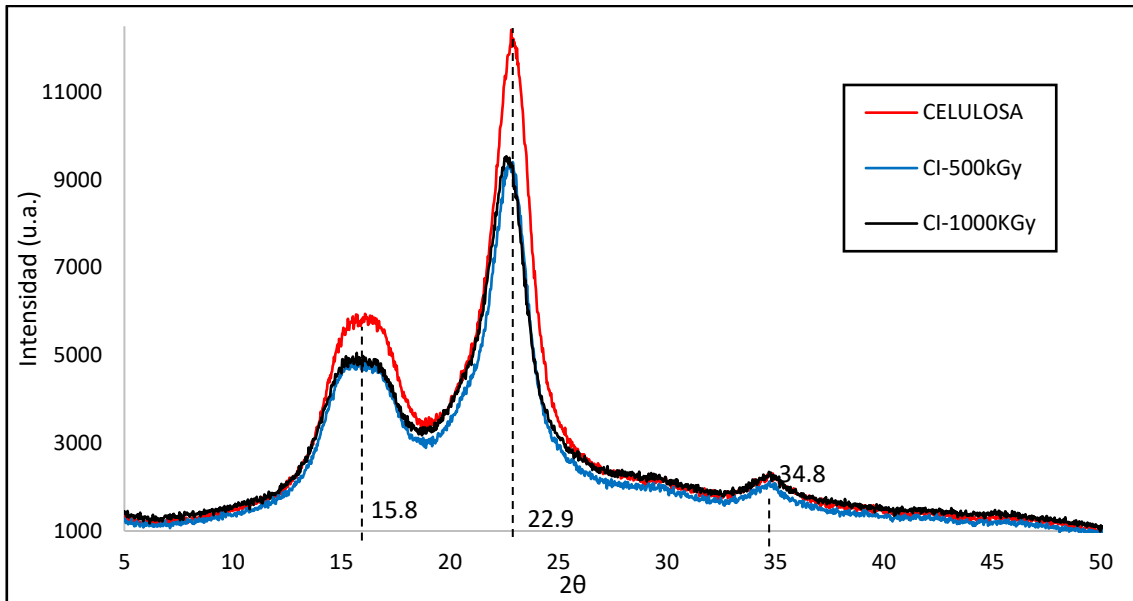


Figura 3.1. Espectro de las fibras de celulosa recicladas sin irradiar e irradiadas.

El índice de cristalinidad de la celulosa, resina y el material compuesto, es calculado por medio de la ecuación 1.

$$ICR (\%) = \frac{I_m - I_1}{I_m} \times 100 \quad \text{Ec. 1}$$

Donde  $I_m$  es la intensidad máxima de difracción de la banda localizada en  $15.8^\circ 2\theta$ ; mientras que  $I_1$  es el valor máximo de intensidad en la línea de referencia, la cual se toma en un ángulo  $22.9^\circ 2\theta$ .

El índice de cristalinidad de la celulosa reciclada disminuye conforme se incrementa la dosis de radiación (figura 3.2); siendo del 74% para la celulosa sin irradiar, el cual disminuye hasta 65% para celulosa irradiada a 1,000 kGy.

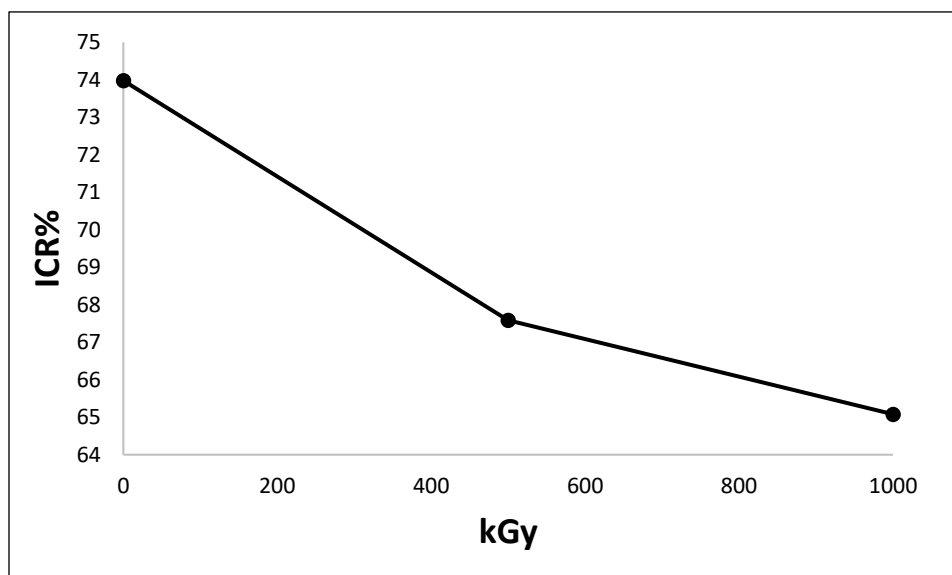


Figura 3.2. Índice de cristalinidad de fibras de celulosa recicladas sin irradiar e irradiadas.

El rompimiento de los enlaces moleculares efectuado por la radiación gamma, es aleatorio a lo largo de la cadena molecular, independientemente de la cristalinidad, es decir la radiación lo mismo afecta a las regiones amorfas como a las cristalinas.

### 3.2. Espectroscopia Infraroja (FT-IR)

#### 3.2.1. Espectroscopía FT-IR de celulosa reciclada de envases Tetra Pak

La espectroscopía FT-IR permite caracterizar la estructura química mediante la identificación de los grupos funcionales presentes. En la figura 3.2.1 se muestra el espectro de infrarrojo de celulosa y en la tabla 3, se aprecian las bandas características.

Tabla 3.1. Bandas de IR características de la celulosa reciclada y comercial.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	
	Reciclada	Comercial
3384	Vibración de estiramiento (O-H)	Estiramiento (O-H)
2900	Vibración de estiramiento (C-H)	Estiramiento (C-H)
1631	Flexión del enlace O-H (agua adsorbida)	(O-H) agua absorbida
1420	Vibración de flexión simétrica (CH <sub>2</sub> )	flexión (CH <sub>2</sub> )

1100	Estiramiento asimétrico (C-O-C)	---
1155	--	C-O-C
1029	Tensión (C-O)	Tensión (C-O)

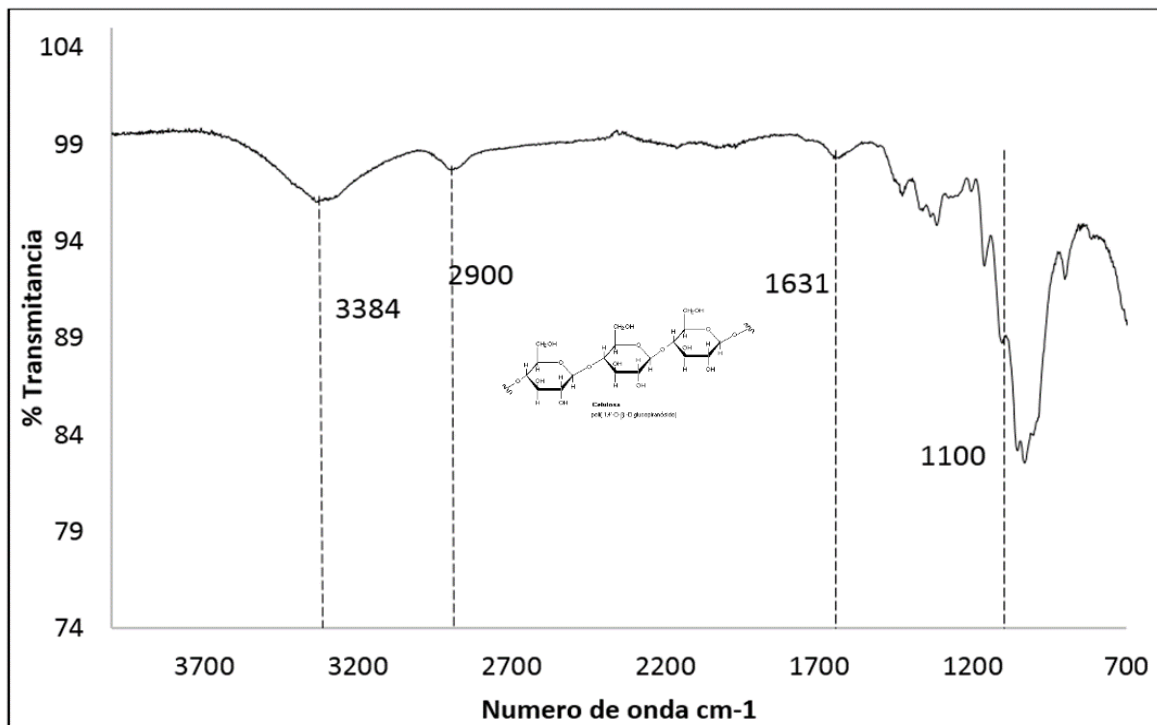


Figura 3.2.1. Espectro FT-IR de la celulosa reciclada de envases de Tetra Pak.

### 3.2.2. Espectroscopía FT-IR de celulosa reciclada e irradiada

Los espectros FT-IR de la celulosa irradiada presentaron las mismas bandas características de la celulosa sin irradiar (figura 3.2.2), es decir, la estructura química es estable; no obstante se observaron variaciones en las intensidades de algunas bandas a distintas dosis de radiación.

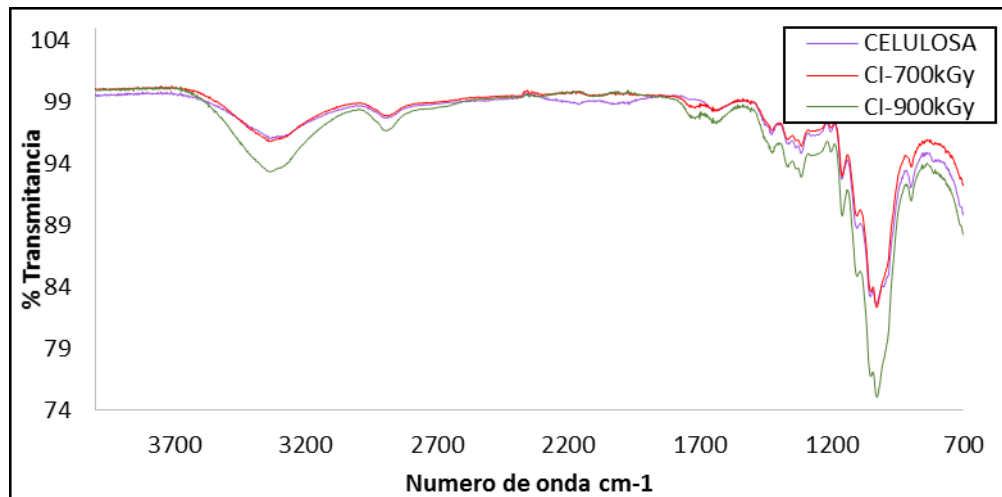


Figura 3.2.2. Espectro FT-IR de la celulosa reciclada sin irradiar e irradiada.

Las variaciones en las intensidades de los bandas se pueden observar para la banda a  $3330\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la celulosa tipo II; la intensidad va disminuyendo conforme se incrementa la dosis de radiación (figura 3.2.3). En el caso de la banda en  $2900\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones de estiramiento del enlace C-H, la intensidad es mayor para la celulosa irradiada a  $700\text{ kGy}$ , pero a  $900\text{ kGy}$  su intensidad se encuentra por debajo de la celulosa sin irradiar. Este comportamiento es debido a algunos factores tanto moleculares como técnicos, una de las variaciones principales es el contenido de muestras ingresadas al equipo para su lectura y otro comportamiento puede ser a las vibraciones del mismo grupo funcional con algunos corrimientos no significativos de la banda lo que darían como resultado el ensanchamiento o crecimiento de la intensidad.

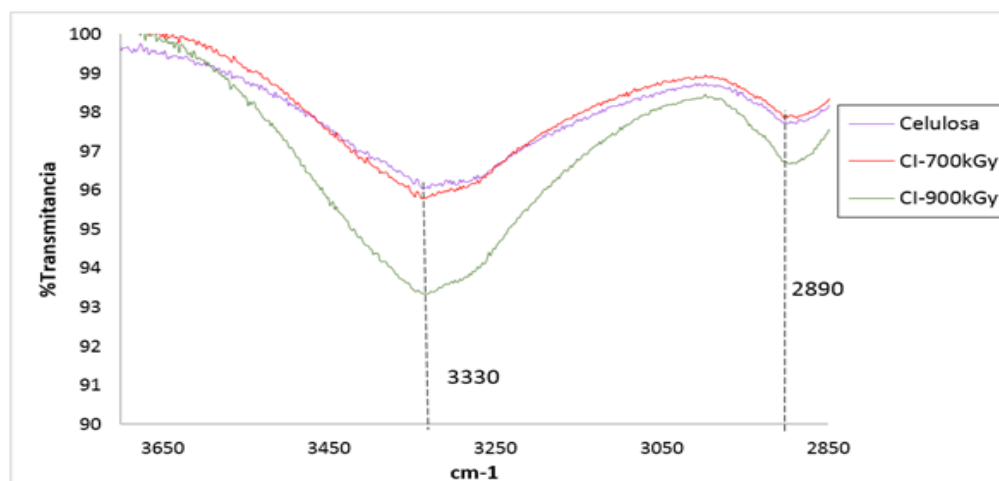


Figura 3.2.3. Espectro FT-IR de la celulosa sin irradiar e irradiada en la región  $3650\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ .

La banda de absorción a  $1420\text{ cm}^{-1}$ , asignada a una vibración de flexión simétrica de  $\text{CH}_2$ , incrementa su intensidad para celulosa irradiada a  $700\text{ kGy}$ , pero la disminuye a dosis de  $900\text{ kGy}$ . Cabe mencionar que esta banda se conoce como la "banda de cristalinidad", es decir, la disminución en su intensidad significa reducción en el grado de cristalinidad.

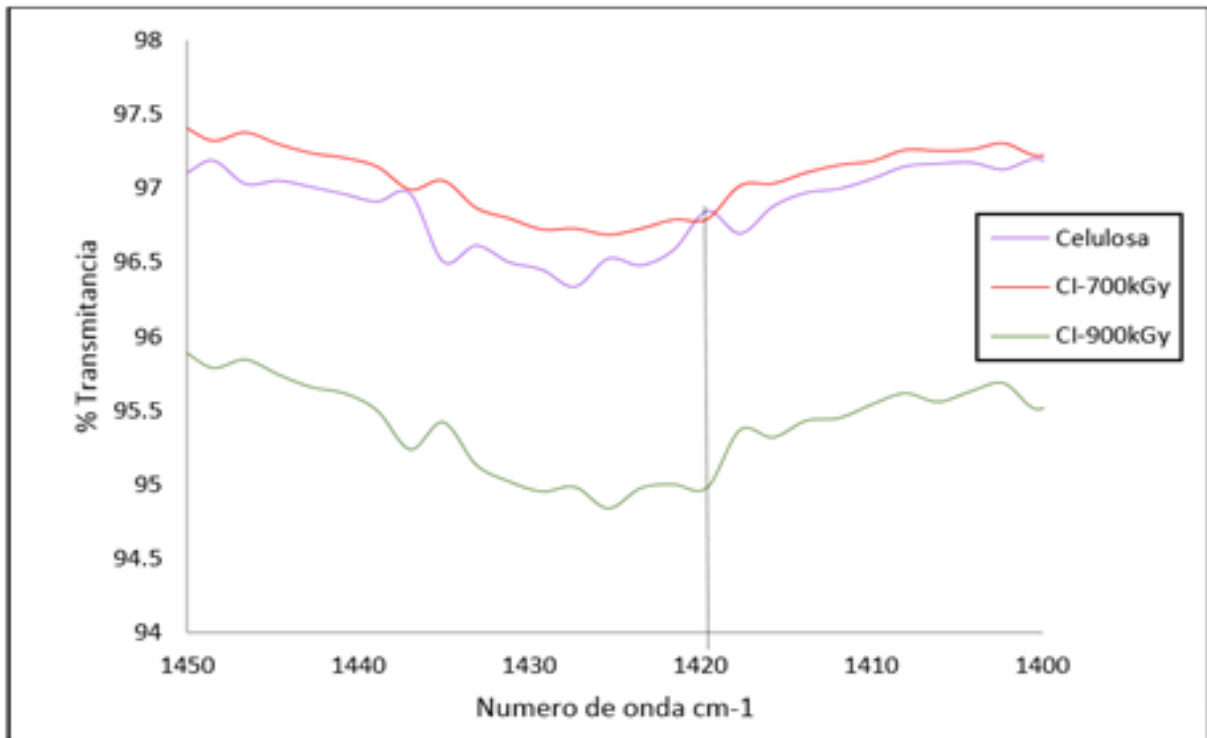


Figura 3.2.4. Espectro FT-IR de la celulosa en la región  $1450\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ .

Los bandas  $900$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$  son características de los enlaces de hidrógeno; para las dosis de  $700$  y  $900\text{ kGy}$  presentan mayor intensidad que las de la celulosa sin irradiar. La banda  $970\text{ cm}^{-1}$  se vuelve casi imperceptible en el espectro; está atribuida a la interacción del hidrogeno en las capas exteriores de las fibras de celulosa, es decir se presenta rompimiento de enlaces de hidrógeno. Las bandas a  $1050\text{ cm}^{-1}$  y  $1020\text{ cm}^{-1}$ , para celulosa irradiada, tuvieron un corrimiento en el número de onda.

La banda a  $898\text{ cm}^{-1}$ , asignada al estiramiento de C-O-C sobre enlaces  $\beta$ -(1-4)-glucósido, es una banda de absorción "amorfa", la cual aumenta su intensidad para una dosis de  $700\text{ kGy}$ , pero la disminuye para  $900\text{ kGy}$  (Figura 3.2.5). La celulosa irradiada presenta un desplazamiento muy ligero respecto a la celulosa sin irradiar.

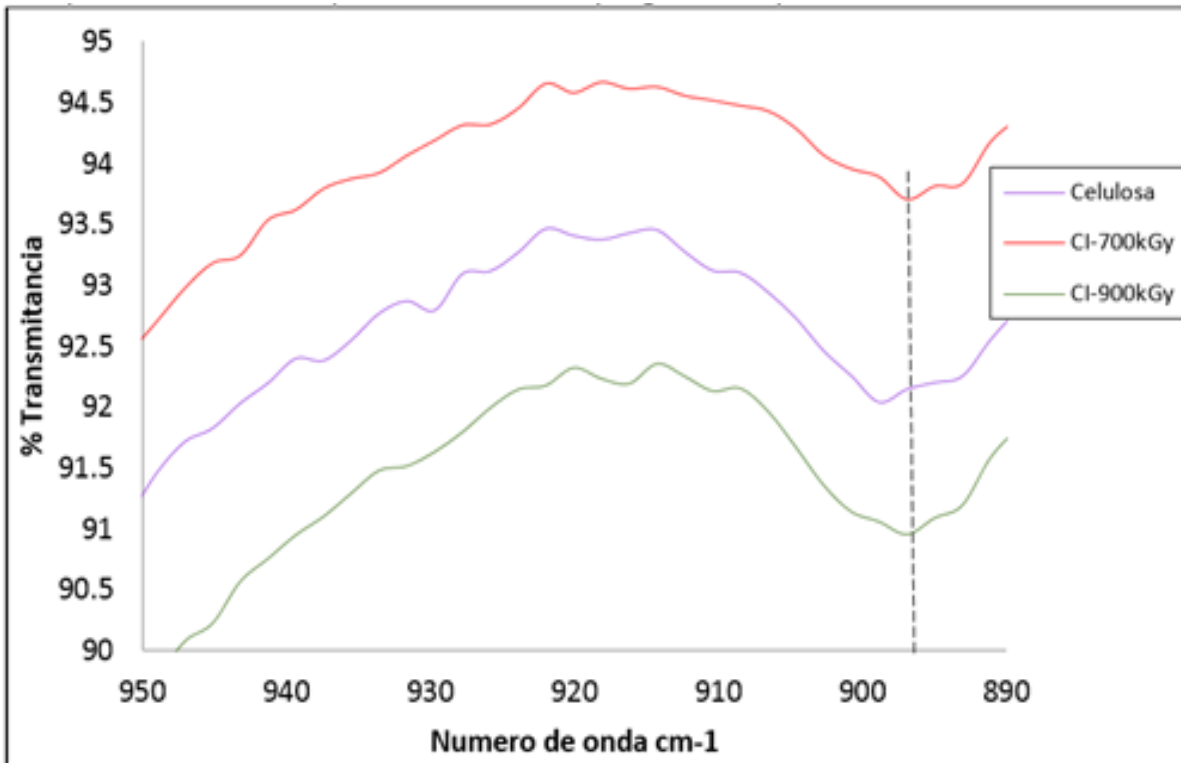


Figura 3.2.5. Espectro FT-IR de la celulosa en la región 950-890  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.2.3. Espectroscopía FT-IR de resina poliéster irradiada

En la figura 3.3.1 se muestra el espectro de infrarrojo de la resina poliéster sin irradiar e irradiada, y en la tabla 3.2 las bandas características. La ausencia de intensidades características de monómero de estireno, se debe a su baja concentración en la resina y a que esta última ya está reticulada.



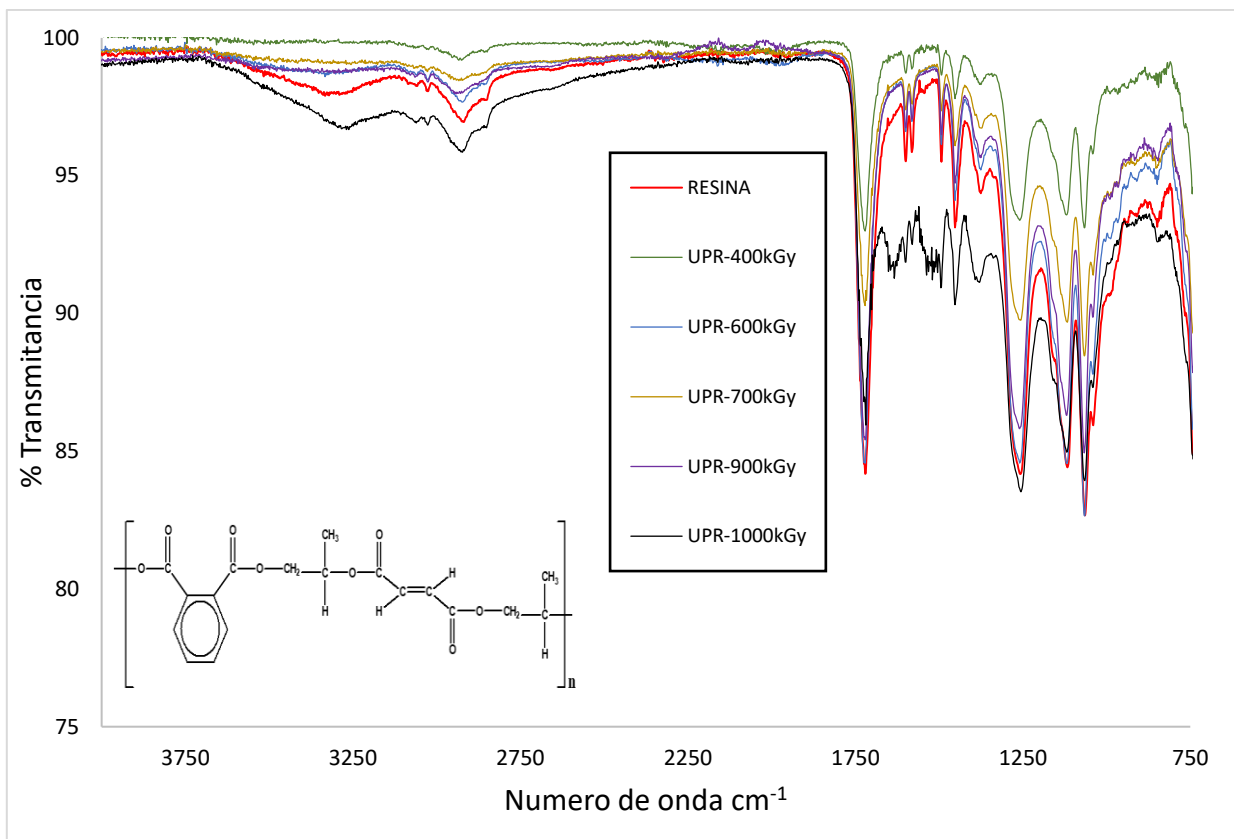


Figura 3.3.1. Espectro FT-IR de la resina sin irradiar e irradiada.

Tabla 3.2. Bandas de IR características de resina de poliéster en stock y resina comercial.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	
	Resina en stock	Resina Comercial
1730	---	Tensión de carbonilo del poliéster (C=O)
1720	Tensión de carbonilo del poliéster (C=O)	---
1360	Aleteo C-H2 del conformado trans perteneciente al glicol	---
1000, 1300	Tensión C-O	Tensión C-O
1000-990 920-910	Mono sustitución del vinil RCH=CH2	Vinilo CH=CH2
750-800	---	Anillo benzoico

En términos generales, el estudio de la reticulación de la resina poliéster inducida por radiación gamma se basa en irradiarla ligeramente sin llegar a que se reticule. Durante este proceso se ha observado como las bandas características de las insaturaciones tanto de la resina poliéster como del monómero (estireno) disminuyen considerablemente.

Se observan cambios en las intensidades de las bandas en la región  $1750\text{ cm}^{-1}$  - $1250\text{ cm}^{-1}$ , no obstante se mantienen las bandas características del poliéster hasta dosis de irradiación de  $1,000\text{ kGy}$ .

La banda a  $1730\text{ cm}^{-1}$  predomina en todos los espectros irradiados ( $100$  - $1,000\text{ kGy}$ ), solo varía en la intensidad. La cual es consecuencia de los efectos de la radiación gamma. En general, se puede producir: copolimerización entre las trazas de estireno con el poliéster, homopolimerización poliéster-poliéster o homopolimerización estireno-estireno, aunado a la posibilidad de que el número de enlaces covalentes en el retículo tridimensional varíe.

Con base en el cambio de intensidad de la banda a  $1600\text{ cm}^{-1}$  perteneciente al enlace (C=C) del vinilo, se puede deducir que a pesar de tener 35% en peso de monómero el estireno, este se incorpora al arreglo tridimensional del poliéster en su totalidad, disminuyendo la presencia de las bandas características del vinilo en mono sustitución.

No se observan cambios en las bandas en la región del espectro de  $1000$ - $910\text{ cm}^{-1}$  características de la mono sustitución del vinil  $\text{RCH}=\text{CH}_2$  (Figura 3.3.2). Todos los espectros de resina poliéster irradiada tienen intensidades por arriba del espectro sin irradiar, es decir se tiene mayor reticulación a  $400\text{ kGy}$ , ya que se reduce el posible estireno libre disuelto. Es interesante notar que el espectro a  $1,000\text{ kGy}$  está muy cercano al espectro de la resina sin irradiar, lo cual indica que al aumentar la dosis se incrementa el número de enlaces de entrecruzamiento en las cadenas poliméricas, siendo máximo a  $400\text{ kGy}$ ; pero a dosis mayores se promueve el rompimiento de los mismos.

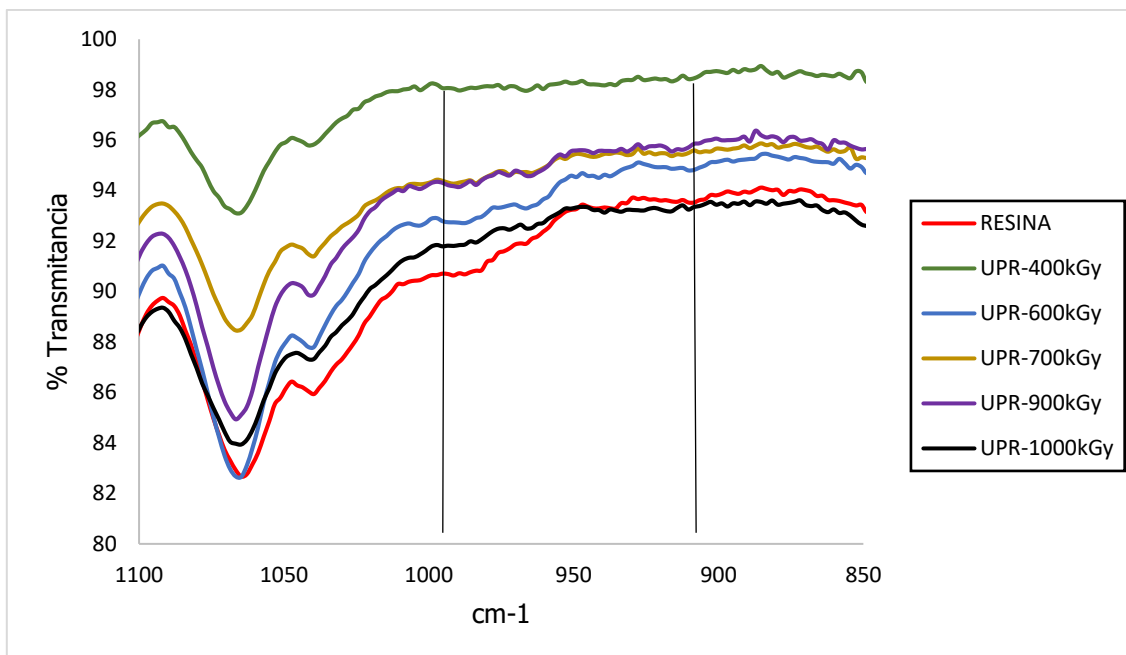
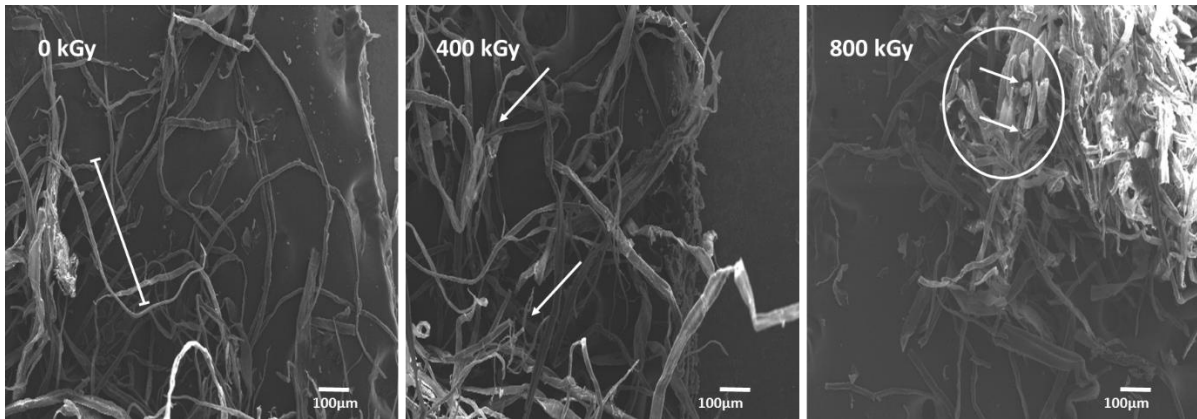


Figura 3.3.2. Espectro FT-IR de la resina poliéster en la región 1100 – 850 cm<sup>-1</sup>.

### 3.3. Imágenes SEM de celulosa sin irradiar e irradiada

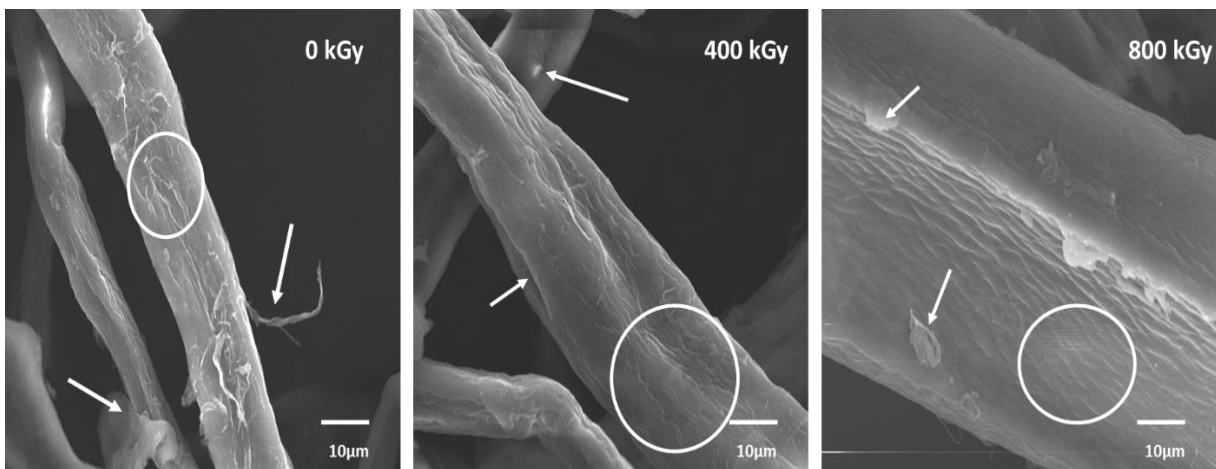
El reciclamiento de fibras de celulosa considera ciertas etapas, entre estas: procesamientos mecánicos, térmicos y químicos; los cuales provocan desgaste. A pesar de esto, las fibras de celulosa reciclada de esta investigación presentan cambios menores en su superficie, como se puede apreciar en la figura 3.1, se pueden observar fibras con superficies homogéneas, con longitudes mayores a 500 μm con diámetros entre 5 a 10 μm (señalada por la línea en la Figura).

Para dosis de irradiación de 400 kGy, se observan fibras fragmentadas de tamaños menores a 500 μm y con superficies rugosas (señaladas por las flechas en la Figura). Al incrementar la dosis a 800 kGy se observa aglomeración de fibras, las cuales son de tamaños menores a 200 μm, así como mayor número de fibras fragmentadas (señaladas por las flechas dentro del círculo, en la Figura). En términos generales, la fragmentación y dispersión de las fibras se debe al rompimiento del enlace glucosídico de la celulosa, el cual genera radicales libres.



### 3.1. Imágenes SEM de fibras de celulosa sin irradiar e irradiadas.

Mediante un acercamiento a la superficie de las fibras de celulosa, es posible observar con mayor detenimiento los cambios. Cabe mencionar, que las fibras de celulosa se mantienen unidas primordialmente por los enlaces de hidrógeno. En el caso de las fibras de celulosa recicladas de esta investigación, se observa para las que no fueron irradiadas, diámetros entre 20 y 30  $\mu\text{m}$ , con una cantidad considerable de disgregaciones y estrías que se agrupan a lo largo de la longitud de las mismas (señaladas dentro del círculo en la Figura). Cuando se aplican 400 kGy de dosis de radiación gamma, los radicales libres propician las interacciones moleculares, provocando el rompimiento de enlaces y en consecuencia cambios de la superficie, los cuales se manifiestan por la disminución de las disgregaciones y la aparición de rugosidad a lo largo de la longitud. A mayores dosis, 800 kGy, es posible observar desprendimiento de partículas con diámetros de 5  $\mu\text{m}$  (señaladas dentro del círculo en la Figura), mayor rugosidad y una capa de celulosa proveniente de las disgregaciones cubriendo algunas secciones de la superficie.



3.2. Imágenes SEM de fibras de celulosa sin irradiar e irradiadas.

### **3.4. PROPIEDADES MECANICAS DEL MATERIAL COMPUESTO**

Se obtuvieron probetas de las mezclas de resina poliéster y fibras de celulosa reciclada, que posteriormente fueron sometidas a pruebas mecánicas, que incluyeron resistencia a la tensión y a la flexión. En una segunda etapa, las probetas fueron irradiadas con rayos gamma a dosis de 100 a 1,000 kGy.

#### *3.4.1. Resistencia a la tensión*

En la figura 3.4.1 se muestran los resultados del esfuerzo en tensión aplicado a las probetas de resina y fibras de celulosa reciclada. Las probetas elaboradas únicamente con resina presentaron un esfuerzo máximo de 91.3 MPa. Cabe recordar que las probetas se obtuvieron recortando la forma establecida por las normas ISO, de una placa de espesor de 4 mm.

Para las mezclas de resina y fibras de celulosa, se observa que conforme se agregan las fibras la resistencia a la tensión disminuye, obteniéndose el valor más bajo de 44.8 MPa con 3% de fibra; esta disminución significa un 48% con respecto del valor para las probetas sin fibras. A mayores concentraciones de fibra los valores aumentan ligeramente, hasta 62.4 MPa a la máxima concentración de fibra de 10%.

Con base en estos resultados, y dado que a una concentración del 5% de fibras de celulosa reciclada se presenta un ligero aumento a 62.4 MPa, y en función de agregar la mayor concentración posible de fibras, sin comprometer la integridad de las probetas, se utilizó el 5% de fibras para la elaboración de más probetas.

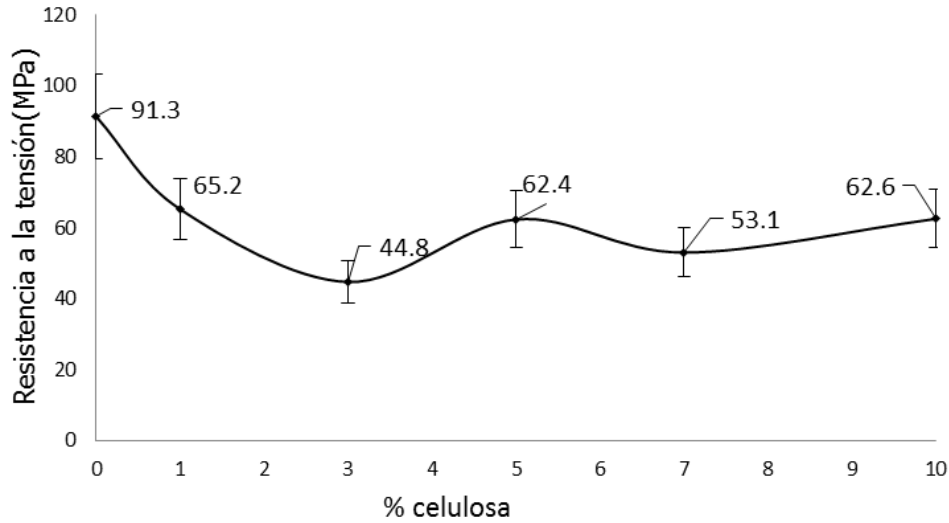


Figura 3.4.1. Resistencia a la tensión de mezclas resina y fibras de celulosa.

Respecto a los valores del módulo de Young en tensión, en la figura 3.4.2 se muestra el comportamiento conforme se incrementa la concentración de fibras. Se puede observar que la resina sin ningún refuerzo presenta un valor de 3.0 GPa, el cual difiere muy poco respecto a los valores obtenidos para bajas concentraciones de fibras, 1% y 3%. Es decir muy pocas fibras dispersas en la resina. Para mayores concentraciones de fibra (5, 7 y 10%) se incrementan los valores del módulo de elasticidad, llegando a ser hasta 42% mayores que el de la resina pura. Esto para una concentración de 10% de fibras de celulosa, donde los esfuerzos se distribuyen a lo largo de las fibras, incrementando la resistencia, haciendo que el composito sea más rígido.

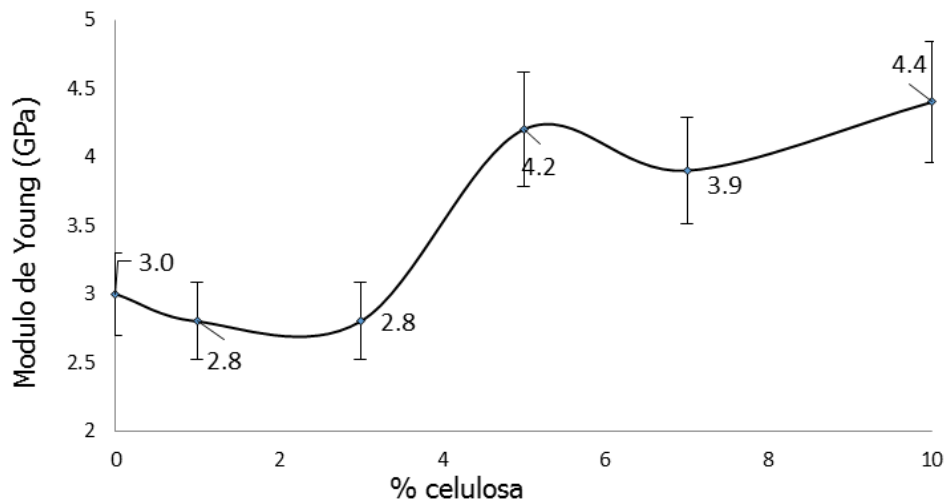


Figura 3.4.2. Módulo de Young en tensión de mezclas de resina y fibras de celulosa.

En la figura 3.4.3 se muestran las imágenes SEM de las mezclas elaboradas con 1, 3 y 7% de fibras de celulosa. Los cambios en los módulos de elasticidad se pueden relacionar con la morfología observada por SEM, de las mezclas. Para el caso de mezclas con el 1% de fibras se observa una superficie rugosa con la presencia de celulosa dispersa (ovalo derecho), en la resina (ovalo izquierdo). Mientras que en la imagen de las mezclas con 5% de celulosa, se puede observar más apelmazamiento de la celulosa sobre la superficie de la resina, con cierto espaciamiento (65  $\mu\text{m}$ ), que provoca mayor valor del módulo de elasticidad (como observa en la figura 3.4.2). Es decir una distribución más uniforme de la celulosa a lo largo del material provoca menor grado de elasticidad, haciendo del compuesto un material más rígido. A mayor concentración de celulosa (7%), se tiene un comportamiento similar al compuesto con el 5% de fibras, en términos de la dispersión de la celulosa, pero además, se observa mayor desgajamiento y separación de la celulosa, propagándose de forma longitudinal, provocando mayor rugosidad y en consecuencia aumento de los valores del módulo de elasticidad.

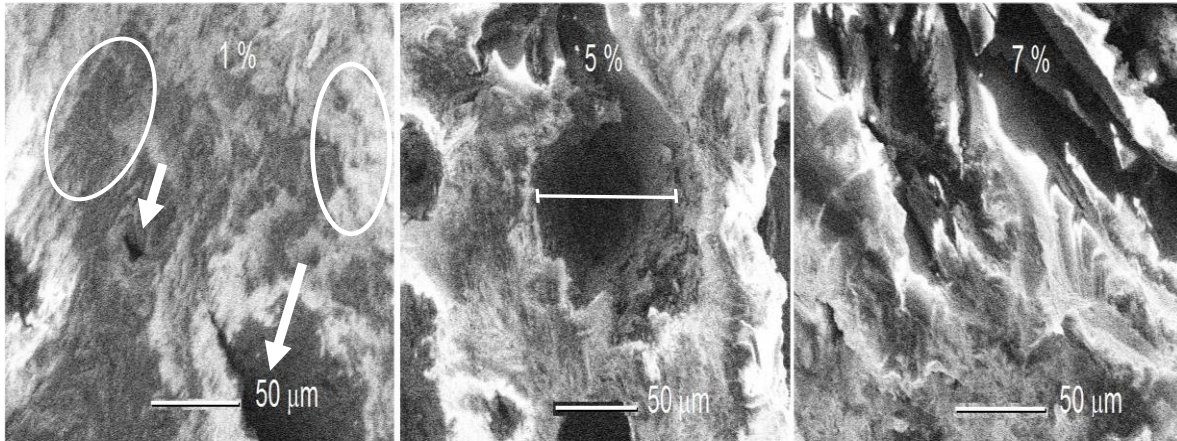


Figura 3.4.3 Imágenes SEM de mezclas de resina y diferentes concentraciones de fibras de celulosa.

El comportamiento de la forma de las fracturas de las probetas depende de la concentración de las fibras de celulosa. Para las probetas de solo resina poliéster y probetas con 1% de fibras, la fractura fue en los extremos de las mordazas. Las probetas con mayor concentración de fibras, presentaron la fractura a lo largo de la sección transversal. Dicho comportamiento es atribuido a un material frágil (Figura 3.4.4), mientras que para las probetas con 10% de fibras, la fractura es característica de un material plástico.

Al tratarse de un material termoestable, cuya configuración molecular es una red tridimensional, producto del entrecruzamiento de las insaturaciones tanto del poliéster como del estireno, presenta un comportamiento característico en el cual las cadenas poliméricas se conforman y orientan de forma tal que presentan mayor resistencia en la dirección de las fuerzas aplicadas en los ensayos de tensión. En general, el aumento en la concentración de fibras contribuye a que los esfuerzos se distribuyan más a lo largo de la probeta.



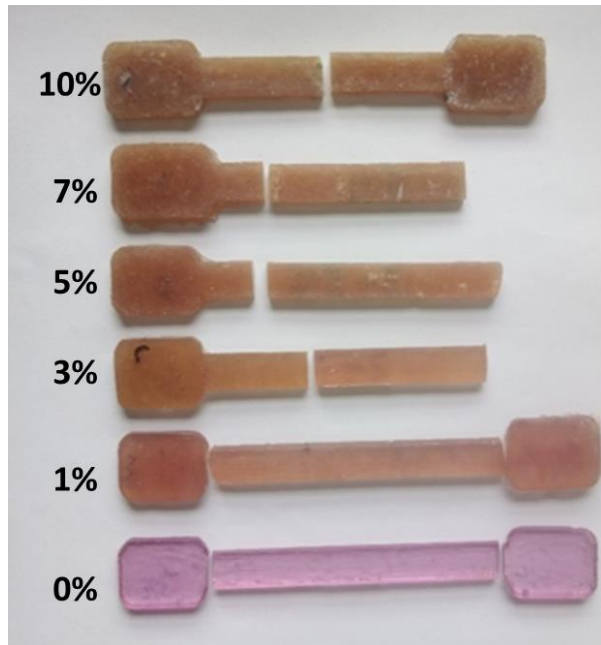


Figura 3.4.4. Comportamiento de las fracturas conforme al porcentaje de fibras agregadas.

### 3.4.2. Resistencia a la flexión

En la figura 3.4.5 se muestran los resultados de la resistencia en flexión de las probetas con fibras de celulosa reciclada. En términos generales, las fuerzas actúan de tal manera que inducen esfuerzos en tres puntos de la probeta, por lo cual se dice que la probeta se encuentra en flexión.

La probeta de 100% resina presenta una resistencia a la flexión de 7.2 MPa, valor que aumenta hasta en un 77 % cuando se agrega 1% de fibras. Sin embargo, para una concentración del 3% de fibras disminuye el valor, lo cual puede relacionarse con la distribución de las fibras a lo largo de las probetas. Posterior a concentraciones de 5, 7 y 10% de fibras, los valores aumentan. En particular se obtiene el valor máximo a un concentración del 7% de fibras, el cual representa un 82% de mejoramiento respecto a las probetas de resina pura. Dicho mejoramiento puede relacionarse con las imágenes SEM presentadas en la figura 3.4.6.

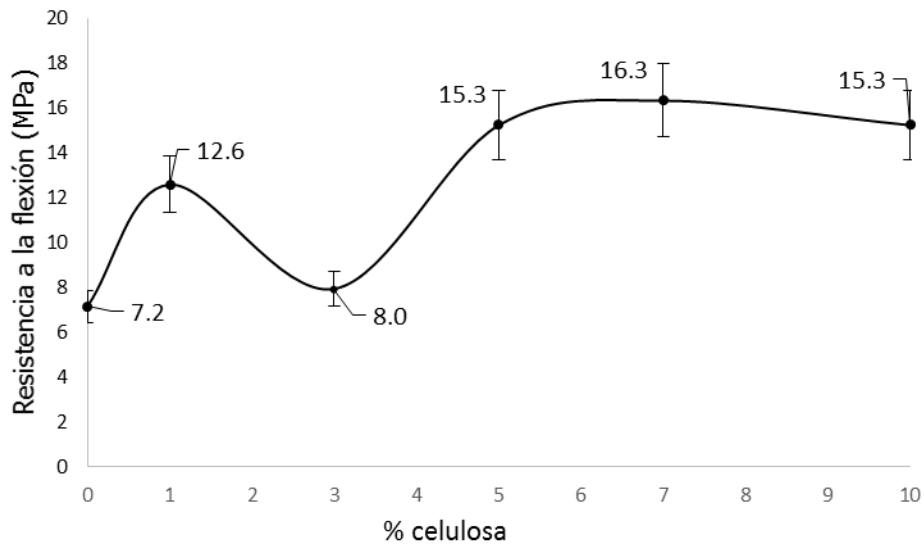


Figura 3.4.5. Resistencia a la flexión de mezclas resina y fibras de celulosa.

Con una concentración del 3% de celulosa se obtienen los valores más bajos de resistencia a la flexión, esto se debe a la forma y orientación de la celulosa sobre la superficie de resina, señalada por la flecha en la figura 3.4.6. Por otro lado, con la mayor concentración de celulosa, 7 %, se obtienen los mayores valores de resistencia, que se deben a la distribución uniforme de partículas resina+fibra.

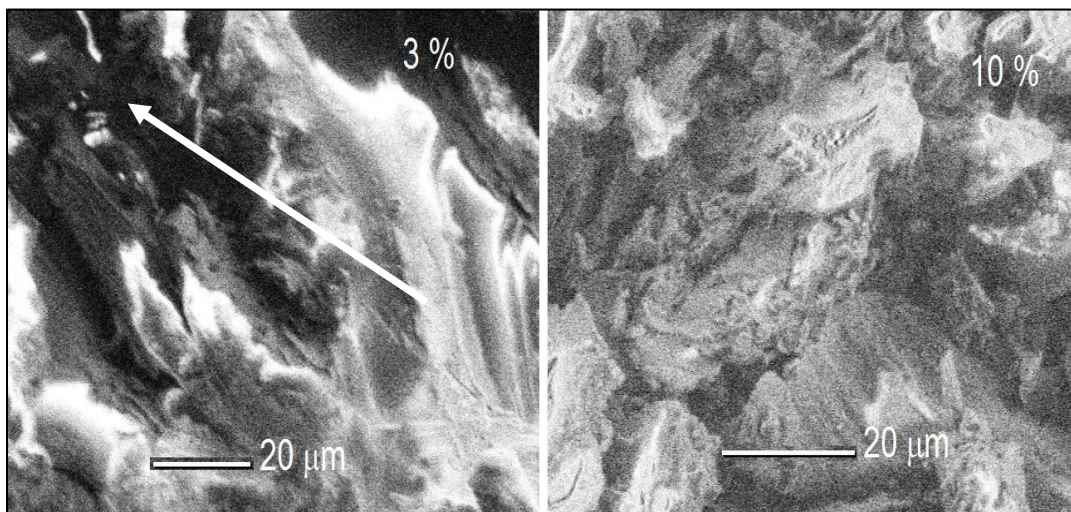


Figura 3.4.6 Imágenes SEM de mezclas de resina y diferentes concentraciones de fibras de celulosa.

Los valores del módulo en flexión como función del contenido de celulosa se muestran en la Figura 3.4.7. Se puede observar dos etapas, en la primera el valor del módulo disminuye para 1% de celulosa, y en la segunda los valores son casi constantes, entre 1.17 y 1.29. Es decir, al añadir celulosa el compuesto se vuelve más flexible.

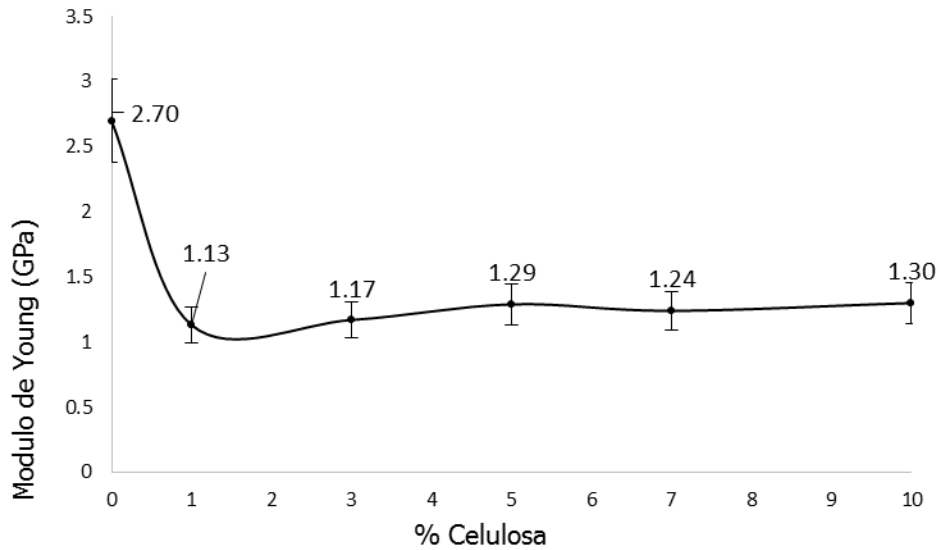


Figura 3.4.7. Módulo en flexión de mezclas de resina y fibras de celulosa.

Se esperaría que después de realizar la prueba de flexión, las fracturas aparecieran justo a la mitad de la longitud de las probetas, sin embargo, todas las probetas difirieron, como se observa en la figura 3.4.8. Este comportamiento es poco común en las resinas poliéster sin refuerzos, pero muy frecuente en las probetas reforzadas, debido a la distribución de esfuerzos resultado de la adición de fibras.

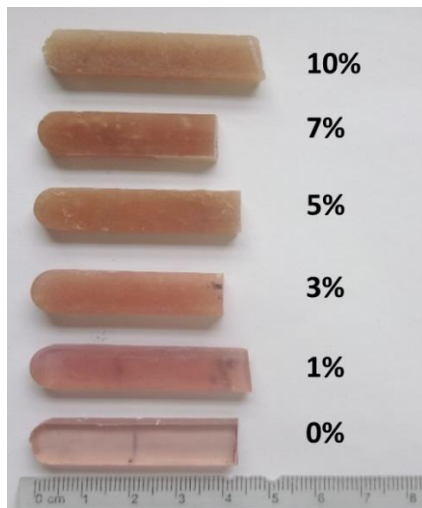


Figura 3.4.8. Comportamiento de la fractura en probetas de 10 cm de longitud sometidas a esfuerzos de flexión.

### **3.5. Propiedades mecánicas del composito irradiado de resina y fibras de celulosa**

Con base en los resultados obtenidos de resistencia a la tensión y a la flexión, de las mezclas de resina poliéster y fibras de celulosa reciclada, se eligió de acuerdo a su desempeño mecánico la concentración de 5% de fibras, para elaborar probetas de resina con fibras para posteriormente aplicarles rayos gamma a dosis de hasta 1,000 kGy.

#### *3.5.1 Esfuerzo – deformación en flexión de las mezclas irradiadas con 5% de fibras*

En la figura 3.5.1. se presentan las curvas esfuerzo-deformación de las probetas elaboradas con el 5% de fibras de celulosa recicladas, irradiadas a diferentes dosis. Para el caso del esfuerzo, el máximo valor se logró a 200 kGy, mientras que para la deformación, se observan los mayores valores del punto de cedencia a las dosis de 200 y 600 kGy. Se puede apreciar que los valores del esfuerzo para cada dosis de irradiación, varían entre 42.3 MPa y 67.1 MPa; mientras que los de la deformación lo hacen entre 0.006 mm y 0.011 mm.

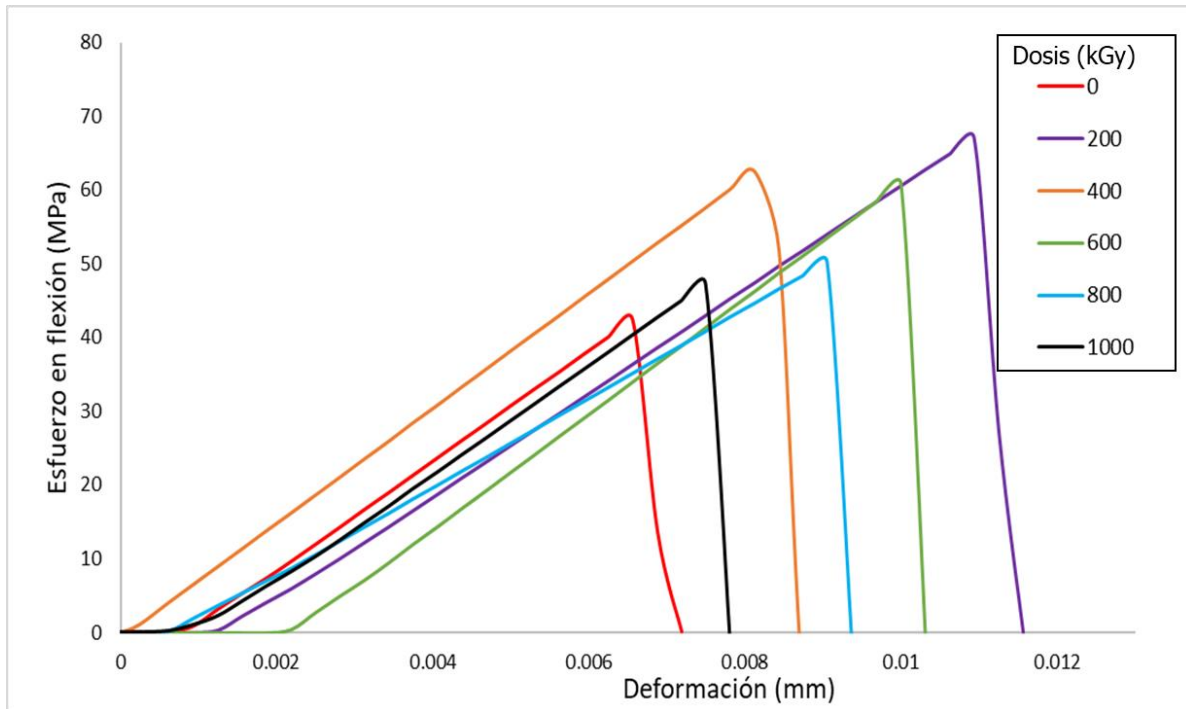


Figura 3.5.1. Esfuerzo vs. Deformación en flexión de mezclas resina+fibras de celulosa.

En la figura 3.5.2. se presentan los valores del esfuerzo y deformación de las probetas irradiadas, elaboradas con el 5% de fibras de celulosa recicladas (Los datos fueron tomados de la figura 3.5.1). En el caso del esfuerzo en flexión se observa un valor de 42.3 MPa para la mezcla sin irradiar. Posteriormente se incrementa el valor para una dosis de 200 kGy, hasta de 67.1 MPa, lo cual significa un incremento del 58%. Dicho incremento está asociado a la reticulación de la resina provocada por la radiación. Para dosis mayores van disminuyendo los valores, hasta llegar a 47.3 MPa, esto como consecuencia de la degradación del material.

Para la deformación en flexión, se tiene un valor de 0.006 mm para la probeta sin irradiar. Al incrementar la dosis a 200 kGy se logra una deformación máxima de 0.011 mm, lo cual significa un incremento del 83%. Para dosis mayores, la deformación sigue teniendo valores mayores al del composito sin irradiar, entre 0.007 y 0.010 mm. La radiación gamma provoca mayor deformación, esta sugiere que las cadenas poliméricas vayan uniéndose (cross-linking), hasta lograr un máximo de estas uniones, para posteriormente irse rompiendo y generar la fractura.

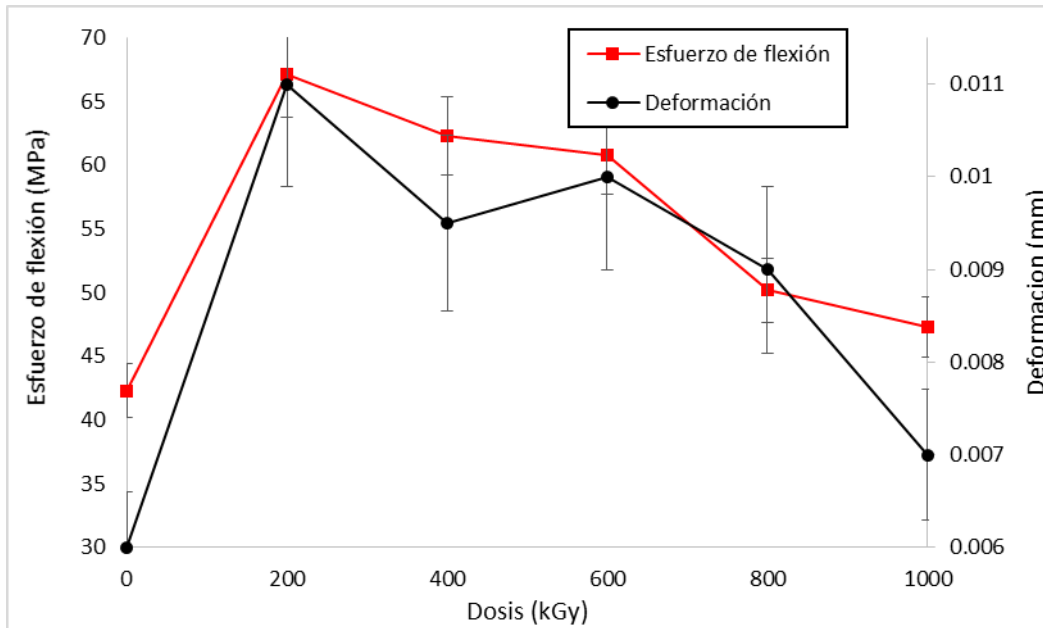


Figura 3.5.2 Esfuerzo y deformación en flexión de mezclas irradiadas de resina+fibras de celulosa.

### 3.5.2 Módulo en flexión de las mezclas irradiadas con 5% de fibras

En la Figura 3.5.3 se presentan los valores del módulo de elasticidad en flexión de las probetas elaboradas con el 5% de fibras de celulosa recicladas, irradiadas a diferentes dosis. Para la probeta sin irradiar, el valor del módulo es de 4.2 GPa. Se observa que los valores van aumentando gradualmente conforme se incrementa la dosis de radiación, llegando a tener hasta un 77% de incremento respecto de las probetas sin irradiar. Este aumento se debe a la reticulación total del estireno libre provocada por la radiación gamma. El mayor valor (8.0 GPa) se logró con una dosis de 600 kGy.

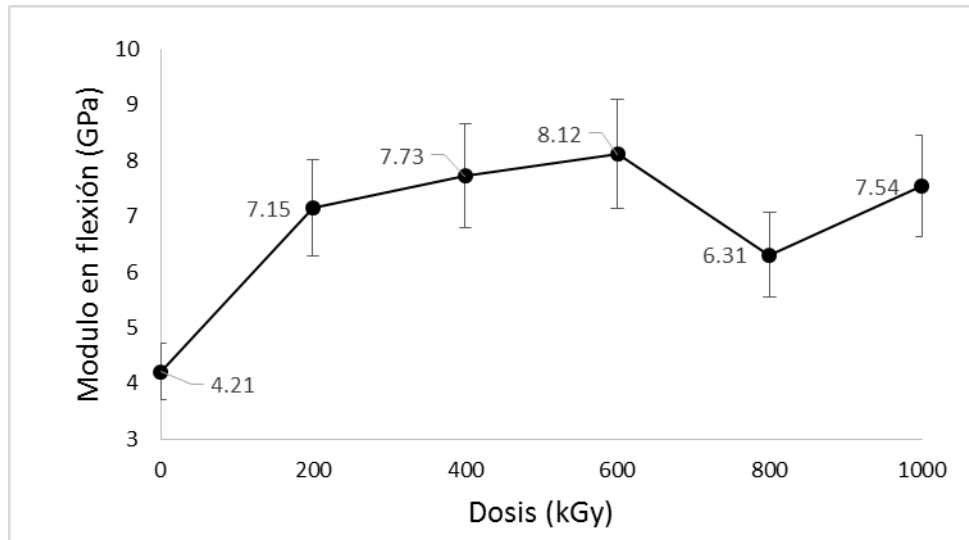


Figura 3.5.3. Módulo en flexión de mezclas resina+fibras de celulosa.

### 3.5.3 Esfuerzo – deformación en tensión de las mezclas irradiadas con 5% de fibras

En la figura 3.5.4 se presentan las curvas esfuerzo-deformación en tensión de las probetas elaboradas con el 5% de fibras de celulosa recicladas, irradiadas a diferentes dosis. Se observa variaciones notables de esfuerzo y deformación de acuerdo a la dosis de radiación. Los mayores valores del esfuerzo en tensión (17.1 MPa), se lograron con 1,000 kGy de dosis de radiación; mientras que la deformación fue mayor a 800 kGy (0.02 mm). Ambos valores son propios de un comportamiento de un material plástico. En general, el comportamiento a la tensión presento valores con variaciones no mayores a 19% respecto a las dosis aplicadas.

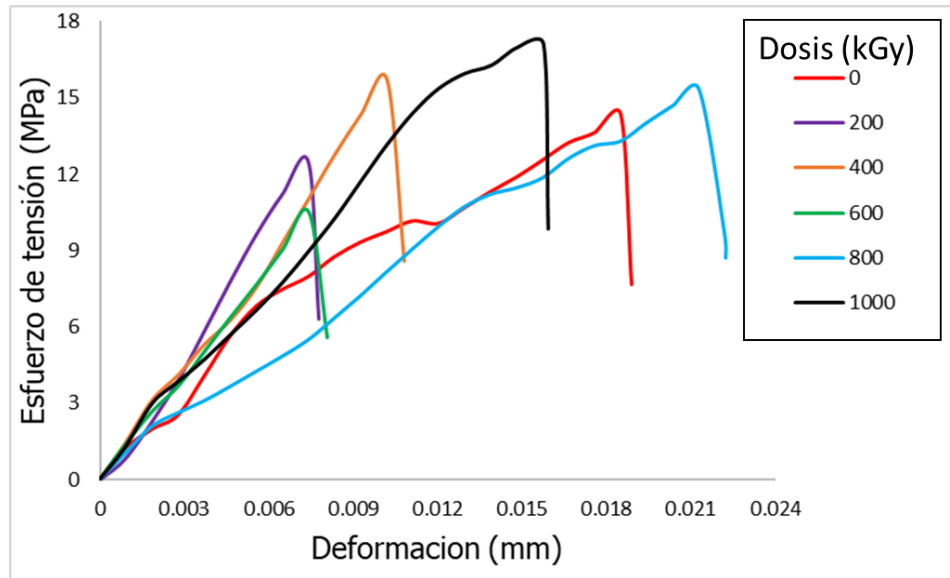


Figura 3.5.4. Curvas esfuerzo-deformación en tensión de mezclas resina+fibras de celulosa.

En la figura 3.5.5 se presentan los valores del esfuerzo y deformación en tensión, de las probetas elaboradas con el 5% de fibras de celulosa recicladas, irradiadas a diferentes dosis (los datos fueron tomados de la figura 3.5.4). En el caso del esfuerzo en flexión se observa un valor de 14.3 MPa para la mezcla sin irradiar. Posteriormente cuando se irradia a 200 kGy, el valor disminuye ligeramente. A dosis mayores de radiación los valores se van incrementando gradualmente, hasta llegar a 17.1 MPa, lo cual significa un incremento del 19%. Estos cambios de aumento y disminución se atribuyen a la reticulación entre cadenas adyacentes y las cadenas principales en la resina, así como el cambio superficial de las fibras, observado en términos de la rugosidad.

Para la deformación en tensión, se tiene un valor de 0.018 mm para la probeta sin irradiar. Valor que disminuye para las dosis de 200 a 600 kGy, hasta en un 61%. Sin embargo a dosis mayores (800 y 1,000 kGy), se logra el mayor valor de deformación (0.020 mm), que significa un 11% de mejoramiento. En términos generales, la deformación está relacionada con la eficiencia de la reticulación y los cambios superficiales de las fibras, así como con la distribución de fibras y disminución de disgregación de las mismas. Un aspecto importante de mencionar, es la relación de deformación con la reducción de longitud de las fibras, que hace que se tenga menor distribución de esfuerzo a lo largo de las mismas.



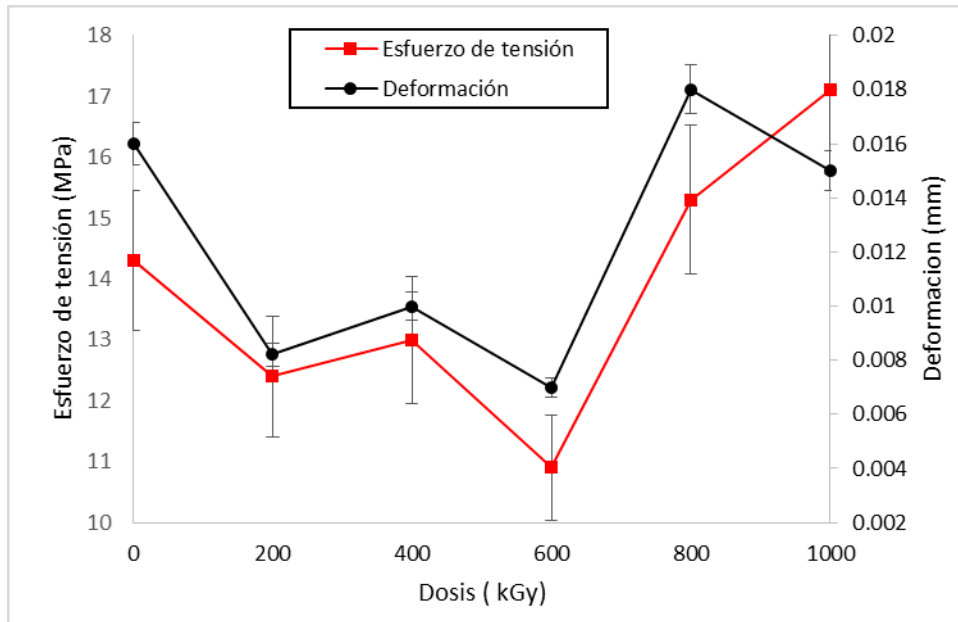


Figura 3.5.5. Esfuerzo y deformación en flexión de mezclas irradiadas de resina+fibras de celulosa.

#### 3.5.4 Módulo en tensión de las mezclas irradiadas con 5% de fibras

En la Figura 3.5.6 se presentan los valores del módulo de elasticidad en tensión de las probetas elaboradas con el 5% de fibras de celulosa recicladas, irradiadas a diferentes dosis. Para la probeta sin irradiar, el valor del módulo es de 2.7 GPa. Se observa que los valores van disminuyendo conforme se incrementa la dosis de radiación esto lo podemos relacionar con el hecho de que a dosis, llegando a tener hasta un 66% de disminución respecto de las probetas sin irradiar.

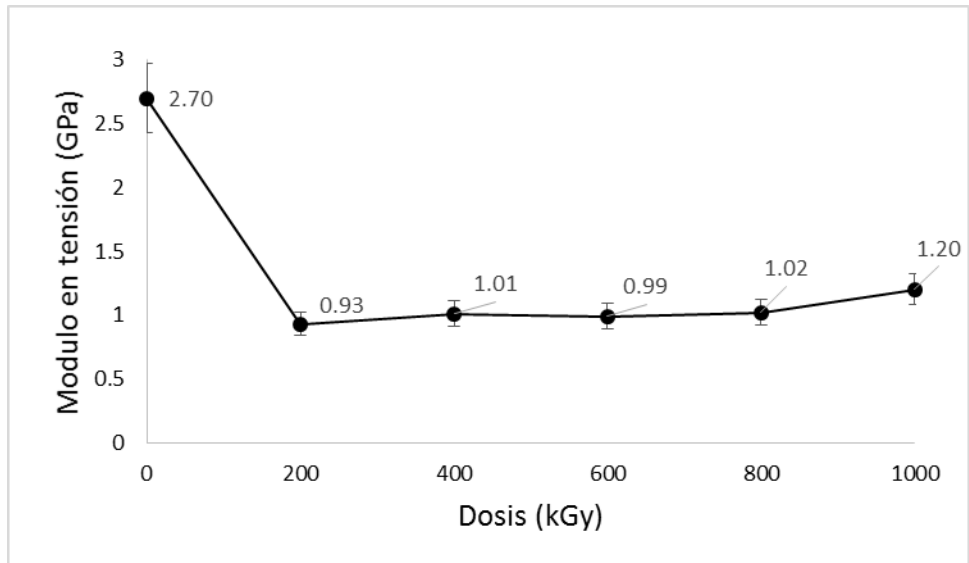


Figura 3.5.6. Módulo en tensión de mezclas resina+fibras de celulosa.

En la figura 3.5.7. se muestran las probetas de resina sin irradiar e irradiadas.

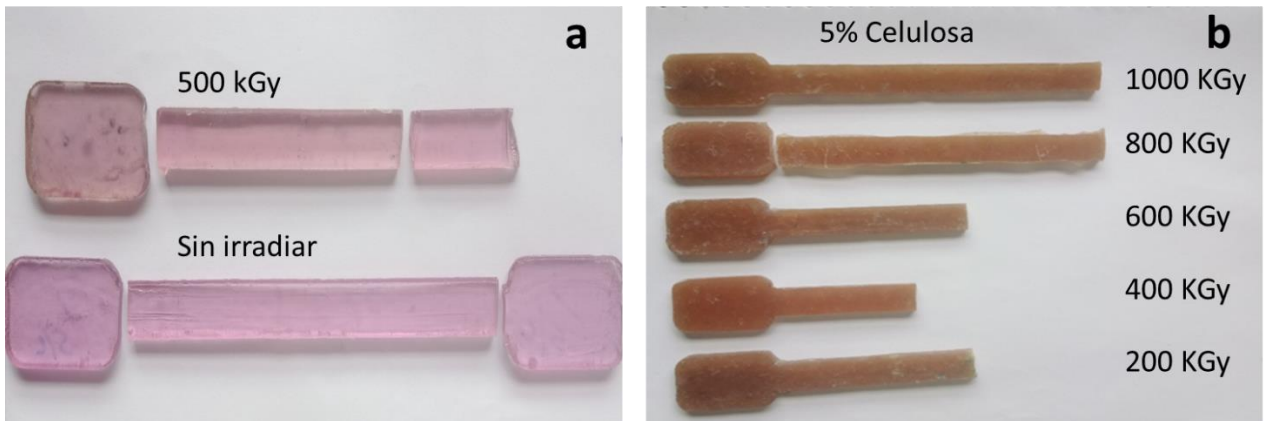


Figura 3.5.7. Probetas de resina sin irradiar e irradiadas.

### **3.6. Propiedades dieléctricas del compuesto de resina+fibras de celulosa**

Se obtuvieron probetas cilíndricas de las mezclas de resina poliéster y fibras de celulosa reciclada, que posteriormente fueron cortadas transversalmente hasta obtener discos con un grosor de  $2 \text{ mm} \pm 0.2\text{mm}$ ; que posteriormente fueron sometidos a pruebas dieléctricas, que incluyeron permitividad, factores de disipación y pérdidas dieléctricas. En una segunda etapa, los discos fueron irradiados con rayos gamma a dosis de 100 a 1,000 kGy.

#### *3.6.1 Comportamiento de las propiedades dieléctricas de la resina y fibras de celulosa*

En la figura 3.6.1 se muestra el comportamiento dieléctrico de las fibras de celulosa y de la resina de poliéster insaturado (UPR), en función a la frecuencia. Las lecturas fueron tomadas desde MHz hasta 3 GHz visualizar el comportamiento y estabilidad del material.

Tanto para la celulosa como para la resina, se observa un comportamiento asintótico, es decir va disminuyendo el comportamiento dieléctrico, hasta llegar a valores lineales, que continúan hasta los 3 GHz. En la gráfica interior, se observa que a bajas frecuencias (hasta 150 MHz), la celulosa tiene un comportamiento casi lineal; mientras que la resina tiene un cambio de curvatura a 20 MHz para posteriormente ir descendiendo en valores. Los bajos valores de la celulosa, son debidos primordialmente a sus propiedades intrínsecas, es decir, ser un carbohidrato complejo, con cierto grado de cristalinidad, que permite la capilaridad y en consecuencia una estructura higroscópica.

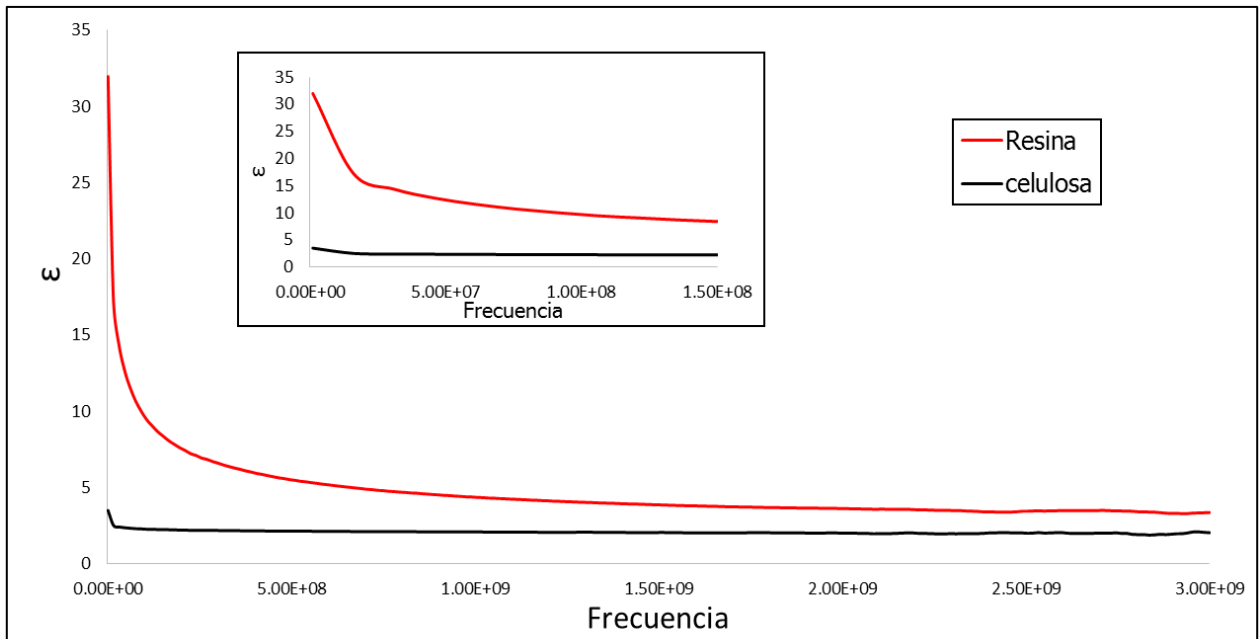


Figura 3.6.1. Comportamiento dieléctrico de la celulosa y resina poliéster

### 3.6.2 Comportamiento dieléctrico de composito en función del porcentaje de fibras agregadas

El comportamiento dieléctrico del composito es presentado en la figura 3.6.2, se observa un descenso de la constante dieléctrica conforme se agregan las fibras de celulosa (hasta 5% de estas), posteriormente se vuelven a incrementar los valores, con concentraciones de celulosa de hasta 10%. Cabe mencionar la resina de este estudio, presento un valor promedio de  $2.9 \pm 0.2$ , el cual es inferior al reportado en la literatura que es de 3.4; dicha variación es debida al proceso de reticulacion, ya que la resina que se utilizó es de "stock", es decir una resina que ya no pudo ser vendida al consumidor, pero que se le dan otros usos diferentes para los cuales fue diseñada.

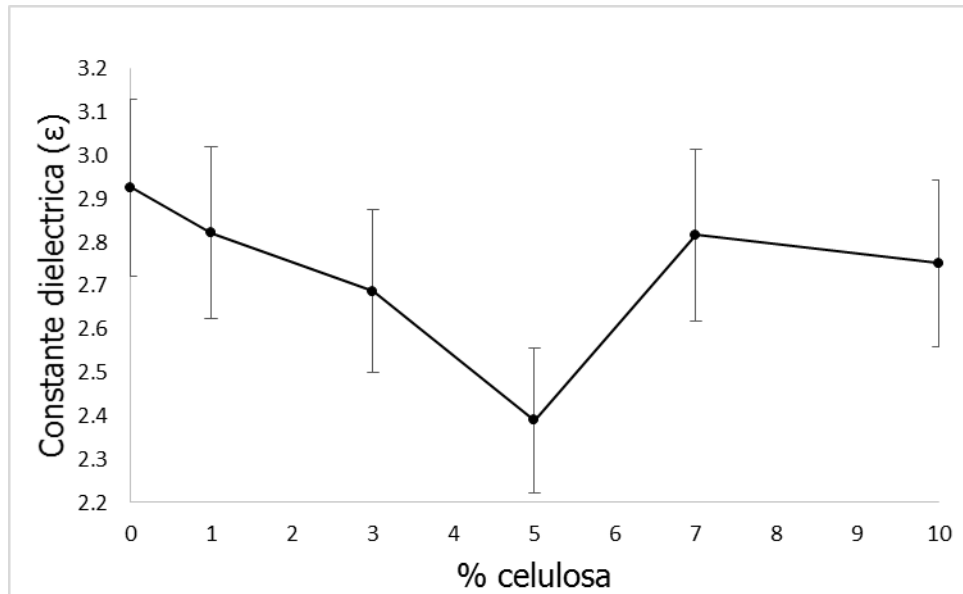


Figura 3.6.2. Constante dieléctrica del compuesto de resina + fibras a 1.5 Ghz

La disminución máxima en la constante dieléctrica fue del 20%, esto para composites con 5% de fibras de celulosa. Es decir, con esta concentración de fibras se llega a un punto en el cual disminuye la constante dieléctrica, debido a la interacción de las fibras de celulosa con la matriz polimérica de poliéster. Sin embargo, al ir agregando más celulosa se llega a una saturación que hace incrementarse los valores, hasta volver al valor de la resina pura.

En la figura 3.6.3 se muestra el comportamiento de la pérdida dieléctrica en función al porcentaje de fibras, los datos fueron obtenidos a una frecuencia de 1.5 GHz; la pérdida dieléctrica dispersión inherente de la energía electromagnética a la que se somete el material aumenta conforme se incrementa la concentración de celulosa, el mayor aumento fue de un 45% para composites con 10% de celulosa.

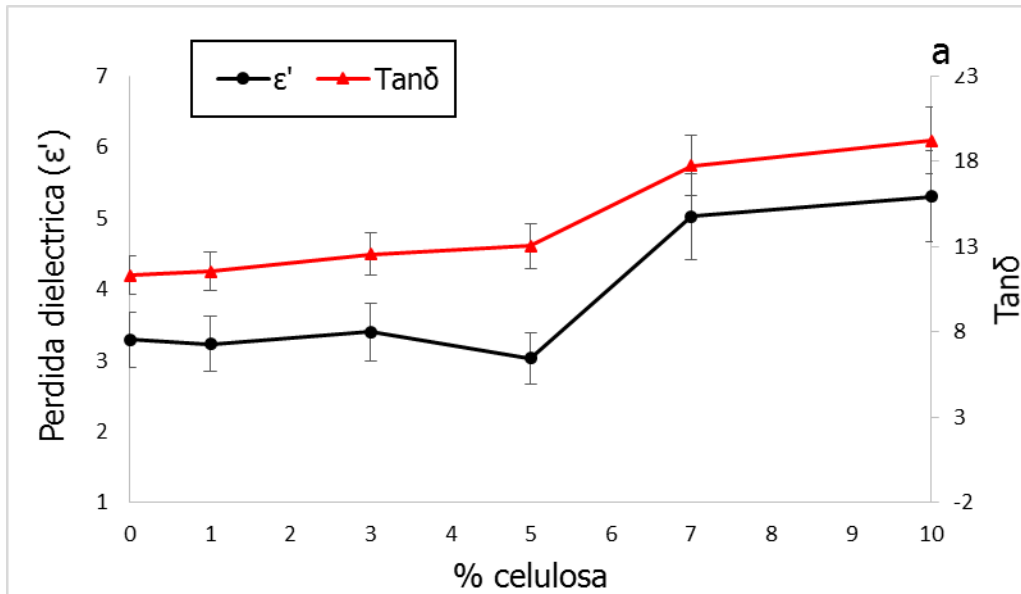


Figura 3.6.3. Comportamiento de la perdida dieléctrica y tangente  $\delta$  del composito resina + fibras

### 3.6.3 Comportamiento de las propiedades dieléctricas de la resina y fibras de celulosa irradiadas

Después de irradiar con rayos gamma, los valores de la constante dieléctrica de la resina disminuyen, mientras que los de la celulosa se incrementan. Esto permite predecir un comportamiento diferente para la constante dieléctrica del composito de ambos materiales. En la figura 3.6.4 se observa que la constante dieléctrica de la resina va disminuyendo en valores conforme se incrementa la dosis de radiación, esto como consecuencia de los cambios en la reticulacion. Los valores presentan una tendencia lineal con la frecuencia desde 1 GHz, manteniendo un valor de 3.5. Así mismo, los valores de la constante dieléctrica ( $\epsilon$ ), van disminuyendo conforme aumenta la frecuencia. Un comportamiento similar es observado para las dosis de 100, 700 y 1000 kGy, sin embargo, los valores para la dosis de 300 kGy se mantiene por arriba de los valores de la resina pura.

Para el caso de la celulosa, se observa que la constante dieléctrica va aumentando los valores conforme se incrementa la dosis de radiación. Se aprecia un comportamiento constante de la propiedad dieléctrica conforme se incrementa la frecuencia. Se observan ligeras variaciones a partir de 2GHz.

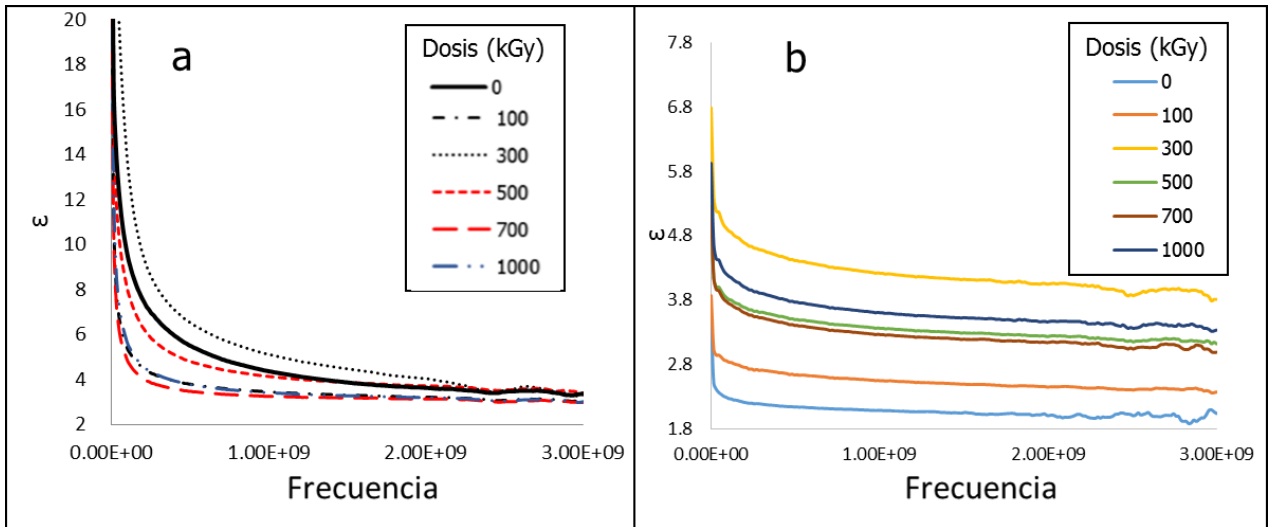


Figura 3.6.4. Comportamiento de la constante dieléctrica de la resina (a), y la celulosa (b), irradiadas.

El comportamiento dieléctrico de las fibras sin irradiar e irradiadas se puede relacionar con los cambios superficiales observados por microscopía electrónica. Para fibras sin irradiar se observa aglomeración de las mismas, con superficies homogéneas (figura 3.6.5). Mientras que a dosis de 1000 kGy se observa rompimiento de fibras, disminuyendo la longitud de las mismas, así como la aparición de superficies más rugosas y de algunas fisuras a lo largo de las fibras. Características que permiten el aumento en los valores de la constante dieléctrica. En términos generales, cuando ambos materiales se exponen a un campo eléctrico, las cargas positivas y negativas se orientan formando diferentes tipos de dipolos. Pero un desequilibrio de carga local "inducido" dentro de las moléculas hace que se separen cierta distancia, creando un momento dipolar diferente.

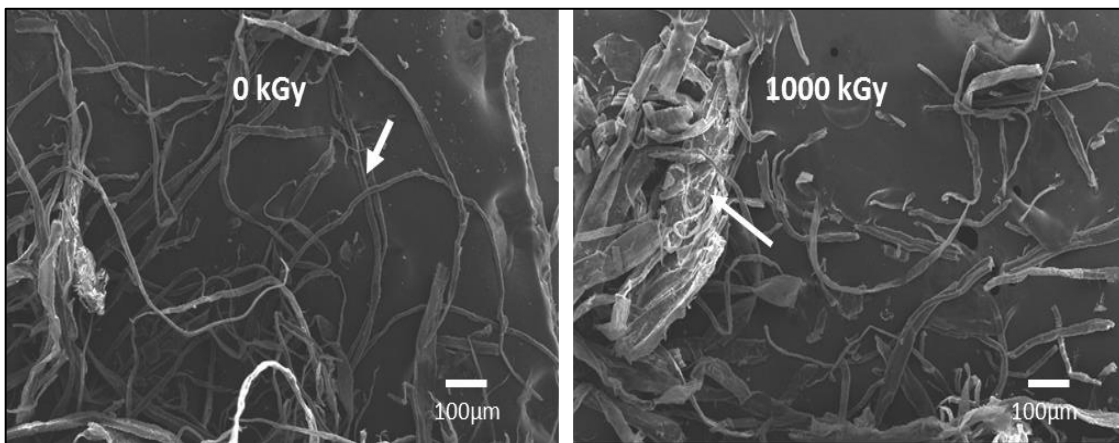


Figura 3.6.5. Imágenes SEM de las fibras de celulosa.

*3.6.4. Comportamiento de las propiedades dieléctricas del composito de resina y fibras de celulosa irradiadas*

Para el análisis de los efectos de la radiación sobre el material compuesto en función del porcentaje de fibras, se fijaron dos dosis de irradiación 300 kGy y 800 kGy, en base al comportamiento observado para los materiales por separado. En la figura 3.3.6 se muestra el comportamiento de la constante dieléctrica en función de la frecuencia y la concentración de fibras. Para el caso de la dosis de irradiación de 300 kGy, se observa los valores de la resina en medio de los valores del composito, es decir con valores arriba de compositos con 1%, 3% y 7% de celulosa, pero debajo de los compositos de 5% y 10% de celulosa.

Cuando se incrementa la dosis de radiación, a 800 kGy, los valores tanto de la resina como de la celulosa permanecen por debajo de los valores de los compositos. La constante dieléctrica disminuye gradualmente conforme se incrementa la frecuencia desde la región de kHz a GHz. Es importante mencionar que la constante dieléctrica del material compuesto es mayor que la de ambos materiales por separado (la resina y la celulosa). Es decir, el comportamiento dieléctrico del composito es estable por los efectos de altas dosis de radiación gamma, y por la presencia de la resina.



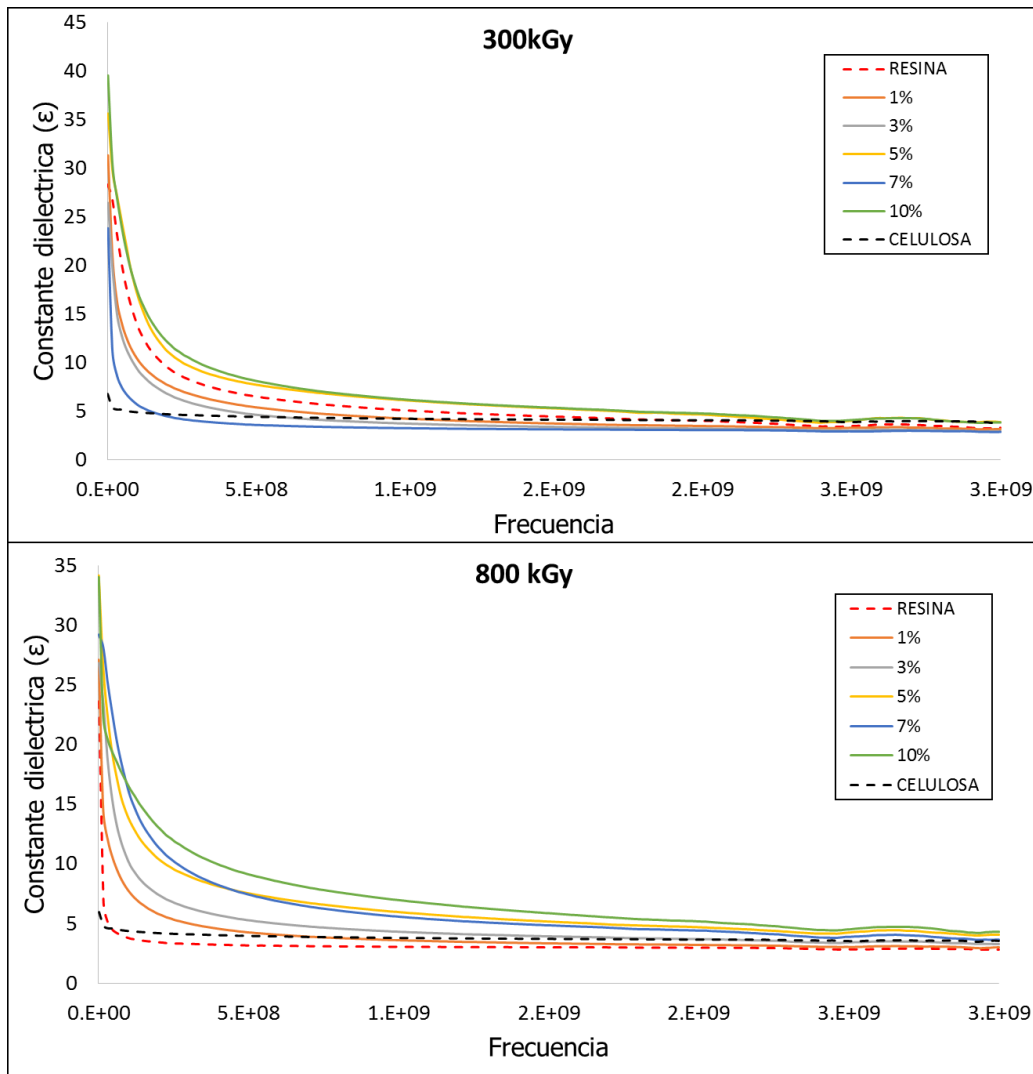


Figura 3.6.6. Constante dieléctrica de composites de resina y fibras de celulosa.

En la figura 3.6.7 se muestran el comportamiento de pérdida dieléctrica y de la  $\tan \delta$  a dosis de radiación de 300 kGy y 800 kGy. Se puede observar, que los valores de la pérdida dieléctrica para 300 kGy de dosis de radiación, se encuentran muy por encima de los valores que se presentan a 800 kGy. Los valores disminuyen gradualmente conforme se incrementa la frecuencia, sin embargo, con respecto al contenido de celulosa el efecto es contrario, ya que los valores se incrementan gradualmente con respecto a la radiación. Tanto en el módulo de pérdida como en la tangente  $\delta$ , la celulosa permanece estable en su comportamiento, pero la resina presenta los cambios notables.

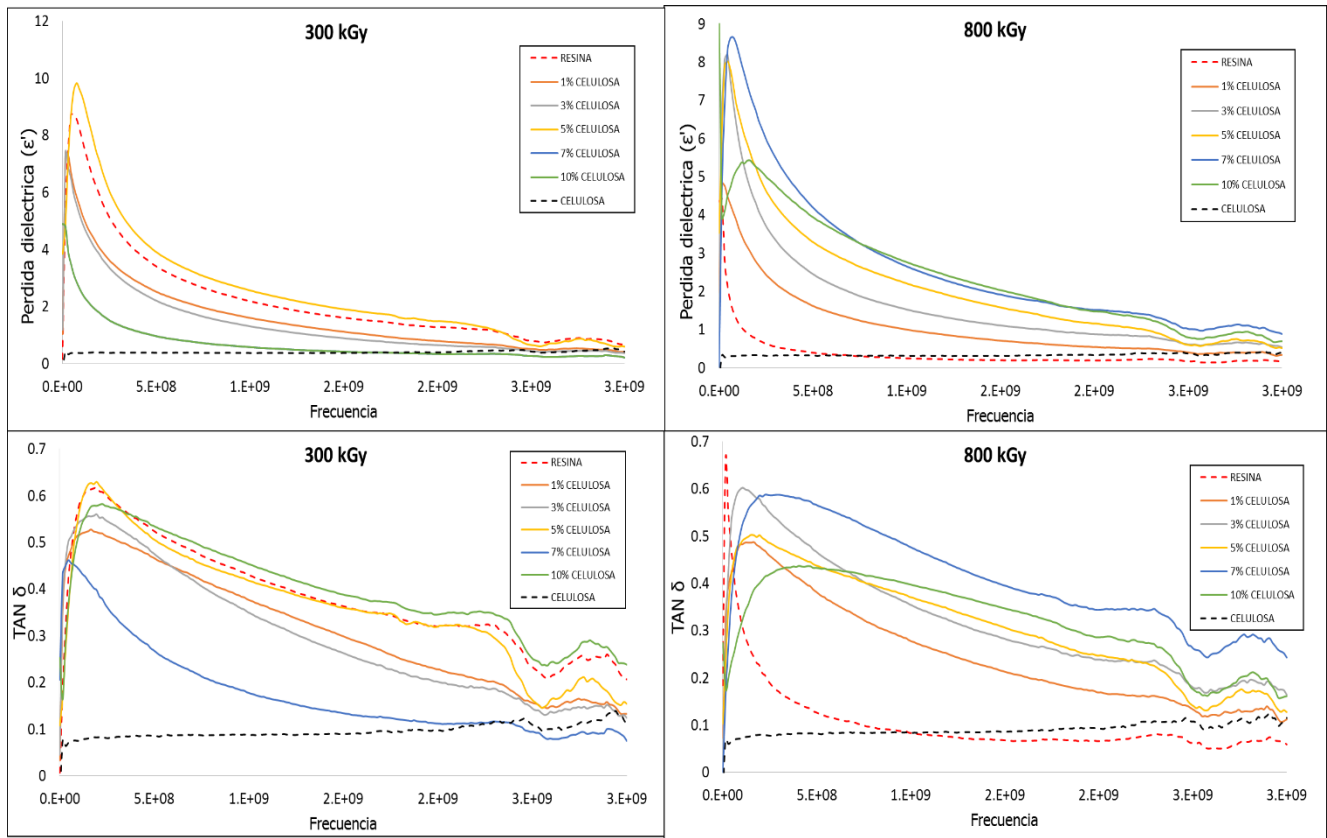


Figura 3.6.7. Módulo de pérdida dieléctrica y tangente delta.

### 3.6.5. Comportamiento de las propiedades dieléctricas y mecánicas

En la figura 3.6.8 se observa que a 5% de celulosa hay un cambio en el comportamiento de la constante dieléctrica y en los módulos de elasticidad (en tensión y en flexión). El módulo de Young se incrementa gradualmente con la concentración de celulosa, siendo máxima cuando se agrega 5% de celulosa. La constante dieléctrica disminuye gradualmente hasta el 5% de celulosa y posteriormente se incrementa a mayores concentraciones de la misma.

La constante dieléctrica cambia en términos de la dosis y la concentración de celulosa; disminuye con el incremento en la dosis de radiación. La disminución en la constante dieléctrica está relacionada con el incremento en la rigidez del material, que se observan en las curvas de esfuerzo-deformación, en donde se aprecia que al aumentar la dosis de radiación el material va perdiendo rigidez y en consecuencia se promueve la fractura.

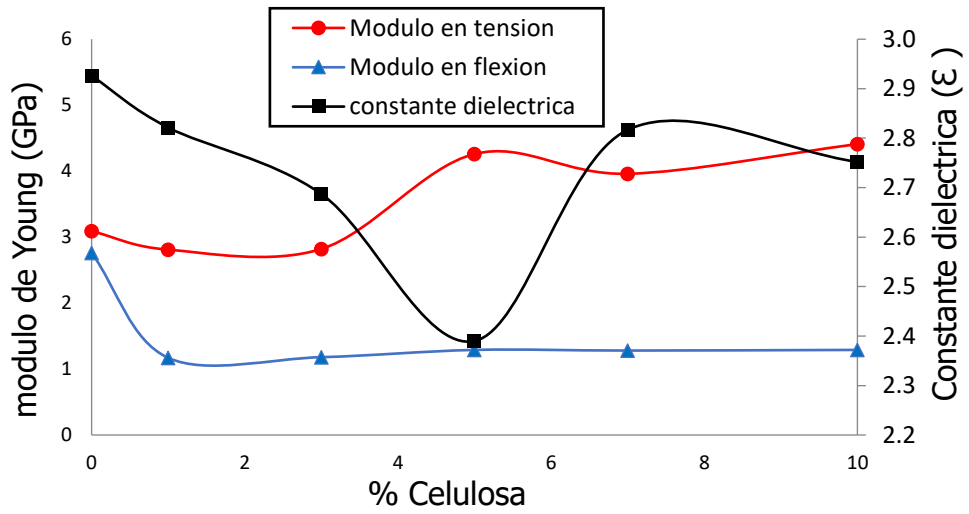


Figura 3.6.8. Módulos en tensión y en flexión, y constante dieléctrica de los composites de resina y celulosa.

## CONCLUSIONES

Con base en el análisis de resultados de la presente investigación se concluye que:

- Las fibras de celulosa recicladas de envases Tetra Pak obtenidas por la técnica de hidropulpeado, son de tamaño adecuado para ser mezcladas con la resina; además de presentar una morfología rugosa causada por el procesado mecánico. Mientras que la resina de poliéster insaturada mantiene un desempeño aceptable de sus propiedades mecánicas.
- Las fibras sometidas a radiación gamma presentan un cambio morfológico de su superficie; se generan grietas no mayores a 5  $\mu\text{m}$  a lo largo de las mismas, además de la disminución del tamaño de las fibras, causado por la ruptura transversal.
- El 5% en peso de fibras agregadas al composito, es adecuado para el mezclado como en molde.
- Las disminuciones del grado de cristalinidad de las fibras es considerable solo en el intervalo de radiaciones de 0 a 500 kGy, estabilizándose para dosis mayores (500 a 1000 kGy). Se presentan ligeras variaciones en la intensidad de los picos detectados por espectroscopía FT-IR, lo cual es indicativo de la estabilidad en la estructura química de las fibras de celulosa.
- Los resultados de los ensayos mecánicos del composito muestran que a bajas concentraciones de fibras los valores son mayores, pero para mayores concentraciones van disminuyendo gradualmente relacionando este comportamiento entre falta de dispersión de las fibras con la matriz así como el aglomeramiento de las fibras. A una concentración de 5% de fibras se observa el mejor resultado, en ambos tipos de pruebas, de flexión y de tensión de igual manera la relación fibras/resina permitió una buena dispersión en la mezcla .
- Los módulos de elasticidad de los ensayos en tensión, aumentan gradualmente, a diferencia de los obtenidos en flexión; los cuales disminuyen a casi el doble de su valor inicial indicando la transición entre un material flexible a rígido.
- La irradiación gamma provoca que la constante dieléctrica de la celulosa se incremente en los resultados de cristalinidad se observa como el índice disminuye, sin embargo, la estructura química se mantiene inclusive a las dosis de 1000kGy a mientras que la de la resina disminuya esto debido a la

ruptura de las cadenas y degradación que se aprecia a la dosis de 1000kg. Mientras que la de la mezcla presenta valores diferentes a ambos materiales.

- Para una concentración del 5% de celulosa hay cambios de la constante dieléctrica y de las propiedades mecánicas. La constante dieléctrica de la celulosa se incrementa ligeramente; mientras que las propiedades mecánicas se incrementan.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Martínez-Barrera G., Barrera-Díaz C.E., Waste Cellulose from Tetra Pak Packages as Reinforcement of Cement Concrete, *Advances in Materials Science and Engineering* Volume 2015, Article ID 682926, 6 pages.
- [2] Jelcic Z., Hedvig P., Dielectric and thermal analysis of radiation curing of unsaturated polyester resins, *Radiat. Phys. Chem.* 20 (5-6) (1982) 309-314.
- [3] Domínguez Lepe, J.A., Guemez Pacheco, Fabricación y evaluación de paneles aplicables a la industria de la construcción a partir del reciclaje de envases multicapa (Tetra Brik), *Revista Académica de la FI-UADY* 14 (2010) 191-196.
- [4] Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI, México). La Industria Química en México 2013, pp. 181, 2014.
- [5] Miravete A., *Materiales Compuestos II*, Ed. Reverte, 2000.
- [6] Yilmaz G., Kalenderli O., Dielectric Properties of Aged Polyester Films, Proceedings of the Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Minneapolis, October 19-22, 1997, pp. 444-446.
- [7] López O.G., Efecto de irradiación gamma en polímeros derivados de pirrol sintetizados por plasma, Tesis, Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, 2013.
- [8] Pucic I., Ranogajec F., Phase separation during radiation cross-linking of unsaturated polyester resin, *Radiation Physics and Chemistry* 67 (2003) 415–419.
- [9] Jurkin T., Pucic I., Post-irradiation cross-linking of partially cured unsaturated polyester resin, *Radiation Physics and Chemistry* 75 (2006) 1060–1068.
- [10] Zaki Aji. Preparation of polyester/gypsum/composite using gamma radiation, and its radiation stability, *Radiation Physics and Chemistry* 73 (2005) 183–187

- [11] Kolpak F.J., Blackwell J., Determination of the Structure of Cellulose II, *Macromolecules* 2 (1976) 273-275.
- [12] Horlo M., Imamura R., Effect of Gamma Irradiation upon Cellulose. *Bulletin of the Institute for Chemical Research* 41 (1962) 17-18.
- [13] Norimoto A., Physical Properties of Gamma Irradiated Wood, *Wood Research* 62 (1977) 19-20.
- [14] Cámara Nacional de las Industrias de la Celulosa y del Papel. Plan de manejo para los residuo del papel y cartón en México 2013, pp. 13-25.
- [15] Romero G.R., Empleo de radiación gamma en la obtención de un material compuesto de polietileno y bagazo de caña, Simposio Materia 2003, Centro Atómico Ezeiza (CNEA), Buenos Aires, Argentina, pp. 848-850.
- [16] Jasso C.F., Fibras celulósicas como agentes de refuerzo para resinas poliéster entrecruzadas con estireno o acrilato de butilo, Tesis, Departamento de Química, (CUCEI), Universidad de Guadalajara, 2009, pp.14-16.
- [17] Farhan Ansari , Mikael Skrifvars. Nanostructured biocomposites based on unsaturated polyester resin and a cellulose nanofiber network, *Composites Science and Technology* 117 (2015) 298-306
- [18] IB. Amor, Rekik H., Studies of dielectric relaxation in natural fiber-polymer composites, *Journal of Electrostatics* 67 (2009) 717-722.
- [19] R. Hollertz, L. Wagberg. Effect of Composition and Morphology on the Dielectric Response of Cellulose-based Electrical Insulation, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* Vol. 22, No. 4; August 2015
- [20] Cancan Li, Youwei Zhang, Adsorption of Cr(VI) using cellulose microsphere-based adsorbent prepared by radiation-induced grafting, *Radiation Physics and Chemistry* 81 (2012) 967-970.
- [21] Kieran A. Murray, James E. Kennedy, Effects of gamma ray and electron beam irradiation on the mechanical, thermal, structural and physicochemical properties of poly (ether-block-amide) thermoplastic

elastomers, *Journal of the mechanical behavior of biomedical material* (2013) pp. 253-268

[22] A. Sonia, K. Priya Dasan, Celluloses microfibrils (CMF) reinforced poly (ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) composites: Dynamic mechanical, gamma and thermal ageing studies, *Chemical Engineering Journal* 228 (2013) 1214–1222.

[23] H. Kamal, F.M. Abd-Elrahim, Characterization and some properties of cellulose acetate-co-polyethylene oxide blends prepared by the use of gamma irradiation, *Journal of radiation research and applied sciences* (2014) pp. 146-153.

[24] M. Ferry, A. Dannoux-Papin, Chemical composition effects of methylene containing polymers on gas emission under  $\gamma$ -irradiation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 334 (2014) 69–76

[25] Sun-Young Jo, Jong-Seok Park, Degradation behavior of poly(L-lactide-co-glycolide) film through gamma-ray irradiation, *Radiation Physics and Chemistry* 81 (2012) 846–850

[26] A.M.A. Nada, M. Dawy, Dielectric properties and ac-conductivity of cellulose polyethylene glycol blends, *Materials Chemistry and Physics* 84 (2004) 205–215

[27] Z. Ghallabi, H. Rekik, Effect of the interface treatment on the dielectric behavior of composite materials of unsaturated polyester reinforced by Alfa fiber, *Journal of Non-Crystalline Solids* 356 (2010) 684–687

[28] Ugo Ravasio, Giovanni Consolati, Effects of oxygen in gamma irradiated aromatic polyesters in film, *European Polymer Journal* 43 (2007) 2550–2556

[29] Ajith Gopinath, Senthil Kumar.M, Experimental Investigations on Mechanical Properties Of Jute Fiber Reinforced Composites with Polyester and Epoxy Resin Matrices, *Procedia Engineering* 97 ( 2014 ) 2052 – 2063



- [30] A.M.A. Nada, M. Dawy, Dielectric properties and ac-conductivity of cellulose polyethylene glycol blends, *Materials Chemistry and Physics* 84 (2004) 205–215
- [31] S.S. Emmi, E. Takacs, Formation of radical cations and dose response of a-terthiophene-cellulose triacetate films irradiated by electrons and gamma rays, *Radiation Physics and Chemistry* 63 (2002) 53–58
- [32] P. Criado, C. Fraschini, Free radical grafting of gallic acid (GA) on cellulose nanocrystals (CNCS) and evaluation of antioxidant reinforced gellan gum films, *Radiation Physics and Chemistry* 118 (2016) 61–69
- [33] A. Bhattacharya, B.N. Misra, Grafting: a versatile means to modify polymers Techniques, factors and applications, *Prog. Polym. Sci.* 29 (2004) 767–814
- [34] Jordan F. Madrid, Lucille V. Abad, Modification of microcrystalline cellulose by gamma radiation-induced grafting, *Radiation Physics and Chemistry* 115 (2015) 143–147
- [35] Tanja Jurkin, Irina Pucic, Post-irradiation crosslinking of partially cured unsaturated polyester resin, *Radiation Physics and Chemistry* 75 (2006) 1060–1068
- [36] Zaki Ajji, Preparation of polyester/gypsum/composite using gamma radiation, and its radiation stability, *Radiation Physics and Chemistry* 73 (2005) 183–187
- [37] Murat Barsbay, Olgun Guven, RAFT-mediated polymerization and grafting of sodium 4-styrenesulfonate from cellulose initiated via gamma-radiation, *Polymer* 50 (2009) 973–982
- [38] Ben Amor, H. Rekik, Studies of dielectric relaxation in natural fiber–polymer composites, *Journal of Electrostatics* 67 (2009) 717–722
- [39] A.M. El Sayed, Synthesis and controlling the optical and dielectric properties of CMC/PVA blend via gamma-rays irradiation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 321 (2014) 41–48
- [40] F. EL-Ashhab, L. Sheha, The influence of gamma irradiation on the intrinsic properties of cellulose acetate polymers, *Journal of the*

*Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences* (2013) 14, 46–50

[41] Angel J. Satti, Andrés E. Ciolino, The role of unsaturations in the Gamma irradiation of crosslinkable polymers, *Radiation Physics and Chemistry* 115 (2015)119–126

[42] Ben Amor, H. Rekik, Studies of dielectric relaxation in natural fiber–polymer composites, *Journal of Electrostatics* 67 (2009) 717–722

[43] A.M. El Sayed, Synthesis and controlling the optical and dielectric properties of CMC/PVA blend via c-rays irradiation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 321 (2014) 41–48

[44] F. EL-Ashhab, L. Sheha, The influence of gamma irradiation on the intrinsic properties of cellulose acetate polymers, *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences* (2013) 14, 46–50

[45] Angel J. Satti, Andrés E. Ciolino, The role of unsaturations in the Gamma irradiation of crosslinkable polymers, *Radiation Physics and Chemistry* 115 (2015)119–126